

На правах рукописи

Дышлюк

Дышлюк Любовь Сергеевна

**Теоретическое обоснование и
практическая реализация технологий
получения антимикробных пленок на
основе полисахаридов и их производных
для пищевой промышленности**

03.01.06 – Биотехнология (в том числе бионанотехнологии)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Кемеровский государственный университет» (ФГБОУ ВО «КемГУ»)

Научный консультант:

член-корреспондент РАН,
доктор технических наук, профессор
Просеков Александр Юрьевич

Официальные оппоненты:

Серба Елена Михайловна, член-корреспондент РАН, доктор биологических наук, доцент, Всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи», заместитель директора по научной работе

Федотова Ольга Борисовна, доктор технических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное автономное научное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности», ведущий научный сотрудник, ученый секретарь

Лодыгин Алексей Дмитриевич, доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северо-Кавказский федеральный университет», заведующий кафедрой прикладной биотехнологии

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта», г. Калининград

Защита диссертации состоится «16» февраля 2021 г. в 11:00 ч на заседании диссертационного совета Д999.095.03 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в аудитории 443.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д999.095.03



Шакир И. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований. Рост экологических проблем, вызванных пластиками из углеводородного сырья, повышает интерес к биоразлагаемым (биodeградируемым) полимерам из возобновляемых источников, обладающим возможностью разложения микроорганизмами путем химического, физического или биологического воздействия.

Биоразлагаемые полимеры могут использоваться в тех областях, где биоразлагаемость и возможность получения их из природных источников дает дополнительные преимущества наряду с коротким временем биodeградации. В этой связи во всем мире разработка биоразлагаемых пластиков с контролируруемыми свойствами является предметом научных исследований.

Достигнуты значительные успехи в получении биоразлагаемых полимеров из различных видов натурального сырья: на основе полисахаридов (крахмал, альгинат, пектин, каррагинан, агар, хитозан), белков (глютен, желатин, казеин) и их композитов, которые могут быть получены из возобновляемых побочных продуктов сельского хозяйства, пищевой промышленности и природных ресурсов.

Особый интерес представляет разработка биоразлагаемых упаковочных материалов с управляемыми антимикробными характеристиками для увеличения продолжительности хранения мясных и молочных пищевых продуктов. Риски для здоровья, связанные с микробной контаминацией, по-прежнему остаются одной из основных общественных и правительственных проблем в области обеспечения продовольственной безопасности и здоровья народонаселения.

Степень разработанности темы. Существенный вклад в развитие технологии получения биоразлагаемых упаковочных материалов внесли российские и зарубежные исследователи: Т. Г. Волова, В. В. Ананьев, А. А. Попов, О. Б. Федотова, В. А. Фомин, V. D. Alves, M. A. Garcia, A. Gennadio, A. Jimenez; антимикробных упаковочных материалов – В. С. Антипин, Д. О. Подкопаев, A. Cagri, J. H. Han, P. Lopez и др.

Цель и задачи исследований. Целью работы является теоретическое обоснование и практическая реализация технологий получения антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных для пищевой промышленности.

Для выполнения поставленной цели сформулированы следующие задачи:

- разработка оптимальных составов биоразлагаемых полимеров на основе полисахаридов и их производных и исследование их свойств;
- разработка методологии формирования антимикробных свойств пленок на основе полисахаридов и их производных внесением бактерицидных компонентов (наночастиц металлов) в композицию полисахаридов;
- оптимизация технологического процесса получения антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных;
- изучение миграции наночастиц серебра, меди и оксида цинка из антимикробных пленок в различные среды;
- разработка рецептур и технологической схемы производства антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных для пищевой промышленности;
- изучение влияния разработанных антимикробных пленок на хранимоспособность различных групп пищевых продуктов (молочных, мясных);

– разработка технической документации и внедрение результатов исследования в промышленности.

Научная новизна. На основании исследований совместного действия компонентов (агар-агар, каррагинан, гидроксипропилметилцеллюлоза) биоразлагаемых полимеров на термодинамические и реологические свойства композиций выбраны перспективные образцы пленок на основе полисахаридов и их производных для дальнейших исследований.

Выбранные пленки из полисахаридов и их производных, полученные методом литья из водных растворов, исследованы на деформационно-прочностные, экотоксикологические свойства, химическую стойкость, газопроницаемость и кинетику биоразложения. Установлено, что все полученные пленки являются биоразлагаемыми.

Выбраны бактерицидные компоненты для придания пленкам на основе полисахаридов и их производных антимикробных свойств: наночастицы серебра (диаметр частиц 3–4 нм), меди (диаметр частиц 8–10 нм) и оксида цинка (диаметр частиц 5–7 нм). Разработан научно обоснованный подход введения в состав полимерной матрицы выбранных бактерицидных агентов – наночастиц серебра, меди и оксида цинка.

Определены рациональные значения технологических параметров процесса получения антимикробных пленок из полисахаридов и их производных методом экструзии с раздувом и методом экструзии через плоскощелевую фильеру.

Выявлены закономерности миграции наночастиц серебра, меди и оксида цинка из антимикробных пленок в модельные среды *in vitro*: 3 %-ный водный раствор уксусной кислоты (В), 15 %-ный водный раствор этанола (С), жиросодержащая модельная среда (D). Рассчитаны коэффициенты диффузии, константы скорости и начальные скорости миграции наноразмерных компонентов из пленок. Показано, что кинетические величины процесса миграции наночастиц серебра, меди и оксида цинка из пленки при всех исследованных температурных режимах (4 °С, 25 °С, 37 °С) закономерно снижаются в ряде модельных сред $D > В > С$; $D > С > В$ и $В > С > D$, соответственно. Выявлены закономерности миграции наночастиц серебра, меди и оксида цинка из антимикробных пленок в основные пищевые продукты торговых сетей (творог, сливочное масло, мороженое, куриное мясо, свежие томаты).

Установлено, что для образцов пленки с наноразмерным оксидом цинка требуется разработка комплекса мер по ограничению экспонирования населения наноматериалом данного вида (изменение технологии производства).

Разработаны рецептуры и технологические схемы производства антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных для пищевой промышленности.

Научная новизна соответствует паспорту специальности 03.01.06:

пункт 2 – Исследование и разработка требований к сырью (включая вопросы его предварительной обработки), биостимуляторам и другим элементам. Оптимизация процессов биосинтеза;

пункт 3 – Изучение и разработка технологических режимов выращивания микроорганизмов-продуцентов, ..., создание эффективных композиций биопрепаратов и разработка способов их применения;

пункт 7 – Разработка новых технологических процессов на основе микробиологического синтеза, биотрансформации, биокатализа, ..., биодеструкции, ... и создание систем биокомпостирования различных отходов, очистки техногенных отходов ...;

пункт 8 – Разработка научно-методических основ для применения стандартных биосистем на молекулярном, клеточном, тканевом и организменных уровнях в научных исследованиях, контроле качества и оценки безопасности использования пищевых, медицинских, ветеринарных и парфюмерно-косметических биопрепаратов.

Теоретическая значимость работы. Разработаны методы исследования пленок из полисахаридов и их производных, полученных методом литья из водных растворов на деформационно-прочностные, экотоксикологические свойства, химическую стойкость, газопроницаемость и кинетику биоразложения. Установлена возможность использования полисахаридов и их производных (агар-агар, каррагинан, гидроксипропилметилцеллюлоза) в качестве основы антимикробных пленок для пищевой промышленности.

Практическая значимость работы. На основе теоретических и экспериментальных исследований сформулированы требования к технологическим процессам, связанным с получением антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных для пищевой промышленности методами экструзии с раздувом и экструзии через щелевую фильеру. Техническая новизна разработанных технологических решений подтверждена патентами РФ № 2454458 «Способ получения биосенсорного электрода для определения моно- и полисахаридов», № 2425879 «Способ получения поверхностно модифицированных наночастиц для иммобилизации биологических веществ», № 2570905 «Способ получения биodeградируемой термопластичной композиции», № 2651034 «Биоразлагаемая полимерная композиция из вторичного крахмалсодержащего сырья», № 2693776 «Состав для получения биоразлагаемой полимерной пленки на основе природных материалов». Разработаны и утверждены технические условия и технологическая инструкция по производству антимикробных пленок для пищевой промышленности (ТУ 9283-251-0206833152018 и ТИ 9283-251-020683315-2018). Проведена промышленная апробация технологии на ООО «Артлайф».

Методология и методы исследования. При проведении исследований использовали общепринятые, стандартные и оригинальные методы исследований – органолептические, биологические, физико-химические (спектрофотометрия, вискозиметрия, калориметрия, газовая хромато-масс-спектрометрия, лазерная дифракция и др.).

Основные положения, выносимые на защиту.

– Термодинамические и реологические свойства водных растворов полисахаридов и их производных.

– Составы биоразлагаемых упаковочных пленок на основе полисахаридов и их производных.

– Методология конструирования пленок на основе полисахаридов и их производных с управляемыми антимикробными свойствами для увеличения продолжительности хранения мясных и молочных пищевых продуктов.

– Оптимизированные технологические параметры получения антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных методом экструзии с раздувом и методом экструзии через щелевую фильеру.

– Закономерности миграции антимикробных компонентов (наночастиц серебра, меди и оксида цинка) из пленок в модельные среды *in vitro* и в различные пищевые продукты (молочные, мясные).

Степень достоверности и апробация результатов. Основные результаты работы представлены на симпозиумах, конгрессах, конференциях, семинарах и совеща-

ниях различного уровня за рубежом и в России: Молодёжная международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Наука XXI века: новый подход» (Санкт-Петербург, 2014); Международная научная конференция «Наука сегодня: теория, методология, практика, проблематика» (Киев, 2014); Молодёжная международная научно-практическая конференция «Интеллектуальный потенциал XXI века: ступени познания» (Новосибирск, 2014); Международная научно-практическая конференция «Современный взгляд на будущее науки» (Уфа, 2014); 3rd European Conference «Biology and Medical Sciences» (Вена, 2014); I Всероссийская научно-практическая конференция «Биотехнология в интересах экологии и экономики Сибири и Дальнего Востока» (Улан-Удэ, 2014); XXI Международная научно-практическая конференция «Научная дискуссия: вопросы математики, физики, химии, биологии» (Москва, 2014); 4th European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences (Вена, 2014); 13th International scientific conference «European Applied Sciences: modern approaches in scientific researches» (Штутгарт, 2014); 4th European Conference on Innovations «Technical and Natural Sciences» (Вена, 2014); Международная научная конференция «Пищевые инновации и биотехнологии» (Кемерово, 2015, 2016, 2017); International Research Conference on Science, Education, Technology and Management (Париж, 2017); VII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Инновации в пищевой биотехнологии» (Кемерово, 2019); X Международная научно-техническая конференция «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке» (Кемерово, 2019).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в более чем восьмидесяти печатных работах, в том числе в 27 статьях, индексируемых в международных базах цитирования Scopus и Web of Science: Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, Advances in Environmental Biology, Biology and Medicine, Chimica Oggi-Chemistry Today, Journal of Food Process Engineering, Foods and Raw Materials, Modern Applied Science, PLoS ONE, International Journal of Pharmacy and Technology, International Biodeterioration & Biodegradation, Pharmaceuticals, Heliyon, а также в 20 статьях журналов, рекомендованных ВАК для публикации основных материалов диссертационных исследований, в 5 патентах РФ на изобретение и материалах конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, результатов и выводов, списка использованных литературных источников (385 наименований) и приложений. Основной текст изложен на 309 страницах, содержит 56 таблиц, 148 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность темы исследования, сформулированы концепция, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы, положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Аналитический обзор. Освещены научные аспекты использования биоразлагаемых полимеров в различных областях промышленности. Проанализированы свойства и классификации биоразлагаемых полимеров, охарактеризованы основные технологические подходы к их созданию. Описаны модифицирующие добавки, используемые для придания полимерным материалам антимикробных свойств. На

основании анализа приведенных литературных данных определена актуальность, сформулированы цель и задачи собственных исследований.

Глава 2. Организация, объекты и методы проведения исследований. Теоретические и экспериментальные исследования выполнены в соответствии с поставленными задачами на кафедре бионанотехнология» и в Научно-исследовательском институте биотехнологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кемеровский государственный университет».

Общая схема исследований представлена на рисунке 1.

Отдельные этапы работы выполнены в рамках:

– реализации комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства по теме «Разработка технологии и организация высокотехнологичного промышленного производства фармацевтического желатина для капсул и его аналогов», договор № 02.G25.31.0011 от 12.02.2013 г.;

– стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики, на 2018–2020 годы, тема проекта «Разработка научных основ создания новых импортозамещающих сорбционно-каталитических материалов на основе углеродных наноструктур, модифицированных благородными металлами, для очистки природных и сточных вод»;

– задания № 11.1597.2017/ПЧ по теме «Разработка инновационных подходов к технологиям защиты от микробиологических повреждений промышленных, гражданских сооружений и конструкций»;

– ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» по теме «Получение фармацевтических субстанций на основе микроорганизмов-антагонистов, выделенных из природных источников», соглашение №075-02-2018-1934 от 20.12.2018 г.

На первом этапе (теоретический блок) проводили анализ отечественных и зарубежных литературных данных по теме исследования, формулировали цель и задачи собственных исследований.

Экспериментальный блок исследований состоял из нескольких логически взаимосвязанных этапов. Второй этап исследований посвящен разработке оптимальных составов биоразлагаемых полимеров на основе полисахаридов и их производных и исследованию их свойств. Изучали термодинамические и реологические свойства водных растворов, содержащих различные комбинации полисахаридов и их производных в разной концентрации с целью определения их совместимости.

На третьем этапе исследований разрабатывали методологию конструирования пленок с антимикробными свойствами и исследовали их свойства. Предварительно осуществляли выбор природы бактерицидного компонента для придания пленкам антимикробных свойств. Анализируемыми бактерицидными компонентами были наночастицы серебра, меди и оксида цинка. Разрабатывали научные подходы по введению в состав полимерной матрицы бактерицидных агентов – наночастиц серебра, меди и оксида цинка. Контролируемым параметром являлись антибактериальные и фунгицидные свойства полученных пленок. Завершающая стадия третьего этапа исследований – изучение деформационно-прочностных, экотоксикологических свойств, химической стойкости, газопроницаемости и кинетики биоразложения антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ АНТИМИКРОБНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ ДЛЯ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

I. Теоретические исследования

Обобщение и анализ результатов отечественных и зарубежных исследований

- аналитический обзор
- обоснование направлений исследований
- цель и задачи работы

II. Экспериментальные исследования

Разработка оптимальных составов биоразлагаемых полимеров на основе полисахаридов и их производных и исследование их свойств

- термодинамические свойства
- реологические свойства
- структурно-механические свойства
- степень биоразложения
- водопоглощение, газопроницаемость
- химическая устойчивость
- экотоксичность

Разработка методологии конструирования пленок с антимикробными свойствами и исследование их свойств

- антибактериальные свойства
- фунгицидные свойства
- структурно-механические свойства
- степень биоразложения
- водопоглощение, газопроницаемость
- химическая устойчивость
- экотоксичность

Оптимизация технологического процесса получения антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных

- напряжение при разрыве
- температура плавления смеси полисахаридов
- скорость линии
- температура охлаждения экструдата

Изучение миграции наночастиц серебра, меди и оксида цинка из антимикробных пленок в различные среды

- доля мигрировавших наночастиц
- коэффициент диффузии
- константа скорости
- начальная скорость миграции
- оценочная экспозиция, коэффициент опасности

III. Практическая реализация результатов исследований

Технология получения

Техническая документация

Изучение влияния пленок на хранимоспособность пищевых продуктов

Рисунок 1 – Схема проведения исследований

Задачей четвертого этапа исследований была оптимизация технологического процесса получения антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных. Данная задача решалась проведением многофакторного эксперимента для двух методов получения пленок: экструзия с раздувом и экструзия через щелевую фильеру. В первом случае переменными параметрами были температура плавления смеси полисахаридов и скорость линии, во втором – температура плавления смеси полисахаридов и температура охлаждения сформованного экструдата. Результатом оптимизации стали рекомендованные рациональные значения технологических параметров двух процессов получения пленок на основе полисахаридов и их производных: экструзии с раздувом и экструзии через щелевую фильеру.

Пятый этап исследований посвящен изучению миграции биоцидных компонентов – наночастиц серебра, меди и оксида цинка – из антимикробных пленок в различные среды. В задачи данного этапа входило изучение кинетики миграции антимикробных агентов в модельные среды *in vitro*, изучение закономерностей миграции антимикробных агентов в различные пищевые продукты. Кроме того, анализировали показатели безопасности (оценочная экспозиция и коэффициент опасности) антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных.

Практический блок исследований связан с разработкой рецептур и технологической схемы производства антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных, а также с анализом влияния разработанных пленок на хранимоспособность основных групп пищевых продуктов (хлебобулочных, молочных, мясных, овощных). Результаты внедряли в производство путем разработки технической документации и трансфера технологий для организации производства.

Глава 3. Разработка оптимальных составов биоразлагаемых полимеров на основе полисахаридов и их производных и исследование их свойств.

Глава посвящена изучению термодинамических и реологических свойств водных растворов, содержащих различные комбинации полисахаридов и их производных в разной концентрации, а также изучению свойств пленок, полученных высушиванием рассматриваемых водных растворов.

При создании композиций на основе полисахаридов особый интерес представляют вопросы термодинамики смешения полимерных компонентов. Зная эти термодинамические функции, можно судить о совместимости бинарной системы полимер-полимер.

Строили изотермы сорбции паров воды при температуре 25 °С пленками, полученными на основе композиций полисахаридов – каррагинана, ГПМЦ и агар-агара. Составы исследуемых композиций представлены в таблице 1. Пленки всех составов получены наливным способом, высушены при комнатной температуре.

Полученные композиции условно разделили на 4 серии: серия 1 – композиции на основе каррагинана и ГПМЦ, серия 2 – композиции на основе каррагинана и агар-агара, серия 3 – композиции на основе ГПМЦ и агар-агара, серия 4 – композиции на основе каррагинана, ГПМЦ и агар-агара. Характеристики изучаемых смесей полисахаридов и их производных изучали термодинамическими методами (рисунки 2, 3).

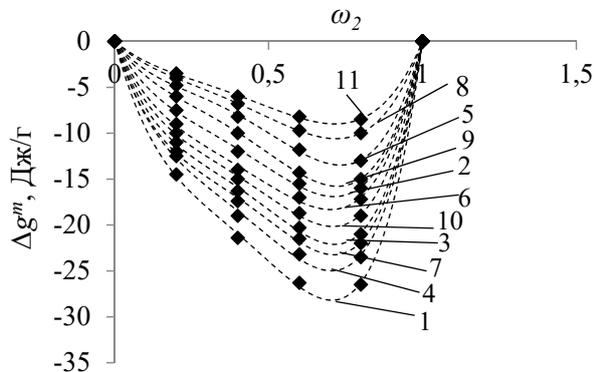
Установлено, что наиболее термодинамически устойчивыми из первой серии являются растворы полисахаридов $C_{20}G_{2,5}$ (соотношение концентраций полисахаридов равно 8), $C_{10}G_{2,5}$ и $C_{20}G_5$ (4); из второй – $C_{20}A_{2,5}$ (8), $C_{10}A_{2,5}$ и $C_{20}A_5$ (4); из третьей

– $G_{10}A_{2,5}$ (4), $G_5A_{2,5}$ и $G_{10}A_5(2)$; из четвертой серии – $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}(3,2)$, $C_{10}G_{2,5}A_{2,5}$ (1,6), $C_5G_{2,5}A_{2,5}$ и $C_{20}G_5A_5$ (0,8).

Таблица 1 – Состав исследуемых композиций

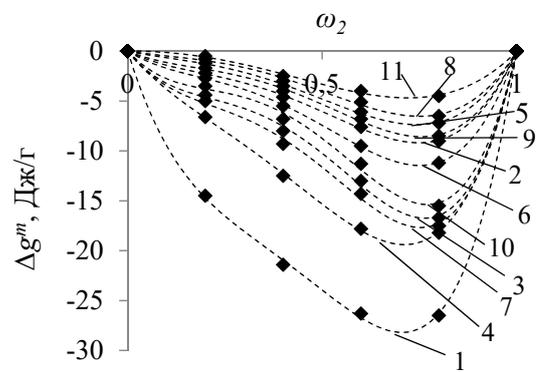
Обозначение	Количество ингредиента, масс. %					Обозначение	Количество ингредиента, масс. %				
	Каррагинан	ГПМЦ	Агар-агар	Глицерин	Вода		Каррагинан	ГПМЦ	Агар-агар	Глицерин	Вода
1	5,0	2,5	–	10,0	82,5	19	–	2,5	2,5	10,0	85,0
2	10,0	2,5	–	10,0	77,5	20	–	5,0	2,5	10,0	82,5
3	20,0	2,5	–	10,0	67,5	21	–	10,0	2,5	10,0	77,5
4	5,0	5,0	–	10,0	80,0	22	–	2,5	5,0	10,0	82,5
5	10,0	5,0	–	10,0	75,0	23	–	5,0	5,0	10,0	80,0
6	20,0	5,0	–	10,0	65,0	24	–	10,0	5,0	10,0	75,0
7	5,0	10,0	–	10,0	75,0	25	–	2,5	10,0	10,0	77,5
8	10,0	10,0	–	10,0	70,0	26	–	5,0	10,0	10,0	75,0
9	20,0	10,0	–	10,0	60,0	27	–	10,0	10,0	10,0	70,0
10	5,0	–	2,5	10,0	82,5	28	5,0	2,5	2,5	10,0	80,0
11	10,0	–	2,5	10,0	77,5	29	10,0	2,5	2,5	10,0	75,0
12	20,0	–	2,5	10,0	67,5	30	20,0	2,5	2,5	10,0	65,0
13	5,0	–	5,0	10,0	80,0	31	5,0	5,0	5,0	10,0	75,0
14	10,0	–	5,0	10,0	75,0	32	10,0	5,0	5,0	10,0	70,0
15	20,0	–	5,0	10,0	65,0	33	20,0	5,0	5,0	10,0	60,0
16	5,0	–	10,0	10,0	75,0	34	5,0	10,0	10,0	10,0	65,0
17	10,0	–	10,0	10,0	70,0	35	10,0	10,0	10,0	10,0	60,0
18	20,0	–	10,0	10,0	60,0	36*	20,0	10,0	10,0	10,0	50,0

* 1 – $C_5G_{2,5}$, 2 – $C_{10}G_{2,5}$, 3 – $C_{20}G_{2,5}$, 4 – C_5G_5 , 5 – $C_{10}G_5$, 6 – $C_{20}G_5$, 7 – C_5G_{10} , 8 – $C_{10}G_{10}$, 9 – $C_{20}G_{10}$, 10 – $C_5A_{2,5}$, 11 – $C_{10}A_{2,5}$, 12 – $C_{20}A_{2,5}$, 13 – C_5A_5 , 14 – $C_{10}A_5$, 15 – $C_{20}A_5$, 16 – C_5A_{10} , 17 – $C_{10}A_{10}$, 18 – $C_{20}A_{10}$, 19 – $G_{2,5}A_{2,5}$, 20 – $G_5A_{2,5}$, 21 – $G_{10}A_{2,5}$, 22 – $G_{2,5}A_5$, 23 – G_5A_5 , 24 – $G_{10}A_5$, 25 – $G_{2,5}A_{10}$, 26 – G_5A_{10} , 27 – $G_{10}A_{10}$, 28 – $C_5G_{2,5}A_{2,5}$, 29 – $C_{10}G_{2,5}A_{2,5}$, 30 – $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$, 31 – $C_5G_5A_5$, 32 – $C_{10}G_5A_5$, 33 – $C_{20}G_5A_5$, 34 – $C_5G_{10}A_{10}$, 35 – $C_{10}G_{10}A_{10}$, 36 – $C_{20}G_{10}A_{10}$



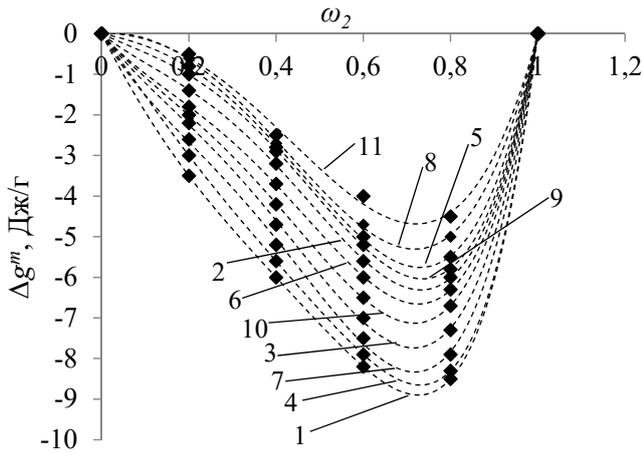
1 – каррагинан; 2 – $C_5G_{2,5}$; 3 – $C_{10}G_{2,5}$;
4 – $C_{20}G_{2,5}$; 5 – C_5G_5 ; 6 – $C_{10}G_5$; 7 – $C_{20}G_5$;
8 – C_5G_{10} ; 9 – $C_{10}G_{10}$; 10 – $C_{20}G_{10}$; 11 – ГПМЦ

а



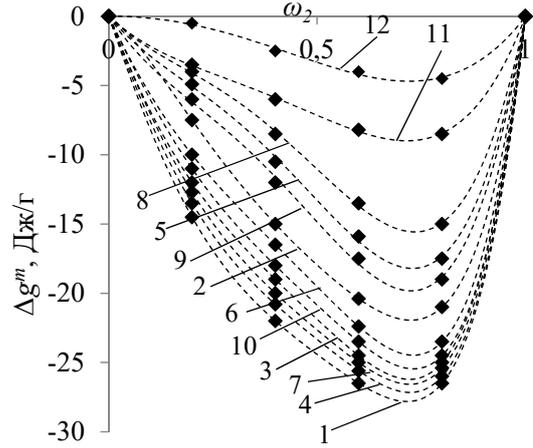
1 – каррагинан; 2 – $C_5A_{2,5}$; 3 – $C_{10}A_{2,5}$;
4 – $C_{20}A_{2,5}$; 5 – C_5A_5 ; 6 – $C_{10}A_5$; 7 – $C_{20}A_5$;
8 – C_5A_{10} ; 9 – $C_{10}A_{10}$; 10 – $C_{20}A_{10}$;
11 – агар-агар

б



1 – ГПМЦ; 2 – G_{2,5}A_{2,5}; 3 – G₅A_{2,5}; 4 – G₁₀A_{2,5};
 5 – G_{2,5}A₅; 6 – G₅A₅; 7 – G₁₀A₅; 8 – G_{2,5}A₁₀;
 9 – G₅A₁₀; 10 – G₁₀A₁₀; 11 – агар-агар

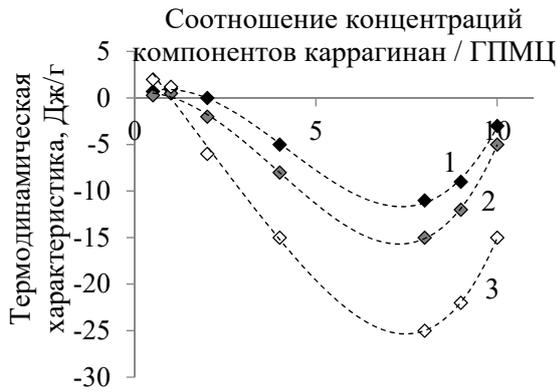
в



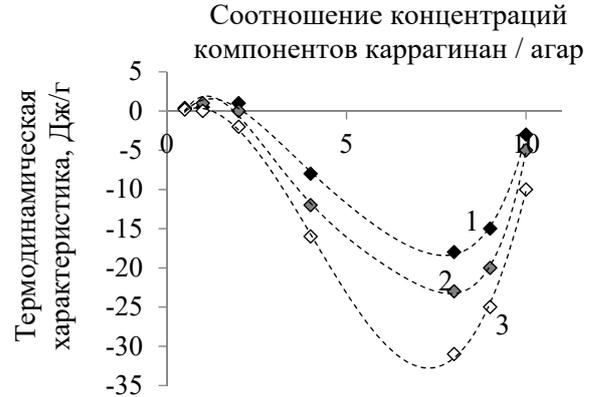
1 – каррагинан; 2 – C₅G_{2,5}A_{2,5};
 3 – C₁₀G_{2,5}A_{2,5}; 4 – C₂₀G_{2,5}A_{2,5}; 5 – C₅G₅A₅;
 6 – C₁₀G₅A₅; 7 – C₂₀G₅A₅; 8 – C₅G₁₀A₁₀;
 9 – C₁₀G₁₀A₁₀; 10 – C₂₀G₁₀A₁₀; 11 – агар-агар;
 12 – ГПМЦ

г

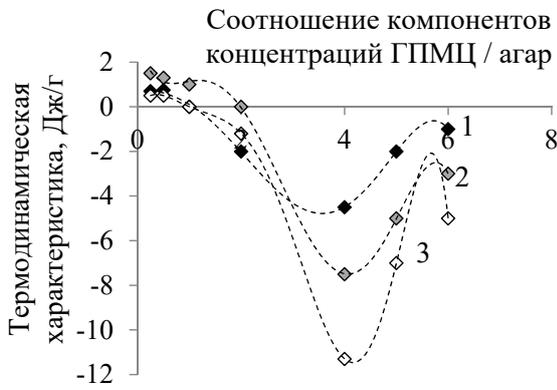
Рисунок 2 – Зависимость энергии Гиббса смешения от состава растворов полисахаридов и их производных в воде для композиций 1-ой (а), 2-ой (б), 3-ей (в) и 4-ой (г) серий



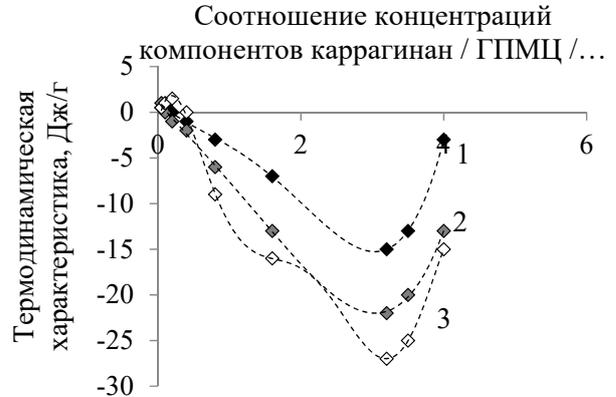
а



б



в



г

Рисунок 3 – Динамика термодинамических функций в зависимости от состава композиций полисахаридов и их производных: 1 – Δg_x , 2 – $t\Delta S_x$, 3 – Δh_x :
 а – первая серия, б – вторая серия, в – третья серия, г – четвертая серия

Кривые зависимости энергии активации от состава композиций полисахаридов и их производных представлены на рисунке 4.

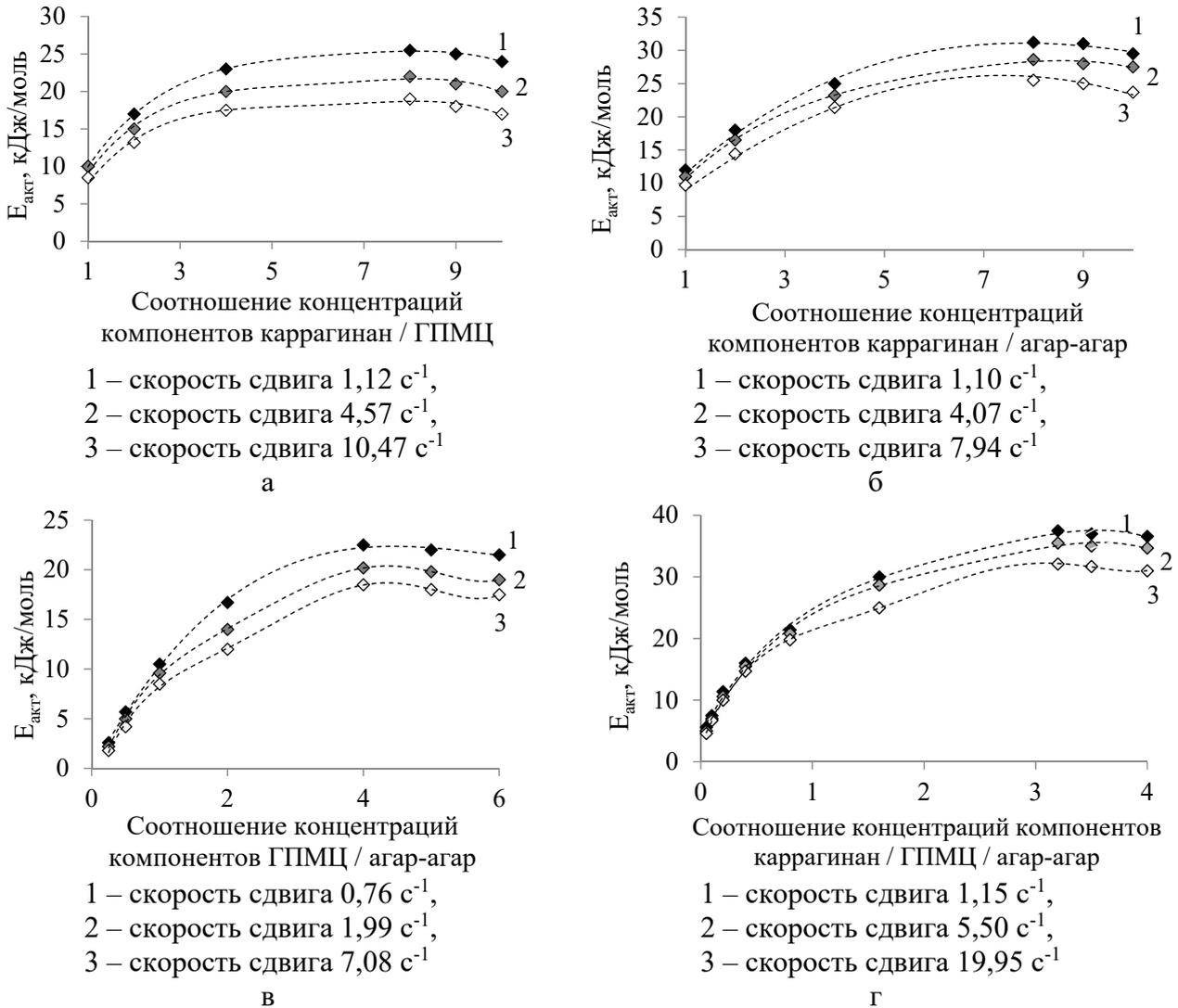


Рисунок 4 – Зависимость энергии активации вязкого течения растворов полисахаридов и их производных от соотношения концентраций компонентов

Для разработки технологии биоразлагаемых пленок выбрали тринадцать образцов пленок на основе полисахаридов и их производных: $C_{10}G_{2,5}$, $C_{20}G_{2,5}$, $C_{20}G_5$, $C_{10}A_{2,5}$, $C_{20}A_{2,5}$, $C_{20}A_5$, $G_5A_{2,5}$, $G_{10}A_{2,5}$, $G_{10}A_5$, $C_5G_{2,5}A_{2,5}$, $C_{10}G_{2,5}A_{2,5}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$ и $C_{20}G_5A_5$ (таблица 1).

Установлено, что толщина полученных пленок на основе полисахаридов и их производных варьирует в диапазоне от 0,356 до 0,512 мм, плотность – в диапазоне от 1,2567 до 1,3856 г/см³. Минимальной толщиной характеризуется образец $G_{10}A_{2,5}$, максимальной – образец $C_{10}G_{2,5}A_{2,5}$. Наименьшая плотность характерна для образца $C_{20}G_5$, наибольшая – для образца $C_{10}A_{2,5}$.

Наиболее прочные пленки (таблица 2) образуют растворы образцов $G_{10}A_{2,5}$ и $C_{20}G_5$, прочность при растяжении этих образцов превышает 90 МПа. Наибольшую деформацию при разрыве выдерживают образцы $C_{20}G_{2,5}$ и $G_5A_{2,5}$, относительное удлинение при разрыве данных образцов составляет более 10 %. Наименее прочными являются образцы пленки $C_{20}A_{2,5}$ и $G_{10}A_5$. Прочность при растяжении составляет для

данных образцов менее 30 МПа, относительное удлинение при разрыве – менее 5,5 %. Максимальной величиной модуля Юнга характеризуются образцы C₂₀A₅ и C₂₀G_{2,5}A_{2,5}.

Таблица 2 – Структурно-механические свойства пленок на основе полисахаридов и их производных

Обозначение образца	Прочность при растяжении σ_p , МПа	Относительное удлинение при разрыве ϵ_p , %	Модуль упругости E, МПа
C ₁₀ G _{2,5}	45,6±2,3	5,5±0,3	2100±105
C ₂₀ G _{2,5}	67,8±3,4	12,0±0,6	1450±73
C ₂₀ G ₅	92,3±4,6	5,3±0,3	758±38
C ₁₀ A _{2,5}	80,2±4,0	5,0±0,3	910±46
C ₂₀ A _{2,5}	25,8±1,3	5,4±0,3	2060±103
C ₂₀ A ₅	33,0±1,7	6,7±0,3	3200±160
G ₅ A _{2,5}	65,5±3,3	10,2±0,5	660±30
G ₁₀ A _{2,5}	96,4±4,8	8,8±0,4	2450±123
G ₁₀ A ₅	27,8±1,4	5,0±0,3	1810±91
C ₅ G _{2,5} A _{2,5}	75,5±3,8	6,2±0,3	1400±70
C ₁₀ G _{2,5} A _{2,5}	82,3±4,1	7,5±0,4	1120±56
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5}	28,0±1,4	8,8±0,4	3045±152
C ₂₀ G ₅ A ₅	44,1±2,2	5,8±0,3	1670±84

Степень биоразложения пленок оценивали в течение 6 месяцев с использованием метода ISO 846:2019, основанного на оценке воздействия микроорганизмов, обитающих в естественных биоценозах (*Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Paecilomyces variotii*, *Aspergillus terreus*, *Aureobasidium pullulans*, *Penicillium ochrochloron*), на образцы пленок (таблица 3).

Таблица 3 – Степень биоразложения пленок, полученных на основе полисахаридов и их производных

Обозначение образца	Доля потери массы, %					
	1 мес	2 мес	3 мес	4 мес	5 мес	6 мес
C ₁₀ G _{2,5}	27,0±1,4	34,0±1,7	40,0±2,0	52,0±2,6	60,0±3,0	68,0±3,4
C ₂₀ G _{2,5}	40,0±2,0	47,0±2,4	53,0±2,7	60,0±3,0	68,0±3,4	75,0±3,8
C ₂₀ G ₅	58,0±2,9	65,0±3,3	72,0±3,6	79,0±4,0	86,0±4,3	92,0±4,6
C ₁₀ A _{2,5}	46,0±2,3	57,0±2,9	64,0±3,2	70,0±3,5	75,0±3,8	83,0±4,2
C ₂₀ A _{2,5}	39,0±2,0	46,0±2,3	53,0±2,7	60,0±3,0	68,0±3,4	79,0±4,0
C ₂₀ A ₅	57,0±2,9	65,0±3,3	73,0±3,7	82,0±4,1	90,0±4,5	94,0±4,7
G ₅ A _{2,5}	37,0±1,9	44,0±2,2	52,0±2,6	60,0±3,0	67,0±3,4	73,0±3,7
G ₁₀ A _{2,5}	35,0±1,8	48,0±2,4	56,0±2,8	64,0±3,2	72,0±3,6	81,0±4,1
G ₁₀ A ₅	30,0±1,5	35,0±1,8	44,0±2,2	51,0±2,6	60,0±3,0	65,0±3,3
C ₅ G _{2,5} A _{2,5}	40,0±2,0	46,0±2,3	53,0±2,7	62,0±3,1	70,0±3,5	77,0±3,9
C ₁₀ G _{2,5} A _{2,5}	35,0±1,8	42,0±2,1	49,0±2,5	57,0±2,9	64,0±3,2	70,0±3,5
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5}	54,0±2,7	63,0±3,2	70,0±3,5	76,0±3,8	83,0±4,2	90,0±4,5
C ₂₀ G ₅ A ₅	38,0±1,9	45,0±2,3	51,0±2,6	58,0±2,9	64,0±3,2	72,0±3,6

Все тестируемые пленки являются биоразлагаемыми. В рамках исследуемого периода (6 месяцев) максимальная степень биодеградации (94,0, 92,0 и 95,0 %) харак-

терна для образцов $C_{20}A_5$, $C_{20}G_5$ и $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$, соответственно, а минимальная (65,0 и 68,0 %) – для образцов $G_{10}A_5$ и $C_{10}G_{2,5}$.

Анализ химической устойчивости пленок показал, что минимальная устойчивость для всех пленок наблюдается в 6,0 М соляной кислоте – период полного растворения составил 0,4–2,0 ч. В концентрированной серной кислоте все пленки оказались немного устойчивее по сравнению с соляной кислотой – период полного растворения составил 5,0–24,0 ч. Концентрированная уксусная кислота обладает менее агрессивным действием на тестируемые пленки – период полного растворения составил 15,0–30,0 ч.

Экотоксикологические показатели альтернативных упаковочных материалов на основе полисахаридов и их производных представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Экотоксикологические показатели пленок, полученных на основе полисахаридов и их производных

Обозначение образца	Тест-организм	Тест-реакция	Кратность разведения до безопасного уровня	Класс опасности	Общий класс опасности
$C_{10}G_{2,5}$	1	A	0,75	V	IV
	2*	B**	5,14	IV	
$C_{20}G_{2,5}$	1	A	1,04	V	V
	2	B	0,90	V	
$C_{20}G_5$	1	A	0,78	V	V
	2	B	0,94	V	
$C_{10}A_{2,5}$	1	A	0,85	V	V
	2	B	1,00	V	
$C_{20}A_{2,5}$	1	A	0,70	V	IV
	2	B	2,13	IV	
$C_{20}A_5$	1	A	6,76	IV	IV
	2	B	15,34	IV	
$G_5A_{2,5}$	1	A	0,72	V	V
	2	B	1,03	V	
$G_{10}A_{2,5}$	1	A	12,11	IV	IV
	2	B	0,79	V	
$G_{10}A_5$	1	A	7,18	IV	IV
	2	B	10,00	IV	
$C_5G_{2,5}A_{2,5}$	1	A	1,11	V	IV
	2	B	4,52	IV	
$C_{10}G_{2,5}A_{2,5}$	1	A	0,90	V	V
	2	B	0,71	V	
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$	1	A	8,15	IV	IV
	2	B	12,06	IV	
$C_{20}G_5A_5$	1	A	14,38	IV	IV
	2	B	1,04	V	

*1 – *Chlorella vulgaris* Beijer, 2 – *Daphnia magna*

**A – ингибирование роста тест-культуры, B – смертность

По степени токсического воздействия на природные экосистемы образцы упаковочных материалов $C_{20}G_{2,5}$, $C_{10}G_5$, $C_{10}A_{2,5}$, $G_5A_{2,5}$, $C_{10}G_{2,5}A_{2,5}$ относятся к V классу

опасности (практически неопасные), а образцы C₁₀G_{2,5}, C₂₀A_{2,5}, C₂₀A₅, G₁₀A_{2,5}, G₁₀A₅, C₅G_{2,5}A_{2,5}, C₂₀G_{2,5}A_{2,5}, C₂₀G₅A₅ – к IV классу опасности (малоопасные).

Глава 4. Разработка методологии конструирования пленок с антимикробными свойствами и исследование их свойств.

Глава посвящена выбору бактерицидного компонента для придания пленкам на основе полисахаридов и их производных антимикробных свойств, разработке научных подходов по введению в состав полимерной матрицы бактерицидных агентов, а также изучению свойств антимикробных пленок на основе полисахаридов.

Для придания пленкам на основе полисахаридов и их производных антимикробных свойств исследовали антибактериальные и фунгицидные свойства наночастиц серебра (10–13 нм, 3–4 нм), меди (12–14 нм, 8–10 нм), диоксида кремния (35–40 нм, 8–10 нм), диоксида титана (10–20 нм, 5–15 нм) и оксида цинка (5–7 нм, 2–4 нм).

Результаты исследования антибактериальных и фунгицидных свойств наночастиц представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Антимикробная активность наночастиц

Вид наночастиц и концентрация раствора	Экспозиция, ч	Концентрация микроорганизмов (lgN) для разных тест-штаммов				
		<i>Escherichia coli</i> B 4207	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> B 6643	<i>Enterococcus hirae</i> B 5099	<i>Bacillus subtilis</i> B 1448	<i>Aspergillus niger</i> F 876
Наночастицы серебра						
0,10 %	0	6,55±0,46	7,25±0,51	6,42±0,45	7,12±0,50	7,08±0,50
	2	2,17±0,11	4,33±0,30	2,55±0,18	4,00±0,28	5,15±0,36
	4	2,80±0,20	4,33±0,30	3,61±0,25	5,05±0,35	5,15±0,36
	24	4,45±0,31	4,33±0,30	4,20±0,29	5,05±0,35	5,15±0,36
0,01 %	0	6,55±0,46	7,25±0,51	6,42±0,45	7,12±0,50	7,08±0,50
	2	2,15±0,15	4,33±0,30	2,22±0,16	3,45±0,24	5,15±0,36
	4	2,15±0,15	4,33±0,30	3,11±0,22	5,05±0,35	5,15±0,36
	24	3,80±0,27	4,33±0,30	4,20±0,29	5,05±0,35	5,15±0,36
Наночастицы меди						
0,10 %	0	7,18±0,50	6,72±0,47	6,56±0,46	6,90±0,48	7,22±0,50
	2	4,80±0,34	4,10±0,29	5,21±0,37	4,43±0,31	3,13±0,22
	4	5,12±0,36	4,56±0,32	5,21±0,37	4,43±0,31	3,76±0,26
	24	5,90±0,41	5,55±0,39	5,21±0,37	4,43±0,31	4,45±0,31
0,01 %	0	7,18±0,50	6,72±0,47	6,56±0,46	6,90±0,48	7,22±0,50
	2	4,12±0,29	3,57±0,25	5,13±0,36	4,18±0,29	2,89±0,20
	4	4,42±0,31	3,76±0,26	5,13±0,36	4,18±0,29	3,15±0,22
	24	5,78±0,40	5,55±0,39	5,13±0,36	4,18±0,29	4,45±0,31
Наночастицы оксида цинка						
0,10 %	0	6,90±0,48	6,54±0,46	6,77±0,47	7,08±0,50	7,32±0,51
	2	3,66±0,26	3,18±0,22	2,50±0,18	5,12±0,36	3,22±0,23
	4	4,23±0,30	4,09±0,29	3,30±0,23	5,12±0,36	3,94±0,28
	24	4,75±0,33	4,44±0,31	4,18±0,30	5,12±0,36	4,20±0,29
0,01 %	0	6,90±0,48	6,54±0,46	6,77±0,47	7,08±0,50	7,32±0,51
	2	3,12±0,22	2,22±0,16	2,06±0,14	5,12±0,36	2,86±0,20
	4	3,87±0,27	2,22±0,16	2,06±0,14	5,12±0,36	3,42±0,24
	24	4,55±0,32	4,10±0,29	4,15±0,29	5,12±0,36	4,20±0,29

Окончание таблицы 5

Вид наночастиц и концентрация раствора	Экспозиция, ч	Концентрация микроорганизмов (lgN) для разных тест-штаммов				
		<i>Escherichia coli</i> В 4207	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> В 6643	<i>Enterococcus hirae</i> В 5099	<i>Bacillus subtilis</i> В1448	<i>Aspergillus niger</i> F876
Наночастицы диоксида титана						
0,10 %	0	7,10±0,50	6,68±0,47	7,54±0,53	6,97±0,49	6,55±0,46
	2	7,05±0,49	6,64±0,46	7,52±0,53	6,94±0,49	6,52±0,46
	4	7,05±0,49	6,65±0,46	7,54±0,53	6,97±0,49	6,53±0,46
	24	7,10±0,50	6,68±0,47	7,54±0,53	6,97±0,49	6,55±0,46
0,01 %	0	7,10±0,50	6,68±0,47	7,54±0,53	6,97±0,49	6,55±0,46
	2	7,10±0,50	6,68±0,47	7,54±0,53	6,97±0,49	6,55±0,46
	4	7,10±0,50	6,68±0,47	7,54±0,53	6,97±0,49	6,55±0,46
	24	7,10±0,50	6,68±0,47	7,54±0,53	6,97±0,49	6,55±0,46
Наночастицы диоксида кремния						
0,10 %	0	7,15±0,50	6,78±0,47	7,45±0,52	7,76±0,54	6,67±0,47
	2	7,15±0,50	6,78±0,47	7,45±0,52	7,76±0,54	6,67±0,47
	4	7,15±0,50	6,78±0,47	7,45±0,52	7,76±0,54	6,67±0,47
	24	7,15±0,50	6,78±0,47	7,45±0,52	7,76±0,54	6,67±0,47
0,01 %	0	7,15±0,50	6,78±0,47	7,45±0,52	7,76±0,54	6,67±0,47
	2	7,15±0,50	6,78±0,47	7,45±0,52	7,76±0,54	6,67±0,47
	4	7,15±0,50	6,78±0,47	7,45±0,52	7,76±0,54	6,67±0,47
	24	7,15±0,50	6,78±0,47	7,45±0,52	7,76±0,54	6,67±0,47

Выраженными антимикробными свойствами характеризуются растворы наночастиц серебра, меди и оксида цинка (в концентрации от 0,01 %). Наибольшую резистентность по отношению к наночастицам серебра и меди проявляют штаммы *Escherichia coli* В 4207, оксида цинка – штаммы *Pseudomonas aeruginosa* В 6643 и *Enterococcus hirae* В 5099. Наиболее чувствительными к наночастицам серебра являются штаммы *Pseudomonas aeruginosa* В 6643 и *Aspergillus niger* F 876, меди – *Bacillus subtilis* В 1448 и *Enterococcus hirae* В 5099, оксида цинка – *Bacillus subtilis* В 1448.

Растворы наночастиц диоксида титана и диоксида кремния проявляют незначительную антимикробную активность по отношению к рассматриваемым тест-штаммам при высокой концентрации (более 0,25 %).

Научные подходы по введению в состав биоразлагаемой матрицы выбранных бактерицидных агентов (наночастиц серебра, меди и оксида цинка) базировались на следующих способах:

1. отдельное приготовление композиций полисахаридов и их производных, пластификатора и растворов наночастиц; смешивание компонентов и получение пленок методом литья;

2. отдельное приготовление композиций полисахаридов и их производных с пластификатором и растворов наночастиц; смешивание компонентов и получение пленок методом литья;

3. отдельное приготовление композиций полисахаридов и их производных с пластификатором и растворов наночастиц; нагревание растворов полисахаридов с

пластификатором до необходимой температуры (образец $C_{20}G_{2,5}$ – до 45 °С, образцы $C_{20}A_{2,5}$, $G_5A_{2,5}$ и $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$ – до 95 °С); перемешивание в течение 5 мин; добавление растворов наночастиц; получение пленок методом литья.

Составы пленок с антимикробными агентами представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Составы тестируемых пленок с биоцидными добавками

Обозначение образца	Количество ингредиента, масс. %							
	Каррагинан	ГПМЦ	Агар-агар	Глицерин	Раствор Ag	Раствор Cu	Раствор ZnO	Вода
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	20,0	2,5	–	10,0	0,01	–	–	67,49
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	20,0	–	2,5	10,0	0,01	–	–	67,49
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	–	5,0	2,5	10,0	0,01	–	–	82,49
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	20,0	2,5	2,5	10,0	0,01	–	–	64,99
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	20,0	2,5	–	10,0	–	0,01	–	67,49
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	20,0	–	2,5	10,0	–	0,01	–	67,49
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	–	5,0	2,5	10,0	–	0,01	–	82,49
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	20,0	2,5	2,5	10,0	–	0,01	–	64,99
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	20,0	2,5	–	10,0	–	–	0,01	67,49
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	20,0	–	2,5	10,0	–	–	0,01	67,49
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	–	5,0	2,5	10,0	–	–	0,01	82,49
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	20,0	2,5	2,5	10,0	–	–	0,01	64,99

Показано, что образцы биоразлагаемых пленок, полученные 1 и 2 способами, характеризуются бактериостатической активностью, но не обладают бактерицидными свойствами, так как величина антибактериальной активности варьирует в диапазоне от 0,04 до 0,96 для пленок, полученных первым способом, и от 0,56 до 1,24 – вторым. Пленки, синтезированные 3 способом, проявляют ярко выраженные бактерицидные свойства, величина антибактериальной активности варьирует в диапазоне от 1,42 до 2,14 (таблицы 7–9).

Таблица 7 – Результаты исследования антибактериальных свойств образцов пленок с добавками биоцидных агентов (способ введения бактерицидного агента № 1)

Обозначение образца	Количество жизнеспособных бактерий (N), извлеченных через 24 ч на 1 см ² пленки, КОЕ/см ²				Антибактериальная активность R			
	Наружная сторона		Внутренняя сторона		Наружная сторона		Внутренняя сторона	
	а	б	а	б	а	б	а	б
К	$0,35 \cdot 10^6$	$0,38 \cdot 10^6$	$0,26 \cdot 10^6$	$0,24 \cdot 10^6$	–	–	–	–
1	$0,18 \cdot 10^6$	$0,21 \cdot 10^6$	$0,15 \cdot 10^6$	$0,15 \cdot 10^6$	$0,28 \pm 0,04$	$0,26 \pm 0,04$	$0,24 \pm 0,04$	$0,20 \pm 0,03$
2	$0,14 \cdot 10^6$	$0,17 \cdot 10^6$	$0,10 \cdot 10^6$	$0,08 \cdot 10^6$	$0,40 \pm 0,06$	$0,35 \pm 0,05$	$0,41 \pm 0,06$	$0,48 \pm 0,07$
3	$0,22 \cdot 10^6$	$0,19 \cdot 10^6$	$0,20 \cdot 10^6$	$0,10 \cdot 10^6$	$0,20 \pm 0,03$	$0,30 \pm 0,04$	$0,11 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,06$
4	$0,30 \cdot 10^6$	$0,15 \cdot 10^6$	$0,17 \cdot 10^6$	$0,20 \cdot 10^6$	$0,07 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,06$	$0,18 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,01$
5	$0,27 \cdot 10^6$	$0,15 \cdot 10^6$	$0,19 \cdot 10^6$	$0,10 \cdot 10^6$	$0,11 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,06$	$0,14 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,06$
6	$0,18 \cdot 10^6$	$0,14 \cdot 10^6$	$0,16 \cdot 10^5$	$0,18 \cdot 10^5$	$0,29 \pm 0,04$	$0,43 \pm 0,06$	$0,79 \pm 0,12$	$0,87 \pm 0,13$
7	$0,22 \cdot 10^5$	$0,11 \cdot 10^6$	$0,20 \cdot 10^6$	$0,22 \cdot 10^6$	$0,80 \pm 0,12$	$0,54 \pm 0,08$	$0,11 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,01$

Окончание таблицы 7

Обозначение образца	Количество жизнеспособных бактерий (N), извлеченных через 24 ч на 1 см ² пленки, КОЕ/см ²				Антибактериальная активность R			
	Наружная сторона		Внутренняя сторона		Наружная сторона		Внутренняя сторона	
	а	б	а	б	а	б	а	б
8	0,17·10 ⁶	0,19·10 ⁶	0,13·10 ⁶	0,11·10 ⁶	0,31±0,05	0,30±0,04	0,30±0,05	0,34±0,05
9	0,15·10 ⁶	0,13·10 ⁶	0,10·10 ⁶	0,09·10 ⁵	0,63±0,09	0,46±0,07	0,41±0,06	0,42±0,06
10	0,11·10 ⁶	0,18·10 ⁶	0,20·10 ⁶	0,14·10 ⁶	0,50±0,08	0,32±0,05	0,11±0,02	0,23±0,03
11	0,15·10 ⁶	0,22·10 ⁶	0,12·10 ⁶	0,06·10 ⁶	0,37±0,06	0,24±0,04	0,34±0,05	0,60±0,09
12	0,21·10 ⁶	0,13·10 ⁶	0,09·10 ⁶	0,11·10 ⁶	0,22±0,03	0,47±0,07	0,46±0,07	0,34±0,05

К – контроль (без наночастиц), а – *Escherichia coli* В 4207, б – *Staphylococcus aureus* В 8171;
 1 – C₂₀G_{2,5}Ag_{0,01}, 2 – C₂₀A_{2,5}Ag_{0,01}, 3 – G₅A_{2,5}Ag_{0,01}, 4 – C₂₀G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}, 5 – C₂₀G_{2,5}Cu_{0,01},
 6 – C₂₀A_{2,5}Cu_{0,01}, 7 – G₅A_{2,5}Cu_{0,01}, 8 – C₂₀G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}, 9 – C₂₀G_{2,5}Zn_{0,01}, 10 – C₂₀A_{2,5}Zn_{0,01},
 11 – G₅A_{2,5}Zn_{0,01}, 12 – C₂₀G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}

Таблица 8 – Результаты исследования антибактериальных свойств образцов пленок с добавками биоцидных агентов (способ введения бактерицидного агента № 2)

Обозначение образца	Количество жизнеспособных бактерий (N), извлеченных через 24 ч на 1 см ² пленки, КОЕ/см ²				Антибактериальная активность R			
	Наружная сторона		Внутренняя сторона		Наружная сторона		Внутренняя сторона	
	а	б	а	б	а	б	а	б
К	0,40·10 ⁶	0,31·10 ⁶	0,34·10 ⁶	0,43·10 ⁶	–	–	–	–
1	0,11·10 ⁶	0,06·10 ⁶	0,04·10 ⁶	0,08·10 ⁶	0,56±0,08	0,71±0,11	0,93±0,14	0,73±0,11
2	0,45·10 ⁵	0,27·10 ⁵	0,32·10 ⁵	0,30·10 ⁵	1,05±0,16	0,94±0,14	0,97±0,14	0,84±0,13
3	0,36·10 ⁵	0,39·10 ⁵	0,27·10 ⁵	0,44·10 ⁵	0,95±0,14	1,10±0,17	0,90±0,14	1,01±0,15
4	0,27·10 ⁵	0,45·10 ⁵	0,41·10 ⁵	0,50·10 ⁵	0,83±0,12	1,16±0,17	1,08±0,16	1,07±0,16
5	0,51·10 ⁵	0,38·10 ⁵	0,46·10 ⁵	0,55·10 ⁵	1,10±0,17	1,09±0,16	1,13±0,17	1,11±0,17
6	0,45·10 ⁵	0,23·10 ⁵	0,35·10 ⁵	0,41·10 ⁵	1,05±0,16	0,87±0,13	1,01±0,15	0,98±0,15
7	0,33·10 ⁵	0,30·10 ⁵	0,39·10 ⁵	0,47·10 ⁵	0,92±0,14	0,99±0,15	1,06±0,16	1,04±0,16
8	0,39·10 ⁵	0,41·10 ⁵	0,52·10 ⁵	0,54·10 ⁵	1,00±0,15	1,12±0,17	1,18±0,18	1,10±0,17
9	0,57·10 ⁵	0,51·10 ⁵	0,41·10 ⁵	0,38·10 ⁵	1,15±0,17	1,22±0,18	1,08±0,16	0,95±0,14
10	0,50·10 ⁵	0,43·10 ⁵	0,34·10 ⁵	0,35·10 ⁵	1,07±0,16	1,14±0,17	1,00±0,15	0,91±0,14
11	0,36·10 ⁵	0,26·10 ⁵	0,29·10 ⁵	0,39·10 ⁵	0,95±0,14	0,92±0,14	0,93±0,14	0,96±0,14
12	0,44·10 ⁵	0,45·10 ⁵	0,45·10 ⁵	0,54·10 ⁵	1,04±0,16	1,16±0,17	1,12±0,17	1,10±0,17

К – контроль (без наночастиц), а – *Escherichia coli* В 4207, б – *Staphylococcus aureus* В 8171;
 1 – C₂₀G_{2,5}Ag_{0,01}, 2 – C₂₀A_{2,5}Ag_{0,01}, 3 – G₅A_{2,5}Ag_{0,01}, 4 – C₂₀G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}, 5 – C₂₀G_{2,5}Cu_{0,01},
 6 – C₂₀A_{2,5}Cu_{0,01}, 7 – G₅A_{2,5}Cu_{0,01}, 8 – C₂₀G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}, 9 – C₂₀G_{2,5}Zn_{0,01}, 10 – C₂₀A_{2,5}Zn_{0,01},
 11 – G₅A_{2,5}Zn_{0,01}, 12 – C₂₀G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}

Образцы пленок, полученные 3 способом и содержащие минимальные концентрации наночастиц серебра, меди и оксида цинка (0,01 масс. %), проявляют высокие антимикробные свойства, поэтому большие концентрации растворов наночастиц в пленках не рассматривали.

Таблица 9 – Результаты исследования антибактериальных свойств образцов пленок с добавками биоцидных агентов (способ введения бактерицидного агента № 3)

Обозначение образца	Количество жизнеспособных бактерий (N), извлеченных через 24 ч на 1 см ² пленки, КОЕ/см ²				Антибактериальная активность R			
	Наружная сторона		Внутренняя сторона		Наружная сторона		Внутренняя сторона	
	а	б	а	б	а	б	а	б
К	$0,55 \cdot 10^6$	$0,48 \cdot 10^6$	$0,42 \cdot 10^6$	$0,57 \cdot 10^6$	–	–	–	–
1	$0,65 \cdot 10^4$	$0,52 \cdot 10^4$	$0,58 \cdot 10^4$	$0,70 \cdot 10^4$	$2,07 \pm 0,31$	$2,03 \pm 0,30$	$2,14 \pm 0,32$	$2,09 \pm 0,31$
2	$0,59 \cdot 10^4$	$0,45 \cdot 10^4$	$0,46 \cdot 10^4$	$0,63 \cdot 10^4$	$2,03 \pm 0,30$	$1,97 \pm 0,30$	$2,04 \pm 0,30$	$2,04 \pm 0,30$
3	$0,52 \cdot 10^4$	$0,56 \cdot 10^4$	$0,50 \cdot 10^4$	$0,68 \cdot 10^4$	$1,98 \pm 0,30$	$2,07 \pm 0,31$	$2,08 \pm 0,31$	$2,08 \pm 0,31$
4	$0,61 \cdot 10^4$	$0,59 \cdot 10^4$	$0,43 \cdot 10^4$	$0,60 \cdot 10^4$	$2,04 \pm 0,31$	$2,09 \pm 0,31$	$2,01 \pm 0,30$	$2,02 \pm 0,30$
5	$0,32 \cdot 10^4$	$0,28 \cdot 10^4$	$0,25 \cdot 10^4$	$0,30 \cdot 10^4$	$1,76 \pm 0,26$	$1,77 \pm 0,27$	$1,77 \pm 0,27$	$1,72 \pm 0,26$
6	$0,20 \cdot 10^4$	$0,15 \cdot 10^4$	$0,11 \cdot 10^4$	$0,19 \cdot 10^4$	$1,56 \pm 0,23$	$1,49 \pm 0,22$	$1,42 \pm 0,21$	$1,52 \pm 0,23$
7	$0,26 \cdot 10^4$	$0,21 \cdot 10^4$	$0,15 \cdot 10^4$	$0,27 \cdot 10^4$	$1,67 \pm 0,25$	$1,64 \pm 0,25$	$1,55 \pm 0,23$	$1,68 \pm 0,25$
8	$0,30 \cdot 10^4$	$0,16 \cdot 10^4$	$0,21 \cdot 10^4$	$0,20 \cdot 10^4$	$1,74 \pm 0,26$	$1,52 \pm 0,25$	$1,70 \pm 0,26$	$1,54 \pm 0,23$
9	$0,19 \cdot 10^4$	$0,19 \cdot 10^4$	$0,10 \cdot 10^4$	$0,21 \cdot 10^4$	$1,54 \pm 0,23$	$1,60 \pm 0,24$	$1,38 \pm 0,21$	$1,57 \pm 0,24$
10	$0,22 \cdot 10^4$	$0,21 \cdot 10^4$	$0,15 \cdot 10^4$	$0,16 \cdot 10^4$	$1,60 \pm 0,24$	$1,64 \pm 0,25$	$1,55 \pm 0,23$	$1,45 \pm 0,22$
11	$0,30 \cdot 10^4$	$0,16 \cdot 10^4$	$0,13 \cdot 10^4$	$0,26 \cdot 10^4$	$1,74 \pm 0,26$	$1,52 \pm 0,23$	$1,49 \pm 0,22$	$1,66 \pm 0,25$
12	$0,25 \cdot 10^4$	$0,20 \cdot 10^4$	$0,21 \cdot 10^4$	$0,20 \cdot 10^4$	$1,66 \pm 0,25$	$1,62 \pm 0,24$	$1,70 \pm 0,26$	$1,54 \pm 0,23$

К – контроль (без наночастиц), а – *Escherichia coli* В 4207, б – *Staphylococcus aureus* В 8171;

1 – C₂₀G_{2,5}Ag_{0,01}, 2 – C₂₀A_{2,5}Ag_{0,01}, 3 – G₅A_{2,5}Ag_{0,01}, 4 – C₂₀G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}, 5 – C₂₀G_{2,5}Cu_{0,01},

6 – C₂₀A_{2,5}Cu_{0,01}, 7 – G₅A_{2,5}Cu_{0,01}, 8 – C₂₀G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}, 9 – C₂₀G_{2,5}Zn_{0,01}, 10 – C₂₀A_{2,5}Zn_{0,01},

11 – G₅A_{2,5}Zn_{0,01}, 12 – C₂₀G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}

Изучали способность полученных пленок с антимикробными свойствами к биоразложению в естественных биоценозах (таблица 10).

Таблица 10 – Степень биоразложения пленок с антимикробными свойствами

Обозначение образца	Доля потери массы, %					
	1 мес	2 мес	3 мес	4 мес	5 мес	6 мес
C ₂₀ G _{2,5} Ag _{0,01}	18,0±1,8	23,0±2,3	25,0±2,5	28,0±2,8	34,0±3,4	37,0±3,7
C ₂₀ A _{2,5} Ag _{0,01}	15,0±1,5	17,0±1,7	19,0±1,9	21,0±2,1	24,0±2,4	29,0±2,9
G ₅ A _{2,5} Ag _{0,01}	16,0±1,6	20,0±2,0	24,0±2,4	27,0±2,7	31,0±3,1	33,0±3,3
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Ag _{0,01}	13,0±1,3	16,0±1,6	19,0±1,9	22,0±2,2	25,0±2,5	28,0±2,8
C ₂₀ G _{2,5} Cu _{0,01}	15,0±1,5	18,0±1,8	23,0±2,3	29,0±2,9	34,0±3,4	38,0±3,8
C ₂₀ A _{2,5} Cu _{0,01}	12,0±1,2	15,0±1,5	18,0±1,8	22,0±2,2	25,0±2,5	29,0±2,9
G ₅ A _{2,5} Cu _{0,01}	17,0±1,7	21,0±2,1	25,0±2,5	29,0±2,9	33,0±3,3	36,0±3,6
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Cu _{0,01}	18,0±1,8	22,0±2,2	24,0±2,4	30,0±3,0	33,0±3,3	36,0±3,6
C ₂₀ G _{2,5} Zn _{0,01}	19,0±1,9	24,0±2,4	26,0±2,6	31,0±3,1	34,0±3,4	37,0±3,7
C ₂₀ A _{2,5} Zn _{0,01}	16,0±1,6	19,0±1,9	21,0±2,1	25,0±2,5	29,0±2,9	35,0±3,5
G ₅ A _{2,5} Zn _{0,01}	14,0±1,4	18,0±1,8	22,0±2,2	27,0±2,7	31,0±3,1	36,0±3,6
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Zn _{0,01}	13,0±1,3	16,0±1,6	19,0±1,9	23,0±2,3	26,0±2,6	32,0±3,2

Согласно таблице 10, степень биоразложения пленок на основе полисахаридов и их производных с добавлением антимикробных агентов, определяемая по методу ISO 846:2019, ниже таковой для пленок аналогичного состава, не содержащих наночастиц (таблица 3), в среднем в 2,5 раза.

Снижение степени биоразложения пленок, вероятно, обусловлено ингибирующим воздействием наночастиц серебра, меди и оксида цинка на микроорганизмы – представители естественных биоценозов. Однако следует отметить, что метод ISO 846:2019 предполагает изучение степени биоразложения пластика под действием шести видов микроскопических грибов при температуре 29 °С и влажности более 90 %. В то же время на полигонах твердых бытовых отходов (ТБО) видовой состав микрофлоры отличается разнообразием, а физико-химические условия варьируются в широком диапазоне. Таким образом, требуется модификация метода ISO 846:2019 в части видового состава микроорганизмов-деструкторов и диапазонов физико-химических факторов.

С целью модификации метода ISO 846:2019 изучали состав микробных популяций, формирующихся на полигонах ТБО Кемеровской области, а также участках, пригодных для устройства полигонов ТБО (отработанные карьеры). Результаты выделения микроорганизмов из отходов полигонов ТБО и почвогрунтов карьеров Кемеровской области представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Результаты выделения микроорганизмов из отходов полигонов ТБО и почвогрунтов карьеров Кемеровской области

Источник выделения	Название микроорганизма		
	Бактерии	Микроскопические грибы	Актиномицеты
Отходы полигона ТБО (Кемеровский район)	<i>Clostridium acetobutylicum</i> <i>Bacillus subtilis</i> <i>Enterococcus faecalis</i>	<i>Aspergillus flavus</i> <i>Trichoderma harzianum</i>	<i>Amycolatopsis sacchari</i> <i>Streptomyces griseus</i>
Отходы полигона ТБО (Новокузнецкий район)	<i>Clostridium butyricum</i> <i>Ruminococcus callidus</i> <i>Clostridium aceticum</i>	<i>Penicillium funiculosum</i>	<i>Micromonospora fulviridis</i>
Отходы полигона ТБО (Мариинский район)	<i>Clostridium acetobutylicum</i> <i>Bacillus coagulans</i> <i>Bacteroides paurosaccharolyticus</i>	<i>Trichoderma lignorum</i> <i>Penicillium glabrum</i>	<i>Streptomyces parvus</i>
Отходы полигона ТБО (Гурьевский район)	<i>Clostridium difficile</i> <i>Butyrivibrio proteoclasticus</i> <i>Lactobacillus sakei</i>	<i>Aspergillus terreus</i> <i>Alternaria alternataii</i>	<i>Micromonospora inyonensis</i>
Отходы полигона ТБО (Яшкинский район)	<i>Acetivibrio cellulosolvans</i> <i>Clostridium propionicum</i> <i>Lactobacillus hammesii</i>	<i>Penicillium chrysogenum</i> <i>Aspergillus niger</i>	<i>Streptomyces rimosus</i>
Почвогрунты Беловского каменного карьера	<i>Bacteroides hypermegas</i> <i>Acetobacter aceti</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Micromonospora citrea</i>
Почвогрунты Барзасского карьера	<i>Azotobacter vinelandii</i>	<i>Aureobasidium pullulans</i>	<i>Streptomyces avermitilis</i>

Таким образом, из отходов полигонов ТБО и почвогрунтов карьеров Кемеровской области выделены 18 видов бактерий (11 – грамположительные, 7 – грамотрицательные), 11 видов микроскопических грибов и 9 видов актиномицетов, которые могут принимать участие в биодegradации пленок на основе полисахаридов.

В этой связи с целью модификации методики ISO 846:2019 изучали биоразложение пленок на основе полисахаридов и их производных с добавками антимикробных агентов в модельных системах, содержащих различные комбинации микроорганизмов (таблица 12).

Таблица 12 – Комбинации микроорганизмов

Номер комбинации	Микробный состав
1	<i>Clostridium acetobutylicum</i> , <i>Ruminococcus callidus</i> , <i>Bacillus coagulans</i> , <i>Aspergillus flavus</i> , <i>Penicillium funiculosum</i> , <i>Trichoderma lignorum</i> , <i>Amycolatopsis sacchari</i> , <i>Micromonospora fulviridis</i> , <i>Streptomyces parvus</i>
2	<i>Bacillus subtilis</i> , <i>Clostridium butyricum</i> , <i>Bacteroides paurosaccharolyticus</i> , <i>Trichoderma harzianum</i> , <i>Penicillium glabrum</i> , <i>Aspergillus terreus</i> , <i>Streptomyces griseus</i> , <i>Micromonospora inyonensis</i> , <i>Streptomyces rimosus</i>
3	<i>Enterococcus faecalis</i> , <i>Clostridium aceticum</i> , <i>Butyrivibrio proteoclasticus</i> , <i>Alternaria alternataii</i> , <i>Penicillium chrysogenum</i> , <i>Aureobasidium pullulans</i> , <i>Streptomyces parvus</i> , <i>Micromonospora citrea</i> , <i>Streptomyces avermitilis</i>
4	<i>Clostridium difficile</i> , <i>Acetivibrio cellulosolvans</i> , <i>Aspergillus niger</i> , <i>Trichoderma lignorum</i> , <i>Streptomyces parvus</i> , <i>Micromonospora echinofusca</i>
5	<i>Lactobacillus sakei</i> , <i>Clostridium propionicum</i> , <i>Alternaria alternataii</i> , <i>Penicillium ochrochloron</i> , <i>Micromonospora citrea</i> , <i>Streptomyces avermitilis</i>
6	<i>Lactobacillus hammesii</i> , <i>Bacteroides hypermegas</i> , <i>Acetobacter aceti</i> , <i>Azotobacter vinelandii</i> , <i>Bacteroides ruminicola</i> , <i>Trichoderma lignorum</i>

Кроме того, учитывая, что полимерные отходы на полигонах ТБО подвергаются воздействию различных температур в разные климатические сезоны, способность пленок на основе полисахаридов и их производных с антимикробными добавками деградировать в природных условиях изучали при четырех температурах: 0 °С, 5 °С, 10 °С, 25 °С. Результаты проведенных экспериментов для комбинации микроорганизмов №1 представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Степень биоразложения пленок на основе полисахаридов с добавками антимикробных агентов, определенная в разных модельных условиях

Обозначение образца	Доля потери массы, %					
	1 мес	2 мес	3 мес	4 мес	5 мес	6 мес
Комбинация микроорганизмов № 1, температура 0 °С						
C ₂₀ G _{2,5} Ag _{0,01}	0	2,7±0,1	3,9±0,2	6,5±0,3	8,0±0,4	9,2±0,5
C ₂₀ A _{2,5} Ag _{0,01}	0	1,8±0,1	3,5±0,2	5,7±0,3	6,9±0,3	8,0±0,4
G ₅ A _{2,5} Ag _{0,01}	0	2,2±0,1	3,6±0,2	6,1±0,3	7,3±0,4	8,5±0,5
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Ag _{0,01}	0	3,4±0,2	4,9±0,2	7,0±0,3	8,6±0,4	9,6±0,5
C ₂₀ G _{2,5} Cu _{0,01}	0	2,0±0,1	3,4±0,2	5,9±0,3	7,1±0,4	8,3±0,4
C ₂₀ A _{2,5} Cu _{0,01}	0	2,5±0,1	4,3±0,2	6,6±0,3	7,8±0,4	8,7±0,4
G ₅ A _{2,5} Cu _{0,01}	0	3,0±0,2	4,4±0,2	6,3±0,3	8,2±0,4	9,2±0,5
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Cu _{0,01}	0	2,8±0,1	3,7±0,2	6,1±0,3	7,7±0,4	8,5±0,4
C ₂₀ G _{2,5} Zn _{0,01}	0	2,6±0,1	3,8±0,2	6,0±0,3	7,7±0,4	8,9±0,5
C ₂₀ A _{2,5} Zn _{0,01}	0	3,1±0,2	4,4±0,2	6,3±0,3	8,0±0,4	9,0±0,5

Окончание таблицы 13

Обозначение образца	Доля потери массы, %					
	1 мес	2 мес	3 мес	4 мес	5 мес	6 мес
G ₅ A _{2,5} Zn _{0,01}	0	1,5±0,1	3,0±0,2	5,0±0,3	5,9±0,3	7,3±0,4
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Zn _{0,01}	0	1,9±0,1	3,7±0,2	5,9±0,3	7,3±0,4	8,2±0,4
Комбинация микроорганизмов № 1, температура 5 °С						
C ₂₀ G _{2,5} Ag _{0,01}	2,7±0,1	3,9±0,2	5,5±0,3	7,0±0,4	9,4±0,5	11,3±0,6
C ₂₀ A _{2,5} Ag _{0,01}	3,1±0,1	4,4±0,2	5,8±0,3	7,2±0,4	9,6±0,5	12,0±0,6
G ₅ A _{2,5} Ag _{0,01}	2,9±0,1	4,0±0,2	5,6±0,3	7,1±0,4	9,5±0,5	11,5±0,6
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Ag _{0,01}	2,8±0,1	3,8±0,2	5,7±0,3	7,5±0,4	10,2±0,5	11,7±0,6
C ₂₀ G _{2,5} Cu _{0,01}	3,0±0,1	4,5±0,2	6,1±0,3	7,7±0,4	9,2±0,5	11,4±0,6
C ₂₀ A _{2,5} Cu _{0,01}	3,3±0,2	4,8±0,2	6,2±0,3	8,0±0,4	10,0±0,5	11,7±0,6
G ₅ A _{2,5} Cu _{0,01}	3,4±0,2	4,5±0,2	6,3±0,3	7,5±0,4	9,6±0,5	11,2±0,6
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Cu _{0,01}	3,2±0,2	4,2±0,2	6,5±0,3	7,4±0,4	9,7±0,5	11,0±0,6
C ₂₀ G _{2,5} Zn _{0,01}	2,9±0,1	4,0±0,2	6,0±0,3	7,1±0,4	9,5±0,5	10,8±0,5
C ₂₀ A _{2,5} Zn _{0,01}	3,5±0,2	4,7±0,2	6,7±0,3	7,9±0,4	10,0±0,5	11,7±0,6
G ₅ A _{2,5} Zn _{0,01}	3,1±0,1	3,9±0,2	6,0±0,3	7,2±0,4	9,2±0,5	10,8±0,5
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Zn _{0,01}	2,6±0,1	4,0±0,2	5,8±0,3	7,0±0,4	9,4±0,5	11,0±0,6
Комбинация микроорганизмов № 1, температура 10 °С						
C ₂₀ G _{2,5} Ag _{0,01}	5,6±0,3	7,8±0,4	11,3±0,6	18,5±0,9	26,7±1,3	38,0±1,9
C ₂₀ A _{2,5} Ag _{0,01}	6,0±0,3	7,5±0,4	12,0±0,6	18,1±0,9	27,0±1,4	41,3±2,1
G ₅ A _{2,5} Ag _{0,01}	5,8±0,3	7,7±0,4	11,6±0,6	19,0±1,0	25,9±1,3	39,6±2,0
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Ag _{0,01}	6,2±0,3	8,0±0,4	11,5±0,6	18,0±0,9	26,4±1,3	40,9±2,0
C ₂₀ G _{2,5} Cu _{0,01}	5,9±0,3	8,4±0,4	12,2±0,6	18,4±0,9	27,1±1,4	39,5±2,0
C ₂₀ A _{2,5} Cu _{0,01}	6,3±0,3	8,2±0,4	10,9±0,5	18,3±0,9	26,5±1,3	38,7±1,9
G ₅ A _{2,5} Cu _{0,01}	5,7±0,3	7,6±0,4	12,5±0,6	19,2±1,0	28,0±1,4	42,3±2,1
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Cu _{0,01}	6,1±0,3	7,7±0,4	11,8±0,6	20,3±1,0	27,4±1,4	41,7±2,1
C ₂₀ G _{2,5} Zn _{0,01}	5,5±0,3	8,5±0,4	13,0±0,7	19,5±1,0	27,0±1,4	40,2±2,0
C ₂₀ A _{2,5} Zn _{0,01}	5,9±0,3	9,0±0,5	12,3±0,6	18,7±0,9	26,7±1,3	39,9±2,0
G ₅ A _{2,5} Zn _{0,01}	6,3±0,3	8,8±0,4	11,8±0,6	19,4±1,0	26,8±1,3	40,2±2,0
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Zn _{0,01}	6,5±0,3	8,3±0,4	12,0±0,6	19,4±1,0	27,6±1,4	37,8±1,9
Комбинация микроорганизмов № 1, температура 25 °С						
C ₂₀ G _{2,5} Ag _{0,01}	11,5±0,6	18,7±0,9	23,5±1,2	54,6±2,7	73,4±3,7	89,9±4,5
C ₂₀ A _{2,5} Ag _{0,01}	12,0±0,6	18,5±0,9	22,7±1,1	55,0±2,8	74,0±3,7	92,3±4,6
G ₅ A _{2,5} Ag _{0,01}	11,8±0,6	19,0±1,0	23,0±1,2	55,2±2,8	75,0±3,8	90,2±4,5
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Ag _{0,01}	12,2±0,6	18,4±0,9	22,9±1,1	53,7±2,7	72,6±3,6	91,1±4,6
C ₂₀ G _{2,5} Cu _{0,01}	11,9±0,6	18,6±0,9	23,2±1,2	55,2±2,8	73,8±3,7	91,6±4,6
C ₂₀ A _{2,5} Cu _{0,01}	13,2±0,7	19,3±1,0	24,5±1,2	54,8±2,7	74,3±3,7	90,0±4,5
G ₅ A _{2,5} Cu _{0,01}	12,6±0,6	19,4±1,0	25,7±1,3	54,5±2,7	75,3±3,8	92,0±4,6
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Cu _{0,01}	11,7±0,6	20,1±1,0	26,0±1,3	56,3±2,8	77,1±3,9	89,6±4,5
C ₂₀ G _{2,5} Zn _{0,01}	12,2±0,6	19,9±1,0	24,0±1,2	55,0±2,8	75,9±3,8	91,3±4,6
C ₂₀ A _{2,5} Zn _{0,01}	13,0±0,7	21,2±1,1	25,8±1,3	54,3±2,7	74,9±3,7	90,6±4,5
G ₅ A _{2,5} Zn _{0,01}	12,4±0,6	19,5±1,0	24,5±1,2	55,8±2,8	75,5±3,8	91,3±4,6
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Zn _{0,01}	11,9±0,6	20,0±1,0	26,0±1,3	55,1±2,8	73,9±3,7	92,0±4,6

Из таблицы 13 следует, что степень биоразложения пленок на основе полисахаридов и их производных под действием всех изучаемых консорциумов находится в прямой зависимости от температуры. Так, при температуре 0 °С степень биоразложе-

ния разных образцов пленок увеличивается в течение периода 1–6 месяцев с 0 % до 10 %; при температуре 5 °С – с 3,6 % до 12,9 %; при температуре 10 °С – с 6,6 % до 42,0 %; при температуре 25 °С – с 12,6 % до 89,5 %.

Таким образом, предложена модифицированная методика определения степени биоразложения пленок на основе полисахаридов и их производных, учитывающая видовое многообразие микроорганизмов, присутствующих в отходах полигонов ТБО и почвогрунтах карьеров Кемеровской области, а также температурные условия.

Разрабатываемые пленки могут найти применение в упаковочной отрасли (упаковка пищевых продуктов). В этой связи интерес представляет изучение их потребительских свойств: структурно-механические свойства (таблица 14), экотоксичность.

Таблица 14 – Структурно-механические свойства пленок на основе полисахаридов и их производных с антимикробными свойствами

Обозначение образца	Прочность при растяжении σ_p , МПа		Относительное удлинение при разрыве, ε_p , %		Модуль упругости E, МПа	
	0 мес	6 мес	0 мес	6 мес	0 мес	6 мес
C ₂₀ G _{2,5} Ag _{0,01}	68,5±3,4	68,0±3,4	12,4±0,6	12,9±0,6	1433±72	1456±73
C ₂₀ A _{2,5} Ag _{0,01}	25,5±1,3	25,9±1,3	6,0±0,3	5,7±0,3	2048±102	2035±102
G ₅ A _{2,5} Ag _{0,01}	66,0±3,3	65,2±3,3	9,8±0,5	10,4±0,5	666±33	672±34
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Ag _{0,01}	28,7±1,4	19,1±1,4	9,0±0,4	8,8±0,4	3056±153	3040±152
C ₂₀ G _{2,5} Cu _{0,01}	67,0±3,4	68,0±3,4	11,7±0,6	12,3±0,6	1462±73	1488±74
C ₂₀ A _{2,5} Cu _{0,01}	26,7±1,3	26,1±1,3	5,2±0,3	5,6±0,3	2065±103	2077±104
G ₅ A _{2,5} Cu _{0,01}	64,8±3,2	65,5±3,3	10,7±0,5	10,3±0,5	651±33	642±32
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Cu _{0,01}	29,1±1,4	29,4±1,4	8,2±0,4	8,7±0,4	3040±152	3052±153
C ₂₀ G _{2,5} Zn _{0,01}	68,5±3,4	71,3±3,6	13,2±0,7	12,7±0,6	1455±73	1464±73
C ₂₀ A _{2,5} Zn _{0,01}	25,0±1,3	24,6±1,3	7,5±0,4	7,1±0,4	2054±103	2050±103
G ₅ A _{2,5} Zn _{0,01}	65,2±3,3	65,9±3,3	11,0±0,6	10,4±0,5	644±32	636±32
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Zn _{0,01}	28,3±1,4	27,6±1,4	7,6±0,4	8,1±0,4	3051±153	3068±153

Наиболее прочными являются образцы пленок C₂₀G_{2,5}Ag_{0,01}, G₅A_{2,5}Ag_{0,01}, C₂₀G_{2,5}Cu_{0,01}, G₅A_{2,5}Cu_{0,01}, C₂₀G_{2,5}Zn_{0,01}, G₅A_{2,5}Zn_{0,01}, для которых прочность при растяжении превышает 65 МПа. Максимальное относительное удлинение при разрыве характерно для образцов C₂₀G_{2,5}Ag_{0,01} (12,4 %) и C₂₀G_{2,5}Zn_{0,01} (13,2 %). Наименее прочные пленки образуют образцы C₂₀A_{2,5}Ag_{0,01} и C₂₀A_{2,5}Zn_{0,01}, прочность при растяжении для них не превышает 25,5 МПа, относительное удлинение при разрыве – 7,5 %. Максимальной величиной модуля Юнга характеризуются образцы пленок C₂₀G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01} (3056 МПа) и C₂₀G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01} (3040 МПа). В процессе хранения пленок с антимикробными свойствами не зафиксировано динамики структурно-механических свойств.

Все полученные антимикробные пленки являются практически неопасными или малоопасными (V и IV классы опасности).

Глава 5. Оптимизация технологического процесса получения антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных.

В главе представлены результаты оптимизации технологического процесса получения антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных, обеспечивающей высокие показатели качества получаемых пленок.

Изучали два технологических приема получения антимикробных пленок на основе полисахаридов: экструзия с раздувом и экструзия через щелевую фильеру. Про-

водили многофакторные эксперименты по оптимизации режимов этих технологических процессов.

Эксперимент по оптимизации технологических параметров процесса получения антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных методом экструзии с раздувом проводили для составов, соответствующих образцам $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ (таблица 6).

Для оптимизации технологических параметров экструзии с раздувом (при использовании двух значений степени разбухания экструдированного материала по толщине на выходе из головки экструдера $\lambda - 50$ и 100 %) был проведен полнофакторный эксперимент с 2-мя переменными параметрами: температура плавления смеси полисахаридов и их производных $t_{пл}$ ($^{\circ}C$) – X_1 ; скорость линии V (мм/мин) – X_2 . Каждый из параметров варьировали на трех уровнях (таблица 15).

Таблица 15 – Уровни вариации независимых параметров при многофакторном эксперименте по оптимизации технологических параметров получения антимикробной пленки методом экструзии с раздувом

Параметр	Переменная	Уровень варьирования		
		-1	0	+1
$t_{пл}, ^{\circ}C$	X_1	45	75	95
$V, мм/мин$	X_2	100	150	200

Для оптимизации технологических параметров экструзии через щелевую фильеру (при использовании двух значений частоты вращения шнека $N - 0,5$ и $4,0$ м/мин) был проведен полнофакторный эксперимент с 2-мя переменными параметрами: температура плавления смеси полисахаридов и их производных $t_{пл}$ ($^{\circ}C$) – X_1 ; температура охлаждения сформованного экструдата $t_{охл}$ ($^{\circ}C$) – X_3 . Каждый из параметров варьировали на трех уровнях (таблица 16).

Таблица 16 – Уровни вариации независимых параметров при многофакторном эксперименте по оптимизации технологических параметров получения антимикробной пленки методом экструзии через щелевую фильеру

Параметр	Переменная	Уровень варьирования		
		-1	0	+1
$t_{пл}, ^{\circ}C$	X_1	45	75	95
$t_{охл}, ^{\circ}C$	X_3	20	25	30

Результаты статистической оценки эффектов переменных параметров на прочность при растяжении образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$, полученных методом экструзии с раздувом, показали, что при заданных значениях степени разбухания экструдированного материала по толщине на выходе из головки экструдера влияние рассматриваемых факторов (температура плавления и скорость линии) на прочность при растяжении пленки не однозначное. В зависимости от состава пленки наиболее значимым может оказываться как первый, так и второй из рассматриваемых факторов.

Результаты статистической оценки эффектов переменных параметров на прочность при растяжении образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$, полученных методом экструзии через щелевую фильеру, показали, что при заданных значениях частоты вращения шнека влияние рассматриваемых факторов (температура плавления и температура охлаждения) на прочность при растяже-

нии пленки не однозначное. В зависимости от состава пленки и частоты вращения шнека значимыми факторами являлась то одна, то другая из рассматриваемых температур, то их совокупность. По-видимому, в процессе формирования пленок методом экструзии через щелевую фильеру величина частоты вращения шнека играет значительную роль и требует более тщательного изучения.

Объединяя полученные результаты теоретических и экспериментальных исследований, для достижения наибольшей прочности при растяжении пленок можно рекомендовать следующие рациональные значения технологических параметров процесса экструзии с раздувом для образцов: $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ – $t_{пл}=50$ °С, $V=160$ мм/мин; $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ – $t_{пл}=85$ °С, $V=155$ мм/мин; $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ – $t_{пл}=80$ °С, $V=160$ мм/мин; и процесса экструзии через щелевую фильеру для образцов: $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ – $t_{пл}=50$ °С, $t_{охл}=20$ °С; $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ – $t_{пл}=85$ °С, $t_{охл}=25$ °С; $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ – $t_{пл}=80$ °С, $t_{охл}=22$ °С.

Глава 6. Изучение миграции наночастиц серебра, меди и оксида цинка из антимикробных пленок в различные пищевые среды и их аналоги.

В главе изучаются закономерности миграции наночастиц серебра, меди и оксида цинка из антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных в модельные среды *in vitro*, изучаются закономерности миграции наночастиц серебра, меди и оксида цинка из антимикробных пленок в различные пищевые продукты, а также анализируются показатели безопасности антимикробных пленок на основе полисахаридов.

Миграция антимикробного агента из упаковочного материала в пищевой продукт является существенным фактором эффективного ингибирования роста микроорганизмов на поверхности продукта.

Результаты исследования закономерностей миграции биоцидных агентов из образцов антимикробных пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ и $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ представлены на рисунках 5–13.

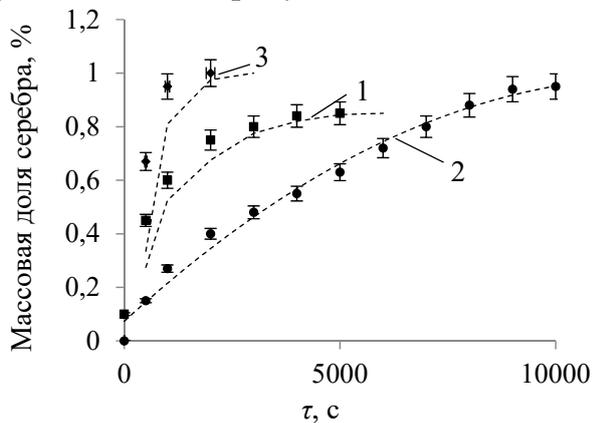


Рисунок 5 – Зависимость массовой доли (m_{τ}/m_{∞}) мигрировавших из образцов $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ наночастиц серебра при 4°С от продолжительности τ в различные аналоги пищевых сред: 1 – среда В, 2 – среда С, 3 – среда D

Согласно European Standard EN 1186-1, в качестве модельных сред использовали воду (среда А); 3 %-ный водный раствор (v/v) уксусной кислоты (среда В); 15 %-ный водный раствор (v/v) этанола (среда С) и синтетическую жиросодержащую модельную среду НВ 307 (среда D). Эксперименты проводили для трех разных температур: 4 °С, 25 °С и 37 °С.

Максимальная скорость миграции наноразмерного серебра характерна для модельной жиросодержащей среды D, а минимальная – для 15 %-ного раствора этанола (среда С). Миграция серебра в среду D достигает равновесия в момент времени 1500 с (25 мин), в среду С – 9000 с (150 мин), а в среду В – 3900 с (65 мин).

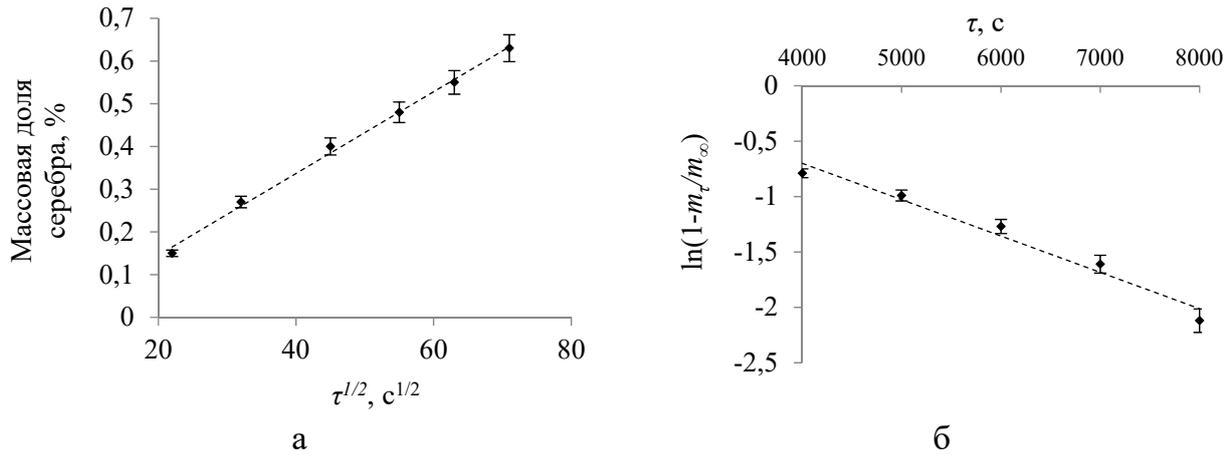


Рисунок 6 – Зависимости показателей миграции частиц серебра от продолжительности τ в модельную среду С из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ при температуре 4 °С:
а – m_t/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_t/m_\infty)$

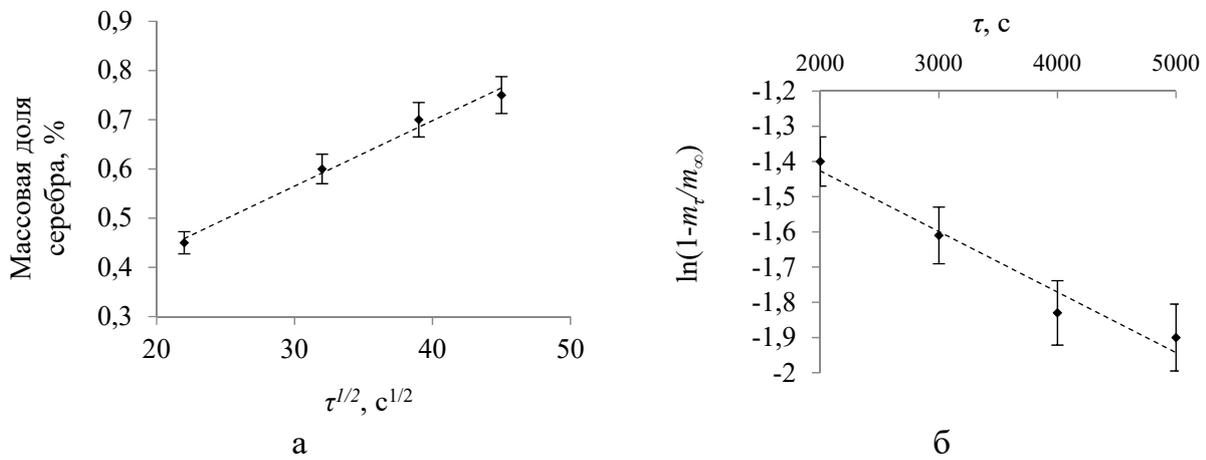


Рисунок 7 – Зависимости показателей миграции частиц серебра от продолжительности τ в модельную среду В из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ при температуре 4 °С:
а – m_t/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_t/m_\infty)$

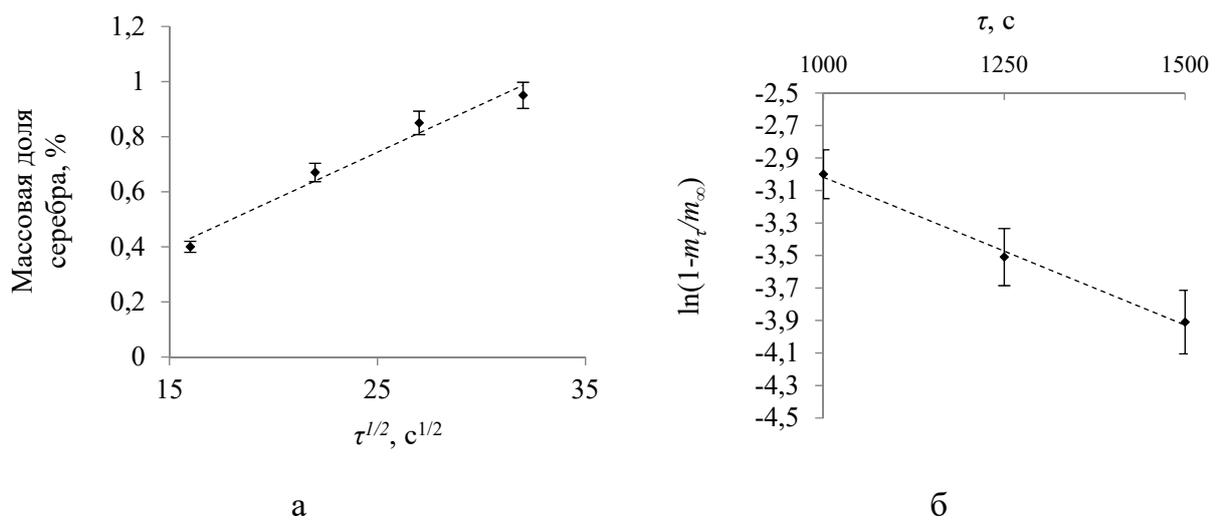


Рисунок 8 – Зависимости показателей миграции частиц серебра от продолжительности τ в модельную среду D из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ при температуре 4 °С:
а – m_t/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_t/m_\infty)$

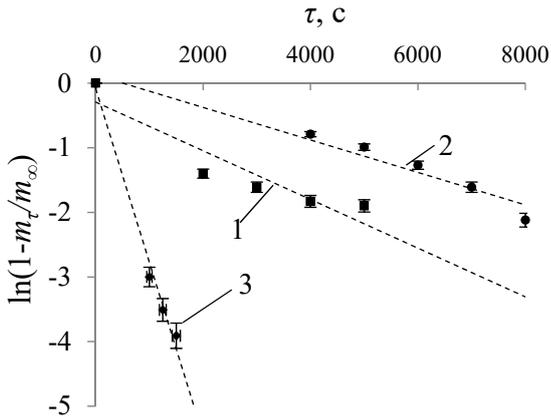


Рисунок 9 – Зависимость $\ln(1 - m_t/m_\infty)$ от τ для серебра, мигрировавшего из образцов пленки $C_{20}G_{2.5}A_{2.5}Ag_{0.01}$ при температуре $4^\circ C$ в: среду В (1), среду С (2), среду D (3)

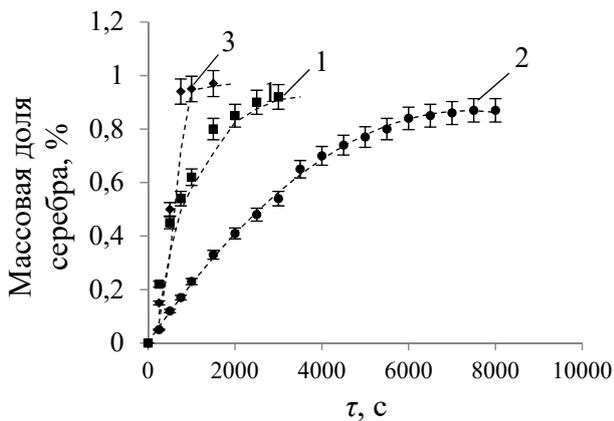


Рисунок 10 – Зависимость массовой доли (m_t/m_∞) мигрировавших из образцов $C_{20}G_{2.5}A_{2.5}Ag_{0.01}$ наночастиц серебра при $25^\circ C$ от продолжительности τ в различные аналоги пищевых сред: 1 – среда В, 2 – среда С, 3 – среда D

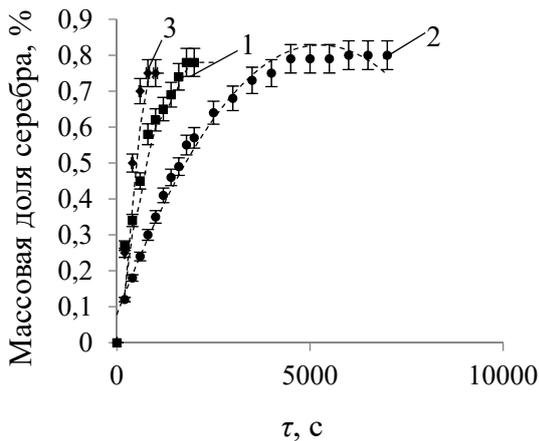


Рисунок 12 – Зависимость массовой доли (m_t/m_∞) мигрировавших из образцов $C_{20}G_{2.5}A_{2.5}Ag_{0.01}$ наночастиц серебра при $37^\circ C$ от продолжительности τ в различные аналоги пищевых сред: 1 – среда В, 2 – среда С, 3 – среда D

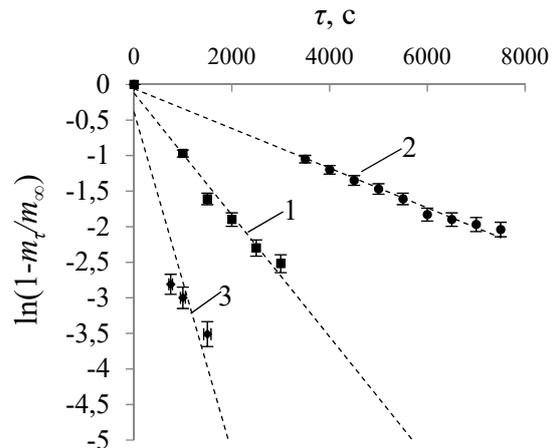


Рисунок 11 – Зависимость $\ln(1 - m_t/m_\infty)$ от продолжительности τ для серебра, мигрировавшего из образцов пленки $C_{20}G_{2.5}A_{2.5}Ag_{0.01}$ при температуре $25^\circ C$ в: среду В (1), среду С (2), среду D (3)

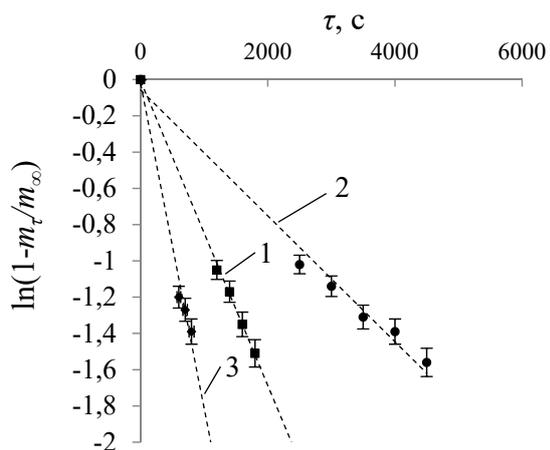


Рисунок 13 – Зависимость $\ln(1 - m_t/m_\infty)$ от τ для серебра, мигрировавшего из образцов пленки $C_{20}G_{2.5}A_{2.5}Ag_{0.01}$ при температуре $37^\circ C$ в: среду В (1), среду С (2), среду D (3)

Максимальная скорость миграции наноразмерного серебра при температуре 25 °С характерна для модельной жиросодержащей среды D, а минимальная – для 15 %-ного раствора этанола (среда С). Миграция серебра в среду D достигает равновесия в момент времени 900 с (15 мин), в среду С – 7200 с (120 мин), а в среду В – 2500 с (40 мин).

При температуре 37 °С максимальная скорость миграции наноразмерного серебра характерна для модельной жиросодержащей среды D, а минимальная – для 15%-ного раствора этанола (среда С). Миграция серебра в среду D достигает равновесия в момент времени 720 с (12 мин), в среду С – 5400 с (90 мин), а в среду В – 1800 с (30 мин).

Коэффициенты диффузии, константы скорости и начальные скорости миграции, рассчитанные для образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ и $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ с использованием двух подходов (диффузионного и кинетического анализа) представлены в таблицах 17–19, соответственно.

Таблица 17 – Влияние модельной среды на миграцию наночастиц серебра из образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$

Модельная среда	Диффузионный анализ		Кинетический анализ	
	$D \cdot 10^{-11}, \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$k \cdot 10^{-4}, \text{ с}^{-1}$	$v_0 \cdot 10^{-4}, \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$	$k \cdot 10^{-4}, \text{ с}^{-1}$
t=4 °С				
D	23,70±1,19	27,0±1,4	28,60±1,43	29,5±1,48
B	3,46±0,17	4,0±0,2	3,07±0,15	3,7±0,2
C	1,80±0,09	3,0±0,2	3,01±0,15	3,2±0,2
t=25 °С				
D	66,80±3,34	24,0±1,2	24,00±1,20	25,5±1,3
B	11,80±0,59	9,0±0,5	8,64±0,43	9,6±0,5
C	3,16±0,16	3,0±0,2	3,44±0,17	4,0±0,2
t=37 °С				
D	37,60±1,88	18,0±0,9	13,70±0,69	19,0±1,0
B	8,56±0,43	8,0±0,4	5,85±0,29	7,5±0,4
C	4,64±0,23	3,0±0,2	2,21±0,11	2,8±0,1

Таблица 18 – Влияние модельной среды на миграцию наночастиц меди из образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$

Модельная среда	Диффузионный анализ		Кинетический анализ	
	$D \cdot 10^{-13}, \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$k \cdot 10^{-4}, \text{ с}^{-1}$	$v_0 \cdot 10^{-5}, \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$	$k \cdot 10^{-5}, \text{ с}^{-1}$
t=4 °С				
D	11,00±0,55	14,0±0,7	12,90±0,65	13,7±0,7
C	1,89±0,09	3,0±0,2	2,37±0,12	2,6±0,1
B	1,66±0,08	2,0±0,1	1,58±0,08	1,8±0,1
t=25 °С				
D	7,63±0,38	21,0±1,1	20,70±1,04	22,0±1,1
C	3,07±0,15	10,0±0,5	10,35±0,52	11,5±0,6
B	1,20±0,06	3,0±0,2	3,06±0,15	3,4±0,2
t=37 °С				
D	14,90±0,75	43,0±2,2	42,87±2,14	44,2±2,2
C	5,22±0,26	12,0±0,6	12,78±0,64	13,6±0,7
B	3,27±0,16	4,0±0,2	4,32±0,22	4,7±0,24

Таблица 19 – Влияние модельной среды на миграцию наночастиц оксида цинка из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$

Модельная среда	Диффузионный анализ		Кинетический анализ	
	$D \cdot 10^{-11}, m^2 \cdot c^{-1}$	$k \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	$v_0 \cdot 10^{-4}, r \cdot c^{-1}$	$k \cdot 10^{-4}, c^{-1}$
$t=4 \text{ } ^\circ C$				
D	1,20±0,06	2,0±0,1	2,02±0,10	2,3±0,1
C	1,55±0,08	3,0±0,2	3,22±0,16	3,5±0,2
B	1,92±0,10	6,0±0,3	6,86±0,34	7,3±0,4
$t=25 \text{ } ^\circ C$				
D	1,66±0,08	2,0±0,1	1,98±0,10	2,1±0,1
C	2,23±0,11	6,0±0,3	6,51±0,33	7,0±0,4
B	2,28±0,11	9,0±0,5	9,50±0,48	10,0±0,5
$t=37 \text{ } ^\circ C$				
D	2,99±0,15	3,0±0,2	2,97±0,15	3,3±0,2
C	5,73±0,29	8,0±0,4	8,37±0,42	8,9±0,4
B	19,70±0,99	14,0±0,7	14,25±0,71	15,0±0,8

Кинетические величины процесса миграции наночастиц серебра из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ при всех исследованных температурных режимах (4 °С, 25 °С и 37 °С) закономерно снижаются в ряду модельных сред $D > B > C$. Что касается влияния температуры на процесс диффузии, коэффициент диффузии увеличивается в ряду $t=4 \text{ } ^\circ C < t=37 \text{ } ^\circ C < t=25 \text{ } ^\circ C$; в то время как константа скорости и начальная скорость реакции – в ряду $t=37 \text{ } ^\circ C < t=25 \text{ } ^\circ C < t=4 \text{ } ^\circ C$.

Кинетические величины процесса миграции наноразмерной меди из образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ при всех исследованных температурных режимах (4 °С, 25 °С и 37 °С) закономерно снижаются в ряду модельных сред $D > C > B$. Что касается влияния температуры на процесс диффузии, коэффициент диффузии увеличивается в ряду $t=25 \text{ } ^\circ C < t=4 \text{ } ^\circ C < t=37 \text{ } ^\circ C$; в то время как константа скорости и начальная скорость реакции – в ряду $t=4 \text{ } ^\circ C < t=25 \text{ } ^\circ C < t=37 \text{ } ^\circ C$.

Кинетические величины процесса миграции наночастиц оксида цинка из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ при всех исследованных температурных режимах (4 °С, 25 °С и 37 °С) закономерно снижаются в ряду модельных сред $B > C > D$. Что касается влияния температуры на процесс диффузии, коэффициент диффузии, константа скорости и начальная скорость реакции увеличиваются в ряду $t=4 \text{ } ^\circ C < t=25 \text{ } ^\circ C < t=37 \text{ } ^\circ C$.

Анализ результатов исследования закономерностей миграции наночастиц серебра, меди и оксида цинка из антимикробных пленок в пищевые продукты, широко представленные в торговых сетях (творог, сливочное масло, мороженое, куриное мясо, свежие томаты), показал, что миграция наночастиц серебра закономерно снижается в последовательности продуктов: сливочное масло > творог > томаты > мороженое > куриное мясо; миграция наноразмерной меди последовательно снижается: сливочное масло > мороженое > творог > куриное мясо > томаты; миграция наночастиц оксида цинка снижается в последовательности пищевых продуктов: томаты > куриное мясо > мороженое > творог > сливочное масло, что согласуется с результатами, полученными на модельных средах *in vitro*.

Результаты определения миграции наноразмерных компонентов (Ag, Cu и ZnO) из антимикробных пленок (образцы $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ и $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$) в различные модельные среды (B, C, D) представлены в таблице 20.

Тестирование осуществляли при комнатной температуре, используя время экспонирования модельной средой 10 суток.

Таблица 20 – Миграция наночастиц из антимикробных пленок в различные модельные среды

Обозначение образца	Миграция антимикробного агента, мг/л, в модельную среду		
	В	С	Д
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Ag _{0,01}	0,040±0,002	0,0100±0,0005	0,080±0,004
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Cu _{0,01}	0,120±0,006	0,140±0,007	0,160±0,008
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Zn _{0,01}	0,20±0,01	0,170±0,009	0,130±0,007

Результаты расчета оценочной экспозиции \hat{E} и коэффициентов опасности представлены в таблице 21.

Таблица 21 – Результаты расчета оценочной экспозиции \hat{E} и коэффициентов опасности

Обозначение образца	\hat{E} , мг/день	H_{10}	H_{90}
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Ag _{0,01}	0,0140±0,0007	0,030±0,002	0,26±0,01
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Cu _{0,01}	0,041±0,002	0,080±0,004	0,75±0,04
C ₂₀ G _{2,5} A _{2,5} Zn _{0,01}	0,066±0,003	0,130±0,007	1,21±0,06

Данные, представленные в таблице 21, свидетельствуют о том, что образцы пленок C₂₀G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01} и C₂₀G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01} удовлетворяют требованиям безопасности, изложенным в МУ 1.2.2638-10 ($H_{90} < 1$).

Образцы пленки C₂₀G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01} требуют разработки комплекса мер по ограничению экспонирования населения наноматериалом данного вида. В частности, такое ограничение может быть достигнуто изменением технологии производства (снижением массовой доли оксида цинка в упаковочном материале).

Глава 7. Практическая реализация результатов исследования.

Глава посвящена разработке технологии производства антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных, расчету материальных потоков и энергетических затрат, оценке экономической эффективности внедрения разработанной технологии, а также анализу влияния разработанных антимикробных пленок на хранимоспособность различных групп пищевых продуктов.

Технологическая схема производства антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных методом экструзии с раздувом представлена на рисунке 14, методом экструзии через щелевую фильеру – на рисунке 15.

Предлагаемая технология производства антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных методом экструзии с раздувом включает следующие технологические операции.

1. Приемка и оценка качества сырья.

2. Приготовление композиций полисахаридов и их производных, пластификатора и антимикробных компонентов согласно рецептурам. Растворы полисахаридов и их производных с пластификатором нагревают до 95 °С, перемешивают в течение 5 минут, после чего добавляют антимикробный агент (наночастицы серебра) и снова перемешивают. Данная технологическая операция осуществляется в напольном бункере 1 (рисунок 15). Далее полученная композиция с помощью ленточного желобчатого транспортера 2 поступает в загрузочный бункер экструдера 3.

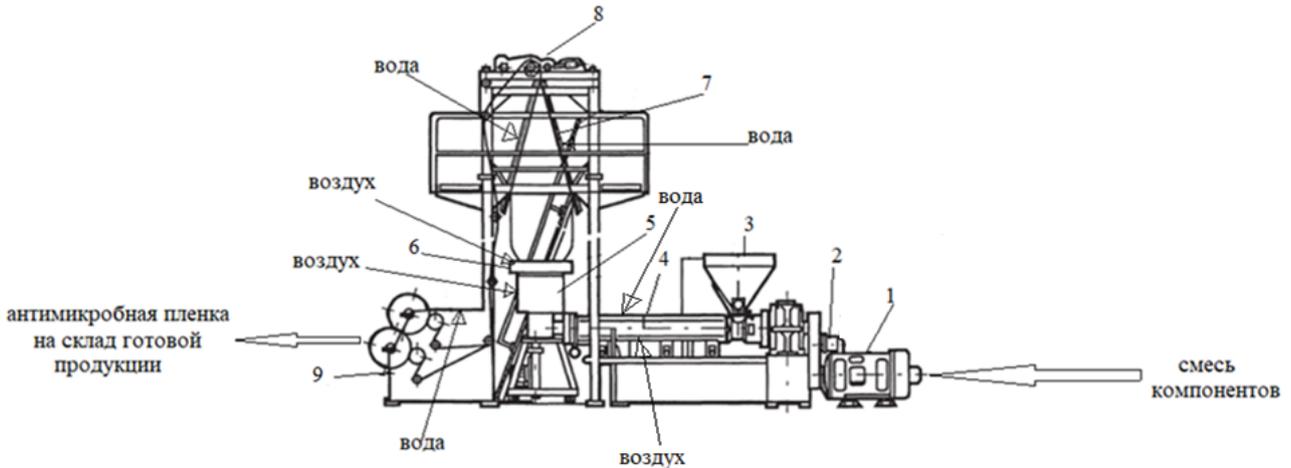


Рисунок 14 – Технологическая схема производства антими­кробной пленки на основе полисахаридов и их производных методом экструзии с раздувом: 1 – напольный бункер, 2 – ленточный транспортер, 3 – бункер экструдера, 4 – экструдер (зона плавления), 5 – экструзионная головка, 6 – кольцо обдува, 7 – щеки складывающие, 8 – приемное устройство, 9 – устройство намотки

3. Пластикация смеси компонентов. Поступив в экструдер 4, смесь компонентов пластицируется при температуре 95 °С, гомогенизируется и под давлением нагнетается в формирующую (экструзионную) головку 5.

4. Формование рукавной заготовки, раздув заготовки и образование пузыря (рукава). Из формирующей головки смесь полисахаридов и их производных, пластификатора и антими­кробного агента выдавливается в виде рукавной заготовки, сечение которой определяется геометрией кольцевой щели головки. Внутри заготовки через дорн головки при давлении 2,0–4,0 кПа подается воздух, под действием которого происходит раздув экструдата в поперечном направлении с образованием пленочного пузыря.

5. Охлаждение пузыря и его складывание в двухслойное полотно. Для придания раздуваемому пузырю формоустойчивости его интенсивно охлаждают обдуванием холодным воздухом (температура 25 °С) через дюзы наружного охлаждающего устройства 6. Для стабилизации формы рукава и ускорения его охлаждения также служит кольцевой бандаж. Складывающие щеки 7 преобразуют цилиндрический рукав диаметром D в двухслойное полотно. В ряде случаев для уменьшения ширины полотна на нем формируют продольные боковые складки (фальцы) с помощью складывающего фальцовочного устройства треугольной или фасонной формы. Применение фальцовки позволяет уменьшить ширину полотна в 1,5–2 раза. В сложенном виде пленка протягивается через приемное устройство 8, направляющие ролики и подается на устройство намотки 9. В данном технологическом процессе скорость линии составляет 170 мм/мин.

6. Окончательная обработка пленки. Данная технологическая операция включает удаление приливов, снятие заусенцев и т. д.

7. Контроль качества упаковочной пленки.

Предлагаемая технология производства антими­кробных пленок на основе полисахаридов и их производных методом экструзии через щелевую фильеру включает следующие технологические операции (рисунок 15).

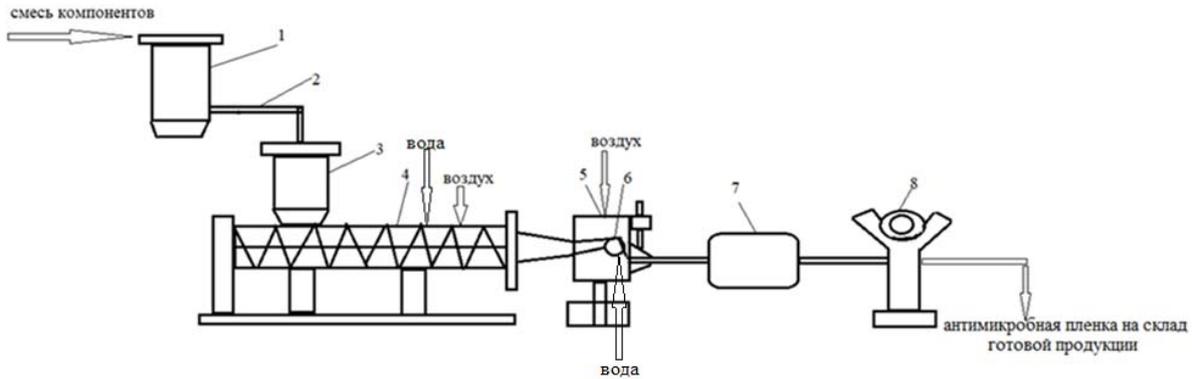


Рисунок 15 – Технологическая схема производства антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных методом экструзии через щелевую фильеру: 1 – напольный бункер, 2 – ленточный транспортер, 3 – бункер экструдера, 4 – экструдер (зона плавления), 5 – щелевая головка, 6 – охлаждающий барабан, 7 – приемное устройство, 8 – устройство намотки

1. Приемка и оценка качества сырья.

2. Приготовление композиций полисахаридов и их производных, пластификатора и антимикробных компонентов согласно рецептурам.

3. Пластикация смеси компонентов.

Поступив в экструдер 4, смесь компонентов пластицируется при температуре 95 °С, гомогенизируется и под давлением нагнетается в плоскощелевую Т-образную головку 5.

4. Формование пленки.

Расплав поступает по внутреннему каналу плоскощелевой головки и выдавливается через узкую щель регулируемого калибра. Щелевые фильеры для формования плоской пленки имеют большую ширину в сравнении с диаметром головки экструдера, а это означает, что путь, который проходит поток до краев фильеры, длиннее, чем путь до ее середины. Из щели расплав выходит вниз и поступает на поверхность вращающегося хромированного вала (барабана) 6 с водяным охлаждением (температура 30 °С). Смысл процесса состоит в быстром охлаждении экструдированной пленки, и поэтому охлаждение начинают на очень маленьком расстоянии от губок фильеры (25–65 мм). Такое расстояние диктуется также необходимостью уменьшить сужение пленочного полотна. Быстрое охлаждение приводит к формированию маленьких кристаллитов, что дает более прозрачную пленку. Готовая пленка протягивается через приемное устройство 7, направляющие ролики и подается на устройство намотки 8.

5. Окончательная обработка пленки.

6. Контроль качества упаковочной пленки.

Интерес представляет исследование влияния разработанных антимикробных пленок на хранимоспособность различных групп пищевых продуктов. В ходе эксперимента установлено, что использование разработанной антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных для упаковки хлебобулочных изделий позволяет увеличить срок хранения продуктов в 2,3 раза по сравнению с полиэтиленовой пленкой. Для сыра голландского, упакованного в антимикробную пленку, срок хранения увеличивается в 2,0 раза по сравнению с контролем – полиэтиленовая пленка по ГОСТ 10354. Что касается петрушки свежей, ее упаковка в разработанный анти-

микробный материал способствует увеличению хранимоспособности продукта в 1,5 раза по сравнению с упаковкой в пленку из полиэтилена. Хранимоспособность мяса цыпленка и колбасных изделий, упакованных в разработанную пленку, возрастает в 2,0 раза по сравнению с контролем.

Разработаны и утверждены технические условия и технологическая инструкция по производству антимикробных пленок для пищевой промышленности (ТУ 9283-251-020683315-2018 и ТИ 9283-251-020683315-2018).

На ООО «Артлайф» проведены испытания технологии получения антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных для пищевой промышленности с целью выявления причин возможных отклонений и доработки технологии. В результате проведения контроля выявлено, что подбор параметров технологического процесса, обеспечивающих качество и выход готового продукта, выбраны правильно, согласно всем правилам и нормам.

Произведена выработка опытной партии (50 кг) антимикробной пленки для пищевой промышленности согласно разработанной технологической инструкции ТИ 9283-251-020683315-2018 на ООО «Артлайф». Опытная партия антимикробной пленки по показателям качества и безопасности соответствует требованиям технических условий ТУ 9283-251-020683315-2018.

Произведена выработка промышленной партии (250 кг) антимикробной пленки для пищевой промышленности согласно разработанной технологической инструкции ТИ 9283-251-020683315-2018 на ООО «Артлайф». Промышленная партия антимикробной пленки по показателям качества и безопасности соответствует требованиям технических условий ТУ 9283-251-020683315-2018.

На заключительном этапе работы провели технико-экономическую оценку предлагаемой технологии на примере производства антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных (таблица 22).

Таблица 22 – Основные технико-экономические показатели производства

Наименование показателя	Значение показателя
Объем годового выпуска антимикробной пленки, т	345
Капитальные затраты, руб.	285 709,5
Удельные капитальные затраты, руб./т	828,1
Годовая прибыль, руб.	101 328,9
Удельная прибыль, руб./т	293,7
Рентабельность производства, %	35,5
Срок окупаемости, лет	2,8

Анализ полученных результатов свидетельствует о высокой рентабельности создаваемого производства антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных и о коротком сроке окупаемости, что позволяет рекомендовать его для внедрения на территории Российской Федерации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе результатов изучения влияния совместного действия полисахаридов и их производных (агар-агар, каррагинан, гидроксипропилметилцеллюлоза) на термодинамические и реологические свойства композиций разработаны 13 рецептур биоразлагаемых пленок, для которых исследованы деформационно-прочностные

свойства, химическая стойкость, газопроницаемость, кинетика биоразложения и экотоксичность. Подтверждена биоразлагаемость пленок в естественных биоценозах и их безопасность для природных экосистем.

2. Разработана методология конструирования антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных внесением нанокмозитов металлов: серебра, меди, оксида цинка. Установлено, что для обеспечения бактерицидного и фунгицидного эффекта достаточна концентрация антимикробного компонента в биоразлагаемом полимере 0,01 %. Толщина пленок с антимикробными свойствами находится в диапазоне от 0,399 до 0,501 мм, плотность – в диапазоне от 1,2600 до 1,3357 г/см³, характеристики не претерпевают изменений в процессе хранения пленки. Изучены деформационно-прочностные свойства, химическая стойкость, газопроницаемость антимикробных пленок. Показано, что внесение антимикробных компонентов не оказывает влияния на экотоксикологические показатели тестируемых пленок.

3. Проведен многофакторный эксперимент по оптимизации технологических параметров получения антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных методом экструзии с раздувом и экструзией через щелевую фильеру. Получены рациональные значения технологических параметров процесса экструзии с раздувом для образцов: C₂₀G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01} – $t_{пл}=50^{\circ}\text{C}$, $V=160$ мм/мин; C₂₀G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01} – $t_{пл}=85^{\circ}\text{C}$, $V=155$ мм/мин; C₂₀G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01} – $t_{пл}=80^{\circ}\text{C}$, $V=160$ мм/мин. Получены рациональные значения технологических параметров процесса экструзии через щелевую фильеру для образцов: C₂₀G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01} – $t_{пл}=50^{\circ}\text{C}$, $t_{охл}=20^{\circ}\text{C}$; C₂₀G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01} – $t_{пл}=85^{\circ}\text{C}$, $t_{охл}=25^{\circ}\text{C}$; C₂₀G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01} – $t_{пл}=80^{\circ}\text{C}$, $t_{охл}=22^{\circ}\text{C}$.

4. Изучена динамика миграции наночастиц металлов в модельные пищевые среды и их аналоги при разных температурных режимах. Рассчитаны коэффициенты диффузии, константы скорости и начальные скорости миграции наночастиц из тестируемых образцов пленок. Отмечены низкие скорости высвобождения антимикробных агентов в водные модельные среды. Выявлены закономерности миграции антимикробных компонентов из биоразлагаемых пленок в основные пищевые продукты торговых сетей. Подтверждена безопасность для организма человека антимикробных пленок с добавлением наноразмерных серебра и меди.

5. Сформулированы и экспериментально подтверждены технологические принципы производства антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных методами экструзии с раздувом и экструзии через щелевую фильеру. Разработанная антимикробная упаковка увеличивает срок хранения минимум в 1,5 раза для разных групп пищевых продуктов и характеризуется наличием конкурентоспособных преимуществ перед известными аналогами. Созданы оригинальные технические решения (новизна подтверждена патентами РФ), которые прошли апробацию на предприятиях отрасли.

6. Проведена оценка экономической эффективности внедрения предлагаемой технологии производства антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных, свидетельствующая о высокой рентабельности (35,5 %) создаваемого производства антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных и о коротком сроке окупаемости (2,8 лет), что позволяет рекомендовать его для внедрения на территории Российской Федерации.

Основные публикации по материалам диссертации

Монографии

1. Асякина Л. К., Просеков А. Ю., **Дышлюк Л. С.** Технологии биоразлагаемых упаковочных материалов: монография. Кемерово: КемТИПП, 2017. 119 с.

Статьи, индексируемые в международных базах цитирования Scopus и Web of Science

2. Prosekov A., Ulrich E., Kozlova O., **Dyshlyuk L.**, Arkhipov A. Analysis of sodium alginate physicochemical parameters for obtaining vegetative analogue of pharmaceutical gelatin // *Advances in Environmental Biology*. 2014. № 8(10). P. 299–302.
3. Prosekov A., Ulrich E., Kozlova O., **Dyshlyuk L.**, Arkhipov A. Defining compositions of vegetative analogs for pharmaceutical gelatin for obtaining soft capsules // *Advances in Environmental Biology*. 2014. № 8(10). P. 295–298.
4. Ulrich E., Kozlova O., **Dyshlyuk L.**, Arkhipov A. Defining elemental composition of vegetative analogs for pharmaceutical gelatin using the electron probe microanalysis method // *Advances in Environmental Biology*. 2014. № 8(10). P. 272–275.
5. **Dyshlyuk L. S.** Analysis of the structural and mechanical properties and micromorphological features of polymeric films based on hydrocolloids of vegetable origin used for the production of biodegradable polymers // *Foods and Raw Materials*. 2014. V. 2. № 2. P. 88–97 (*Scopus, Q3*).
6. Prosekov A., Ulrich E., Kozlova O., **Dyshlyuk L.**, Arkhipov A. Properties of carboxymethylcellulose as vegetative analogue to pharmaceutical gelatin // *Advances in Environmental Biology*. 2014. № 8(10). P. 290–294.
7. Prosekov A., Ulrich E., **Dyshlyuk L.**, Babich O. Analysis of the composition and properties of plant analogs of pharmaceutical gelatin // *Biology and Medicine*. 2015. V. 7. № 2. BM-081-15, 5 pages (*Scopus, Q4*).
8. Prosekov A., Ulrich E., **Dyshlyuk L.**, Babich O. Analysis of the composition and properties of plant analogs of pharmaceutical gelatin // *Biology and Medicine*. 2015. T. 7. № 3. C. BM-113-15 (*Scopus, Q4*).
9. Babich O. O., Prosekov A. Yu., **Dyshlyuk L. S.**, Ivanova S. A. Investigation of kinetic aspects of L-phenylalanine ammonia-lyase production in pigmental yeast // *Chimica Oggi-Chemistry Today*. 2015. Vol 33 (6). P. 16–20 (*Web of science, Q4*).
10. Egorova I. N., Neverova O. A., **Dyshlyuk L. S.** Document Assessment of Rosa Majalis Herrm-Fruits contamination with heavy metals in open-pit coal mine waste dumps // *Modern Applied Science*. 2015. Vol. 9. Issue 4. P. 270–275.
11. Prosekov A., Milentyeva I., Sukhikh S., **Dyshlyuk L.**, Babich O., Asyakina L., Ivanova S., Shishin S., Matskova L. Identification of probiotic strains isolated from human gastrointestinal tract and investigation of their antagonistic, antioxidant and antiproliferative properties // *Biology and Medicine*. 2015. Vol. 7. Issue 5. BM-149-15. 5 pages (*Scopus, Q4*).
12. Petrov A., Koroleva O., **Dyshlyuk L.**, Ulrich E., Avstrieviskih A. Investigation of the properties of capsule shells based on pectin // *Biology and Medicine*. 2015. V. 7. № 2. BM-100-15, 4 pages (*Scopus, Q4*).
13. Petrov A., **Dyshlyuk L.**, Koroleva O., Ulrich E. Light transmission coefficient and the thickness of soft capsule shells derived from plant analogs of pharmaceutical gelatin // *Biology and Medicine*. 2015. V. 7. № 2. BM-101-15, 3 pages (*Scopus, Q4*).
14. Prosekov A., Ulrich E., **Dyshlyuk L.**, Arkhipov A. Properties of locust bean gum and sodium alginate as plant analogs of pharmaceutical gelatin // *Biology and Medicine*. 2015. V. 7. № 2. BM-102-15, 5 pages (*Scopus, Q4*).

15. Prosekov A., Petrov A., Ulrich E., **Dyshlyuk L.**, Kozlova O. Physical and chemical properties of capsule shells based on plant analogs of pharmaceutical gelatin // *Biology and Medicine*. 2015. V. 7. № 2. BM-104-15, 3 pages (*Scopus, Q4*).
16. Prosekov A., Ulrich E., **Dyshlyuk L.**, Babich O. The chemical resistance of capsule shells based on vegetable analogs of pharmaceutical gelatin // *Biology and Medicine*. 2015. V. 7. № 2. BM-099-15, 3 pages (*Scopus, Q4*).
17. Ulrich E., Suhik S., **Dyshlyuk L.**, Avstrieviskikh A. The disintegration of capsule shells derived from pharmaceutical gelatin's plant analogs // *Biology and Medicine*. 2015. V. 7. № 2. BM-103-15, 3 pages (*Scopus, Q4*).
18. Prosekov A., Petrov A., Ulrich E., **Dyshlyuk L.**, Dolganuk V., Lisitsyn A. A selection of conditions for the biodegradation of poultry wastes industry // *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 2016. T. 7. № 3. C. 2659–2664 (*Scopus, Q4*).
19. Astakhova L., Babich O., Prosekov A., Asyakina L., **Dyshlyuk L.**, Ngara M., Midtvedt T., Zhou X., Ernberg I., Matskova L. Short chain fatty acids (scfa) reprogram gene expression in human malignant epithelial and lymphoid cells // *PLoS ONE*. 2016. T. 11. № 7. C. e0154102 (*Scopus, Q1; Web of science, Q2*).
20. Prosekov A. Y., Babich O. O., **Dyshlyuk L. S.**, Milentjeva I. S., Sukhikh S. A., Ivanova S. A., Shishin M. V., Pavsky V. A., Matskova L. V. Study of biocompatibility and antitumor activity of lactic acid bacteria isolated from the human gastrointestinal tract // *International Journal of Pharmacy and Technology*. 2016. T. 8. № 2. C. 13647–13661 (*Scopus, Q4*).
21. Asyakina L. K., Dolganyuk V. F., Belova D. D., Peral M. M., **Dyshlyuk L. S.** The study of rheological behavior and safety metrics of natural biopolymers // *Foods and Raw Materials*. 2016. T. 4. № 1. C. 70–78 (*Scopus, Q3*).
22. **Dyshlyuk L.**, Babich O., Belova D., Prosekov A. Comparative analysis of physical and chemical properties of biodegradable edible films of various compositions // *Journal of Food Process Engineering*. 2017. V.40. № 1 (*Scopus, Q2; Web of science, Q3*).
23. **Dyshlyuk L.S.**, Noskova S.Y., Sidorin Y.Y., Babich O.O., Sukhikh S.A. Theoretical and practical basics of obtaining bactericide compositions based on cluster silver // *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*. 2017. Vol. 9. № 10. P. 1903–1911 (*Scopus, Q3*).
24. Zimina M.I., Gazieva A.F., Sukhikh S.A., **Dishluk, L.S.** The properties of bacteriocins obtained under the different conditions // *Foods and Raw Materials*. 2017. Vol. 5. № 2. P. 128–136 (*Scopus, Q3*).
25. Babich O., **Dyshlyuk L.**, Sukhikh S., Prosekov A., Ivanova S., Paysky V., Chaplygina T., Kriger, O. Effects of biopreservatives combined with modified atmosphere packaging on the quality of apples and tomatoes // *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*. 2019. Vol. 69. № 3. P. 289–296 (*Scopus, Q2; Web of science, Q3*).
26. **Dyshlyuk L.**, Babich O., Ivanova S., Vasilchenko N., Atuchin V., Korolkov I., Russakov D., Prosekov A. Antimicrobial potential of ZnO, TiO₂ and SiO₂ nanoparticles in protecting building materials from biodegradation // *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2020. Vol. 146. 104821. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.104821> (*Scopus, Q1; Web of science, Q1*).
27. Babich O., **Dyshlyuk L.**, Prosekov A., Noskova S., Ivina O., Pavsky V., Ivanova S., Bulgakova O. Study of the potential of the capsule shell based on natural polysaccharides in targeted delivery of the L-phenylalanine ammonia-lyase enzyme preparation // *Pharmaceuticals*. 2020. Vol. 13. № 4. C. 63 (*Scopus, Q1; Web of science, Q1*).
28. Babich O., **Dyshlyuk L.**, Noskova S., Prosekov A., Ivanova S., Pavsky V. The effectiveness of plant hydrocolloids at maintaining the quality characteristics of the encapsulated form of L-phenylalanine-ammonia-lyase // *Heliyon*. 2020. Vol. 6. № 1. C. e03096 (*Scopus, Q1*).

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

29. Просеков А. Ю., Ульрих Е. В., Козлова О. В., Дышлюк Л. С. Изучение свойств пектина как растительного аналога фармацевтического желатина // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 5. С. 162.
30. Белоусова О. С., Дышлюк Л. С., Австриевских А. Н., Щетинин М. П. Изучение термодинамических и реологических свойств природных полимеров, перспективных для получения капсул фармацевтического назначения // Техника и технология пищевых производств. 2014. № 4. С. 13–19.
31. Дышлюк Л. С., Асякина Л. К., Карчин К. В., Зимина М. И. Изучение химического состава и показателей безопасности отходов картофельного производства // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 3. С. 719.
32. Козлова О. В., Просеков А. Ю., Ульрих Е. В., Дышлюк Л. С. Изучение химической стойкости пленок и капсул на основе растительных аналогов фармацевтического желатина // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 5. С. 160.
33. Просеков А. Ю., Ульрих Е. В., Бабич О. О., Дышлюк Л. С. Исследование коэффициента интегрального светопропускания и толщины пленок из фармацевтического желатина и его растительных аналогов // Фундаментальные исследования. 2014. № 9–11. С. 2411–2415.
34. Дышлюк Л. С., Голубцова Ю. В., Новоселова М. В., Шевякова К. А. Исследование методов экстракции ДНК из объектов растительного происхождения // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2014. № 3. С. 142–145.
35. Пискаева А. И., Дышлюк Л. С., Сидорин Ю. Ю., Зимина М. И. Анализ и подбор концентраций ионного и кластерного серебра для микроорганизмов-деструкторов *Bacillus fastidiosus*, *Lactobacillus sp*, *Microbacterium terregens* // Хранение и переработка сельхозсырья. 2014. № 9. С. 53–55.
36. Ульрих Е. В., Просеков А. Ю., Дышлюк Л. С. Физико-механические, термохимические и диэлектрические свойства пленок на основе растительных аналогов фармацевтического желатина // Фундаментальные исследования. 2014. № 9–11. С. 2426–2432.
37. Просеков А. Ю., Ульрих Е. В., Дышлюк Л. С., Королева О. В. Испытания пробных партий капсул из аналога фармацевтического желатина в части тестирования санитарно-гигиенических показателей // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 4. С. 533.
38. Просеков А. Ю., Ульрих Е. В., Дышлюк Л. С. Исследование оптических свойств оболочек капсул из растительных аналогов фармацевтического желатина // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 4. С. 573.
39. Пискаева А. И., Дышлюк Л. С., Сидорин Ю. Ю. Влияние кластерного серебра на патогенную микрофлору органических отходов агропромышленного комплекса // Техника и технология пищевых производств. 2016. Т. 41. № 2. С. 132–140.
40. Асякина Л. К., Дышлюк Л. С., Носкова С. Ю. Биодеструкция и растворимость антимикробных упаковочных материалов // Вестник современных исследований. 2017. № 6–1 (9). С. 110–112.
41. Асякина Л. К., Дышлюк Л. С., Бабич О. О. Исследование устойчивости к внешним воздействиям биоразлагаемых полимерных материалов // Современные научные исследования и разработки. 2017. № 5 (13). С. 36–37.
42. Дышлюк Л. С., Просеков А. Ю. Изучение термодинамическими методами потенциала природных композитов как основы биоразлагаемых пленок // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. 2018. №2 (22). С. 29–41.
43. Дышлюк Л. С., Просеков А. Ю. Оптимизация с использованием регрессионного анализа технологических параметров процесса экструзии с раздувом // Известия Санкт-

Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2018. № 45 (71). С. 123–126.

44. **Дышлюк Л. С.**, Просеков А. Ю. Разработка технологии получения биоразлагаемых пленок на основе природных полисахаридов методом экструзии через щелевую фильеру // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2019. № 2 (38). С. 89–97.
45. **Дышлюк Л. С.**, Просеков А. Ю. Исследование кинетики биоразложения, деформационно-прочностных и экотоксикологических свойств, газопроницаемости и водопоглощения антимикробных упаковочных биоразлагаемых пленок на основе природных полисахаридов // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2019. № 2. С. 40–47.
46. Просеков А. Ю., **Дышлюк Л. С.**, Белова Д. Д. Биоразлагаемая антимикробная упаковка в сыроделии // Сыроделие и маслоделие. 2019. № 3. С. 40–42.
47. **Дышлюк Л. С.**, Просеков А. Ю. Исследование антибактериальных свойств наночастиц меди и оксида цинка с целью использования в качестве добавок в производстве биоразлагаемых пленок // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Биология и экология. 2019. № 3 (55). С. 194–202.
48. **Дышлюк Л. С.**, Просеков А. Ю., Асякина Л. К. Изучение свойств биоразлагаемых пленок из природных полисахаридов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. № 4 (31). С. 703–711.

Материалы симпозиумов, конгрессов, конференций

49. **Солдатова, Л. С.** Инновационная технология модификации наночастиц для выделения биообъектов // Материалы Международной конференции «Нанобиотехнологии: проблемы и перспективы». Белгород, 2009. С. 61–64.
50. **Солдатова, Л. С.** Метод Дюма как способ контроля концентрации белка при получении иммобилизованных ферментов для молочной промышленности / Л. С. Солдатова, А. В. Крупин, О. О. Бабич // Материалы Международной конференции «Инструментальные методы для исследования живых систем в пищевых производствах». Кемерово, 2009. С. 83–86.
51. **Солдатова, Л. С.** Нанокompозитный материал для иммобилизации и фракционирования ферментов в биотехнологии / Л. С. Солдатова, О. О. Бабич, А. Ю. Просеков // Материалы Международной конференции «Наукоемкие технические технологии». Москва, 2009. С. 84.
52. **Солдатова, Л. С.** Особенности получения нанокompозитных материалов для иммобилизации и фракционирования биологических веществ в молекулярной биологии, геной инженерии и пищевой промышленности / Л. С. Солдатова, О. О. Бабич, А. Ю. Просеков // Материалы Международного форума по нанотехнологиям «Роснанотех-2009». Москва, 2009. С. 810–811.
53. **Солдатова, Л. С.** Стабилизация наноразмерных структур с использованием органических реагентов / Л. С. Солдатова, А. Ю. Просеков // Материалы Всероссийской конференции «Пищевые продукты и здоровье человека». Кемерово, 2010. С. 439–440.
54. Analysis of rheological properties of films based on natural polysaccharides promising for biopolymers production / **L. S. Dyshlyuk**, O. O. Babich, L. K. Asyakina, D. D. Belova // The Third International Conference on Eurasian scientific development. Vienna, 2014. P. 42–45.
55. Basic regularities of gel formation of starch / **L. S. Dyshlyuk**, O. O. Babich, L. K. Asyakina, D. D. Belova // 5th International scientific conference «European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences». Vienna, 2014. P. 212–215.
56. Characteristics of the optical properties of the gels formed by components to obtain biodegradable polymers / **L. S. Dyshlyuk**, O. O. Babich, L. K. Asyakina, D. D. Belova // European applied sciences. 2014. № 11. P. 106–107.

57. **Dyshlyuk, L.** Studying of structure and properties of sodium alginate for obtaining biodegraded polymer materials / L. Dyshlyuk, O. Babich, L. Asyakina // Proceedings of 3rd European Conference «Biology and Medical Sciences». Vienna, 2014. P. 162–165.
58. **Dyshlyuk, L. S.** Defining Compositions of Vegetative Analogs for Pharmaceutical Gelatin for Obtaining Soft Capsules / L. S. Dyshlyuk // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 2014. № 1. P. 32–35.
59. **Dyshlyuk, L. S.** Properties of Carboxymethylcellulose as perspective material for obtaining biodegraded films / L. S. Dyshlyuk, O. O. Babich, L. K. Asyakina // Материалы XXI Международной научно-практической конференции «Научная дискуссия: вопросы математики, физики, химии, биологии». Москва, 2014. С. 136–140.
60. **Dyshlyuk, L. S.** Studying of structure and properties of sodium alginate for obtaining biodegraded polymer materials / L. S. Dyshlyuk, L. K. Asyakina, O. O. Babich // The Third European Conference on Biology and Medical Sciences. Vienna, 2014. С. 162–165.
61. **Дышлюк, Л. С.** Исследование химических показателей безопасности растительного сырья для получения биоразлагаемых полимеров / Л. С. Дышлюк, Л. К. Асякина, О. О. Бабич // Материалы конференции «Биотехнология в интересах экологии и экономики Сибири и Дальнего Востока». Улан-Удэ, 2014. С. 56–58.
62. Investigation of acid-base properties of the solution of plant polysaccharides / **L. S. Dyshlyuk**, O. O. Babich, L. K. Asyakina, D. D. Belova // 5th International scientific conference «European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences». Vienna, 2014. P. 204–207.
63. Study of quality indicators of agars and carrageenans as raw material for production of biopolymers / **L. S. Dyshlyuk**, O. O. Babich, L. K. Asyakina, D. D. Belova // 13th International scientific conference «European Applied Sciences: modern approaches in scientific researches». Stuttgart, 2014. P. 92–96.
64. Studying of physical and chemical properties and micromorphology of carboxymethylcellulose / **L. S. Dyshlyuk**, O. O. Babich, D. D. Belova, L. A. Astakhova // European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences. Vienna, 2014. С. 160–163.
65. Анализ термодинамических характеристик процесса желатинизации крахмала в водных растворах / Л. С. Дышлюк, Л. К. Асякина, Л. А. Астахова, Д. Д. Белова // Материалы X молодежной международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука XXI века: новый подход». Санкт-Петербург, 2014. С. 21–25.
66. **Дышлюк, Л. С.** Изучение влияния консорциумов микроорганизмов-деструкторов на биоconversion отходов растительного происхождения / Л. С. Дышлюк, Е. Г. Ефремова // Ученые записки тамбовского регионального отделения российского союза молодых ученых. Выпуск 2. Перспективы развития научного знания в XXI веке. Тамбов, 2014. С. 210–212.
67. **Дышлюк, Л. С.** Исследование гелеобразующих свойств пектина в зависимости от температурного режима / Л. С. Дышлюк, О. С. Белоусова // Материалы конференции «Современный взгляд на будущее науки». Уфа, 2014. С. 3–4.
68. **Дышлюк, Л. С.** Исследование реологических свойств водных растворов растительных полисахаридов / Л. С. Дышлюк, О. О. Бабич, Л. К. Асякина // Международный научный журнал: Общество науки и творчества. Казань, 2014. С. 105–110.
69. **Дышлюк, Л. С.** Перспективы использования растительных полисахаридов для производства капсул фармацевтического назначения / Л. С. Дышлюк, О. С. Белоусова, К. В. Жданова // Материалы XIII Международной научно-практической конференции «Тенденции сельскохозяйственного производства в современной России». Кемерово, 2014. С. 391–400.
70. **Дышлюк, Л. С.** Характеристика буферных свойств гидроколлоидов растительного происхождения как компонентов полимерных пленок / Л. С. Дышлюк, Л. А. Астахова, О. О. Бабич // Журнал «Science Time»: материалы Международных научно-практических конференций Общества Науки и Творчества за август 2014. Казань, 2014. С. 99–102.

71. **Дышлюк, Л. С.** Характеристика органолептических и физико-химических свойств сырья для получения биоразлагаемых полимеров / Л. С. Дышлюк, Л. А. Астахова, Д. Д. Белова // *Материалы конференции «Научное лето»*. Киев, 2014. С. 20–24.
72. **Дышлюк, Л. С.** Характеристика органолептических и физико-химических свойств сырья для получения биоразлагаемых полимеров / Л. С. Дышлюк, Л. А. Астахова, Д. Д. Белова // *Наука сегодня: теория, методология, практика, проблематика*. Киев, 2014. С. 20–24.
73. **Дышлюк, Л. С.** Характеристика структурно-механических свойств полимерных пленок на основе растительных гидроколлоидов / Л. С. Дышлюк // *Материалы конференции «Интеллектуальный потенциал XXI века: ступени познания»*. Новосибирск, 2014. С. 124–127.
74. Органолептические и физико-химические характеристики растительного сырья, перспективного для получения биоразлагаемых полимеров / **Л. С. Дышлюк**, Л. А. Астахова, Л. К. Асякина, Д. Д. Белова // *Материалы конференции «Научное лето»*. Киев, 2014. С. 42–47.
75. **Бабич, О. О.** Изучение микроорганизмов микрофлоры кишечника человека на биосовместимость / О. О. Бабич, **Л. С. Дышлюк**, М. В. Шишин, С. А. Сухих // *Материалы XI международной научно-практической конференции «Strategiczne pytania swiatowej nauki»*. Vol. 16. Przemysl, 2015. P. 16–20.
76. Белоусова, О. С. Оценка буферных свойств растворов желатина и карбоксиметилцеллюлозы с целью использования в производстве капсул / О. С. Белоусова, **Л. С. Дышлюк** // *Материалы Международной научной конференции «Пищевые инновации и биотехнологии»*. Кемерово, 2015. С. 26–27.
77. **Дышлюк, Л. С.** Исследование антагонистической активности микроорганизмов с целью дальнейшего использования их в производстве функциональных продуктов питания онкологических больных / Л. С. Дышлюк, А. Ю. Просеков, И. С. Милентьева, М. В. Шишин // *Материалы XXIV-XXV международной заочной научно-практической конференции «Научная дискуссия: вопросы математики, физики, химии, биологии»*. №1 (22). Москва, 2015. С. 43–47.
78. **Дышлюк, Л. С.** Оценка буферных свойств растворов желатина и карбоксиметилцеллюлозы с целью использования в производстве капсул / Л. С. Дышлюк, О. С. Белоусова // *Материалы Международной конференции «Пищевые инновации и биотехнологии»*. Кемерово, 2015. С. 26–27.
79. Зими́на, М. И. Изучение антибактериальных веществ микроорганизмов, выделенных с поверхности плодов и овощей Сибирского региона / М. И. Зими́на, О. О. Бабич, С. А. Сухих, **Л. С. Дышлюк** // *Материалы международной научно-практической конференции Общества науки и творчества «Интеграция мировых научных процессов как основа общественного прогресса»*. Вып. 21. Ч. 2. Казань, 2015. С. 93–100.
80. Зими́на, М. И. Определение антимикробной активности микроорганизмов, выделенных с поверхности овощей / М. И. Зими́на, О. О. Бабич, С. А. Сухих, **Л. С. Дышлюк** // *Материалы XXIV-XXV Международной заочной научно-практической конференции «Научная дискуссия: вопросы математики, физики, химии, биологии»*. №1 (22). Москва, 2015. С. 39–42.
81. Зими́на, М. И. Способы выделения бактериоцинов из микроорганизмов, полученных из растительных материалов / М. И. Зими́на, О. О. Бабич, **Л. С. Дышлюк**, И. С. Милентьева // *Сборник материалов научной конференции «Современный научный потенциал-2015»*. Шеффилд, 2015. С. 54–58.
82. Сухих, С. А. Принцип выделения антибактериальных веществ белковой природы из микроорганизмов / С. А. Сухих, **Л. С. Дышлюк**, М. И. Зими́на, О. О. Бабич // *Science and civilization – 2015: materials of the XI International scientific and practical conference*. Vol. 21. Sheffield, 2015. P. 26–30.
83. **Dyshlyuk, L. S.** Analysis of the chemical composition, physical and chemical properties of nanoscale magnetite as materials to modify the properties of the carbon materials and the pro-

- duction of nanocomposites / L. S. Dyshlyuk, S. Yu. Garmashov, L. K. Asyakina, Yu. K. Lebedeva, E. V. Kashirskih // The Eighth International Conference on Eurasian scientific development: Proceedings of the Conference, 2016. С. 55–58.
84. **Дышлюк, Л. С.** Изучение состава и физико-химических свойств отходов угледобычи / Л. С. Дышлюк, О. О. Бабич, В. Ф. Долганюк, С. Ю. Носкова // Сборник материалов IX Международной научно-практической конференции «Научные исследования и разработки 2016». Москва, 2016. С. 90–93.
85. **Дышлюк, Л. С.** Разработка дезинфицирующего средства «Аргодез» с использованием наносеребра / Л. С. Дышлюк, Н. А. Башкирцева, Ю. Ю. Сидорин // Материалы IV Международной научной конференции «Пищевые инновации и биотехнологии». Кемерово, 2016. С. 25–26.
86. **Дышлюк, Л. С.** Стандартизация новогаленовых экстрактов по содержанию тяжелых металлов и микробиологической чистоте / Л. С. Дышлюк, А. В. Изгарышев, С. Ю. Гармашов // Материалы XII Международной научно-практической конференции «Научные открытия 2016». Москва, 2016. С. 385–389.
87. Molecular design and synthesis of antimicrobial peptides of wide range / S. A. Ivanova, L. A. Astakhova, A. I. Piskaeva, **L. S. Dyshlyuk**, P. L. Mercè // Science Evolution. 2017. Т. 2. № 1. С. 60–67.
88. **Дышлюк, Л. С.** Оптимизация технологических параметров получения антимикробной биоразлагаемой пленки на основе природных полисахаридов // Сборник научных трудов I научно-практической конференции с международным участием «Передовые пищевые технологии: состояние, тренды, точки роста». 2018. С. 550–560.
89. Оценка эффективности действия защитного покрытия для сыров / Д. Д. Белова, **Л. С. Дышлюк** // Сборник тезисов VII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Инновации в пищевой биотехнологии». Кемерово, 2019. С. 316–317.
90. Дифракционный анализ растворов наночастиц серебра, полученных различными методами / **Л. С. Дышлюк**, С. А. Иванова, Л. К. Асякина // Сборник IX Международной научно-технической конференции «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке». Кемерово, 2019. С. 97–99.

Патенты РФ

91. Пат. РФ 2425879, МПК C12N11/14, C07B43/04. Способ получения поверхностно-модифицированных наночастиц для иммобилизации биологических веществ / Просеков А. Ю., **Солдатова Л. С.**, Бабич О. О.; патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности». – №2425879; заявл. 16.02.2010; опубл. 10.08.2011.
92. Пат. РФ 2454458, МПК C12M1/40, B82B1/00, G01N27/26. Способ получения биосенсорного электрода для определения моно- и полисахаридов / Бабич О. О., **Солдатова Л. С.**, Просеков А. Ю.; патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности». – №2454458; заявл. 24.03.2011; опубл. 27.06.2012.
93. Пат. РФ 2570905, МПК C08L23/06, C08L3/02. Способ получения биodeградируемой термопластичной композиции / **Дышлюк Л. С.**, Белова Д. Д., Бабич О. О., Просеков А. Ю., Карчин К. В., Асякина Л. К.; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Биотек». – № 2570905; заявл. 26.06.2014; опубл. 20.12.2015.
94. Пат. РФ 2651034, МПК C08L3/04, C08L5/06, C08L1/10, C08J5/18, B65D65/46, B65D81/34. Биоразлагаемая полимерная композиция из вторичного крахмалосодержа-

шего сырья / Карчин К. В., **Дышлюк Л. С.**, Белова Д. Д., Каширских Е. В.; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Биотек». – № 2017117368; заявл. 19.05.2017; опубл. 18.04.2018.

95. Пат. РФ 2693776, МПК C08L1/32, C08L101/16, C08J5/18, C08L5/12. Состав для получения биоразлагаемой полимерной пленки на основе природных материалов / **Дышлюк Л. С.**, Долганюк В. Ф., Асякина Л. К., Просеков А. Ю.; патентообладатель ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет». – № 2018133758; заявл. 24.09.2018; опубл. 04.07.2019.

Методическое руководство и учебные пособия

96. Общая биология и микробиология: учебное пособие / А. Ю. Просеков, **Л. С. Солдатова**, И. С. Разумникова. Кемерово: Кузбассвузиздат, 2011. 380 с.
97. Общая биология и микробиология: методические указания к выполнению лабораторных работ для студентов, обучающихся по направлению 240700 «Биотехнология») / **Л. С. Солдатова**, О. В. Козлова, А. В. Позднякова. Кемерово: КемТИПП, 2012. 93 с.
98. Общая биология и микробиология: учебное пособие, 2-е издание, исправл. и доп. / А. Ю. Просеков, **Л. С. Солдатова**, И. С. Разумникова, О. В. Козлова. СПб.: Проспект Науки, 2012. 320 с.
99. Введение в направление: Биотехнология: учебное пособие (гриф Минобр) / **Л. С. Дышлюк**, О. В. Кригер, И. С. Милентьева, А. В. Позднякова. Кемерово: КемТИПП, 2014. 157 с.
100. **Дышлюк, Л. С.** Нанобиотехнология: методические указания к выполнению практических работ / Л. С. Дышлюк, С. А. Сухих, Л. К. Асякина. Кемерово: КемТИПП, 2015. 62 с.
101. Генетика микроорганизмов: методические указания к выполнению лабораторных работ для студентов направления «Биотехнология» / О. О. Бабич, С. А. Сухих, **Л. С. Дышлюк**, А. И. Пискаева. Кемерово: РИЦ КемТИПП, 2016.
102. Молекулярная биология: учебное пособие для студентов направления «Биотехнология» / О. В. Кригер, С. А. Сухих, О. О. Бабич, **Л. С. Дышлюк**, М. И. Зимина. Кемерово: РИЦ КемТИПП, 2017.

Отчеты по НИР

103. Проведение исследовательских работ по изучению состава и свойств сырья и компонентов для получения растительных аналогов фармацевтического желатина, используемых для изготовления мягких капсул / Е. В. Ульрих, О. О. Бабич, С. А. Сухих, И. С. Милентьева, М. А. Осинцева, А. И. Лосева, А. П. Сырцева, А. В. Позднякова, **Л. С. Дышлюк** и др. // Отчет о научно-исследовательской работе (промежуточный этап № 1) по договору №02.G25.31.0011 от 12.02.2013 в рамках реализации комплексных проектов по созданию высокотехнологичного производства, утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 218; инвентарный №218-1. Кемерово, 2013. 144 с.
104. Технический проект технологического процесса производства растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него ВФАР-2013-2018-03-3727 / Е. В. Ульрих, О. В. Кригер, И. С. Милентьева, С. А. Сухих, **Л. С. Дышлюк** // Отчет о научно-исследовательской работе (промежуточный этап № 2) по договору №02.G25.31.0011 от 12.02.2013 в рамках реализации комплексных проектов по созданию высокотехнологичного производства, утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 218. Кемерово, 2013. 23 с.

105. Опытнo-промышленный технологический регламент технологического процесса производства растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него ВФАР-2014-218-03-3727-08 ОПТР / Е. В. Ульрих, О. О. Бабич, С. А. Сухих, И. С. Милентьева, А. В. Позднякова, **Л. С. Дышлюк** и др. // Отчет о научно-исследовательской работе (промежуточный этап № 3) по договору №02.G25.31.0011 от 12.02.2013 в рамках реализации комплексных проектов по созданию высокотехнологичного производства, утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 218. Кемерово, 2014. 42 с.
106. Техническая документация на технологический процесс производства растительного аналога фармацевтического аналога желатина и капсул из него ВФАР-2014-218-03-3727 / Е. В. Ульрих, И. С. Милентьева, **Л. С. Дышлюк** и др. // Отчет о научно-исследовательской работе (промежуточный этап № 4) по договору №02.G25.31.0011 от 12.02.2013 в рамках реализации комплексных проектов по созданию высокотехнологичного производства, утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 218. Кемерово, 2014. 95 с.
107. Программа и методики приемочных испытаний технологического процесса производства растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него ПМ 05 / Е. В. Ульрих, О. О. Бабич, С. А. Сухих, И. С. Милентьева, Н. С. Величкович, Н. В. Изгарышева, А. И. Линник, С. Ю. Носкова, **Л. С. Дышлюк** и др. // Отчет о научно-исследовательской работе (заключительный этап № 6) по договору №02.G25.31.0011 от 12.02.2013 в рамках реализации комплексных проектов по созданию высокотехнологичного производства, утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 218. Кемерово, 2015. 25 с.
108. Программа и методики сертификационных испытаний ПМ 03 / Е. В. Ульрих, О. О. Бабич, С. А. Сухих, И. С. Милентьева, Н. С. Величкович, Н. В. Изгарышева, А. И. Линник, С. Ю. Носкова, **Л. С. Дышлюк** и др. // Отчет о научно-исследовательской работе (промежуточный этап № 5) по договору №02.G25.31.0011 от 12.02.2013 в рамках реализации комплексных проектов по созданию высокотехнологичного производства, утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 218. Кемерово, 2015. 18 с.