КЕМЕРОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

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)

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант:
Лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники, доктор технических наук, профессор РАН
Просеков Александр Юрьевич

Кемерово 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ…….. 4
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С АНТИМИКРОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ..... 12
1.1. Биоразлагаемые полимеры: классификация, свойства, применение, анализ рынка……..... 12
1.2. Обзор технологий получения биоразлагаемых полимеров химическими и биотехнологическими способами…… 34
1.3. Анализ модифицирующих добавок для придания полимерным материалам антимикробных свойств…….. 58
1.4. Основные группы микроорганизмов, участвующих в разложении отходов на полигонах ТБО……..... 73
1.5. Обоснование основных направлений исследований, их цель и задачи…… 81
ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ…….. 83
2.1. Организация выполнения работы……. 83
2.2. Объекты исследований…….. 87
2.3. Используемое оборудование……. 88
2.4. Методы проведения исследований…… 89
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНЫХ СОСТАВОВ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ……. 107
3.1. Изучение совместного действия компонентов биоразлагаемых полимеров на термодинамические свойства композиций…….. 107
3.2. Изучение совместного действия компонентов биоразлагаемых полимеров на реологические свойства композиций……..... 124
3.3. Изучение деформационно-прочностных, экотоксикологических свойств, химической стойкости, газопроницаемости и кинетики биоразложения пленок, полученных на основе комбинаций полисахаридов и их производных…… 136
3.4. Заключение по третьей главе…… 144
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА МЕТОДОЛОГИИ КОНСТРУИРОВАНИЯ ПЛЕНОК С АНТИМИКРОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ…….. 148
4.1. Выбор природы бактерицидного компонента для придания пленкам на основе полисахаридов и их производных антимикробных свойств……. 148
4.2. Разработка научных подходов по введению в состав полимерной матрицы бактерицидных агентов – наночастиц серебра, меди и оксида цинка……. 162
4.3. Изучение деформационно-прочностных, экотоксикологических свойств, химической стойкости, газопроницаемости и кинетики биоразложения антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных……. 171
4.4. Заключение по четвертой главе…… 183
ГЛАВА 5. ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АНТИМИКРОБНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ…….. 188
5.1. Проведение многофакторного эксперимента по оптимизации технологических параметров получения антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных методом экструзии с раздувом…….. 188

5.2. Проведение многофакторного эксперимента по оптимизации технологических параметров получения антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных методом экструзии через щелевую фильеру……. 207
5.3. Заключение по пятой главе…… 223
ГЛАВА 6. ИЗУЧЕНИЕ МИГРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, МЕДИ И ОКСИДА ЦИНКА ИЗ АНТИМИКРОБНЫХ ПЛЕНОК В РАЗЛИЧНЫЕ СРЕДЫ……..... 227
6.1. Изучение закономерностей миграции наночастиц серебра, меди и оксида цинка из антимикробных пленок в модельные среды *in vitro*…… 227
6.2. Изучение закономерностей миграции наночастиц серебра, меди и оксида цинка из антимикробных пленок в различные пищевые продукты……..... 262
6.3. Анализ показателей безопасности антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных…… 271
6.4. Заключение по шестой главе……. 272
ГЛАВА 7. ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ…….. 277
7.1. Принципиальная схема производства антимикробных пленок, расчет материальных потоков ……. 277
7.2. Описание технологической схемы производства антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных, расчет энергетических затрат …….. 286
7.3. Анализ влияния разработанных антимикробных пленок на хранимоспособность различных групп пищевых продуктов…… 298
7.4. Оценка экономической эффективности внедрения предлагаемой технологии. 299
7.5. Оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем…… 302
7.6. Заключение по седьмой главе…… 306
РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ…….. 308
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ…….. 310
ПРИЛОЖЕНИЯ……... 350
Приложение А. Антимикробная активность растворов наночастиц серебра, меди, оксида цинка, диоксида титана и диоксида кремния……..... 350
Приложение Б. Результаты исследования антибактериальных и фунгицидных свойств образцов пленок на основе полисахаридов и их производных с добавками биоцидных агентов…….. 361
Приложение В. Результаты изучения фенотипических, физиолого-биохимических свойств микроорганизмов, выделенных из отходов полигонов ТБО и почвогрунтов карьеров Кемеровской области, и результаты определения степени биоразложения пленок на основе полисахаридов с добавками антимикробных агентов……. 374
Приложение Г. Результаты изучения динамики органолептических, физико-химических и микробиологических показателей пищевых продуктов, упакованных в антимикробную пленку, в процессе хранения…….. 399
Приложение Д. Копии государственных контрактов и соглашений на выполнение научно-исследовательских рбот…… 417
Приложение Е. Патенты на изобретения……. 429
Приложение Ж. Нормативные документы…….. 434
Приложение И. Отчеты о научно-исследовательской работе…… 436
Приложение К. Акты промышленной апробации……..... 469

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Полимерные пленки, синтезированные химическим способом, широко применяются во всем мире для упаковки пищевых продуктов. Рост экологических проблем, вызванных пластиками из углеводородного сырья, повышает интерес к биоразлагаемым (биодеградируемым) полимерам из возобновляемых источников, обладающим возможностью разложения микроорганизмами путем химического, физического или биологического воздействия. Именно это свойство новых материалов позволяет решать проблему отходов. Реалии нашей жизни заставляют задуматься о неизбежности перехода не только на безвредные для человека и окружающей среды, но и на биоразлагаемые пластики.

Биоразлагаемые полимеры могут использоваться в тех областях, где биоразлагаемость и возможность получения их из природных источников дает дополнительные преимущества наряду с коротким временем биодеградации. В этой связи во всем мире разработка биоразлагаемых пластиков с контролируемыми 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.

Смеси каппа-каррагинана и пектина способны к формированию прочных прозрачных пленок. Их гидрофильный характер увеличивается с повышением содержания каппа-каррагинана в полимерной матрице.

Желатин (продукт химического расщепления коллагена) обладает высокой пленкообразующей способностью. Механические и барьерные свойства желатиновых пленок зависят от физико-химических свойств желатина, особенно от аминокислотного состава и молекулярно-массового распределения. Комбинация желатина с

другими биополимерами (соевые белки, жирные кислоты, некоторые полисахариды) позволяет улучшить физические свойства таких пленок.

Определенный интерес для современной науки 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 продуктами питания и использования пищевой упаковки. Несмотря на прилагаемые усилия и очевидный прогресс в оценке риска для здоровья производства, транспортировки и реализации пищевых продуктов, заболевания, связанные с питанием, и в развитых странах сохраняют актуальную проблематику общественного здравоохранения. В Европейском Союзе ежегодно регистрируется 5000–6000 вспышек пищевых отравлений, причинами которых примерно в 50 % случаев являются *Salmonella spp.* и *Campylobacter jejuni*, каждый из которых вызывает более 100 000 ежегодных токсикоинфекций. В России регистрируется более 600 тысяч случаев заболеваний острыми кишечными инфекциями в год. Снизить риск распространения пищевых инфекций позволит использование упаковочных материалов с регулируемыми антимикробными свойствами.

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.

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 гг., 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.

Цель и задачи исследования. 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 работы. 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 (B), 15 %-ный водный раствор этанола (C), 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 °C, 25 °C, 37 °C) закономерно снижаются в ряде модельных сред D>B>C; D>C>B и B>C>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 миграция наночастиц серебра, меди и оксида цинка снижается в последовательности: сливочное

масло>творог>томаты>мороженое>куриное мясо; сливочное мало>мороженое>творог>куриное мясо>томаты и томаты>куриное мясо>мороженое >творог>сливочное масло, соответственно.

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 биодеградируемой 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).

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 антимикробной пленки для пищевой промышленности согласно разработанной технологической инструкции ТИ 9283-251020683315-2018 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 антимикробной пленки для пищевой промышленности согласно разработанной технологической инструкции ТИ 9283251-020683315-2018 на ООО «Артлайф». Промышленная партия антимикробной пленки по показателям качества и безопасности соответствует требованиям технических условий ТУ 9283-251-020683315-2018.

Степень достоверности и апробация результатов. Основные результаты работы представлены на симпозиумах, конгрессах, конференциях, семинарах и совещаниях 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); Молодежная 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.

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).

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.

1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С АНТИМИКРОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Освещены классификация, свойства, области применения биоразлагаемых полимеров. Проанализированы основные технологии получения биоразлагаемых полимеров химическими и биотехнологическими способами. Описаны модифицирующие добавки, используемые для придания полимерным материалам антимикробных свойств. Рассмотрены основные группы микроорганизмов, участвующих в разложении отходов на полигонах ТБО. На основании приведенных литературных данных определена актуальность, сформулированы цель и задачи собственных исследований.

1.1. Биоразлагаемые полимеры: классификация, свойства, применение, анализ рынка

Концепция устойчивого развития, являющаяся ключевой задачей XXI века, предполагает ведение новых форм хозяйствования, которые обеспечат сокращение темпов потребления не возобновляемых ископаемых видов сырья, сохранив их для будущих поколений, более эффективное использование энергоресурсов, переход на новые функциональные и экологически чистые материалы, подлежащие рециклингу, а также освоение принципиально новых средств и технологий для защиты окружающей среды и рационального природопользования [287].

В мире отмечается стремительный рост потребления полимерных материалов. По мнению аналитиков, их потребление на душу населения в индустриально развитых странах за последние 20 лет примерно удвоилось, достигнув 85–90 кг, а к концу десятилетия повысится на 45–50 %. Однако такой впечатляющий прогноз вызывает и

обоснованную тревогу, связанную с накоплением отходов синтетических полимерных материалов.

Синтетические полимерные материалы стали неотъемлемой частью современной жизни, однако их применение создает ряд проблем. Синтетические полимеры получают из невозобновляемых ресурсов, и их накопление ведет к загрязнению окружающей среды и создает глобальную экологическую проблему. Объемы выпуска синтетических пластмасс, главным образом полиолефинов (полиэтилена и полипропилена), получаемых в процессах нефтеоргсинтеза, огромны и к настоящему моменту превысили 300 млн. т в год. Нельзя не отметить при этом, что до 98 % мирового объема полимерных материалов производится из невозобновляемого ископаемого сырья – нефти, газа, продуктов переработки угля, запасы которых истощаются [287].

Сегодня области применения пластмасс широки и включают практически все сферы человеческой деятельности. Самым крупным направлением переработки пластмасс является производство тары и упаковки. Удельный вес этого сегмента в объеме потребления пластмасс составляет около 60 % от объемов выпуска; до 40 % «упаковочного» пластика расходуется для затаривания продуктов питания и розлива напитков. Основная часть изделий из синтетических пластиков скапливается на свалках, так как повторной переработке в развитых странах подвергается не более 16-20 % [208, 354].

Под полигоны и свалки твердых бытовых отходов, в которых доля синтетических материалов уже приближается к 60-70 %, ежегодно отчуждается до 10 тыс. га земель, в том числе и плодородных, изымаемых из сельскохозяйственного оборота. Полиэтиленовый мусор захламляет территории городов, выводит из строя канализационные и дренажные системы. По данным Green Peace, ежегодно в воды Мирового океана попадает до 10 % от объемов выпускаемых пластиков [148].

В России ежегодно образуется около 160 млн. $м^3$ твердых бытовых отходов, половину которых составляет пищевая упаковка. Это пластик, бумага, картон, стекло, композиционные материалы. Из них только 3 % идут на переработку, а остальные сжигаются или вывозятся на полигоны [271].

Возможные пути сокращения гигантских отходов синтетических пластиков – это утилизация, которую можно разделить на ряд главных направлений: сжигание, пиролиз, рециклизация и переработка. Однако, как сжигание, так и пиролиз пластмассовых отходов кардинально не улучшают экологическую обстановку. Более того, сжигание – это дорогостоящий процесс, к тому же еще и приводящий к образованию высокотоксичных, а также супертоксичных (фураны и диоксины) соединений. Захоронение пластмассовых отходов – это перекладывание сегодняшних проблем на плечи будущих поколений [100, 378].

Применение синтетических полимерных материалов из нефти и ее производных – это не только глобальная экологическая проблема, но и обоснованное беспокойство в связи с негативным влиянием на здоровье населения. Сравнительно недавно установлено, что ряд материалов, используемых для производства пластиковых контейнеров, могут стать причиной возникновения серьезных заболеваний, в том числе онкологических. Это связано с использованием бисфенола А при изготовлении синтетической упаковки. Согласно приблизительным подсчетам, каждый год во всем мире для упаковки пищевых продуктов и напитков производится 2,8 млн. т бисфенола. По степени воздействия на организм бисфенол А относят к умеренно опасным веществам. Бисфенол А способен растворяться в воде, а значит, попадает в продукты питания и хорошо всасывается в кровь, негативно воздействуя на человека [287].

Выход из этого глобального экологического «тупика» – в постепенном переходе на новые типы материалов, безопасные для природы и биоты. В последние годы все более актуальными становятся работы по созданию биоразлагаемых полимеров.

Биоразлагаемые (биодеградируемые) полимеры – это полимерные материалы, самопроизвольно разрушающиеся в результате естественных микробиологических и химических процессов. Основная идея получения биоразлагаемых полимеров – повторить природные «циклы развития». В их производстве используются обновляемые ресурсы, то есть вещества, образующиеся в растениях в процессе фотосинтеза. После использования такие материалы могут быть превращены в компост и с помощью микроорганизмов или других природных факторов переработаны в начальные продукты – воду и диоксид углерода (рисунок 1.1.1).

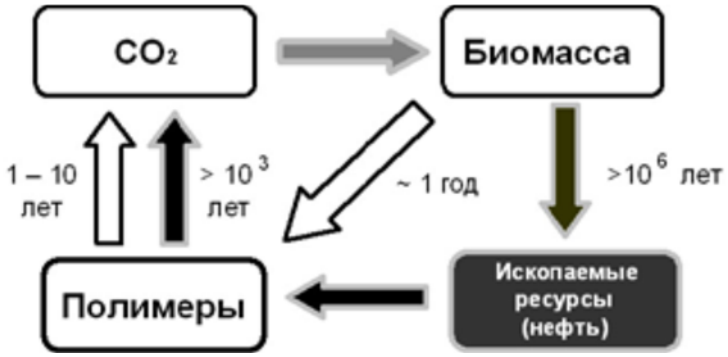


Рисунок 1.1.1 – Цикл углерода полимеров, полученных из нефти, и биоразлагаемых полимеров: путь возобновляемых ресурсов (белые стрелки), путь ископаемых (невозобновляемых) ресурсов (черные стрелки), путь возобновляемых и невозобновляемых ресурсов (серая стрелка) [100]

В перспективе биоразлагаемые полимеры обладают значительными возможностями для извлечения прибыли, сокращая отходы мусорных свалок, куда сегодня свозится до 80 % пластиковых отходов, благодаря переходу на производство полностью возобновляемых ресурсов в форме энергии или удобрений, которые в дальнейшем также могут быть переработаны в земле и промышленных установках, закрывая тем самым углеродный цикл.

Материалы из биоразлагаемых полимеров по основным свойствам сходны с пластиками, полученными из нефтехимического сырья, однако имеют другие технические характеристики и возможности применения благодаря своей особой химической структуре [276].

На данный момент можно выделить три основных направления в разработке биоразлагаемых полимеров:

1) получение пластмасс на основе воспроизводимых природных полимеров;

2) придание биоразлагаемости широко используемым в настоящее время высокомолекулярным синтетическим материалам;

3) синтез биоразрушаемых полиэфиров химическим или биотехнологическим способом.

Получение биоразлагаемых полимеров на основе природных высокомолекулярных соединений типа крахмала, целлюлозы, хитозана или протеинов представляет собой, как правило, создание композиционных материалов с различными добавками. Компостируемые материалы, получаемые из смеси растительных и натуральных исходных продуктов, где основным компонентом является целлюлоза или ее производные, широко применяются в настоящее время в качестве исходного сырья для изготовления одноразовых изделий, упаковки и предметов первой необходимости.

Второе направление ориентировано на придание свойства биоразрушаемости синтетическим полимерам. Для этого можно в структуру пластиков вводить молекулы, содержащие в своем составе функциональные группы, способствующие ускоренному фоторазложению полимера, получать композиции с биоразлагаемыми природными добавками, способными в определенной степени инициировать распад основного полимера, а также направленно синтезировать биодеградируемые пластические массы на основе промышленно освоенных синтетических продуктов. Например, для ускорения фото- и биоразложения полиэтилена, полипропилена или полиэтилентерефталата в них вводят пульпу целлюлозы, алкилкетоны или фрагменты, содержащие карбонильные группы.

Третье направление ориентировано на производство полимеров на основе гидроксикарбоновых кислот (гликолевой, молочной, валериановой, масляной) как химическим, так и биотехнологическим синтезом. Анализ литературных источников по разработке биоразлагаемых полимеров за последние годы указывает на активное развитие этого направления [287].

Большинство биоразлагаемых материалов изготавливается из растительного сырья: от картофеля, пшеницы, бобовых, подсолнечника, сахарной свеклы до древесины тополя и осины. В настоящее время используются такие природные полимеры, как целлюлоза, натуральный каучук, полисахариды, полипептиды, хитин, эпоксидированные масла, лигнин, поллулан, сложные полиэфиры и другие. Большой интерес вызывает крахмал как относительно недорогое по цене сырье, который экстрагируют из картофеля, пшеницы, кукурузы, риса. Между тем, наблюдаемый в последние несколько лет интерес к биодеградируемым полимерам связан не только с ухудшением

экологической обстановки: серьезные опасения специалистов вызывает неуклонное уменьшение мировых запасов нефти и газа. И здесь возобновляемое растительное сырье могло бы стать решением проблемы.

Классификация и свойства биоразлагаемых полимеров. Биоразлагаемые полимерные материалы по способу их изготовления подразделяются на несколько основных групп:

• материалы на основе природных полимеров (натуральный каучук, белки, полисахариды, хитин, эпоксидированные масла, полимеры из ненасыщенных растительных масел, лигнин и т.д.);

• химически синтезированные полимеры;

• микробиологически синтезированные полимеры и их смеси;

• композиционные материалы.

Скорость разложения биоразлагаемых полимерных материалов зависит от ряда факторов – влажности, температуры, светового воздействия, микробиологической популяции и др. Высокой способностью к биодеструкции обладают природные и синтетические полимеры, которые содержат химические связи, легко подвергаемые гидролизу. Присутствие заместителей в полимерной цепи часто способствует повышению способности к биодеструкции, зависящей также от степени замещения цепи и длины ее участков между функциональными группами [291]. Фактор, влияющий на стойкость полимеров к биоразложению, – величина их молекул. В то время как мономеры или олигомеры могут легко поражаться микроорганизмами, биополимеры с большой молекулярной массой более устойчивы к их воздействию.

Биодеструкцию большинства технических полимеров инициируют такие процессы небиологического характера, как фотоокисление, термолиз, механическая деградация и т. п. На биодеградацию синтетических полимеров существенно влияет их надмолекулярная структура. Известно, что компактное расположение структурных фрагментов полукристаллических и кристаллических полимеров ограничивает их набухание в воде и препятствует проникновению ферментов в полимерную матрицу.

Это затрудняет воздействие ферментов микроорганизмов не только на главную углеродную цепь полимера, но и на биоразрушаемые участки цепи. Кроме того, аморфная часть полимера всегда менее устойчива к биодеструкции, чем кристаллическая [272].

Наибольшее распространение в настоящее время получил способ изготовления биоразлагаемых полимеров, основанный на введении в синтетический полимер веществ растительного происхождения, служащих питательной средой для микроорганизмов, инициирующих разрушение полимера при определенных условиях среды [284].

Сырьем для получения биоразлагаемых полимеров могут быть картофель, свекла, тапиока, зерновые и бобовые культуры, целлюлоза (древесина, хлопчатник, лигнин) и др. Значительное место в производстве упаковочных материалов отводится биоразлагаемому компоненту – крахмалу [274]. Он хорошо разлагается под действием воды и микроорганизмов, не загрязняя при этом почвы. Для разрушения этого материала были предложены эффективные микроорганизмы – биодеструкторы. На мировом рынке упаковки группы биоразлагаемых пластиков на основе природных полимеров представлены материалами Novon™, Biopac™, Bioceta™, Bioflex™ (таблица 1.1.1).

Основными преимуществами производства и использования биоразлагаемых полимеров являются:

• возможность изготовления на стандартном оборудовании;

• низкий барьер пропускания кислорода, водяного пара (оптимально для использования в области пищевой упаковки);

• стойкость к разложению в условиях использования;

• ускоренная и полная разлагаемость при специально созданных/естественных условиях;

• независимость от нефтехимического сырья.

Таблица 1.1.1 – Характеристика биоразлагаемых пластиков на основе природных полимеров

Торговая марка	Фирма-изготовитель	Состав	Свойства и область применения
Novon™	Warner-Lambert Co (США)	На основе крахмала, пластифицированного водой; часто содержит модифицированные производные полисахаридов	По механическим свойствам занимает промежуточное положение между полистиролом и полиэтиленом. Плотность 1,45 г/см^3, температура размягчения 60 °С. Перерабатывается в изделия экструзией с раздувом, литьем под давлением, штамповкой и поливом. Полностью биодеградирует в присутствии влаги как по аэробному, так и анаэробному механизмам. Ассортимент выпускаемой продукции – одноразовая посуда, коробки для яиц, косметические принадлежности, оберточные пленки для текстильных изделий и одежды, фармацевтические капсулы, подгузники для детей, гигиенические тампоны и др., а также амортизирующий материал в виде вспененных частиц размером 3–10 см для упаковки хрупких изделий.
Biopac™	Biologische Verpackungssysteme (Германия)	На основе пластифицированного – промышленного крахмала (87–94 %)	Формуется при температуре 180°С. Применяется для упаковки хлебобулочных изделий, выпечки, круп, яиц, сухих продовольственных продуктов.
Bioceta™	Tubize Plastics (Франция)	На основе ацетата целлюлозы с пластификаторами и другими добавками	Плотность 1,27 г/см^3, твердость по Роквеллу 66, твердость по Шору 30, индекс расплава 4–12 г/10 мин, теплостойкость под нагрузкой 0,45 МПа 70 °С, теплостойкость под нагрузкой 1,82 МПа 55 °С, предел прочности при растяжении 40 МПа, удлинение при разрыве 17–20 %, модуль упругости при растяжении 1400 МПа, предел прочности при изгибе 40 МПа, модуль упругости при изгибе 1000 МПа, ударная вязкость на образцах с надрезом 10 кДж/м. Разлагается на 50 % в течение 6–12 мес. В виде пленки применяется для упаковки батареек к бытовым электроприборам, радиоприемникам и фонарям.

Окончание таблицы 1.1.1

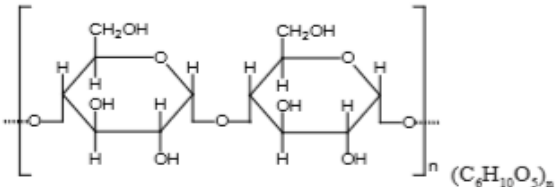
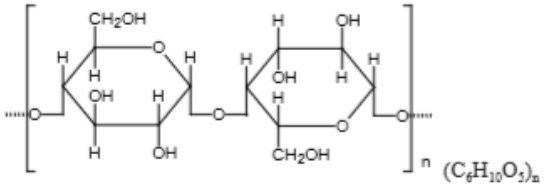
Торговая марка	Фирма-изготовитель	Состав	Свойства и область применения
Bioflex™	Biotec GmbH (Германия)	На основе крахмала и пластификаторов (спиртов, сахара, жиров, воска, алифатических полиэфиров)	Пленочный материал, разлагающийся в компосте при температуре 30°С за 56 дней с образованием продуктов, благоприятных для роста растений

Однако при производстве и потреблении биоразлагаемых материалов возникают некоторые проблемы, одной из которых является высокая стоимость (пока в среднем 2–5 евро за 1 кг). Но следует учесть, что экономическая стоимость, помимо цены продукта, содержит также и затраты на утилизацию и использование. Важно также отметить, что высокая цена материала – явление временное, пока производство биоразлагаемых полимеров не стало массовым и процесс их выпуска до конца не отлажен. Со временем стоимость биодеградируемых полимеров снизится, и они станут доступными для широкого ряда предприятий. Второй проблемой можно считать ограниченные возможности для крупнотоннажного производства; третьей – трудность регулирования скорости распада на свалках под воздействием факторов окружающей среды.

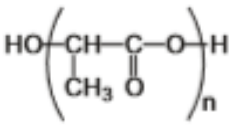
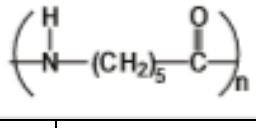
В настоящее время в разных странах появились фирмы, предлагающие биодеградируемые гранулированные добавки (суперконцентраты) для серийных полимеров типа полиэтилена, полипропилена, полистирола и др. (таблицы 1.1.2-1.1.3).

Известны биоразрушающиеся добавки на основе модифицированного крахмала, молочной кислоты, целлюлозы и хитозана. Среди них выделяются оксибиоразлагающие добавки производства ЕС, США, Канады, Великобритании, Норвегии, представляющие собой соединения, содержащие ионы металлов в форме карбоксилатов, которые действуют в полимерах как ускорители фото- и термического окисления. Они отличаются от биоразлагающих добавок более высокой эффективностью при низких концентрациях (1–3 %), а также способностью разлагаться как под действием УФ-света, так и микроорганизмов.

Таблица 1.1.2 – Характеристика основных биоразлагаемых полимерных материалов, области их применения и изготовители

Материалы	Характеристика	Возможное применение	Изготовитель
Полимерные материалы на основе крахмала (ПМК)	По механическим свойствам приближаются к обычным полимерам, устойчивы к воздействию жиров и алкоголя. Значительное различие в свойствах зависит от соотношения амилопектина и амилозы, а также других добавок. Подвержены компостированию.	Упаковка продуктов питания и средств личной гигиены, хозяйственные пленки, изделия медицинского и спортивного назначения	Novamont, Biotec, Rodenburg Biopol, Vegeplas, Folag, Suedstarke
			
Полимерные материалы на основе целлюлозы (ПМЦ)	Обладают достаточно высокой механической прочностью, под воздействием кислот легко гидролизуются. Разновидности: ацетилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, целлулоид и т.д.	Изделия повседневного применения, строительного и спортивного назначения, игрушки	Mazzucchelli, Rademate, Eastman Chem, Acetat
			

Продолжение таблицы 1.1.2

Материалы	Характеристика	Возможное применение	Изготовитель
Полимолочная кислота, полилактид (PLA)	Свойства зависят от стереохимического состава и могут приближаться к свойствам полипропилена, полистирола, поливинилхлорида	Упаковка (в том числе хозяйственного и строительного назначения), биокомпозиты	Nature Works, Neste Corp, Mitsui, Toyota
	 $(C_3H_6O_3)_n$		
Поликапролактам, поликапроамид, капрон (PCL)	Высокая механическая прочность и хорошие барьерные свойства (по отношению к воде и жирам), низкая температура плавления (50 ºС). Может подвергаться компостированию или рециклингу.	Упаковка, волокна для геотекстиля	Solvay, Union Garbide, Novamont, Petroplast
	 $(C_6H_{11}ON)_n$		
Полигидроксиалканоаты (PHA)	Физико-химические свойства зависят от состава. Наличие свойств, характерных как для термопластов, так и для эластомеров. Высокие барьерные свойства. Подвергаются компостированию.	Упаковка продуктов питания и средств личной гигиены, биокомпозиты, пеноматериалы	Metabolix, P&G, Biomer, Monsanto

Окончание таблицы 1.1.2

Материалы	Характеристика	Возможное применение	Изготовитель
Алифатическо-ароматический сополиэфир (AAC)	Сочетает свойства биоразлагаемости алифатических частей с высокими механическими свойствами ароматических частей.	Геотекстиль: упаковка, ламинаты, материал для хранения продукции в сельском хозяйстве и строительстве	Du. Pont, Eastmann Comp., BASF
Модифицированный полиэтилентерефталат (mPET)	Высокая механическая прочность и хорошие барьерные свойства (по отношению к воде и жирам). Может подвергаться компостированию и рециклингу.	Упаковка (в том числе термоформованная и вспененная), продукция сельскохозяйственного назначения	Du. Pont Bayer

Механизм биоразложения в присутствии оксибиоразлагающей добавки отражен в таблице 1.1.3. Находящиеся в добавке соли переходных металлов (кобальта, железа, марганца, меди, цинка, церия, никеля) создают свободные радикалы, которые, в свою очередь, ведут к появлению гидро- и пероксидов в форме альдегидов, кетонов, эфиров, спиртов и карбоновых кислот. Именно эти продукты подвергаются биоразложению. Многочисленные бактериальные клетки и грибковые споры колонизируются на участках разлома и по всей толщине пленки. В процессе биоразложения полимерных материалов можно выделить три стадии:

стадия 1 – материал подвергается воздействию УФ-излучения, высоких температур или через определенный промежуток времени начинаются окислительные процессы;

стадия 2 – материал теряет физические свойства, становится ломким и уменьшается в размерах;

стадия 3 – материал продолжает разрушаться на молекулярном уровне, становясь источником пищи для поверхностных микроорганизмов, что приводит к уменьшению его массы, «растворению» в почве и в итоге разложению на углекислый газ и воду.

Подвергшиеся окислительной деструкции полимерные материалы представляют собой молекулы с уменьшенной молекулярной массой и гидрофильными поверхностями. Так, уменьшение молекулярной массы полиолефина от 300 тыс. до 40 тыс. вместе с проникновением кислорода, который содержит функциональные группы (радикалы), ведет к биоразложению.

Как полагают специалисты международных организаций, интенсивное развитие индустрии оксибиоразлагаемых полимерных материалов может решить доступными методами проблему избавления окружающей среды от полимерного мусора (особенно в виде отходов продукции одноразового использования), распространенных в настоящее время полимеров [288].

Таблица 1.1.3 – Характеристика оксибиоразлагающих добавок

Товарное название	Изготовитель	Характеристика
PDQ-H	Willow Ridge Plastics Inc	Добавка, принцип действия которой основан на уменьшении молекулярной массы основного полимера (для улучшения биологического разложения) под действием УФ-излучения и окислительных сред. Разлагается УФ-излучением и микроорганизмами
ECM	ECM BioFilms, Inc	Добавка разлагается микроорганизмами
Bio-Batch	Bio-Tec Environmental	Добавка разлагается микроорганизмами
Renatura	Nor-X Industre AS	Содержит уникальный ингредиент на основе железа (собственная разработка компании) и используется, в основном, для биоразложения полиолефинов

Окончание таблицы 1.1.3

Товарное название	Изготовитель	Характеристика
Reverte	Wells Plastics Ltd.	Добавки и маточные смеси, содержащие продеграданты из ионов металла для придания основному полимеру фото- и терморазлагаемости. Содержит также уникальный усилитель биоразложения второго этапа, на котором используется модификатор скорости реакции для управления инициированием и сроками оксибиоразложения
D2w	Symphony Environmental Ltd.	Продеградантные добавки на основе маточного полиэтилена, полипропилена или полистирола. Компания поставляет также полностью разлагаемые полимерные материалы
P-Life	P-Life Japan Inc.	Смесь катализаторов на основе жирных кислот специальной собственной рецептуры компании. Содержание в основном полимере (полиэтилене или полипропилене): 0,3–1 %. Возможно смешивание с гранулами полимерного материала непосредственно на этапе переработки. Имеет регистрацию FDA и соответствует предъявляемым требованиям

Основные преимущества полимерных материалов с оксибиоразлагаемыми добавками: более низкая стоимость по сравнению с полностью биоразлагаемыми полимерами; возможность регулирования скорости разложения; влагостойкость, прочность; подходят для пищевых продуктов; возможно нанесения печатных знаков (букв, цифр).

Применение биоразлагаемых полимеров в пищевой промышленности. Основной перспективный и многообещающий пластик для пищевой промышленности – полилактид, водостойкий, биоразлагаемый гидролизом до CO_2, воды и метана, хорошо компостируемый полимер. Спектр использования полилактида в пищевой промышленности огромен: ламинирование бумаги для упаковки, посуда для микроволновых печей, мешки для отходов, разовая посуда, упаковка для пищевых продуктов. На основе полилактидов получают сополимеры с гликолидами, капролактоном, пластифицируют собственным мономером или олигомером.

Сегодня на рынке появились новые материалы, пригодные для использования в пищевой промышленности. Получены композиции, обладающие хорошей термо-

свариваемостью, содержащие 9–90 % полилактида, 9–90 % алифатического полиэфира, 1–20 % клейкого реагента. Из таких композиций получают пленочные материалы соэкструзией, которые можно ламинировать с бумагой.

Фоторазлагаемые пластики разлагаются под действием УФ-излучения в области 290–320 нм. Их делят на две группы. Одна группа полимеров содержит в основной цепи светочувствительную группу, например, сополимер окиси углерода или винилкетона. Другую группу получают введением добавок, представляющих собой ароматические кетоны, комплексы металлов на основе дитиокарбаматных комплексов железа, никеля и кобальта. Под действием УФ-радиации комплекс железа становится фотосенсибилизатором, а никель и кобальтовые соединения действуют как регуляторы этого процесса.

К фоторазлагаемым полимерам, которые нашли широкое применение, относят сополимеры этилена с окисью углерода, этилена или стирола с винилкетоном. Винилкетоновые сополимеры выпускают под названием Ecolite, по свойствам они близки к полиэтилену и полистиролу и удобны для формования одноразовых чашек, пищевых подносов, мусорных мешков и пр.

Для литья тонкостенных изделий толщиной 0,01–2 мм получены биоразлагаемые материалы на основе целого ряда полиэфиров и их композиций с уретанами, алифатическими или частично ароматическими спиртам, аминоспиртами, высокофункциональными изоцианатами, алкилдикарбоновыми кислотами. При их создании используют также различные наполнители, представляющие собой природные волокна длиной менее 1 мм: например, кокосовый джут, конопляный, льняной, хлопковый сизаль, их смеси, молотые зерна маслин, абрикосов, миндаля, орехов, древесную пробковую муку. Полученный материал обладает теплостойкостью (152 °С), высоким модулем упругости, хорошим удлинением при растяжении (3 %), напряжением при разрыве 45 МПа, высокой текучестью расплава.

Для пластиков большую роль играют наполнители. Они повышают твердость, термостабильность, прочностные свойства, снижают усадку. Целлюлоза как наполнитель не применяется во многих термопластах, так как она разлагается при высоких

температурах переработки. Однако в компании BAYER A.G (Германия) получили серию биоразлагаемых материалов, наполненных преимущественно целлюлозой (20–58 %). Из них получают пленки для сельского хозяйства, упаковки пищевых продуктов и др.

Не желая останавливаться на достигнутом, сотрудники фирмы BAYER стали наполнять ту же полимерную основу древесной мукой (до 40 %) с размером частиц ~ 0,5 мм, высушенной до 0,1 % влажности. Из полученных биоразлагаемых полимеров с добавкой по 5 % и менее кристаллообразователя, стабилизатора, смазки и обычного противослипающего агента получают одно- и двухосно ориентированные пленки.

Например, из полиэфирамида с вязкостью расплава 250 Па·с и температурой плавления 125 °С, содержащего по 0,1 % смазки и антиблокирующего агента, при температуре 190 °С экструдируют пленку. Одноосно ориентированная пленка толщиной 30 мм применяется для упаковки пищевых и непищевых продуктов, для мульчирования в садоводстве, сельском хозяйстве, для косметических и гигиенических изделий, для ламинирования бумаги, картона в сочетании с биоразлагаемым клеем для получения липкой ленты, для ламинатов и изготовления пакетов, мешков и пр. Для специальной упаковки с высокой влагопроницаемостью пленку протягивают через игольчатые ролики.

Из биоразлагаемого полиэфирамида, состоящего из 30–70 % алифатических эфирных сегментов (получаемых при конденсации адипиновой кислоты и бутандиола) и 70–30 % амидных сегментов (используется капролактам), получают пленку и применяют ее как биоразлагаемый клей-расплав.

Из биоразлагаемых материалов интересны полиоксиалканоаты, синтезируемые почти в готовом виде с помощью генетических, «инженерных» действий бактерий и растений. Пластики, синтезируемые трансгенетической ферментацией, дороже, но за ними будущее, так как они обладают отличными защитными свойствами и высокой морозостойкостью. Полиоксиалканоаты – далеко не новые термопласты. Например, полигидроксибутират синтезирован впервые еще в 1925 г. Но только сейчас они находят применение в качестве биоразлагаемых полимеров.

За последние 20 лет создано около 100 различных типов полиоксиалканоатов с различными свойствами. Они перерабатываются как обычные термопласты, стабильны в процессе хранения и эксплуатации, влагостойки. Гомополимер полигидроксибутирата по механическим свойствам аналогичен полистиролу и полипропилену. По барьерным свойствам превосходит полиэтилентерефталат. Он в 3 раза меньше пропускает водяных паров, чем полипропилен, и обладает лучшей стабильностью к УФ-свету, термостоек (130 °С).

Сополимер гидроксибутирата с гидроксивалератом – Biopol – хорошо перерабатывается в бутыли пищевого назначения, косметические баночки, в пеленки, посуду для пищевого сервиса из ламинированной бумаги. После использования полигидроксиалканоаты можно рециклировать, гидролизовать или подвергать биоразложению до CO_2 и воды.

Специалисты научились синтезировать полимеры, подобные природным. Термопластичные поли-3-оксиалканоаты (ПОАЛ) синтезируются в естественных условиях бактериями и другими микроорганизмами. Считают, что полигидроксибутират и полигидроксибутират/валерат трудно перерабатывать в пленку из-за их медленной кристаллизации и недостаточной текучести расплава. Более удобны для переработки полиоксиалканоаты, представляющие собой сополимеры из повторяющихся звеньев. Например, синтезируют поли-3-гидроксибутират-со-3-гидроксиоктаноат (ПОБ-О) и на его основе получают многослойные пленки с высокими барьерными свойствами для кислорода, но пропускающие влагу. Такой материал хорошо компостируется и создает благоприятный для растений верхний пахотный слой почвы.

Высококачественную продукцию (покрытия) получают на основе полиоксиалканоатов и триглицеридов. Необычное сочетание биоразлагаемости с водостойкостью позволяет применять их для покрытия бумаги, пластиков. С точки зрения биоразложения интересна полигликолевая кислота (ПГК), синтезируемая в промышленных масштабах с использованием CO, H_2O и CH_2O или этиленгликоля и перерабатываемая экструзией в листы или пленки. ПГК – это теплостойкий, прозрачный, газобарьерный пластик, способный к биоразложению в почве. Из листов ПГК можно термоформовать контейнеры, реторты, упаковку для пищи, сосуды для воды.

Многие биоразлагаемые пленки обладают недостаточной водостойкостью, они подвергаются гидролизу. Для защиты от действия воды их можно ламинировать тонким, гидрофобным слоем, например, цеином, получаемым из смеси 65–75 % ацетона с водой, с последующим поливом и сушкой пленки при температуре 55 °С и 85 %-ной влажности воздуха. Ламинированная цеином пленка хорошо разлагается пищеварительными энзимами – пепсином или химотрипсином.

Широко применяемые в настоящее время картонные коробки, ламинированные полиэтиленом или алюминиевой фольгой, для молока и соков тяжело и дорого деламинируются. Бумажная тара с алюминиевым покрытием не пригодна для микроволновых печей, а без алюминиевого покрытия она не теплостойка. Такая тара после использования пригодна только для сжигания.

Новый ламинированный материал, разработанный специалистами из Швейцарии, состоит из двух и более слоев: основного слоя – носителя из целлюлозы и второго слоя – бумаги, стойкой к жирам, повышенной температуре, не пропускающей кислород и воду, совместимой с пищевыми продуктами, приклеенной крахмальным клеем. Картон основного слоя и бумага могут быть защищены силиконовым покрытием. Например, на непрерывно разматываемый рулон картона наносят слой крахмального клея, приклеивают на него с одной или двух сторон необходимые листы обработанной бумаги, сверху наносят силиконовый слой и прессуют под небольшим давлением. Картон получают из очищенного целлюлозного волока, бумагу – из сульфатной целлюлозы. Она может быть неотбеленной или мелованной, разного качества. Вся продукция из таких ламинатов рециклируется как бумажная макулатура, а в природе полностью биоразлагается.

Применяемый в настоящее время Biopol обладает повышенной температурой плавления (180 °С) и узким температурным интервалом переработки (180…200 °С). Он растрескивается на изгибах, через него может просачиваться вода, и как следствие, он не совсем подходит для внутреннего ламинирования. Поэтому японская корпорация Kaneka Corp. разработала и предлагает к внедрению новый биоразлагаемый сополимер 3-гидроксибутирата (2–25 %) с 3-гидроксигексаноатом для ламинирования бумаги и

других субстратов. В активной среде этот сополимер разлагается за 2–3 недели, Biopol – за 4–6 недель.

В последнее время большое внимание уделяется хитозановым композициям. Хитин – это один из природных полисахаридов. В мире его получают несколько миллиардов тонн в год из панцирных морских обитателей. Хитозан представляет собой деацетилированную форму хитина. Поле деятельности здесь также огромно, однако основное применение такие композиции находят, прежде всего, в медико-фармацевтической области.

Для биоразложения полимерного материала необходимо три ключевых элемента: сами полимерные материалы, микроорганизмы, селективно действующие на полимерные материалы, и соответствующие условия окружающей среды. Если один из этих элементов отсутствует, то биоразложения не происходит. Примером могут служить газеты или некоторые продукты питания (яичная скорлупа), которые после длительного пребывания в земле или на свалках почти полностью сохраняются. Факторы окружающей среды должны быть подобраны так, чтобы создавать микроорганизмам оптимальные условия для биоразложения, такие как температура, влажность в жидкой или газовой фазе, соли (вид и концентрация), наличие или отсутствие кислорода (аэробное или анаэробное разложение), доступность альтернативных акцепторов электронов, микроэлементы, питательные вещества, значения pH, редокс-потенциал, стабильность или изменение условий окружающей среды, давление, микроорганизмы–антагонисты (простейшие), ингибиторы, альтернативные источники углерода, свет (интенсивность, длина волны, цикл). Необходимое условие – присутствие минимального содержания воды.

Устойчивость полимерных материалов к действию микроорганизмов зависит от использованных пластификаторов, наполнителей, стабилизаторов, а также от других технологических добавок, а именно, от того, в какой мере эти вещества могут служить источником углерода, азота и других биогенных элементов для микроорганизмов.

Сейчас нет абсолютно устойчивых к действию живых организмов полимерных материалов. Как показали проведенные в Японии исследования, такие материалы, как неопрен и нейлон, которые, по американским данным, не поражаются плесневыми

грибами, в действительности под действием *Aspergillus niger*, *A. flavus* заметно ухудшали свои свойства.

Рынок биоразлагаемых полимерных материалов. Интерес к биоразлагаемым полимерам в Европе продолжает усиливаться. В Европе с 2000 г. действует стандарт EN 13432, принятый Европейским союзом, регламентирующий требования к биодеградируемым полимерам. Факторы, влияющие на рынок биополимеров:

1) технологические:

– достижения в области молекулярной биологии, способах ферментации, генной инженерии и селекции растений;

– прогресс в области создания композитов и компаундирования;

– реализация крупномасштабных экономических проектов;

– осуществление «органического» рециклинга вместо механического;

2) экономические:

– рост стоимости природных ресурсов;

– увеличение затрат на утилизацию отходов;

– повышение конкурентоспособности биоразлагаемых полимеров за счет пошлин, взимаемых с загрязнителей окружающей среды;

3) политические:

– нормативно-законодательные акты;

– региональная поддержка;

4) социальные:

– лояльное восприятие биополимеров обществом;

– экологическая просвещенность потребителей.

На долю биоразлагаемых полимеров приходится примерно 25–30 % общего объема современного рынка пластмасс. Стимул для такого рыночного бума − инновации в области упаковки. Согласно результатам исследований European Bioplastics (европейской ассоциации производителей, поставщиков и потребителей биопластиков и других биоразлагаемых материалов), в 2007 г. в мире было изготовлено 262 тыс. тонн биодеградируемых полимеров. При этом 80 % получено из растительного сырья и являются биоразлагаемыми; 12 % изготовлено из натуральных компонентов,

но в естественных условиях не разрушаются; 8 % материалов произведено из синтетического сырья и способно к биодеградации. Потребление биоразлагаемых упаковочных материалов в мире ежегодно увеличивается на 22 % [280].

Согласно последним данным Европейского института биопластиков (European Bioplastics) и научно-исследовательского института nova-Institute (Хюрт, Германия), которые являются ведущими организациями в области исследования биоразлагаемых полимеров, глобальные производственные мощности по выпуску биопластиков увеличатся примерно с 2,11 млн. тонн в 2018 году до приблизительно 2,62 млн. тонн в 2023 году.

В число биоразлагаемых полимеров входят: крахмальные смеси, PLA – полимолочная кислота, PBAT – полибутилен адипат/терефталат, PBS – полибутилен сукцинат, PHA – полигидроксиалканоаты. Основное внимание сегодня уделяется первым и последним в списке биоразлагаемым полимерам.

Семейство полимеров PHA некоторое время находилось в разработке и сейчас выходит на рынок в коммерческом масштабе. По оценкам экспертов, производственные мощности PHA увеличатся в четыре раза в течение следующих пяти лет. Кроме того, удвоятся производственные мощности PLA к 2023 году. PLA является отличной заменой для PS (полистирола), PP (полипропилена и ABS (акрилонитрилбутадиенстирола). Эти сложные полиэфиры на 100 % биоосновные и биоразлагаемые. Глобальные производственные мощности биоразлагаемых полимеров в 2018–2019 гг. представлены на рисунке 1.1.2.

Биоосновные, не поддающиеся биологическому разложению пластмассы, в том числе решения на основе PE (полиэтилен на биооснове), PET (полиэтилентерефталат на биооснове) и на основе PA (полиамид на биооснове) в настоящее время составляют до 48 % (1 млн. тонн) от мировых мощностей по производству биоразлагаемых полимеров.

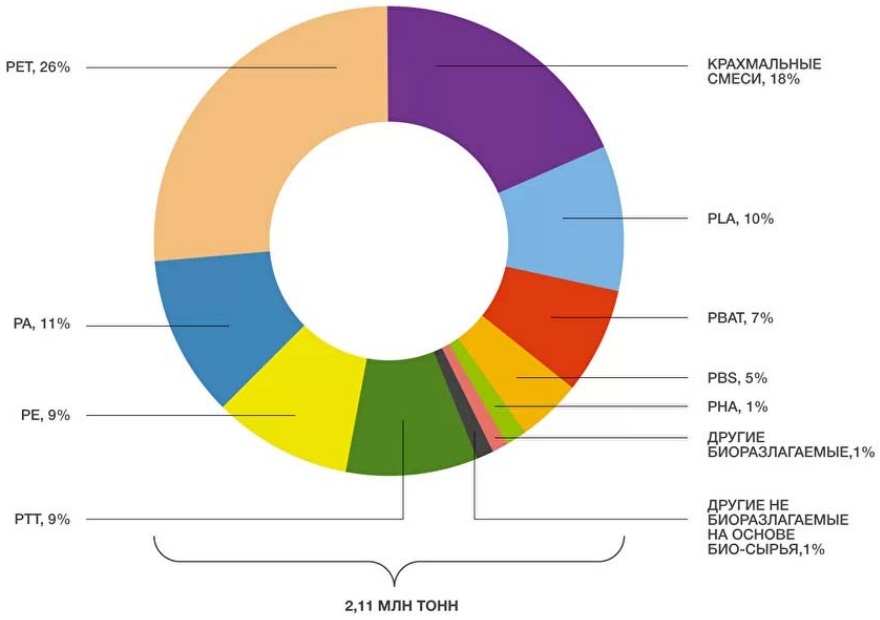


Рисунок 1.1.2 – Глобальные производственные мощности биоразлагаемых полимеров в 2018–2019 гг., тыс. тонн (по типу материала): PET – полиэтилентерефталат, PA – полиамид, PE – полиэтилен, PTT – политриметилентерефталат. Источник: European Bioplastics

Биоразлагаемые полимеры используются в различных секторах: от упаковки, продуктов питания, бытовой электроники, автомобилестроения, сельского хозяйства и игрушек до текстиля и ряда других. В структуре потребления крупнейшей областью применения биоразлагаемых полимеров является упаковка. В 2018 году данный сектор составлял почти 65 % (1,2 млн. тонн) от общего рынка биоразлагаемых полимеров.

Европа занимает первое место в области исследований и разработок биоразлагаемых полимеров. Здесь выпускается около пятой части от мирового объема подобных материалов. К 2023 году доля биопластика, изготовленного в Европе, достигнет 27 %, что обусловлено недавно принятой политикой в таких странах, как Италия и Франция.

Крупным производственным центром биоразлагаемых полимеров является Азия. В 2018 году 55 % биодеградируемых полимеров было произведено именно в этой части света. 16 % и 9 % рынка приходятся на Северную и Южную Америку соответственно; 1 % – на Австралию [295].

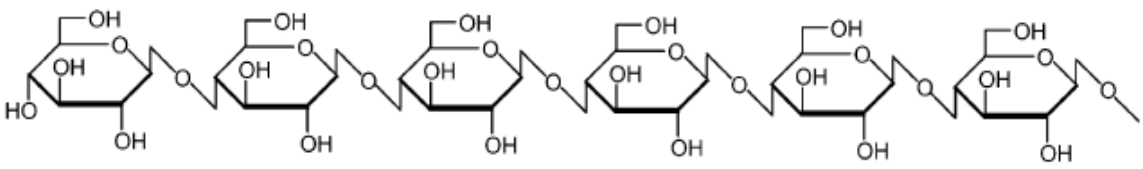
1.2. Обзор технологий получения биоразлагаемых полимеров химическими и биотехнологическими способами

Вопрос о негативном влиянии полимерных материалов на окружающую среду актуален во всех развитых странах мира. На сегодняшний день создаются композиции синтетических полимеров с добавлением природных полимеров с целью сокращения периода разложения полимеров после эксплуатации. Известны различные технологии производства биоразлагаемых полимеров.

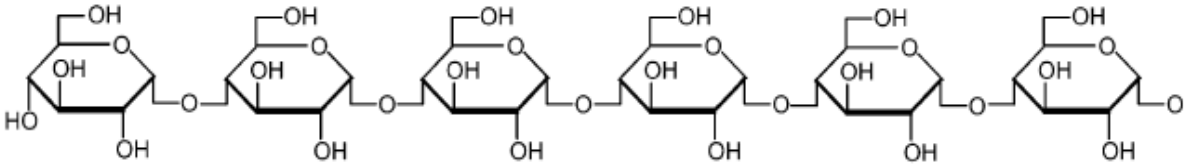
1.2.1. Использование сырья растительного происхождения для изготовления биоразлагаемых полимеров

Биоразлагаемые материалы из растительных полимеров впервые появились в 70-е годы XX века на рынке упаковки в США, Италии, Германии. По сравнению с термопластами такие материалы удачно сочетали технологичность и высокие эксплуатационные характеристики, присущие синтетическому компоненту, со способностью к биодеструкции, обусловленной наличием в их составе природного полимера – крахмала [303]. В настоящее время проводятся исследования по разработке широкого ассортимента материалов на основе различных видов полисахаридов.

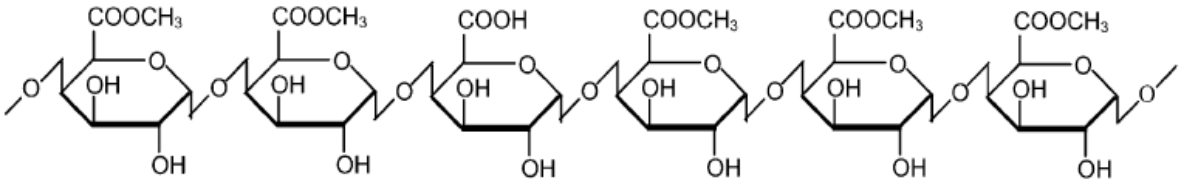
Полисахариды известны своей структурной сложностью и функциональным разнообразием [234]. Структуры некоторых используемых в настоящее время полисахаридов представлены на рисунке 1.2.1.1.



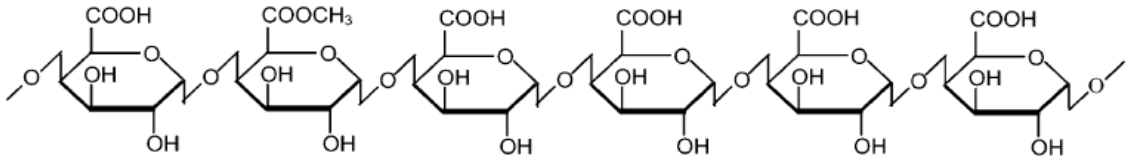
целлюлоза



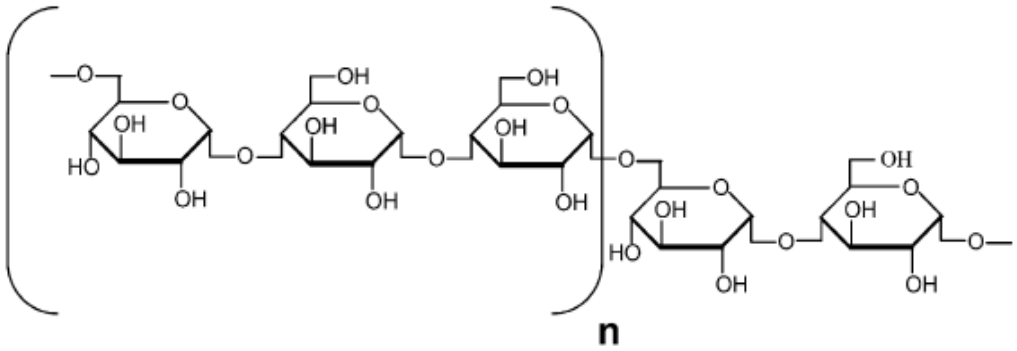
амилоза



высокометоксилированый пектин



низкометоксилированый пектин



пуллулан

Рисунок 1.2.1.1 – Структурные формулы полисахаридов

Линейные структуры целлюлозы и амилозы придают пленкам на их основе жесткость, гибкость, прозрачность, устойчивость к жирам и маслам.

Полисахариды обычно нетоксичны и широко доступны, они имеют гидрофильный характер и формируют прочные пленки с низкими барьерными свойствами по отношению к водяному пару [37, 98, 254]. Тем не менее, они демонстрируют высокие механические и барьерные свойства по отношению к газам и ароматическим веществам.

Поэтому сейчас интенсивно изучаются пленки на основе различных растительных полисахаридов, в том числе крахмала [67, 91, 123], альгината [76, 202] и каррагинана.

Среди природных полимеров наиболее перспективным сырьем для получения биоразлагаемых материалов как пищевого, так и не пищевого назначения является крахмал [118, 121]. Исследование биоразлагаемых пленок на основе крахмала началось в 1970-х годы и продолжается по настоящее время в различных лабораториях мира. Разработаны технологии для производства экструзионно-выдувных и литьевых пленок, содержащих до 50 % крахмала. Водопроницаемость таких пленок была снижена за счет покрытия поливинилхлоридом [211]. Комбинация мочевины с определенными полиолами обеспечивает лучшую пластификацию крахмала с получением пленок высокого качества [52].

Следует отметить, что нативный крахмал для производства биоразлагаемых пленок используется редко, для повышения его технологичности применяют различные физические или химические модификации, например, смешивание с другими компонентами, дериватизация и графт-сополимеризация [126]. Для получения биоразлагаемых полимеров крахмал смешивают с алифатическими полиэфирами, поливиниловым спиртом или биополимерами. Обычно используемые полиэфиры представляют собой полигидроксиалканоаты, полученные микробным синтезом, полилактид или поли (ε-капролактон), полученные методом химической полимеризации [134, 183].

Что касается биополимеров, которые в комбинации с крахмалом позволяют получить биоразлагаемые материалы, к ним относятся, например, хитозан, целлюлоза, каррагинан. Смеси хитозан/крахмал демонстрируют высокую пленкообразующую способность, которая является следствием межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей, образующихся между амино- и гидроксильными группами основной цепи двух компонентов. Механические свойства, барьерные свойства по отношению к воде и смешиваемость биоразлагаемых пленок зависят от соотношения крахмала и хитозана [15].

Пленки на основе крахмала и агара были разработаны Wu et al. и Phan The et al. и протестированы на предмет возможности их использования для упаковки пищевых

продуктов. Они использовали ИК-Фурье-спектроскопию для демонстрации совместимости этих полисахаридов, то есть того, что добавление агара в крахмальные пленки улучшает их микроструктуру, растяжимость и водопроницаемость при высоком содержании влаги, вероятно, вследствие того, что добавление агара ограничивает мобильность цепи крахмала, предотвращая ретроградацию крахмала [170, 255]. Ghanbarzadeh et al. подтвердили, что пленки на основе композитов карбоксиметилцеллюлоза – крахмал – глицерин показывают лучшие физико-механические свойства по сравнению с крахмальными пленками [71].

Смешивание крахмала с к-каррагинаном приводит к образованию съедобных покрытий с высокими пленкообразующими и механическими свойствами [1, 78].

Экструзия смеси кукурузного крахмала и микрокристаллической целлюлозы в присутствии пластификаторов (полиолов) или без них используется для получения съедобных пленок [177]. При повышении содержания целлюлозного компонента увеличивается прочность при растяжении пленок, в то время как удлинение при разрыве и проницаемость для водяного пара уменьшаются. Крахмал способен формировать термодинамически стабильные биоразлагаемые пленки с водорастворимой карбоксиметилцеллюлозой при содержании крахмала менее 25 масс. % [225].

Структура пленок на основе крахмала зависит от ряда факторов, таких как источник крахмала, соотношение амилоза/амилопектин, степень кристалличности, взаимодействия между крахмалом и пластификатором, способ получения пленки [80, 160]. Преобладание амилозы (более 70 %) в крахмалах приводит к получению прочных, гибких пленок. Разветвленная структура амилопектина, как правило, является следствием получения пленок с низкими механическими свойствами (сниженные прочность при растяжении и удлинение при разрыве). Замена гидроксильных групп в молекуле снижает способность связывать водород и, таким образом, улучшает морозостойкость пленок [233].

Улучшить механические свойства крахмальных пленок можно с помощью как органических, так и неорганических наполнителей. Так, барьерные свойства по отношению к воде можно улучшить, модифицируя пленки микрочастицами [22] или наночастицами [229, 264]. Carvalho et al. использовали каолин (гидрат алюмосиликата)

в качестве усиливающего агента в матрице из термопластичного крахмала. Они обнаружили, что при добавлении 50 % каолина (по сухому веществу) наблюдается увеличение модуля упругости и прочности при растяжении на 130 % и 50 %, соответственно. Более того, добавление 20 масс. % каолина позволило значительно снизить водопоглощение пленки [22].

Tang et al. получили биоразлагаемую пленку на основе смеси крахмал/поливиниловый спирт, модифицированную наночастицами диоксида кремния [229]. Добавление нанокомпонента улучшило механические свойства пленки без изменения биоразлагаемости. Yu et al. использовали наночастицы оксида цинка в сочетании с гороховым крахмалом и обнаружили заметное снижение водопроницаемости. Они связали наблюдаемое явление с появлением извилистого пути для молекул воды в связи с присутствием наночастиц ZnO в полимерной матрице [105, 265].

Carvalho et al. обнаружили, что прочность при растяжении пленок уменьшается с увеличением микрочастиц каолина [22]. Напротив, Curvelo et al., изучая кукурузный крахмал, сообщали об увеличении прочности при растяжении вследствие добавления целлюлозных волокон, что согласовывалось с экспериментами по сорбции воды [41].

Графт-сополимеризация синтетических мономеров, таких как акрилонитрил (предшественник акриловых волокон и пластмасс), L-лактид, ε-капролактон, с крахмалом позволяет получать композиты крахмал-полимер, являющиеся биоразлагаемыми [28, 204, 257].

Включение липофильных компонентов в состав крахмальных пленок может значительно модифицировать их свойства, улучшая барьерные свойства по отношению к водяному пару вследствие увеличения их гидрофобности [66, 90]. Оптимальная концентрация липида зависит от используемого типа пленки, соотношения гидрофильных и гидрофобных компонентов и соотношения кристаллических и аморфных участков [66]. Добавление насыщенных жирных кислот к пленкам на основе кукурузного крахмала значительно не увеличивает водопроницаемость пленки [60]. Garcia et al наблюдали, что с увеличением концентрации подсолнечного масла выше критического значения проницаемость водяного пара крахмальных пленок также повышается вследствие миграции масла и снижения соотношения кристалличность-аморфность.

Они отмечали, что пленки, содержащие масло, имеют сниженные значения энтальпии плавления, что связано со снижением соотношения кристаллических и аморфных областей [66]. Jimenez et al установили, что пленки на основе кукурузного крахмала, содержащие жирные кислоты, развивают кристалличность в течение всего срока хранения, что подразумевает увеличение жесткости и хрупкости пленок и потерю растяжимости, блеска и прозрачности [90].

Альтернативным растительным сырьем для получения биоразлагаемых материалов является агар, получаемый из морских красных водорослей (*Rhodophyta*). Из литературных источников известны композиции агара с такими синтетическими полимерами, как полибутилен адипат-терефталат (PBAT), полиэтилен низкой плотности (LDPE) и поливиниловый спирт (ПВС) [129, 130, 131].

Пектин представляет собой сложный анионный полисахарид, состоящий из β-1,4-связанных остатков D-галактуроновой кислоты (рисунок 1.2.1.1). Высокометоксилированный пектин формирует отличные пленки. Пластифицированные смеси цитрусового пектина и высокоамилозного крахмала дают прочные, гибкие пленки, термоустойчивые до 180°C. Пектин смешивается с поливиниловым спиртом в различных пропорциях. Примеры потенциального коммерческого использования для таких пленок – это водорастворимые мешочки для моющих средств и инсектицидов, моющиеся вкладыши и сумки, а также медицинские системы доставки [233].

Широкие перспективы для получения биодеградируемых материалов открывает использование целлюлозы, как наиболее распространенного возобновляемого полимерного ресурса, характеризующегося не токсичностью, низкой стоимостью, биосовместимостью, биоразлагаемостью химической стабильностью [50, 117]. Целлюлоза может быть растворена в смеси гидроксида натрия и сероуглерода с получением камеди целлюлозы, которая затем переводится в кислотный раствор (серная кислота) для получения целлофановой пленки [42, 169].

Самым простым производным целлюлозы является метилцеллюлоза, в которой гидроксильные остатки замещены гидроксильными группами. Метилцеллюлоза, обладающая отличной пленкообразующей способностью, высокой растворимостью, низкой кислородной и липидной проницаемостью, является перспективным сырьем

для создания биоразлагаемых материалов [231, 232]. Сообщалось об исследованиях свойств съедобных пленок и покрытий на основе метилцеллюлозы с добавлением экстрактов, обогащенных полифенолами и антиоксидантами [122, 151].

Анионный эфир целлюлозы – карбоксиметилцеллюлоза, КМЦ (рисунок 1.2.1.2), характеризующаяся растворимостью в воде и совместимостью с другими биомолекулами, обладает отличной пленкообразующей способностью [233].

Не менее интересными объектами для получения биодеградируемых полимеров являются растительные белки: соевый белок, глютен, зеин кукурузы [267].

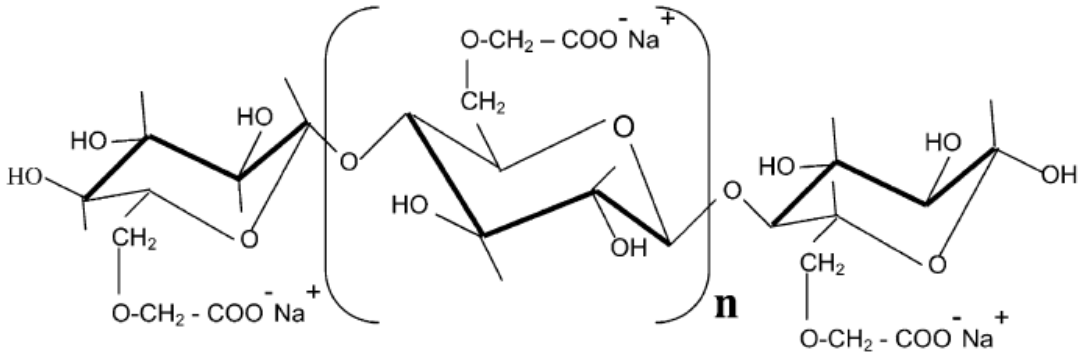


Рисунок 1.2.1.2 – Карбоксиметилцеллюлоза

Пленкообразующие свойства соевого белка активно изучались. Установлено, что она связана с некоторыми функциональными свойствами, такими как когезивность, адгезивность, способность абсорбировать воду и жир, эмульгирующие свойства, способность к текстурированию [106]. В большинстве исследований использован изолят соевого белка, содержащий более 90 % белка и получаемый изоэлектрическим осаждением (pH 4,5). Также сообщалось об использовании соевого молока, соевой муки и фракционированных соевых белков [32, 106, 137].

Изолят соевого белка состоит из двух основных компонентов: β-конглицинина и глицинина – глобулярных белков, обозначаемых обычно 7S и 11S глобулином, соответственно. Пленки на основе 11S фракции были гладкими и непрозрачными, в то время как пленки на основе 7S фракции – полупрозрачными и складчатыми. Кроме того, пленки на основе 11S фракции характеризовались более высокой прочностью

при растяжении по сравнению с пленками на основе 7S фракции. Вероятно, это связано с тем, что фракция 7S образует меньше дисульфидных связей по сравнению с фракцией 11S. Но изменение молекулярной массы не оказывало влияния на барьерные свойства пленок по отношению к водяному пару. Это связано с межмолекулярными взаимодействиями белка во время формирования пленки [210].

Концентрация белка и pH пленкообразующего раствора являются определяющими факторами при получении пленок на основе соевого белка. Обычно при получении пленок методом литья концентрация белка составляет 4-5 %, в то время как при «сухом» способе получения концентрация белка может достигать 80 % [157]. Пленки на основе изолята соевого белка могут формироваться как при щелочных, так и при кислых значениях pH [69, 187].

Для получения пленок с высокими механическими и барьерными показателями важно добавление пластификатора, который представляет собой небольшую молекулу с низкой подвижностью. При добавлении в полимерные материалы пластификатор может изменять трехмерную структуру, снижая силы межмолекулярного взаимодействия и увеличивая свободный объем и подвижность цепи [226]. Наиболее часто используемым пластификатором при получении пленок на основе изолята соевого белка является глицерин в концентрации 3-5 % [69].

Изучалась пленкообразующая способность изолята соевого белка с другими материалами, например, додецилсульфатом натрия (SDS), полимолочной кислотой (PLA), карбоксиметилцеллюлозой (КМЦ), кукурузным крахмалом, формальдегидом, цистеином, альгинатом пропиленгликоля (PGA).

SDS значительно увеличивает растяжимость пленки, одновременно улучшая ее барьерные свойства по отношению к влаге. Изменения прочностных и барьерных свойств пленок на основе изолята соевого белка при добавлении SDS, в основном, связаны с нарушением гидрофобных ассоциаций соседних белковых молекул, поскольку неполярные части молекул SDS притягиваются к гидрофобным аминокислотным остаткам внутри пленки [192]. Механические свойства пленок на основе изолята соевого белка улучшались при ламинировании слоем PLA, что связано с сильной

адгезией между обоими используемыми полимерами – изолятом соевого белка и полимолочной кислотой [193].

Добавление КМЦ к пленкам на основе изолята соевого белка показало значительное улучшение барьерных свойств по отношению к влаге. Это связано со способностью КМЦ образовывать электростатические комплексы с белками. Кроме того, эффект КМЦ можно объяснить тем, что она придает вязкость водной среде, таким образом стабилизируя другие ингредиенты или предотвращая синерезис [199]. Смесь изолята соевого белка и кукурузного крахмала характеризуется пониженной термостабильностью по сравнению с чистыми пленками. Такое снижение термостабильности объясняется изменением структуры белка при добавлении крахмала в систему. Для смесей белка и крахмала наблюдался синергетический эффект по сравнению с индивидуальными полимерами [215].

Добавление цистеина в пленкообразующий раствор на основе изолята соевого белка увеличивает количество дисульфидных связей, что, в конечном итоге, приводит к повышению прочности при растяжении полученных пленок [253]. Механическая прочность, водонепроницаемость и барьерные свойства по отношению к водяному пару могут быть увеличены путем добавления PGA до 10 %. Изменения свойств пленок объясняются формированием ковалентных комплексов между PGA и соевыми белками. Деградируемая и нетоксичная природа PGA позволяет использовать его для получения съедобного биоразлагаемого материала [194].

В целом, пленки на основе соевого белка характеризуются низкими барьерными свойствами по отношению к влаге и высокими – по отношению к кислороду, а также средними механическими свойствами [107]. Это может быть связано с гидрофильностью белка [191].

Многочисленные исследования посвящены изучению пленкообразующих свойств глютена. Белки пшеницы составляют от 8 % до 15 % сухой массы зерен пшеницы. Около 70 % общего белка содержится в эндосперме пшеницы, основном источнике пшеничной муки [106]. Основными запасающими белками эндосперма пшеницы являются глиадин и глютенин, на долю которых приходится до 85 % пшеничной муки. Когезивность и эластичность гидратированного глютена вызывают интерес к

формированию пленок на их основе. Пленки на основе пшеничного глютена обычно изготавливают методом литья спиртовых растворов белка с последующей сушкой или термопрессованием [40, 65, 133].

Наиболее часто используемым растворителем для получения пленок на основе глютена являются водные растворы этанола. Также используются щелочные или кислотные условия для образования гомогенных пленкообразующих растворов. Пленки на основе пшеничного глютена, приготовленные при щелочных условиях, имеют значительно более высокие значения прочности при растяжении по сравнению с пленками, полученными в кислых условиях [69].

Пленки на основе пшеничного глютена, приготовленные без пластификатора, являются очень хрупкими, что обусловлено межмолекулярными взаимодействиями. С целью получения гибких пленок на основе глютена в пленкообразующий раствор добавляют пластификатор, в качестве которого, в основном, используют глицерин (обычно 20-60 % от массы белка). Добавление глицерина увеличивает растяжимость пленок, но снижает эластичность и барьерные свойства по отношению к водяному пару [74, 198].

С целью улучшения свойств глютеновых пленок применяют химические (пары формальдегида) и физические (температура, ультрафиолет, γ-излучение) воздействия, а также старение. Механические свойства пленок на основе пшеничного глютена могут быть значительно модифицированы путем обработки формальдегидом с кратковременным высокотемпературным термоотверждением. Два эти воздействия вызывают приводят к нерастворимости белка вследствие увеличения ковалентного связывания между глютелинами. Старение при 20°С в течение 360 ч приводит к увеличению прочности при растяжении на 5 % и модуля Юнга – на 314 %, а также снижению относительного удлинения при разрыве пленок на 36 %. Ультрафиолетовая обработка не оказывает значительного влияния на механические свойства глютеновых пленок [113]. γ-облучение растворов глютена вызывает нарушение упорядоченной структуры молекул белка, деградацию и агрегацию полипептидных цепей. Под действием γ-облучения прочность при растяжении глютеновых пленок увеличивается, а относительное удлинение при разрыве – снижается [113].

Механические свойства глютеновых пленок зависят от содержания влаги и, следовательно, от условий хранения. При относительной влажности от 11 % до 79 % пленки показывают прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве около 23 МПа и 1 % и 1,6 МПа и 350 %, соответственно. Эти изменения являются результатом влияния влажности на прочность при растяжении пшеничного глютена [115].

Пленки на основе пшеничного глютена имеют ограниченную устойчивость к парам воды, но высокие барьерные свойства – по отношению к кислороду. Их механические свойства также ограничены [107]. Барьерные свойства глютеновых пленок можно существенно изменять, например, путем добавления неполярного гидрофобного вещества, в частности минерального масла, что позволяет снизить проницаемость пленки по отношению к водяному пару на 25 % по сравнению с контролем. Пленки, содержащие гидролизованный кератин, характеризуются пониженной кислородопроницаемостью (83 %) и пониженной проницаемостью по отношению к водяному пару (23 %). Это свидетельствует об образовании связей между двумя белками. Добавление сульфата натрия, который является восстанавливающим агентом со способностью разрывать межмолекулярные и внутримолекулярные дисульфидные связи между цепями глютена, увеличивает прочность при растяжении на 14 % [70]. С целью улучшения свойств глютеновых пленок в них добавляли монтмориллонитовую глину. Это позволило увеличить барьерные свойства пленок по отношению к газам и жидкостям [158].

Зеин – это основной запасающий белок, содержащийся в эндоспермной ткани кукурузы и составляющий около 45-50 % общего белка кукурузы, встречается в качестве побочного продукта переработки кукурузы [10, 212]. Это растворимый в спирте белок, характеризующийся заметной гидрофобностью и отличной пленкообразующей способностью [245]. Потенциальные области применения зеина – это производство волокон, покрытий, керамики, чернил, косметики, текстиля, жевательной резинки и биоразлагаемых полимеров [212]. Его пленкообразующая способность привлекает внимание в области съедобных пленок и покрытий. Однако пленки, изготовленные исключительно из зеина, хрупкие, и многие исследования направлены на усовершенствование их свойств [101, 245].

Большинство исследований описывают получение пленок на основе зеина, где пластификатором выступают полиолы или жирные кислоты. Зеин, пластификаторы и другие агенты растворяются в соответствующем растворителе, и раствор наносится на тонкую антипригарную поверхность, откуда пленка снимается после испарения растворителя [249]. Пленки также можно получать комбинацией «мокрого» и «сухого» процессов, включая приготовление формуемой смолы с олеиновой кислотой, которая затем формируется в пленку растяжением или экструзией [102, 250]. Например, смола может быть приготовлена растворением кукурузного зеина в этанольном растворе. Затем добавляется пластификатор и смесь перемешивается при 55-60°C. Образующаяся эмульсия охлаждается, после чего погружается в охлажденную воду на 12-24 ч [102]. Свойства пленки зависят от метода ее получения.

В качестве растворителей при получении зеиновых пленок обычно используют этанол, метанол или ацетон. Однако для получения съедобных пленок и покрытий этот перечень ограничивается этанолом, водой или их комбинацией [99]. Пленки, приготовленные в ацетоне, демонстрируют большую прочность, но меньшую гибкость, чем пленки, приготовленные в этаноле [165]. Пластификаторы, добавляемые в пленки, уменьшают межмолекулярные силы между цепями полимера, но увеличивают гибкость. Они увеличивают подвижность полимера, снижают прочность при растяжении и заметно изменяют реологические свойства. Наиболее часто в качестве пластификаторов применяют жидкие органические соединения, такие как глицерин, полиолы, моно-, ди- и олигосахариды, липиды, производные липидов и жирных кислот (например, пальмитиновая кислота, стеариновая кислота, линоленовая кислота, олеиновая кислота) или смешанные системы [243, 248].

Сшивание между молекулами зеина индуцируется такими реагентами, как формальдегид, глутаровый альдегид, эпихлоргидрин, лимонная кислота, 1,2,3,4-бутантетракарбоновая кислота, 1,2-эпокси-3-хлорпропан и двухатомные спирты [101]. На границе раздела фаз воздух/вода нативный зеин формирует хрупкую пленку с шероховатой поверхностью, в то время как сшитый зеин образует прочную пленку с гладкой поверхностью [101].

Также в литературе имеются сведения о зеиновых пленках, покрытых маслами или включающих биоконсерванты. Прочностные свойства и способность к растяжению покрытых маслом образцов значительно увеличиваются по сравнению с непокрытыми пленками [246, 252]. Покрытия также формируют высоко гидрофобную поверхность, препятствуя смачиванию пленки [180].

В то же время сообщалось о физической обработке (УФ-облучение, γ-облучение) зеиновых пленок. В литературе имеются данные о том, что ультрафиолетовая обработка увеличивает прочность при растяжении зеиновых пленок, что свидетельствует о появлении сшивок в структуре пленки [190].

1.2.2. Использование сырья животного происхождения для изготовления биоразлагаемых полимеров

Биоразлагаемые материалы, полученные из пищевых ингредиентов, таких как полисахариды, белки и липиды, съедобны и в последние годы привлекли значительный интерес благодаря их потенциальной способности заменять традиционные пластмассы и выступать в качестве пищевых контактных пленок и/или покрытий.

Широко используемым компонентом животного происхождения, используемым для получения биоразлагаемых полимеров, является желатин. Желатиновые пленки обладают высоким потенциалом коммерческого применения в сфере пищевой упаковки благодаря их уникальным характеристикам. По сравнению с другими материалами, имеющими высокие температуры плавления, желатин способен плавиться при температуре 32-35°C и является термообратимым. Он также выступает в качестве загустителя, желирующего агента, стабилизатора, эмульгатора [155].

Желатин состоит из 50,5 % углерода, 6,8 % водорода, 17 % азота и 25,2 % кислорода [312]. Желатин получают из волокнистого нерастворимого белка, называемого коллагеном (путем химической денатурации), который входит в состав костей, кожи и соединительной ткани, образующихся в виде отходов при забое и переработке

животных. Коллаген состоит из жестких стержневидных молекул, которые расположены в волокнах и связаны между собой ковалентными связями [310].

Эти молекулы имеют три полипептидные цепи, расположенные в тройной спирали, которая стабилизирована водородом и гидрофобными связями. Особая структура тройной спирали обусловлена повторяющейся последовательностью Gly-X-Y (глицин–пролин–гидропролин). Только очень короткие N- и C-концевые области, называемые телопептидами, не образуют тройную спиральную структуру [310]. Это объясняется тем, что эти молекулы состоят как из внутримолекулярных, так и из межмолекулярных ковалентных сшивок, в основном включающих остатки лизина и гидроксилизина (Hyl) [307]. Эти связи удерживают атомы или ионы вместе как единое целое.

Желатин представляет собой смесь цепей: один полимер / одна цепь; две ковалентно сшитые цепи; три ковалентно сшитые цепи [308]. Желатин также имеет смесь одиночных и двойных развернутых цепей гидрофильного характера [309]. На рисунке 1.2.2.1 показана структура желатина: Ala-Gly-Pro-Arg-GY-Glu-4Hyp-Gly-Pro [305].

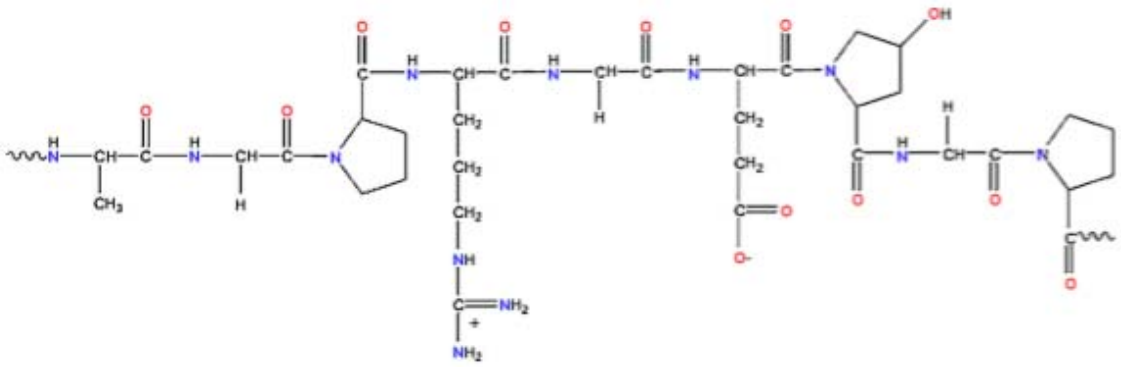


Рисунок 1.2.2.1 – Типичная структура желатина

Различают два типа желатина. Желатин типа А с изоионной точкой 6–9 получают из обработанного кислотой коллагена, тогда как желатин типа В (изоионная точка 5) получают из предварительно обработанного щелочью коллагена [290, 306, 313]. Желатин, полученный из свиной кожи, обычно называют желатином типа А, а желатин, полученный из говяжьей кожи, – желатином типа В.

Наиболее часто используемый в промышленности желатин получают из костей и шкур крупного рогатого скота и свиней. В настоящее время наблюдается быстрый

прогресс в разработке источников желатина из кожи и костей, полученных из рыбы и птицы, и может стать важным коммерческим источником желатина в будущем. Рыбий желатин имеет сходные функциональные характеристики с желатином млекопитающих. Его источниками являются кожа, кости, плавники, чешуя или плавательный пузырь. Lin et al. [120] сообщали, что ежегодно в Китае перерабатывается 300-400 тысяч тонн кальмара (*Dosidicus eschrichitii* Steenstrup). 70-80 % сухого вещества кальмаров является коллагеном. Рыбный коллаген денатурирует при более низкой температуре, вероятно, вследствие низкого содержания аминокислот (особенно пролина и гидроксипролина) по сравнению с коллагеном млекопитающих. Chiou et al. сообщили, что пленки, полученные на основе желатина, выделенного из минтая, имели более низкие значения проницаемости для водяного пара, чем пленки из желатина млекопитающих [31].

Отдельные пленки, полученные из полисахаридов или белков, имеют определенные недостатки. Так, желатин имеет тенденцию набухать или растворяться при контакте с поверхностями пищевых продуктов, обладающими высоким содержанием влаги, из-за его высокой гигроскопичности. Смешивая два различных полимера, например, белки и полисахариды, белки и липиды, полисахариды и липиды или синтетические полимеры и природные полимеры, можно получить композитные пленки. Можно ожидать, что создание композитных пленок улучшит их свойства за счет комбинации преимуществ каждого компонента. Например, включение липидов или масел (восков, жирных кислот и т.д.) в белковые пленки будет способствовать ограничению миграции молекул и улучшению механических свойств пленок [332]. В результате многочисленных исследований было изучено применение композиционных пленок на основе желатина, содержащих другие ингредиенты, такие как кукурузное масло, подсолнечное масло, хитозан, с целью улучшения механических и барьерных свойств этих пленок.

Wang et al. изучали влияние кукурузного масла на физические свойства желатиновых пленок [242]. По их данным, наблюдалось снижение паропроницаемости, увеличение толщины и прочности при растяжении пленок пропорционально увеличению содержания кукурузного масла.

Во многих исследованиях также сообщалось о создании композитных пленок, сочетающих желатин с хитозаном [331, 334, 335, 336, 337]. Гомес-Эстака и др. [343] исследовали влияние полученных из говядины и тунца желатиновых пленок, содержащих хитозан, на улучшение физико-химических характеристик пленок.

Pranoto et al. показали, что добавление геллана и к-каррагинана сопровождается увеличением температуры плавления желатиновых гелей, увеличением прочности при растяжении и барьерных свойств пленок по отношению к водяному пару, однако это также приводит к потемнению пленок [172]. Согласно исследованиям, проведенным Chiou et al., добавление в желатиновые пленки глутарового альдегида улучшило паропроницаемость и барьерные свойства по отношению к кислороду [31].

Доказано, что наночастицы обладают новыми характеристиками и могут быть включены в состав желатина для улучшения механических и барьерных свойств пленок на его основе. Это объясняется тем, что наноматериалы могут выступать в качестве физического барьера, задерживающего прохождение кислорода через полимерную матрицу нанокомпонентов [168]. Так, показано, что добавление монтмориллонита натрия (MMT) к желатину улучшает влагостойкость пленок, не оказывая влияния на их прозрачность [72]. Изучались антимикробные свойства пленок на основе желатина, содержащих нанокомпозиты серебра (AgNPs) [94]. Исследования показали, что введение нанокомпозитов приводит к повышению гидрофобности, водонепроницаемости и прочности пленок. Кроме того, пленки состава желатин/AgNPs/глина характеризовались выраженными антибактериальными свойствами по отношению к пищевым патогенам. Изучалось влияние углеродных нанотрубок на свойства желатиновых пленок [161]. Установлено, что углеродные нанотрубки увеличивают прочностные свойства пленок, но не оказывают влияния на их барьерные характеристики.

Сообщалось о наличии у желатина антиоксидантных свойств. Gomez-Guillen et al. обнаружили у желатина антимикробные свойства [73]. Однако взаимосвязь между характеристиками пептидов и антимикробными свойствами четко продемонстрирована не была.

Желатиновые биоразлагаемые пленки могут быть получены с использованием двух основных технологий. Первый метод известен как литье растворов и разработан более ста лет назад [349]. В данном методе растворы распределяют на ровные пластины, например, акриловые, кремниевые, тефлоновые, с последующим процессом сушки в условиях окружающей среды или при контролируемой относительной влажности. Пленки могут быть высушены с использованием горячего воздуха, инфракрасного излучения, микроволновой обработки или в условиях окружающей среды. Однако технология сушки может существенно влиять на физические свойства конечной пленки, такие как внешний вид, морфология пленки, механические и барьерные свойства [350]. Литье растворов широко используется для изготовления желатиновых биоразлагаемых пленок, предназначенных для упаковки пищевых продуктов [281, 328, 348, 353]. Такой подход не требует специального оборудования и потребляет меньше сырья для производства, однако он является энергоемким и трудоемким процессом [355].

После 1950-х годов для изготовления термопластичных полимеров стали применять экструзию, которая стала доминирующим методом производства пластмасс. Экструзия использует повышенную температуру, чтобы размягчить и расплавить полимер, тем самым позволяя сформировать когезионную пленочную матрицу.

Экструзионным процессам могут подвергаться сухие порошки или материалы с низким содержанием влаги [357]. Одной из важнейших частей экструдера является шнек, имеющий различные типы и конструкции. Он транспортирует материалы (полимеры) вперед через экструдер, способствует нагреву и плавлению полимеров, гомогенизирует расплав перед подачей его в матрицу [356]. Шнековые экструдеры бывают двух типов: одношнековые и двухшнековые. В отличие от одношнекового, двухшнековый экструдер имеет равномерную скорость сдвига по глубине канала, лучшие возможности смешивания и теплообмена, обеспечивает большую гибкость, поскольку он может обрабатывать различные материалы и более предпочтителен в промышленности из-за высокой производительности и скорости. Однако двухшнековые экструдеры более дороги в приобретении и обслуживании по сравнению с одношнековыми аналогами.

В дополнение к традиционному производству пластмасс, экструзия использовалась и продолжает использоваться для производства широкого спектра пищевых продуктов: обработанного мяса, продуктов на основе сурими, кондитерских изделий, макаронных изделий, детского питания, готовых к употреблению круп, закусок, кормов для домашних животных и т.д. Реакции, которые происходят во время экструзионной варки, включают в себя: желатинизацию, термическую обработку, денатурацию белка, резку, перемешивание, измельчение, гидратацию, формообразование, расширение, изменение текстуры, частичное обезвоживание и разрушение микроорганизмов и других токсичных соединений [357].

Следует отметить, что использование экструзии для изготовления съедобных/биоразлагаемых пленок все еще находится в зачаточном состоянии и в полной мере не используется. Это связано с тем, что экструзионная обработка требует навыков и знаний, необходимых для управления многочисленными параметрами обработки, такими как скорость, температура, давление, скорость подачи и т.д.

Сообщалось также об использовании такого компонента животного происхождения, как хитозан, для производства биоразлагаемых пленок. Хитозан – это аминосахар, производное линейного полисахарида, макромолекулы состоят из случайно связанных β-(1-4) D-глюкозаминовых звеньев и N-ацетил-D-глюкозамин (рисунок 1.2.2.2).

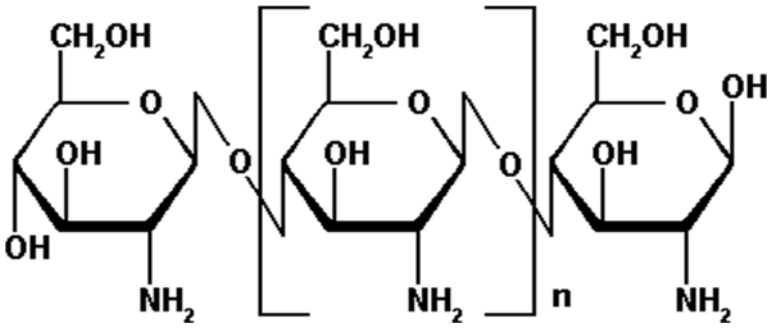


Рисунок 1.2.2.2 – Формула хитозана

Нетоксичность, биосовместимость, биодеградируемость и пленкообразующие свойства хитозана обуславливают проявляемый к нему значительный интерес в области получения биоразлагаемых съедобных пленок [21]. Однако применение пленок на основе нативного хитозана ограничено, поскольку они имеют невысокие механические и барьерные свойства, а также высокую водопроницаемость. Таким образом, для модификации свойств хитозановых пленок используются как физические, так и химические способы. Одним из самых доступных и распространенных методов модификации является смешивание хитозана с другими биополимерами (например, крахмалом или белками) [138, 147, 188].

Среди различных биополимеров крахмал проявляет определенные преимущества в смешивании с хитозаном при получении биоразлагаемых полимеров. Это обусловлено его физическими характеристиками (не имеет вкуса, запаха, прозрачен) и богатой сырьевой базой [20, 179, 201].

1.2.3. Использование отходов пищевых производств для изготовления биоразлагаемых полимеров

В связи с ростом производства полимерных изделий на передний план вышли проблемы загрязнения окружающей среды и рационального использования природных ресурсов, а вопросы переработки отходов технологических процессов стали острыми и актуальными [271, 273, 276]. Они имеют экономические и экологические аспекты, так как связаны с возрастающей потребностью в защите окружающей среды и удешевлением сырья для изготовления различных видов изделий. Поэтому сегодня начинают разрабатывать технологии производства биоразлагаемых полимерных биогибридных композиций (БГК) и изделий на их основе [272] с использованием отходов полимеров [274, 278], ассимилируемых полностью или частично.

Благодаря использованию вторично переработанного материала экономия может достигать 70 % от стоимости первичного сырья. БГК и полимеры создают путём

микробиологического и химического синтеза, а также на основе природных и синтетических полимеров [279, 280]. Примером биоразрушаемых полимеров, получаемых микробиологическим синтезом, могут служить полигидроксиалканоаты, продуцируемые водородокисляющими бактериями на органических субстратах или на смеси углерода с водородом [282, 284]. К их числу относятся полилактид и полигидроксибутират, с использованием которых производят композиты [285] и сополимеры.

В качестве продукта химического синтеза полимеров со структурой, идентичной природной, можно назвать аналог полиацетобутирата целлюлозы – метоксистирол (аналог лигнина), полиамид и полиэфир с остатками молочной и фенилмолочной кислот [290]. Однако лидером по объёмам выпуска биоразлагаемых полимеров остается полилактид (полимер молочной кислоты) [288, 291], который производят синтетическим путём или сбраживанием сахарозы, мальтозы, углеводов сусла зерна или картофеля. Молочную кислоту получают окислением пропилена оксидами азота, гидролизом 2-хлорпропионовой кислоты, из лактонитрила с образованием эфиров и их гидролизом. Полилактид можно синтезировать тремя способами [292]: термической поликонденсацией молочной кислоты; поликонденсацией молочной кислоты с азеотропной отгонкой воды; каталитической полимеризацией лактида.

Синтез перечисленных биоразлагаемых полимеров – дорогой процесс, поэтому развивается направление по созданию БГК на основе смешения синтетических полимеров и природных компонентов. Существующие технологии предполагают использование полимерных матриц и наполнителей как пищевого (крахмал, лактоза, маннит, каррагинан, агар-агар, казеин, соевая мука, производные целлюлозы и др.) [289, 293, 296, 299], так и непищевого назначения (кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты, дитиокарбаматы металлов, производные ферроцена, ароматические соединения и др.) [272, 273, 276, 279, 280, 284, 288]. Под воздействием внешних факторов и микроорганизмов указанные наполнители разрушаются, вызывая деструктивные изменения в полимерах, сокращая тем самым время их разложения и объёмы отходов.

В процессе производства, хранения и эксплуатации полимерные отходы подвергаются механохимической деструкции, в результате которой их свойства изменя-

ются на 30-50 %: понижается разрушающее напряжение, плотность, вязкость, показатель текучести расплава (ПТР) [300]. Для улучшения эксплуатационных свойств и способности к переработке как первичного, так и вторичного полимерного сырья используют различные модификаторы (пластификаторы), обеспечивающие термодинамическую совместимость полимеров путём снижения поверхностного натяжения на границе раздела фаз и увеличения между ними адгезии в смесевых системах [302]. Для модификации и достижения гомогенности БГК используют кремнийорганические жидкости (силаны, силоксаны), пероксиды, воски, эластомеры, лигнин, глицерин, сорбитол, полиоксиэтиленгликоль и др. В зависимости от природы полимера и режимов переработки модификация может привести к изменению молекулярной массы БГК, образованию поперечных связей макромолекул или сополимеров с улучшением реологических и физико-механических характеристик вторичного сырья.

Наиболее широко из природных соединений в биоразлагаемых упаковочных материалах используют крахмал [289, 293, 296] и различные композиции на его основе (поливиниловый спирт – крахмал – тальк; крахмал – сэвилен – алифатический полиэфир; крахмал – олефины; хитозан – целлюлоза – крахмал и др.). В составе отходов пищевых производств (ОПП), наряду с белками, липидами, минеральными веществами, содержится и крахмал, массовая доля которого достигает 43,3–58,8 % (в кукурузной и картофельной мезге) [274]. Поэтому возможно предположить, что использование их при переработке полимерных отходов может улучшить качество готовых изделий благодаря изменению реологических и механических свойств полимеров, а также ускорить процесс их разложения. Ранее была установлена возможность использования ОПП в количестве 10–23 % для создания биоразлагаемых упаковочных композиций на основе полиэтиленовых и полипропиленовых отходов [274]. Вследствие этого можно решить задачу по разработке способа модификации биогибридных композиций путём увеличения массовой доли наполнителей, что могло бы ещё более удешевить процесс их изготовления и улучшить свойства вторичного сырья для производства упаковочных материалов.

1.2.4. Использование микроорганизмов для получения биоразлагаемых полимеров

Наиболее распространенной группой биоразлагаемых полимеров, получаемых биотехнологическим путем, являются полигидроксиалканоаты (ПГА) – термопластические полиэфиры, синтезируемые различными бактериями в качестве внутриклеточного запасного материала в условиях лимитирования роста питательными элементами (например, азотом, фосфором) и при избыточном содержании источника углерода. В последние годы изучению ПГА уделяется огромное внимание благодаря их потенциальному применению в различных областях – от сельского хозяйства до медицины. Однако следует отметить, что, хотя технология культивирования и процесс экстракции полимера с каждым годов совершенствуется, в промышленном масштабе производство ПГА пока не может соревноваться с синтетическими полимерами из-за высокой стоимости субстратов для культивирования. В этой связи в настоящее время растет потребность в новых штаммах, способных синтезировать ПГА при росте на недорогих ростовых субстратах [301].

Наиболее распространенным и изученным представителем ПГА является гомополимер поли(3-гидроксибутират) [П(3ГБ)], однако П(3ГБ) обладает высокой степенью кристалличности (70-80 %), что затрудняет изготовление из него изделий [33, 89]. Список известных типов ПГА пополняется, и в настоящее время появляется информация о возможности микробного синтеза полимеров этого класса, содержащих новые, в том числе необычные, мономеры [30, 221]. Сравнительно недавно в литературе появились данные по синтезу сополимерных ПГА, содержащих в своем составе мономеры 3-гидрокси-4-метилвалерата (3Г4МВ) [44, 200, 227]. К настоящему времени в качестве продуцентов этих сополимеров в основном описаны генетически модифицированные штаммы [110, 200, 227] и в меньшей степени природные микроорганизмы [109], обладающие такой способностью.

Не меньший интерес для упаковочной отрасли представляют полимерные материалы на основе поли(3-гидроксибутирата-со-3-гидроксивалерата) (PHBV) [12, 14,

17, 247]. В зависимости от процентного содержания гидроксибутирата (HB) и гидроксивалерата (HV) могут модифицироваться свойства PHBV в широких пределах. Тем не менее, до недавнего времени повсеместное применение этих материалов ограничивали их высокая хрупкость, а также низкие механические, термические и барьерные свойства. В ряде исследований показано, что термические и механические свойства PHBV могут быть улучшены путем их модификации различными компонентами. Так, в работе [240] сделан вывод о том, что нанокристаллы модифицированного ацетилированного хитина повышают термомеханические свойства нанокомпозитов PHBV/хитин. Добавление нанокристаллической целлюлозы к матрице PHBV улучшило термические, механические, гидрофильные, барьерные свойства и биоразлагаемость полимера [132, 261, 262, 263]. Показано, что частицы графена играют роль зародышеобразователей для кристаллизации PHBV, вследствие чего улучшаются его механические свойства [217].

Масштабы производства и стоимость полигидроксиалканоатов определяют возможные области применения (сельское и коммунальное хозяйство, восстановительная медицина, фармакология). Термопластичные ПГА можно перерабатывать общепринятыми методами в изделия различного назначения, среди которых имплантаты и эндопротезы для восстановительной медицины, основа для депонирования и доставки биологически активных соединений, включая лекарственные препараты, биоразрушаемые упаковочные материалы, предметы быта и многое другое [25, 27, 238]. Новое направление применения ПГА, ориентированное на понижение неконтролируемого распространения и накопления в биосфере ксенобиотиков, – это конструирование долговременных и адресных препаратов нового поколения для защиты культурных растений от сорняков, вредителей и возбудителей болезней [62, 239].

Другим примером биоразлагаемого полимера, синтезируемого микроорганизмами, является бактериальная целлюлоза (БЦ) – биополимер, синтезируемый микроорганизмами и аналогичный по химической структуре растительной целлюлозе. Он обладает уникальными свойствами, включая прочность, эластичность, газопроницаемость, высокую влагоудерживающую способность; характеризуется биосовместимостью, не проявляет цитотоксичности и не вызывает аллергических

реакций [237]. Показано, что пленки БЦ эффективны в качестве носителя клеток для технологий клеточной и тканевой инженерии, ранозаживляющего материала при реконструкции дефектов тканей с возможностью депонирования и доставки лекарственных препаратов [207].

Бактериальная целлюлоза в сочетании с хитозаном и альгинатом, а также другими компонентами вызывает торможение роста патогенных микроорганизмов [24, 108, 224]. Это позволяет рассматривать композитные пленки БЦ для лечения инфицированных кожных ран. Благодаря трехмерной пористой структуре возможно получение БЦ в композиции с металлическими частицами серебра в качестве антибактериального и ранозаживляющего средства. Описаны различные способы получения композитов БЦ с наночастицами серебра (БЦ/AGNps) и показана их выраженная антибактериальная активность [43, 61, 258].

Другими микробными полисахаридами, представляющими интерес в качестве сырья для производства биоразлагаемых материалов, являются геллан, кефиран и ксантан, а также FucoPol – недавно зарегистрированный экзополисахарид, продуцируемый *Enterobacter* A47 [4, 63, 235].

Полилактид (PLA, рисунок 1.2.4.1) представляет собой прозрачный, бесцветный, термопластичный полимер, который получают как синтетическим способом, так и из природного сырья путем молочнокислого брожения сусла кукурузы, картофеля, зерновых культур и другого сырья природного происхождения.

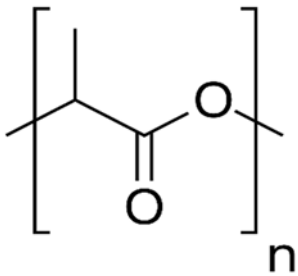


Рисунок 1.2.4.1 – Структурная формула полилактида

Изделия из PLA характеризуются высокой прочностью, прозрачностью и блеском, а также лучшей способностью сохранять форму после сжатия или кручения по

сравнению с полипропиленом. Из него получают пленку, волокно, упаковку для пищевых продуктов и много другое. В связи с тем, что полилактид имеет свои особенности, изучение структуры PLA и смесей на его основе очень важно. Молекулярная и надмолекулярная структура полимера определяет его стойкость к действию кислорода, озона, УФ-излучения, температуры [88, 374].

Известно применение компонентов дрожжевых клеток, в частности полисахаридных суспензий β-(1-3)-(1-6)-D-глюкана, для получения биоразлагаемых пленок [152].

1.3. Анализ модифицирующих добавок для придания полимерным материалам антимикробных свойств

В последние годы из-за ухудшения экологической обстановки и, в связи с этим, значительным ростом нежелательной микрофлоры все большую актуальность приобретает проблема разработки упаковочных полимерных материалов, обладающих антимикробными свойствами. На поверхности всех продуктов, особенно пищевых, всегда находится определенная микрофлора. При неблагоприятных условиях на их поверхности возможно развитие патогенных микроорганизмов, способных вызывать различные заболевания. Поэтому необходимо защитить продукты на стадии производства, например, с помощью различной упаковки. Обычная полимерная упаковка не способна оказать значительного влияния на микрофлору продукта и предотвратить развитие патогенной микрофлоры, если продукт изначально был заражен. Поэтому важно придать антимикробные свойства непосредственно слою, контактирующему с поверхностью продуктов [340, 345].

В основном, полимерные материалы повреждаются микроскопическими грибами, но и бактерии вносят свой вклад, взаимодействуя с различными органическими добавками, содержащимися в изделиях. При развитии микроорганизмов на поверхности полимеров может наблюдаться изменение цвета или появление пятен из-за действия внутриклеточных пигментов (в основном плесени – пенициллa и аспергилла) и

внеклеточных красителей (продуктов метаболизма бактерий); изменение проводимости полимеров и ухудшение изоляционных свойств из-за развития колоний микроорганизмов на поверхности изделия; изменение механических свойств в результате взаимодействия бактерий с пластификаторами и стабилизаторами.

Наиболее существенным недостатком биоразлагаемых полимеров является развитие микроорганизмов на их поверхности. Колонии микроорганизмов создают микрошероховатости на поверхности материалов, в которых задерживаются частички пыли, также повышается проницаемость к газам и растворителям, появляется посторонний запах вследствие выделения продуктов метаболизма микроорганизмами (аминов, аммиака и сероводорода). В разных странах широко распространена предварительная стерилизация поверхности пленок непосредственно перед ее использованием (фасовкой продукции) с помощью различных физических методов или химических агентов, например, ультразвуком, обработкой горячим воздухом или перекисью водорода. Однако данные методы обеспечивают только обеззараживание исходного материала и не гарантируют антимикробную защиту упаковки, особенно при нарушении ее целостности в процессе использования и хранения [298, 314, 316, 319].

Введение антимикробных агентов непосредственно в полимерный материал на этапе его создания может улучшить показатели защитного действия новых упаковочных материалов. Данное направление актуально по следующим причинам: а) введение антимикробного агента (добавки) в полимерную матрицу позволяет закрепить его в слое материала, увеличив таким образом срок его действия, б) появляется возможность контролировать массоперенос антимикробного агента из упаковки в продукт [319, 326, 327, 333].

Используемые антимикробные добавки должны быть безопасными, экологически чистыми, многофункциональными и стабильными на всех стадиях переработки. При их выборе необходимо руководствоваться основными санитарно-гигиеническими требованиями [75, 338, 339]. Соблюдение данных правил позволяет не только гарантировать гигиеничность упаковки, но также придает ей принципиально новые свойства путем модификации исходного полимерного материала [293, 297, 315].

В связи с тем, что микроорганизмы, поражающие упаковочные материалы, очень разнообразны, наиболее рационально применять биоциды широкого спектра действия, а также смеси различных антимикробных соединений. Особый интерес представляют биоциды с ограниченным сроком действия, поскольку с истечением определенного времени снимается вопрос о токсичности материала. С практической точки зрения интересно использование полимерных биоцидов (оловоорганических и др.), менее опасных для окружающей среды, чем низкомолекулярные соединения. Перспективны также «химические прививки» на полимеры консервирующих веществ, которые имеют активные группы, вступающие в химические реакции с функциональной группой полимера [322, 325, 326].

Применение биоцидов может быть направлено, во-первых, на защиту материалов от действия микроорганизмов; во-вторых, на защиту человека от действия патогенных микроорганизмов.

Механизм действия фунгицидов и бактерицидов основан на:

– взаимодействии с биологически важными веществами клетки микроорганизма (клеточными метаболитами);

– подавлении активности ферментов микроорганизмов;

– нарушении структуры и функционирования биомембран и клеточных стенок микроорганизмов [341, 343, 344, 366].

В основе токсического действия биоцидов, применяемых для защиты от биоповреждений различных материалов и изделий, лежит их способность ингибировать те или иные реакции метаболизма микроорганизмов, нарушать их клеточные структуры. Биоцид первоначально контактирует с клеточной мембраной, проникает через нее в клетку и затем уже вступает во взаимодействие с внутриклеточным содержимым [366, 368].

Добавление антимикробных агентов в упаковочные материалы не только защищает их от воздействия микроорганизмов в неблагоприятных условиях, но и влияет на антимикробные свойства упакованных товаров, например, придает им устойчивость к воздействию патогенных микроорганизмов [268, 372, 373].

Основными требованиями к современным биоцидам являются: безопасность в использовании, отсутствие вредного воздействия как на организм человека, так и окружающую среду, высокая активность в отношении вредных биофакторов, доступность и низкая стоимость [371, 375].

Существует большой ассортимент антимикробных добавок. Основными среди них являются:

– ионы металлов, сами металлы и их соединения;

– химические консерванты – органические кислоты, соли, эфиры, синтетические полимерные соединения с антимикробной активностью, например, полигуанидины, полифосфонаты и другие;

– антибиотики и бактериоцины микробного происхождения;

– вещества природного происхождения с антимикробными свойствами (экстракты трав и пряностей, компоненты из древесного и растительного сырья) [146].

По назначению антимикробные добавки можно разделить на два типа:

– биостабилизаторы – защищают полимерные материалы от обрастания грибками, водорослями, плесенью, позволяют предотвратить разрушение пластиков микроорганизмами;

– биомодификаторы – придают полимерным материалам способность поддерживать стерильность поверхности в течение длительного времени и предотвращают появление запаха [259, 260].

В зависимости от предназначения антимикробные добавки подразделяются на бактерицидные и фунгицидные. Из неорганических веществ фунгицидной активностью (способностью подавлять рост и развитие микроскопических грибов) обладают сера и ее соединения, соли металлов, особенно меди, из органических веществ – соли и различные производные дитиокарбаминовых кислот. Высокую фунгицидную активность проявляют производные фенолов, триазола, имидазола [379, 380, 383]. В качестве бактерицидов используют соединения йода, гипохлориты, спирты, сильные окислители (CH_3COOOH, $KMnO_4$), соли и комплексные соединения серебра, гуанидины и бигуаниды, некоторые карбоксипроизводные 1,3-пропилендиамина и диэтилен-триамина,

сульфаниламидные препараты, амиды и тиоамиды пиридин- и пиразинкарбоновых кислот. Они предотвращают рост и развитие бактериальных клеток [128, 382].

Наиболее распространены следующие технологии производства антимикробных полимерных материалов:

1) синтез полимеров с биоцидными свойствами путем введения соответствующих групп, фрагментов в их молекулярную цепь;

2) введение антимикробной добавки в базовый полимерный материал при изготовлении его товарной формы;

3) нанесение дополнительных слоев, содержащих антимикробную добавку, на завершающей стадии технологического цикла получения материала или обработка поверхности готовых изделий (пакетов, тары) из традиционных полимерных материалов составами антимикробного действия, в частности, их нанесение путем распыления в виде аэрозолей (этот способ придания материалу или упаковке бактерицидных свойств используют, в основном, для антимикробных добавок, достаточно эффективных, но разрушающихся при воздействии температурных, механических факторов, или для усиления защитного действия упаковки);

4) нанесение тонких полимерных пленок (ламинатов) или слоев, содержащих антимикробную добавку, на любую поверхность, в том числе готовый материал (термопластичные антимикробные полимерные материалы получают введением антимикробной добавки в композицию для получения из нее изделия (пленки, тары, покрывного материала, комплектующих упаковки) различными способами: экструзией, литьем под давлением, ламинированием, каландрованием, кашированием, вакуумным формованием). В случае получения многослойных материалов добавки вводятся в слой, непосредственно контактирующий с защищаемым объектом. При этом антисептическими свойствами может обладать либо один из слоев, непосредственно прилегающих к продукту, либо все слои в зависимости от целевого использования нового материала [55, 384, 385].

Для каждого проектируемого применения антимикробная добавка и полимерная составляющая материала должны быть специально подобраны с учетом их безопасности, эффективности, доступности, экономической целесообразности [369, 378].

Пищевые упаковочные пленки с антимикробной активностью можно классифицировать на 2 группы:

1) пленки, которые позволяют антимикробным агентам мигрировать в пищевой продукт (варианты A, B и C на рисунке 1.3.1);

2) пленки, которые не высвобождают антимикробный компонент и предотвращают рост микроорганизмов на поверхности пищи (вариант D на рисунке 1.3.1) [223].

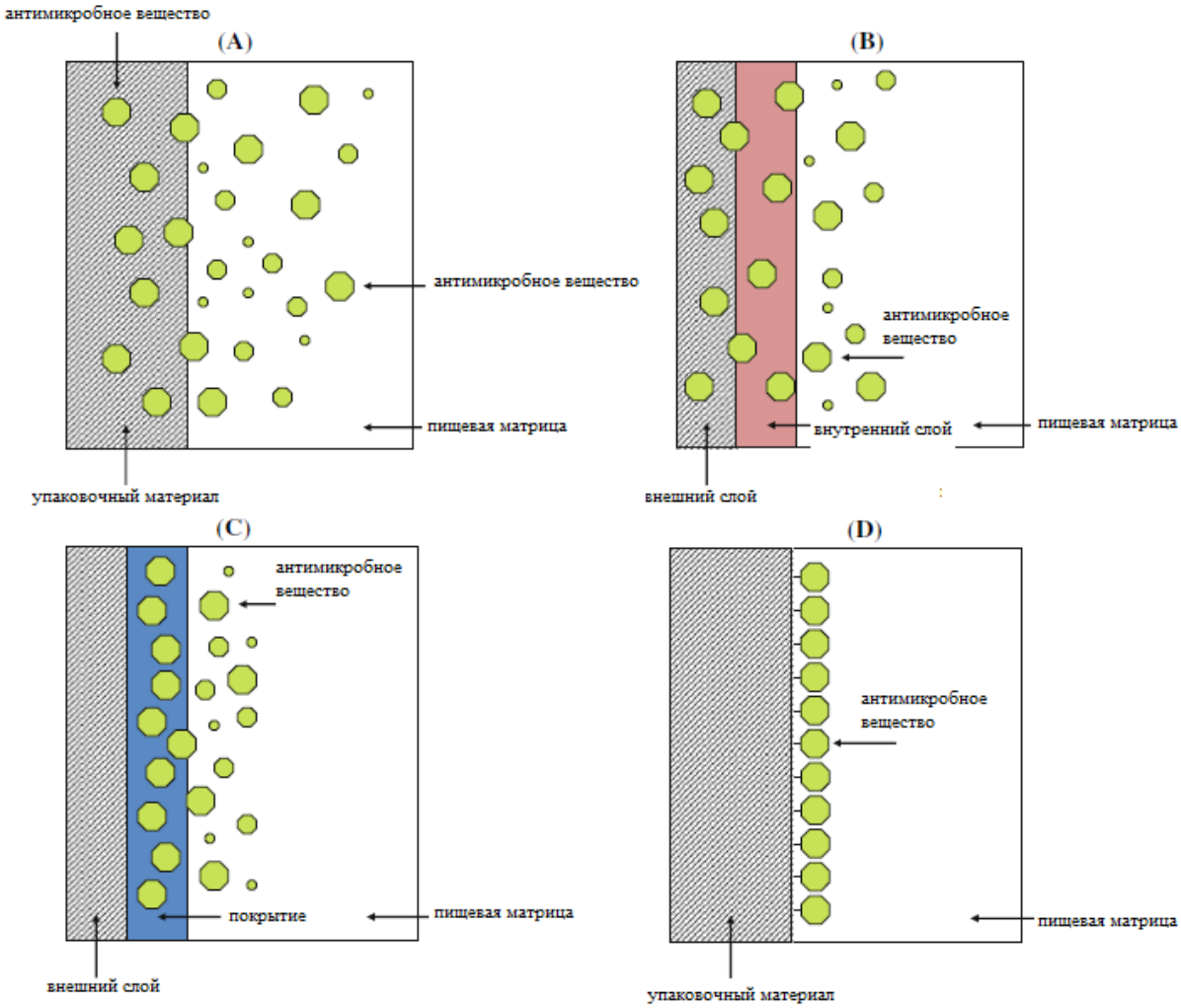


Рисунок 1.3.1 – Схематичное изображение антимикробного упаковочного материала [83, 178]

В первом случае консервант находится либо внутри, либо на поверхности упаковочного материала. Соответствующее вещество может высвобождаться полностью

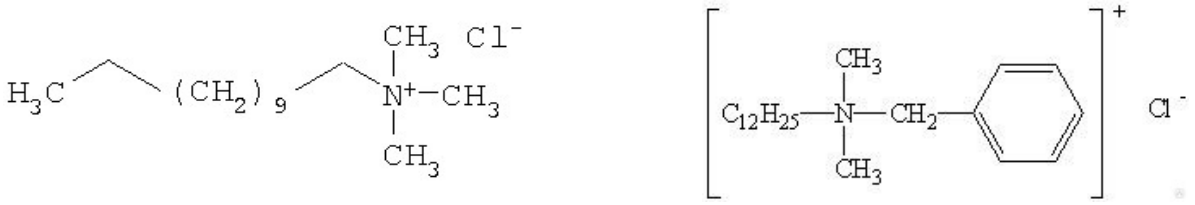
или в определенном количестве на поверхность продукта для осуществления биоцидного действия.

На рисунке 1.3.1: A – упаковочная система, в которой антимикробный компонент находится в единственном слое и постепенно высвобождается в пищевой продукт; B – такая же система, но с внутренним слоем, позволяющим контролировать высвобождение продукта; C – упаковочная система состоит из слоя упаковочного материала, покрытого слоем, содержащим антимикробный компонент; D – упаковочная система, в которой антимикробная активность реализуется только тогда, когда микроорганизмы вступают в контакт с поверхностью упаковочного материала [83, 178]. Для обоих типов упаковочных систем необходим прямой контакт пищевого продукта с упаковочным материалом.

Наиболее распространенными биоцидными добавками в полимерные материалы являются комплексы на основе серебра, различных ПАВ, хитозана, растительных комплексов, которые, помимо бактерицидных свойств, придают полимерам устойчивость к свету, пластичность [363, 377]. Продемонстрирована активность таких антимикробных соединений, как лизоцим, низин, органические кислоты, эфирные масла, включенных в структуру съедобных упаковочных пленок, по отношению к пищевым патогенам [19, 58, 173, 174, 164, 197].

Четвертичные аммониевые соли (ЧАС). Четвертичные аммониевые соли (рисунок 1.3.2) отличаются от других ПАВ высокой поверхностной активностью (как в кислой, так и в щелочной средах), хорошей совместимостью с веществами разной природы. Практически все поверхностно-активные ЧАС – бактерициды, а многие из них также обладают фунгицидными, вирулицидными и спороцидными свойствами.

Эти свойства особенно важны при создании пленочных материалов для упаковки пищевых продуктов. Другим важным качеством ЧАС является способность придавать материалам антистатические свойства, повышая на несколько порядков электропроводность материалов [347, 364, 365].



а б

Рисунок 1.3.2 – Представители ЧАС:

а – додецилтриметиламмоний хлорид; б – дидецилдиметиламмония хлорид

ЧАС взаимодействуют с поверхностными образованиями бактериальной клетки. Они усиливают способность гуанидина связываться с поверхностью клетки, чем вызывают ее дестабилизацию, нарушение барьерных и транспортных функций и деструкцию. Субоптимальные концентрации ЧАС вызывают менее глубокие изменения в структуре макромолекул цитоплазматической мембраны и, вероятно, являются сигналом для перестройки генетической и метаболической программ, реорганизации поверхностных структур бактериальной клетки с целью обеспечения выживания в неблагоприятных условиях [361, 362].

Высокая стоимость кристаллических ЧАС ограничивает их применение в различных отраслях промышленности. Видимо, одним из путей расширения спектра их применения является поиск рациональных способов использования с малыми количествами в составе материалов. В этом случае применение в полимерных материалах ЧАС может быть вполне рентабельным [153].

Соединения серебра. Серебро оказывает сильное олигодинамическое действие на многие виды микроорганизмов (рисунок 1.3.3). В последнее время интерес к препаратам серебра повысился в связи с токсическим действием антибиотиков на внутренние органы, подавлением иммунитета, дисбактериозом после длительной антибактериальной терапии, а также появлением штаммов возбудителей, устойчивых к антибиотикам (проблема антибиотикорезистентности).

Рисунок 1.3.3 – Механизм действия ионов серебра на бактерии

Наиболее эффективными формами серебра являются препараты, содержащие коллоидные (наноразмерные) частицы металла. Они обладают более выраженным биоцидным эффектом по сравнению с ионным серебром. Значительная доля ионного серебра при попадании его в желудочно-кишечный тракт образует нерастворимые соли, выпадает в осадок и теряет свою биоцидную активность. Переход от ионной формы серебра к металлическим нанокластерам позволяет снизить его токсичность для клеток высших организмов, не подавляя антимикробной активности в отношении патогенной микрофлоры.

Наночастицы серебра, особенно в тех случаях, когда они стабилизированы, обладают большой устойчивостью и могут оказывать антимикробное действие длительное время. Коллоидные системы, содержащие наночастицы серебра, эффективно подавляют рост и развитие бактерий различных видов (кишечную палочку, сальмонеллу, стафилококк, энтерококк, синегнойную палочку и др.). Большой интерес вызывает фунгицидное действие структурированного серебра, поскольку кандидомикозы, вызываемые чаще всего грибами рода *Candida*, являются наиболее распространенными патогенами у человека и животных [140, 318, 324].

На данный момент соединения серебра – самый широко используемый антимикробный агент при производстве биоразлагаемых полимерных материалов. Так,

патент РФ № 132338 описывает контейнер для медицинских изделий и препаратов, содержащий коробчатую емкость-корпус с крышкой, снабженной ручкой, выполненный из бактерицидного полимера с антимикробными добавками, в качестве которых используют биомодификаторы, представляющие собой наночастицы или ионы серебра, являющиеся активными компонентами пластика, обеспечивающими стерильность поверхности и уничтожающими запах, и/или биостабилизирующие добавки, защищающие пластик от отрицательного воздействия микроорганизмов, вызывающего изменение свойств или внешнего вида полимера [316].

В патенте РФ № 128185 описан контейнер для отходов, включающий корпус, выполненный из бактерицидного полимера с антимикробными добавками, содержащими наночастицы серебра или ионы серебра, в качестве которых используют биомодификаторы, являющиеся активными компонентами пластика, обеспечивающими стерильность поверхности и уничтожающими запах, и/или биостабилизирующие добавки, защищающие пластик от отрицательного воздействия микроорганизмов, вызывающего изменение свойств или внешнего вида пластика [317].

На мировом рынке представлены готовые сертифицированные изделия с добавлением наноразмерного серебра. Например, в контейнере для продуктов корейской фирмы A-DO Global используются наночастицы серебра, связанные с поверхностью материала, которые обеспечивают стойкий антибактериальный эффект в течение двух лет. Такой контейнер предохраняет продукты от порчи, а также значительно продлевает срок их хранения. Бутылочка для кормления производства корейской фирмы Baby Dream® предназначена для ситуаций, когда нет возможности стерилизовать продукт питания для младенца (рисунок 1.3.4).

Рисунок 1.3.4 – Бутылочка для кормления фирмы Baby Dream®

Наночастицы серебра, расположенные на внутренней поверхности материала, препятствуют жизнедеятельности микроорганизмов, таким образом, защищая малыша от пищевых отравлений [11, 321, 329, 346].

Кроме наноразмерного серебра, известно применение наночастиц оксида цинка [216] и диоксида титана [5, 216] для получения антимикробных упаковочных материалов.

Летучие соединения. К летучим соединениям, используемым для создания упаковочных материалов с антимикробными свойствами, относятся диоксид углерода, пары этанола, диоксид серы [82], диоксид хлора, растительные экстракты, эфирные масла [124, 125, 195, 214], аллил-изотиоцианат [171]. Эфирные масла представляют собой обширную группу летучих соединений, они классифицируются как «ароматизаторы» согласно European Decision 2002/113/EC (22) и признаны Управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США (FDA) безопасными (GRAS). Ряд исследований показал потенциальные преимущества использования эфирных масел в качестве активных агентов в упаковке, включая сохранение исходных характеристик пищевых продуктов, защиту от микробиологического загрязнения и, следовательно, продление срока годности [16]. Более того, хорошо известны антимикробные и антиоксидантные свойства эфирных масел [112, 213].

Диоксид серы – эффективный антимикробный агент, традиционно используемый в качестве консерванта в овощных и фруктовых продуктах, сухофруктах, вине. ClO_2 также привлекает внимание в качестве антимикробного агента в активной упаковке. Он имеет статус GRAS применительно к консервированию фруктов и овощей [56, 84]. Эмиттеры этанола представляют собой еще одну развивающуюся области рынка активной упаковки. Этанол обычно эффективен против плесени, но также может ингибировать рост дрожжей и бактерий. Эмиттеры этанола широко используются в Японии для продления сроков хранения хлебобулочных изделий с высоким содержанием влаги и высушенных рыбных продуктов [47].

Результаты некоторых исследователей по разработке активных пищевых упаковок с летучими соединениями (карвакрол, эфирное масло корицы, тимол, эфирное масло душицы) приведены в работах [7, 23, 57, 135, 181].

Alboofetileh et al изучили антимикробную активность пленок на основе альгината с эфирными маслами тмина, майорана и корицы по отношению к основным пищевым патогенам: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* и *Listeria monocytogenes* [3]. Во всех образцах пленок эфирное масло майорана показало максимальную антимикробную активность.

Возможны два способа модификации упаковочной полимерной пленки летучими соединениями:

1) Включение летучих компонентов в структуру пленки. Например, в работе Ramos et al. оптимизирована система контролируемого высвобождения карвакрола и тимола из полипропиленовых пленок. Активные пленки вырезались и размещались на крышках контейнеров, в которых хнарилась свежая клубника [181].

Активная упаковка предложена в работе [79]. Авторы разработали материал с комбинацией различных эфирных масел, обычно используемых в пищевой промышленности (эфирное масло душицы, коричный альдегид, тимол, карвакрол, гидрокоричный альдегид), с ароматизаторами (ваниль, банан, клубника).

López et al. изучали антимикробную активность гибких пленок на основе полипропилена и сополимера полиэтилен/этилен виниловый спирт, в структуру которых были включены корица, душица или коричный альдегид [125]. Результаты показали, что такие пленки могут быть использованы для защиты пищевых продуктов от контаминации широким кругом микроорганизмов (грамположительных и грамотрицательных бактерий, грибов и дрожжей). В работе Manso et al. разработан противомикробный и антимикотоксиновый упаковочный материал на основе коричного масла [136].

Zhu et al. представили пример летучего антиоксиданта, включенного в структуру упаковочной пленки [270].

2) Нанесение летучих компонентов на поверхность пленки. Альтернативной аключению антимикробных соединений в структуру пленки при экструзии является их нанесение на поверхность пленки. Преимущество такого подхода заключается в нанесении антимикробного компонента контролируемым образом, без воздействия на него высоких температур и сил сдвига. Кроме того, покрытие может наносится на

более поздних стадиях производства пленки, что минимизирует возможность контаминации. Покрытие может служить носителем антимикробных агентов, чтобы поддержать высокую концентрацию консерванта на поверхности пищевого продукта.

Rodriguez et al. разработали новую бумажную упаковку, содержащую корицу, и протестировали ее противогрибковую активность по отношению к *Rhizopus stolonifer* в экспериментах *in vitro* и *in vivo* [196]. Эфирное масло корицы добавлялось в твердый парафин и использовалось в качестве покрытия на бумажную упаковку. Результаты показали, что 6 % коричного масла в активной упаковке полностью ингибировало рост *Rhizopus stolonifer*.

Изучалась антимикробная активность двух упаковочных пленок (полипропилен и полиэтилентерефталат), покрытых различными концентрациями (0 %, 4 %, 6 %, 8 %) эфирного масла из душицы обыкновенной и этиллаурил HCl-аргината, по отношению к двум штаммам *E. coli* O157:H7 с использованием систем *in vitro* и моделей на основе сыра из овечьего молока. Тесты *in vitro* показали, что покрытые пленки эффективны против обоих исследованных штаммов. На модели сыра из овечьего молока только пленки на основе полиэтилентерефталата, покрытого этиллаурил HCl-аргинатом (6 %), показали эффективность [162].

В пищевой промышленности существует необходимость разработки полимерных упаковочных материалов, осуществляющих контролируемое высвобождение антиоксидантов. В зерновой промышленности в настоящее время используются антиоксиданты бутилгидроксианизол или бутилированный гидрокситолуол, которые включают в восковой слой. В работе [114] оценивалась эффективность пленок, пропитанных антиоксидантами, по замедлению окисления линолевой кислоты. Авторы включили бутилированный гидрокситолуол и α-токоферол в слой термосвариваемого соэкструдированного полиэтилена и определили скорость высвобождения антиоксидантов из упаковочной пленки в продукт. Заметную эффективность при 45°C проявил бутилированный гидрокситолуол, в отличие от α-токоферола.

Органические кислоты. Органические кислоты – это наиболее распространенные химические соединения, используемые на промышленном уровне для сохранения качества пищевых продуктов. Спектр их антимикробного действия очень широк,

так они могут ингибировать рост и размножение микробных клеток посредством различных механизмов. К ним относятся, в том числе, снижение pH субстрата или питательной среды из-за увеличения концентрации протонов и изменение проницаемости клеточных мембран вследствие взаимодействия с мембранными белками [45]. Кроме того, слабо диссоциированные органические кислоты легко преодолевают липидный бислой клеточных мембран микробных клеток и, попав внутрь клетки, вследствие нейтрального pH клеточной цитоплазмы диссоциируют на кислотные анионы и заряженные протоны, что приводит к инактивации клеток и вызывает нарушение клеточных сигнальных систем и активного транспорта генетического материала [220].

В ряде исследований продемонстрировна эффективность использования органических кислот (муравьиной, уксусной, молочной, лауриновой, яблочной, *n*-аминобензойной, пропионовой, сорбиновой) в производстве пищевой упаковки [13, 18, 46, 64, 163, 182, 184, 185].

Антимикробные ферменты. В качестве биоконсервантов, которые можно включить в структуру упаковочных пленок, могут быть использованы такие ферменты, как лизоцим, лактопероксидаза, хитиназа, глюкозооксидаза [38, 178].

Лизоцим (1,4-β-N-ацетилмурамидаза, 14,4 кДа) представляет собой гидрофильный белок, который хорошо изучен и широко используется в качестве природного биоконсерванта в упаковочных материалах [176]. Лизоцим играет важную роль в предотвращении бактериальных инфекций, особенно грамположительных бактерий. Он в большом количестве присутствует в слезах, слюне, грудном молоке, мускусе, яичном белке. Возможность использования лизоцима для создания антимикробных упаковочных материалов изучалась рядом авторов [9, 48, 68]. В последние годы получали антимикробные упаковочные материалы путем включения лизоцима в поливиниловый спирт [139], пленки на основе зеина [77, 143] и целлюлозы [68], а также полиэтилентерефталата [39].

Бактериоцины. Бактериоцины молочнокислых бактерий – это пептиды, ингибирующие размножение родственных и неродственных микроорганизмов [8]. Эти компоненты, как правило, термостабильны, гипоаллергенны и легко расщепляются

протеолитическими ферментами в ЖКТ человека [36]. Наиболее известными бактериоцинами, которые нашли применение в производстве пищевых упаковочных материалов, являются низин и педиоцин [64, 145, 149, 203].

Коммерческое применение антимикробных съедобных пленок и покрытий. Известно множество исследований и разработок, посвященных разработке и применению антимикробных пленок и покрытий в пищевой отрасли. Тем не менее, большинство из них разработаны и протестированы на лабораторном уровне [92, 97, 182, 186], тогда как их коммерческое использование ограничено. В пищевой промышленности используются коммерческие съедобные пленки и покрытия для продления сроков годности продуктов: Tal-ProLong™, FreshSeal®, NatureSeal®, ProFruit, Provegetable, Vege-Coat, Z*Coat™, Articoat DLP2, Myvacet, and MycoStop Gel. Хотя они не содержат противомикробных препаратов, они продлевают микробиологический срок годности продуктов за счет создания модифицированной атмосферы.

Tal-Prolong ™ представляет собой покрытие на основе полиэфира сахарозы, состоящее из смеси жирных кислот, карбоксиметилцеллюлозы и монодиглицеридов жирных кислот, производимое TAL Chemicals Company (Рединг, Великобритания). FreshSeal® и NatureSeal® AgriCoat, которые представляют собой пищевые покрытия на основе гидрохлорида хитозана и метилцеллюлозы, соответственно, разработаны NatureSeal, Inc. (Вестпорт, Коннектикут, США) и коммерциализированы Planet Polymer Technologies, Inc. (Сан-Диего, Калифорния, США) и Mantrose-Haeuser Co., Inc. (Вестпорт, Коннектикут, США), соответственно. Данные покрытия используются для продления срока годности свежесрезанных фруктов, а также в качестве ингибитора потемнения нарезанных овощей и грибов. Vege-Coat – это съедобное покрытие на основе зеина, содержащее другие ингредиенты и выпускаемое компанией Garuda International Inc. (Калифорния, США). Z*Coat ™ коммерциализуется Zumbro, Inc. (Хейфилд, Миннесота, США); это покрытие на основе зеина, используемое для продления срока годности орехов с шоколадным покрытием [167]. Myvacet – это ацетилированное моноглицеридное покрытие, которое предлагается Quest Int. (Цвиндрехт, Нидерланды) для продления срока годности орехов. Articoat DLP02, пектиновое по-

крытие с ацетатом натрия и органическими кислотами (молочная, уксусная и лимонная кислоты), производится Chemital S.A. (Барселона, Испания) и реализуется Mantrose-Haeuser Co., Inc. для использования в приготовленных пищевых продуктах для подавления роста микроорганизмов. MycoStop Gel представляет собой водное покрытие на основе пищевых смол с противогрибковой активностью, защищающее сыр от микробиологической порчи во время созревания. Этот продукт разработан AEB Group (Буэнос-Айрес, Аргентина).

1.4. Основные группы микроорганизмов, участвующих в разложении отходов на полигонах ТБО

Анаэробное превращение практически любого органического вещества проходит через четыре последовательных стадии (рисунок 1.4.1):

– стадия гидролиза (расщепления) сложных биополимерных молекул (белков, липидов, полисахаридов) на более простые олиго- и мономеры: аминокислоты, углеводы, жирные кислоты;

– стадия ферментации (брожение, кислотогенная стадия) образовавшихся мономеров до еще более простых веществ – низших кислот и спиртов, при этом образуются также углекислота и водород;

– ацетогенная (синхронная) стадия, в результате которой образуются ацетат, водород, углекислота;

– метаногенная стадия, которая приводит к конечному продукту расщепления сложных органических веществ – метану, если в среде нет альтернативных акцепторов электронов, таких как нитрат, сульфат, Fe (III).

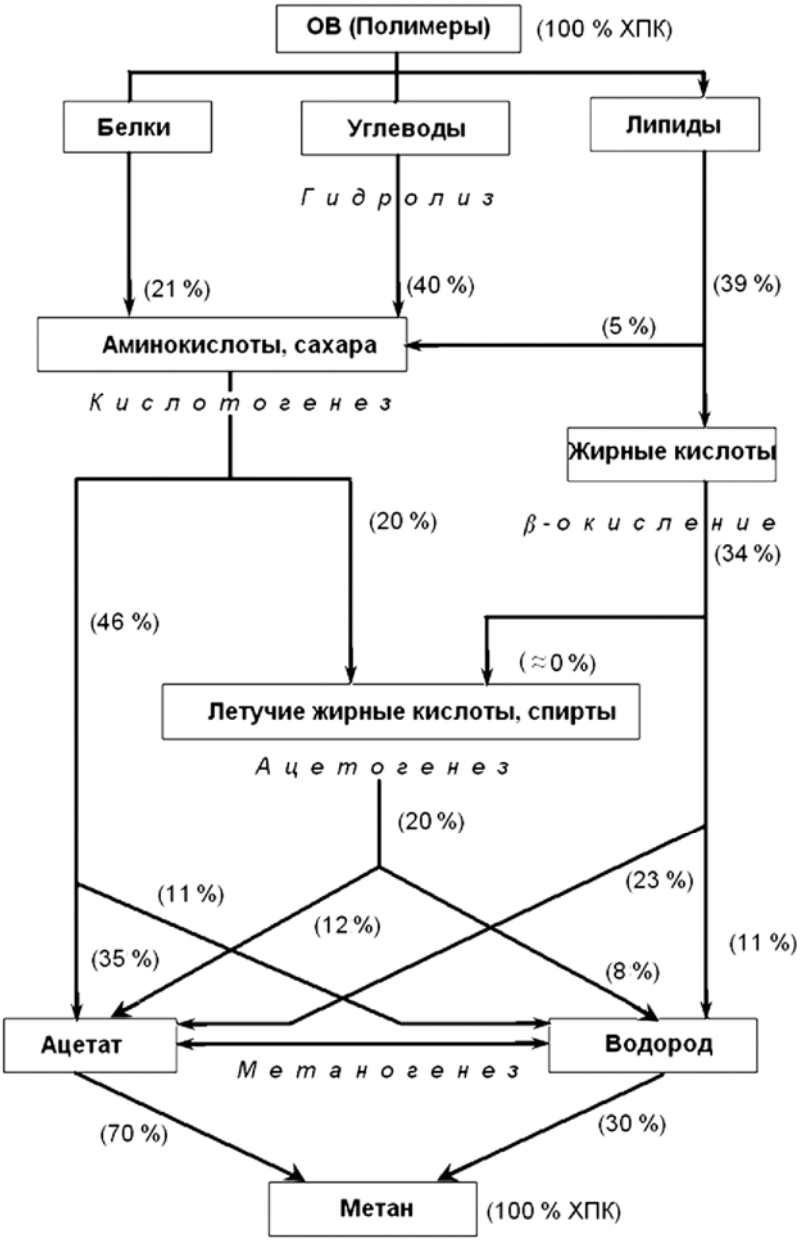


Рисунок 1.4.1 – Общая схема метаногенеза в анаэробных реакторах и природных экосистемах [304]

При сбраживании отходов, содержащих полимеры, ключевыми реакциями, определяющими скорость всего процесса, являются реакции гидролиза и разложения летучих жирных кислот до субстратов метаногенеза. Центральным метаболитом, осуществляющим основную регуляторную функцию в метаногенном сообществе, служит водород (рисунок 1.4.2).

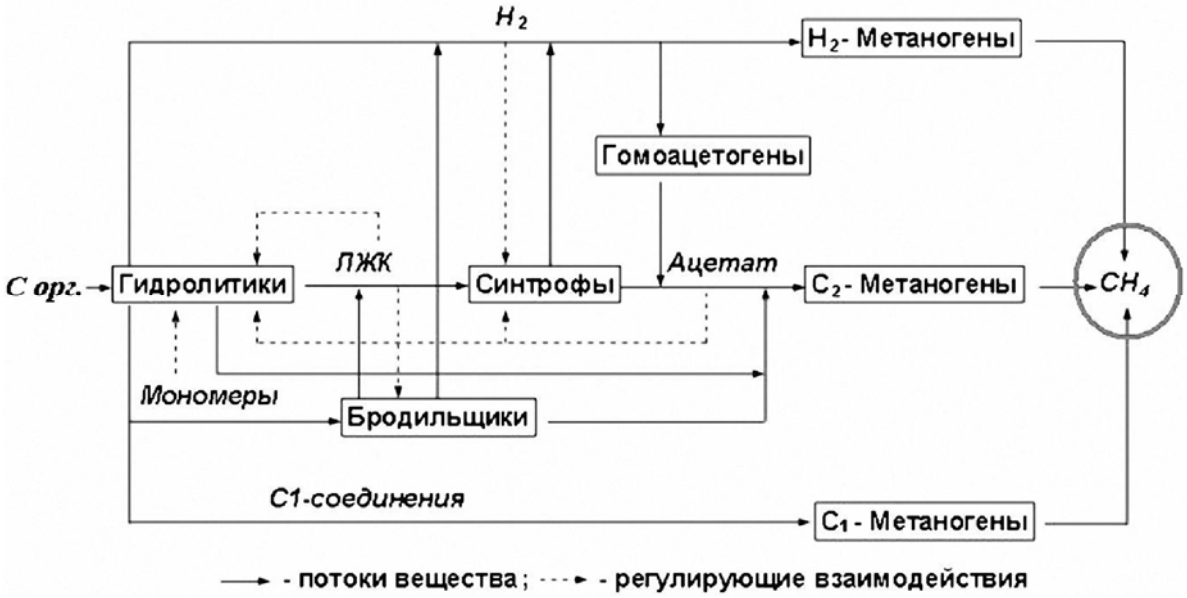


Рисунок 1.4.2 – Схема трофических связей в метаногенном сообществе [304]

Весь этот сложный комплекс превращений осуществляет большое количество микроорганизмов. Довольно много исследований посвящено определению активности и разнообразия метаногенов в реакторах, очищающих бытовые, муниципальные и промышленные сточные воды комплексного состава, а также простые растворимые субстраты, в основном синтетические. Напротив, работ, посвященных изучению структуры метаногенных сообществ в системах переработки твердых субстратов, относительно мало [49].

В разложении органических отходов участвуют следующие группы бактерий.

1. *Гидролитические бактерии*. Большинство анаэробных гидролитиков синтезирует связанные с клетками ферменты или специальные ферментные комплексы (целлюлосомы) и проводит процесс, как правило, находясь в непосредственном контакте с поверхностью гидролизуемых веществ. Они существуют в условиях избытка субстрата, недоступного другим организмам, пока он не будет подвергнут гидролизу.

1.1. Полисахаролитические бактерии. Органические отходы содержат различные полисахариды: целлюлозу, гемицеллюлозу, крахмал, ксилан, пектин и др. Целлюлоза и гемицеллюлоза являются основными полисахаридными компонентами растительного сырья для производства биогаза и преобладают в несортированных ТБО.

Ведущая роль в анаэробном разложении отходов, содержащих полисахариды, принадлежит целлюлолитическим клостридиям. С помощью молекулярно-биологических методов (FISH, qPCR, T-RFLP и клонирования) выявлено доминирование *Clostridium spp*. в лабораторных и промышленных анаэробных реакторах, очищающих сточные воды различных производств, фильтрационные воды полигонов ТБО, в реакторах, сбраживающих ОФТБО, ОСВ и силос [141, 156, 241].

Помимо клостридий, в разложении полисахаридов на полигонах ТБО и в мезофильных реакторах, работающих при температуре 30–35 °С, участвуют представители родов *Acetovibrio*, *Ruminococcus*, *Fibrobacter*, *Bacteroides* и *Spirochaeta* [96, 127, 141, 166, 209, 381]. Эти микроорганизмы являются типичными обитателями рубца жвачных животных и известны своей способностью к эффективной деградации целлюлозы. На полигонах ТБО обнаружены также целлюлолитические анаэробные грибы порядка *Neocallimastigales*, участвующие в разложении полисахаридов [141, 209].

Анализ экспериментальных работ, посвященных исследованию состава микробных сообществ в различных системах анаэробной обработки отходов, показал, что в мезофильных реакторах подавляющее большинство идентифицированных молекулярными методами полисахаролитиков близкородственны видам, выделенным из антропогенных экосистем (анаэробные реакторы, почва полигонов ТБО, остатки злаковых культур, рубец жвачных животных, фекалии человека и животных). В термофильных реакторах, работающих при температуре 50–55 °С, идентифицированы полисахаролитики, близкородственные как видам, выделенным из антропогенных экосистем (осадки метантенков, компост, сброженный навоз, загрязненные почвы) – в основном представители рода *Clostridium*, так и из природных местообитаний (или осадки геотермальных источников) – представители родов *Petrotoga* и *Thermoanaerobacterium*.

В реакторах, работающих при температуре 30–35 °С, наряду с мезофильными полисахаролитиками развиваются и умеренно термофильные. Так, методом FISH выявлено доминирование термофильных клостридий видов *C. thermocellum*, *C. stercorarium* в различных мезофильных лабораторных и промышленных реакторах [156]. И наоборот, в реакторах, работающих в термофильном режиме (> 50 °С), часто

идентифицируют мезофильных целлюлолитических клостридий, имеющих оптимум роста при 20–40 °C [103, 175].

1.2. Протеолитические и липолитические бактерии. Разнообразие протеолитических и липолитических бактерий в системах анаэробной переработки отходов изучено мало. К бактериям, обладающим протеолитической активностью, относятся выделенный из коровьего навоза мезофильный вид *Butyrivibrio proteoclasticus* [6] и выделенный из ила баков хранилищ вышедших из употребления моторных масел умеренно термофильный галотолерантный вид *Anaerosalibacter bizertensis* [189]. Термофильный протеолитик *Caloramator proteoclasticus*, выделенный из мезофильного гранулированного ила UASB-реактора, перерабатывающего молочную сыворотку [230], был позднее идентифицирован с помощью метода DGGE в ASBR-реакторе, очищающем сточные воды производства пальмового масла [175]. Из мезофильного UASB-реактора, очищающего сточные воды производства пекарских дрожжей, выделен термофильный протеолитик *Coprothermobacter platensis* [59]. Другой вид, *Coprothermobacter proteolyticus*, выделенный из термофильного реактора, сбраживающего отходы кожевенного завода и навоз крупного рогатого скота [159], наиболее часто детектируют молекулярными методами в различных системах переработки отходов [150, 205, 206]. Многие протеолитические бактерии способны также сбраживать углеводы.

Липолитической активностью обладает выделенный из анаэробной лагуны со сточными водами маслобойни мезофильный вид *Selenomonas lipolytica* [51]. Организм, близкородственный термофильному липолитику *Bacillus coagulans*, идентифицирован с помощью метода DGGE в накопительных культурах, полученных на целлюлозе из термофильного компоста с завода по утилизации биоотходов [93, 150].

2. *Ферментативные бактерии*. Ферментативные бактерии отвечают за кислотогенную (водородную) стадию анаэробного разложения органического вещества. Основной особенностью данных бактерий является их способность использовать те же мономерные субстраты, что и гидролитики, но в более низких концентрациях. Гидролитические и ферментативные бактерии находятся в зависимости друг от друга: гидролитические бактерии обеспечивают себя и ферментативные бактерии олигомерным субстра-

том, а ферментативные бактерии снижают концентрацию продуктов гидролиза ниже порогового уровня, необходимого для синтеза гидролаз, который находится под метаболическим контролем.

Ферментативные бактерии, развивающиеся в системах переработки отходов, очень разнообразны. Из анаэробных реакторов, очищающих сточные воды различных производств, впервые в чистые культуры выделены бактерии, относящиеся к классу *Clostridia – Acetanaerobacterium elongatum* (сточные воды бумажной фабрики) [26], *Acetivibrio multivorans* (сточные воды нефтеперегонного завода) [228], *Anaerofilum pentosovorans* (промышленные сточные воды) [266], *Ethanoligenens harbinense* (сточные воды мелассового производства) [256], *Saccharofermentans acetigenes* (сточные воды пивоваренного завода) [29]; к классу *Bacteroidia – Bacteroides paurosaccharolyticus* (сточные воды животноводческих ферм) [236]; к классу *Actinobacteria – Bifidobacterium thermacidophilum* (сточные воды производства соевого творога) [53].

Лактобациллы, близкородственные мезофильным видам *Lactobacillus hammesii*, *L. parabrevis*, *L. sakei*, *L. spicheri* и психрофильному виду *L. fuchuensis*, идентифицированы методом DGGE в полномасштабных термофильных реакторах, работающих на заводе по производству биогаза из твердых отходов (ОФ-ТБО, сельскохозяйственные отходы, жидкий навоз, биоотходы и др.). Также в этих реакторах обнаружены бактерии, близкородственные мезофильным видам *Enterococcus faecalis*, *Pseudoramibacter alactolyticus* и умеренно термофильным видам *Anaerobaculum mobile* и *Sporanaerobacter acetigenes* [251]. Вид *A. mobile*, выделенный из анаэробной лагуны со сточными водами фабрики по обработке шерсти [144], был детектирован методом клонирования в термофильном лабораторном CSTR-реакторе по переработке полужидкого мусора [205]. Вид *S. acetigenes*, выделенный из мезофильного коммерческого UASB-реактора, очищающего сточные воды [86], был позднее детектирован с помощью метода клонирования в иле из ферментера по обработке термически гидролизованных отходов [35].

3. *Синтрофные (протон-восстанавливающие) бактерии*. В метаногенных сообществах продукты кислотогенной стадии (летучие жирные кислоты и спирты), а также

некоторые аминокислоты и ароматические соединения разлагаются синтрофно до H_2, CO_2, формиата и ацетата – субстратов метаногенеза.

В метаногенных сообществах синтрофные ассоциации бактерий и водород/формиат-использующих метаногенных архей имеют несколько особенностей:

– синтрофные бактерии способны разлагать летучие жирные кислоты только в присутствии водород/формиат-потребляющих (метаногенных) партнеров;

– межклеточные расстояния влияют на скорость разложения и специфические скорости роста, что приводит к образованию агрегатов бактерий и архей и является одной из причин спонтанного образования гранулированного ила в метантенках;

– синтрофные ассоциации существуют в условиях, близких к термодинамическому равновесию, и сообщества должны развивать специальные биохимические механизмы, позволяющие им делить между собой химическую энергию [218].

Агрегация консорциумов синтрофных бактерий и метаногенных архей крайне важна для достижения высоких скоростей метаногенеза при разложении летучих жирных кислот. Поэтому образование гранулированного ила в анаэробных реакторах является одним из необходимых условий эффективной очистки сточных вод [116]. Внутри микробных гранул поддерживаются оптимальные условия для межвидового переноса водорода и накопления синтрофных бактерий и метаногенных архей, что позволяет успешно выделять эти микроорганизмы из анаэробных реакторов и исследовать их физиологию.

4. *Ацетогенные синтрофные бактерии, использующие C_3–C_{18} субстраты*. Долгое время полагали, что синтрофные бактерии находятся в облигатной зависимости от водород/формиат-использующих партнеров. В настоящее время известно, что почти все бактерии, способные к синтрофному метаболизму, могут быть выделены в чистые культуры при использовании в качестве источника углерода для их роста более окисленных производных того субстрата, который они разлагают синтрофно. Известно лишь несколько видов облигатных синтрофных бактерий: *Syntrophomonas zehnderi, S. sapovorans, Pelotomaculum schinkii и P. isophthalicicum* [142, 219].

При сравнении последовательностей генов 16S рРНК бактерий, способных к синтрофному метаболизму, выявлено, что многие из них относятся к классу *Deltaproteobacteria* (представители родов *Syntrophus*, *Syntrophobacter*, *Desulfoglaeba*, *Geobacter*, *Desulfovibrio* и *Pelobacter*). Первая группа состоит из представителей родов *Desulfotomaculum*, *Pelotomaculum*, *Sporotomaculum*, *Syntrophobotulus*. Вторая группа объединена в семейство *Syntrophomonadaceae* и включает представителей родов *Syntrophomonas*, *Syntrophothermus* и *Thermosyntropha* [142].

Наиболее часто синтрофных бактерий выделяют из анаэробных реакторов, осуществляющих очистку различных типов сточных вод.

5. *Гомоацетатные бактерии*. В физиологическую группу гомоацетатных бактерий выделяют представителей группы ацетогенов, которые могут осуществлять хемолитоавтотрофно реакцию ацетогенеза, альтернативную метаногенезу:

$4H_2 + 2CO_2 \rightarrow CH_3COOH + 2H_2O$.

В результате происходит перекачивание потока вещества с гидрогенотрофного пути на ацетотрофный. Представители этой группы также могут использовать для роста и образования ацетата одноуглеродные соединения: метанол, формиат, CO и ряд других органических соединений, главным образом, углеводы.

Существуют облигатные гомоацетатные бактерии, относящиеся к родам *Acetobacterium* и *Sporomusa*. Некоторые роды (*Clostridium, Ruminococcus* и *Eubacterium*) включают как ацетогенных, так и неацетогенных представителей. К гомоацетатным бактериям относятся *Clostridium aceticum*, *Moorella thermoautotrophica*, *Acetobacterium spp*., *Acetogenium spp*. [119]. Синтрофные ацетат-окисляющие бактерии *C. ultunense* и *T. phaeum* способны и к образованию ацетата из H_2 и CO_2 [85], т. е. они обладают реверсивным механизмом синтеза и расщепления ацетата.

Таким образом, главным продуктом первичных анаэробов и таких вторичных анаэробов, как гомоацетогены, является ацетат, и проблема его метаболизма оказывается центральной для сообщества. В метаногенных сообществах существуют сложные, порой конкурентные взаимодействия между синтрофными ацетогенными бактериями,

синтрофными ацетат-окисляющими бактериями и водород-использующими метаногенами. Важную роль в регуляции этих реакций играет межвидовой перенос водорода, зависящий от собственной концентрации водорода, ацетата и температуры [104, 154].

6. *Метаногенные археи*. Метаногены завершают сложный процесс распада органического вещества в анаэробных условиях при отсутствии в среде альтернативных акцепторов электронов, таких как нитрат, сульфат, Fe (III). Метаногенез осуществляют представители домена *Archaea*. Метаногенные археи относятся к филуму *Euryarchaeota* и филогенетически разнообразны. Все описанные на сегодняшний день виды составляют семь порядков, которые различаются как по биохимии катаболических путей, так и по занимаемым ими экологическим нишам. Среди метаногенов встречаются психрофильные, мезофильные, термофильные, галофильные и галоалкалофильные виды. Метаногены, в основном, специализированы по используемым субстратам: H_2/CO_2, ацетат, метилированные соединения. Соответственно, метаногенез допускает три основных пути: C_1-водородный (гидрогенотрофный), C_2-ацетокластический, C_1-метилотрофный. Некоторые представители используют также формиат и окись углерода [95, 283].

Применение молекулярно-биологических методов позволяет выявлять в системах переработки отходов как новые анаэробные микроорганизмы, так и микроорганизмы, выделенные ранее из природных местообитаний, что существенно расширяет общие представления о биоразнообразии и экологии микроорганизмов метаногенных сообществ.

1.5. Обоснование основных направлений исследований, их цель и задачи

Основная проблема использования синтетических полимеров – их химическая устойчивость, позволяющая выдерживать воздействие физико-химических и природных факторов в течение многих десятилетий без заметного разрушения. Полимеры и продукты их разложения долгое время сохраняются в окружающей среде, нанося ей

значительный вред. В связи с этим особую актуальность приобретает разработка биоразлагаемых полимеров.

Производство биоразлагаемых полимеров уже является неотъемлемой частью национальных агрохимических комплексов Японии, США, стран Евросоюза.

Проблема захоронения и переработки твердых бытовых отходов, значительную часть которых составляют полимеры, достаточно остро стоит и в нашей стране.

Интерес для современной науки представляет разработка антимикробных упаковочных материалов. Это связано с резко ухудшившейся в последние годы экологической ситуацией и с существенным увеличением вследствие этого нежелательной микробной нагрузки в воздухе рабочих зон предприятий. Для создания антимикробных упаковочных материалов используют антимикробные компоненты – биоциды.

На основании анализа литературных данных сформулирована цель диссертационной работы: 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.

ГЛАВА 2. ОРГАНИЗАЦИЯ, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящей главе рассмотрена организация выполнения работы, охарактеризованы объекты и основные методы исследований.

2.1. Организация выполнения работы

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».

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.

Общая схема исследований представлена на рисунке 2.1.1.

Весь цикл исследований состоял из трех блоков: теоретического, экспериментального и практического. 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 (энергия Гиббса, энтальпия и энтропия смешения) и реологические (напряжение сдвига, скорость сдвига, вязкость) свойства водных растворов, содержащих различные комбинации полисахаридов и их производных (агар-агар, каррагинан, ГПМЦ) в разной концентрации с целью определения их совместимости.

Исследовали деформационно-прочностные (толщина, плотность, прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, модуль упругости), экотоксикологические свойства, химическую стойкость, деградацию в модельных биологических средах, газопроницаемость, водопоглощение и кинетику биоразложения пленок, полученных на основе комбинаций полисахаридов и их производных.

На третьем этапе исследований разрабатывали методологию конструирования пленок с антимикробными свойствами и исследовали их свойства. Предварительно осуществляли выбор природы бактерицидного компонента для придания пленкам на основе полисахаридов и их производных антимикробных свойств. Анализируемыми бактерицидными компонентами были наночастицы серебра, меди и оксида цинка, для которых исследовали антимикробную активность по отношению к условно-патогенным тест-штаммам. Разрабатывали научные подходы по введению в состав полимерной матрицы бактерицидных агентов – наночастиц серебра, меди и оксида цинка.

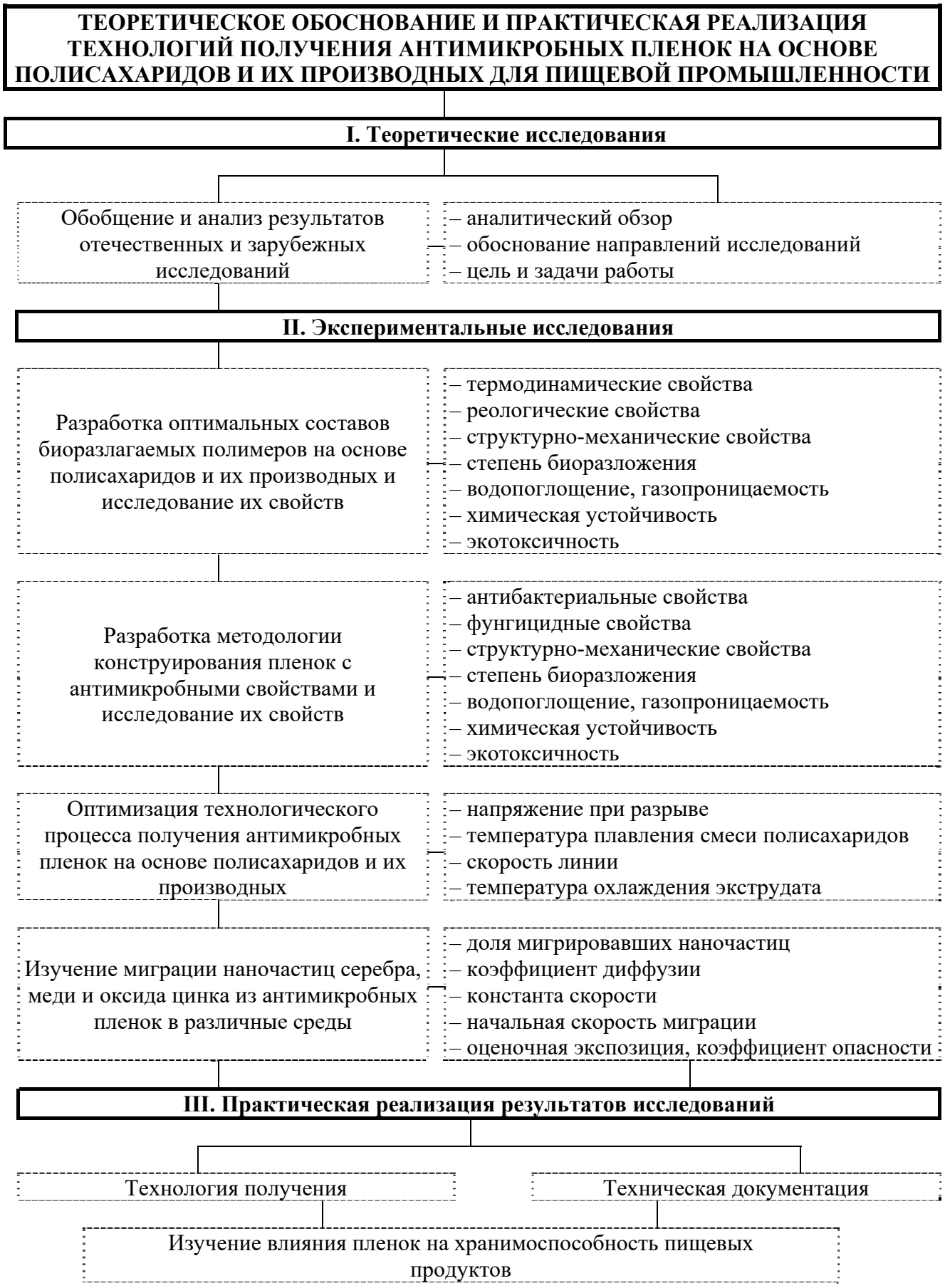


Рисунок 2.1.1 – Схема проведения исследований

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.

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 вариабельными 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.

2.2. Объекты исследований

В работе использованы следующие материалы и реактивы:

– агар-агар (содержание агарозы 55 %);

– агар-агар (содержание агарозы 75 %);

– каппа-каррагинан;

– йота-каррагинан;

– гидроксипропилметилцеллюлоза – ГПМЦ (степень полимеризации 250, степень замещения 0,75);

– ГПМЦ (степень полимеризации 500, степень замещения 0,95);

– хлорид натрия (ГОСТ 4233-77, х.ч.);

– серная кислота (ГОСТ 4204-77, х.ч.);

– соляная кислота (ГОСТ 3118-77, х.ч.);

– натрия гидроокись (ГОСТ 4328-77, х.ч.);

– калия гидроокись (ГОСТ 24363-80, х.ч.);

– молочная кислота (ГОСТ 490-2006, пищевая);

– этанол (ГОСТ Р 52574-2006, 70 %);

– уксусная кислота (ГОСТ 18270-72, о.с.ч.);

– ортофосфорная кислота (ГОСТ 6552-80, ч.д.а.);

– борная кислота (ГОСТ 18704-78, х.ч.);

– вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72);

– деионизованная вода, соответствующая ОСТ 11.029.003-80;

– синтетическая жиросодержащая модельная среда НВ 307.

В работе использованы тест-штаммы:

– культура микроводорослей *Chlorella vulgaris Beijer* (ООО «Европолитест»);

– *Daphnia magna Straus* (ООО «Европолитест»);

– *Escherichia coli* В 4207 (ВКПМ ФГУП «ГосНИИгенетика»);

– *Pseudomonas aeruginosa* В 6643 (ВКПМ ФГУП «ГосНИИгенетика»);

– *Staphylococcus aureus* В 8171 (ВКПМ ФГУП «ГосНИИгенетика»);

– *Enterococcus hirae* B 5099 (ВКПМ ФГУП «ГосНИИгенетика»);

– *Bacillus subtilis* B 1448 (ВКПМ ФГУП «ГосНИИгенетика»);

– *Salmonella enteridis* ATCC 13076 (ВКПМ ФГУП «ГосНИИгенетика»);

– *Aspergillus niger* F 876 (ВКПМ ФГУП «ГосНИИгенетика»);

– *Candida albicans* Y 2808 (ВКПМ ФГУП «ГосНИИгенетика»);

– *Aspergillus niger van Tieghem* (ВКПМ ФГУП «ГосНИИгенетика»);

– *Chaetomium globosum Kunze* (ВКПМ ФГУП «ГосНИИгенетика»);

– *Penicillium chrysogenum Thorn* (ВКПМ ФГУП «ГосНИИгенетика»);

– *Trichoderma viride Pens. Ex Fr* (ВКПМ ФГУП «ГосНИИгенетика»).

2.3. Используемое оборудование

В работе использовали следующее оборудование:

– электронный микрометр «МК гладкий № 26591» (ОАО «Крин», Россия);

– настольная электромеханическая испытательная машина Instron 3343 (ITW, США);

– вакуумный тестер для определения проницаемости пленочной упаковки VAC-V1 (Labthink, США);

– дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 (Phonix, Германия);

– термостат воздушный с пассивной вентиляцией Binder ED-115 (Binder GmbH, Германия);

– спектрофотометр CARY 100 SCAN (Agilent, США);

– криотермостат LOIP FT-211-25, Россия;

– газо-жидкостной масс-спектрометр GCMS-QP2010Ultra SE (Shimadzu, Япония);

– дифракционный анализатор размеров частиц Shimadzu SALD 7101 (Shimadzu, Япония);

– экструдер ЭПК 60х30 (Россия);

– экструдер РТ-55Н (Украина).

2.4. Методы проведения исследований

Для измерения *термодинамических характеристик* растворов полисахаридов и их производных использовали дифференциальный сканирующий микрокалориметр ДАСМ-4 (температурный диапазон 10–120 ºС, скорость нагрева (2,0±0,1) ºС/мин, избыточное давление 2,5 бар). В качестве образца сравнения использовалась деионизованная вода. Шкала избыточной теплоемкости калибровалась с помощью эффекта Джоуля-Ленца.

Средние значения термодинамических параметров определяли с использованием трех измерений. Экспериментальная ошибка определения температуры фазового перехода T_m составляла ±0,1 °С, для теплоты фазового перехода ΔH_m и теплоемкости фазового перехода ΔC_p экспериментальная ошибка составляла 5,0 % от определяемой величины.

Реологические свойства растворов полисахаридов и их производных измеряли по следующей методике. Готовили водные растворы полисахаридов и их производных, которые выдерживали в течение ночи при температуре 4 ºС. При измерении зависимости вязкости растворов от величины pH готовили 1,5 %-ные водные растворы полимеров в буфере состава: 0,04 М уксусной кислоты, 0,04 М фосфорной кислоты, 0,04 М борной кислоты с соответствующими значениями pH. Растворы выдерживали в течение ночи при температуре 4 ºС. При необходимости доводили pH до требуемого значения гидроксидом натрия или соляной кислотой.

Для измерения вязкости растворов использовали вискозиметр ротационного типа Brookfield LVF, в основе работы которого лежит метод Куэтта. Все измерения проводили в термостатируемых стаканах, прилагающихся к вискозиметру.

Получение изотерм сорбции паров воды исследуемыми образцами пленок, полученных на основе композиций полисахаридов и их производных, осуществляли с использованием метода изопиестических серий (вариант гравиметрического метода

построения изотерм). С целью достижения постоянства относительных давлений использовали насыщенные растворы солей. Взвешивание образцов осуществляли на электронных весах с погрешностью 0,001 г.

Биоразлагаемые пленки получали двумя методами: экструзия с раздувом и экструзия через щелевую фильеру.

Для получения пленок методом экструзии с раздувом использовали экструдер ЭПК 60х30 (рисунок 2.4.1) – одношнековый экструдер, предназначенный для работы в составе трубных и пленочных линий, оснащенный барьерным шнеком, обеспечивающим наивысшее качество расплава и отличную производительность.

Рисунок 2.4.1 – Экструдер ЭПК 60х30

Технические характеристики экструдера ЭПК 60х30:

диаметр шнека – 60 мм;

мощность привода – 55 кВт;

производительность – 140 кг/ч;

габаритные размеры, Д×Ш×В – 2400х1300х1400 мм;

масса – 1300 кг.

Для получения пленок методом экструзии через щелевую фильеру использовали плоскощелевой экструдер РТ-55Н (рисунок 2.4.2).

Рисунок 2.4.2 – Экструдер РТ-55Н

Технические характеристики экструдера РТ-55Н:

максимальная производительность – 50 кг/ч;

максимальная ширина полотна – 500 мм;

допустимая толщина полотна – 0,012-0,05 мм;

потребляемая мощность – 35 кВт;

габаритные размеры, Д×Ш×В – 4700х1700х2700 мм;

масса – 4 т.

Для измерения *толщины и плотности* пленок применяли электронный микрометр «МК гладкий № 26591». Производили по 10 параллельных измерений на пяти различных участках пленки и рассчитывали среднюю величину.

Структурно-механические свойства пленок измеряли с использованием настольной электромеханической испытательной машины Instron 3343 по ГОСТ 14236-81. Параметры измерений: максимальная нагрузка – 50 кН, скорость передвижения траверсы – 100 мм/мин, зажимная длина – 150 мм. Для проведения измерения

использовали образцы размером 170/10/0,2 мм/мм/мм с ровными краями без дефектов. Испытание проводилось при температуре 23 °C и относительной влажности 50 %.

Для измерения *степени биоразложения пленок* использовали метод, описанный в ISO 846:2019. Подготавливали агар-агар, не содержащий питательных веществ, и разливали в чашки Петри. Образцы пленок подвергали стерилизации путем погружения в 70%-ный этиловый спирт в течение 1 мин, после чего высушивали на воздухе в течение 72 ч. Затем образцы пленок помещали на поверхность чашек Петри, сверху наносили суспензию жизнеспособных грибковых спор (консорциум видов *A. niger*, *P. funiculosum*, *P. variotii*, *A. terreus*, *A. pullulans*, *P. ochrochloron* в количестве 10^6 спор в мл для каждого вида) в количестве 100 мкл. Данные виды микроорганизмов являются специфическими для роста на биоразлагаемых пластиках и обитают в естественных биоценозах. Образцы инкубировали в термостате в течение 6 месяцев при температуре 29 °C и относительной влажности ≥ 90 % и взвешивали каждый месяц.

В ходе выполнения диссертационной работы разработали модифицированный метод определения степени биоразложения антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных, который заключается в следующем. Подготавливали агар-агар, не содержащий питательных веществ, и разливали в чашки Петри. Образцы пленок подвергали стерилизации путем погружения в 70 %-ный этиловый спирт в течение 1 мин, после чего высушивали на воздухе в течение 72 ч. Затем образцы пленок помещали на поверхность чашек Петри, сверху наносили суспензию в количестве 100 мкл:

консорциум: *Clostridium acetobutylicum*, *Ruminococcus callidus*, *Bacillus coagulans*, *Aspergillus flavus*, *Penicillium funiculosum*, *Trichoderma lignorum*, *Amycolatopsis sacchari*, *Micromonospora fulviridis*, *Streptomyces parvus* (в количестве 10^6 спор в мл для каждого вида);

либо консорциум: *Bacillus subtilis*, *Clostridium butyricum*, *Bacteroides paurosaccharolyticus*, *Trichoderma harzianum*, *Penicillium glabrum*, *Aspergillus terreus*, *Streptomyces griseus*, *Micromonospora inyonensis*, *Streptomyces rimosus* (в количестве 10^6 спор в мл для каждого вида);

либо консорциум: *Enterococcus faecalis*, *Clostridium aceticum*, *Butyrivibrio proteoclasticus*, *Alternaria alternataii*, *Penicillium chrysogenum*, *Aureobasidium pullulans*,

Streptomyces parvus, *Micromonospora citrea*, *Streptomyces avermitilis* (в количестве 10^6 спор в мл для каждого вида);

либо консорциум: *Clostridium difficile*, *Acetivibrio cellulosolvens*, *Aspergillus niger*, *Trichoderma lignorum*, *Streptomyces parvus*, *Micromonospora echinofusca* (в количестве 10^6 спор в мл для каждого вида);

либо консорциум: *Lactobacillus sakei*, *Clostridium propionicum*, *Alternaria alternataii*, *Penicillium ochrochloron*, *Micromonospora citrea*, *Streptomyces avermitilis* (в количестве 10^6 спор в мл для каждого вида);

либо консорциум: *Lactobacillus hammesii*, *Bacteroides hypermegas*, *Acetobacter aceti*, *Azotobacter vinelandii*, *Bacteroides ruminicola*, *Trichoderma lignorum* (в количестве 10^6 спор в мл для каждого вида).

Данные микроорганизмы являются представителями микрофлоры полигонов ТБО и почвогрунтов карьеров. Образцы инкубировали в термостате в течение 6 месяцев при разных температурных режимах (0 °С, 5 °С, 10 °С, 25 °С) и относительной влажности ≥ 90 % и взвешивали каждый месяц.

Измерение *водопоглощения* пленок изучали в соответствии с требованиями ГОСТ 4650-2014. Из тестируемых пленок вырезали образцы в форме квадрата со стороной 50 мм, тщательно просушивали в сушильном шкафу при температуре 50 °С в течение 24 ч, а затем охлаждали в эксикаторе над P_2O_5 при температуре 23 °С. После охлаждения образцы взвешивали. Затем образцы помещали в дистиллированную воду и выдерживали при температуре 50 °С в течение 24 ч. Далее образцы вынимали из воды, вытирали фильтровальной бумагой и взвешивали.

Массовую долю воды, поглощенную образцом, определяли по формуле:

$$\mathrm{c} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100, \qquad (2.4.1)$$

где m_2 – масса испытуемого образца после выдержки в воде, мг;

m_1 – масса испытуемого образца после первоначального просушивания и перед погружением в воду, мг.

Для измерения *газопроницаемости пленок по кислороду* использовали метод дифференциального давления и вакуумный тестер VAC-V1. Параметры измерений:

диапазон тестирования 0,1~100,000 $см^3/м^2 \cdot 24ч \cdot 0,1$ МПа (стандарт), точность вакуумизации 0,1 Па, размер образца 97 мм, площадь тестирования 38,48 $см^2$ (70 мм). В исследовании использовался кислород технический I сорта (чистота газа 99,7 %). Вакуумирование осуществляли в течение 8 часов.

Химическую стойкость пленок определяли следующим методом: для каждого образца полученных пленок готовили бумажные квадраты размером 1,0 см. Приготовленные сухие квадраты помещали в заранее подготовленные химические растворы. Устанавливали время разложения опытных образцов с помощью электронного секундомера.

Оценку деградации полученных пленок в модельных биологических средах определяли следующим методом. Образцы делили на вертикальные полосы 30,0 х 10,0 мм. Готовили стерильный фосфатный буфер с pH=7,5. Параллельно готовили стерильный 0,9%-ный раствор хлористого натрия. Стерильный раствор, имитирующий желудочный сок, готовили из 0,9 %-ного раствора хлорида натрия с добавлением пепсина 0,3 г/л, который предварительно растворяли в стерильной дистиллированной воде.

Далее в стерильный фосфатный буфер с pH=7,4 вносили панкреатин 1,0 г/л, растворенный в небольшом количестве стерильной воды. Во все приготовленные растворы добавляли 1,0 г/л азида натрия для устранения биоразложения бактериями. Образцы пленок инкубировали в модельных биологических средах в течение 30 суток, оценивали и отмечали тенденцию изменения качества пленок.

Экотоксикологические свойства пленок изучали по их влиянию на фито- и зоопланктон. Использовали суточную культуру водорослей *Chlorella vulgaris Beijer* в соответствии с ФР. 1.39.2011.10993 «Методика определения индекса экологической токсичности концентрированных водных дисперсных систем наночастиц по ингибированию роста тест-культуры водоросли хлорелла». По 2 мл суточной культуры водоросли вносили в шесть стаканов, содержащих 50 мл контрольной и тестируемых проб. Образцы разливали по 5 мл во флаконы-реакторы. Водоросль культивировали в течение 22 ч. После этого измеряли оптическую плотность тест-культуры и сравнивали суточный прирост числа клеток водоросли в контрольном и опытном вариантах.

В другом варианте применяли низших ракообразных и методику ФР.1.39.2010. 09102 «Методика определения индекса токсичности нанопорошков, изделий из наноматериалов, нанопокрытий, отходов и осадков сточных вод, содержащих наночастицы, по смертности тест-организма *Daphnia magna Straus*» с модификацией СТО ТГУ 137-2015 «Наноматериалы и высокодисперсные материалы, отходы и осадки сточных вод, содержащие наночастицы. Определение индекса токсичности по смертности тест-организма *Daphnia magna Straus*». Длительность эксперимента составляла 72 ч. За критерий острой токсичности принимали гибель в исследуемой пробе как минимум 50 % рачков в течение 48 ч при условии полной жизнеспособности всех особей в контрольном образце. Учет смертности тест-организмов осуществляли каждые 24 ч. Неподвижные рачки считались погибшими, если они не начинали двигаться в течение 15 с после легкого покачивания пробирки. Кроме этого, учитывали поведение дафний (активность и характер передвижения), степень наполнения кишечника пищей, количество сброшенных эфиппиумов.

Растворы кластерного серебра получали двумя способами. Первый способ – это реакция восстановления нитрата серебра этиленгликолем в присутствии поливинилпирролидона. Данный метод позволяет получить раствор кластерного серебра с концентрацией 1 % (10000 ppm).

В условиях эксперимента использовали водную среду с поливинилпирролидоном и этанолом, а также использовали 1 н. раствор $AgNO_3$. Величину мольного отношения поливинилпирролидон/нитрат варьировали в диапазоне от 0,2 до 4,0. Реакцию восстановления нитрата серебра проводили в режиме «капельного синтеза» с интенсивным перемешиванием при температуре 70 °С. В данных условиях поливинилпирролидон с этанолом является одновременно восстановителем ионов Ag^+ и стабилизатором (лигандом) образующихся частиц серебра.

Согласно второму способу нитрат серебра восстанавливали цитратом натрия (цитратный метод). В данном методе получения наночастиц серебра и восстановителем, и стабилизатором служит цитрат-ион, получаемый при растворении в воде трехзамещенной натриевой соли лимонной кислоты. При нагревании раствора и окислении цитрат-иона образуется ацетондикарбоновая и итаконовая кислоты. Эти кислоты

адсорбируются на поверхности частиц и контролируют их рост. Второй метод также позволяет получить раствор кластерного серебра с концентрацией 1 % (10000 ppm).

Получение наночастиц меди осуществляли двумя способами.

1. Восстановление ионов меди кверцетином в обратных мицеллах – в системе вода-ПАВ-алкан. В качестве поверхностно-активного вещества использовали АОТ – натриевую соль бис-(2-этилгексил)сульфосукцината, а в качестве предельного углеводорода – октан. Вначале готовили мицеллярный раствор кверцетина (система кверцетин – АОТ – углеводород), затем в него вводили водный раствор соли меди $Cu(NH_3)_4SO_4$ (последнюю получали добавлением соответствующего количества водного раствора аммиака к водному раствору сульфата меди). Начало образования наночастиц меди обнаруживали после введения соли меди по появлению интенсивной окраски раствора.

2. Восстановление ионов меди (II) водным раствором боргидрида натрия. К 20 мл водного раствора сульфата меди (II) (концентрация $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), содержащего поверхностно-активное вещество (додецилсульфат натрия в концентрации от $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), быстро приливали 10 мл раствора боргидрида натрия (концентрация 0,1 моль/л). Процесс проводили в термостатированной ячейке при температуре 50 °С при непосредственном контакте с воздухом [359].

Наноразмерный оксид цинка в работе получали с использованием двух подходов.

1. Термолиз оксалата цинка $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Оксалат цинка синтезировали осаждением при смешении растворов нитрата цинка (0,1 М) и щавелевой кислоты (0,2 М) при pH=4. Затем полученный раствор выдерживали в течение 5 ч при температуре 340 К [87]. Данные превращения описываются следующими химическими реакциями: $Zn(NO_3)_2 + H_2C_2O_4 = ZnC_2O_4\downarrow + 2HNO_3$

$$ZnC_2O_4 = ZnO + CO\uparrow + CO_2\uparrow.$$

2. Осаждение оксида цинка из этанольного раствора ацетата цинка при нагревании до 333 К.

Получение наночастиц диоксида титана осуществлялось методом золь-гель с использованием в качестве титансодержащего агента изопропоксида титана и двух гидролитических агентов: дистиллированной воды и водного раствора аммиака [376].

Для *синтеза наночастиц диоксида кремния* применяли два метода.

1. Химическое превращение тетраэтоксисилана при воздействии водного раствора гидроксида натрия.

2. Осаждение из раствора тетраэтоксисилана раствором аммиака в смеси воды и ацетона [360].

Распределение наночастиц серебра, меди, оксида цинка, диоксида титана и диоксида кремния по размерам изучали с использованием лазерного дифракционного анализатора размеров частиц Shimadzu SALD 7101. Измерения проводились в дистиллированной воде при постоянном механическом перемешивании и под действием ультразвуковых колебаний для предотвращения агломерации частиц.

Исследование *антимикробных свойств наночастиц серебра, меди, оксида цинка, диоксида титана и диоксида кремния* проводили количественным суспензионным методом согласно европейским стандартам исследования антимикробной активности дезинфектантов и антисептиков EN 13727:2003, EN 13624:2003 и EN 14347:2005 [39-41]. В качестве тест-штаммов использовали: *Escherichia coli* B 4207, *Pseudomonas aeruginosa* B 6643, *Staphylococcus aureus* B 8171, *Enterococcus hirae* B 5099, *Bacillus subtilis* B 1448, *Salmonella enteridis* ATCC 13076, *Aspergillus niger* F 876, *Candida albicans* Y 2808.

Для изучения антимикробной активности наночастиц использовали суспензии бактерий *E. coli* B 4207, *P. aeruginosa* B 6643, *St. aureus* B 8171, *E. hirae* B 5099, *B. subtilis* B 1448, *S. enteridis* ATCC 13076 и плесневых грибов *A. niger* F 876, *C. albicans* Y 2808, которые готовили следующим образом. Единичную колонию микроорганизма вносили в жидкую питательную среду (Czapek Dox Broth – для грибов, Dextrose Tryptone Broth – для бактерий) и инкубировали: бактерии – при температуре 30 °C в течение 24 ч, грибы – при температуре 25 °C в течение 72 ч. Концентрацию микроорганизмов доводили до $1{,}5 \cdot 10^8$ КОЕ/мл (OD_{600} = 0,08-0,1) в соответствии со стандартом 0,5 McFarland. Для определения антимикробной активности наночастиц полученные суспензии разбавляли в 100 раз до концентрации $1{,}5 \cdot 10^6$ КОЕ/мл.

Антимикробную активность оценивали для растворов наночастиц Ag, Cu, ZnO, TiO_2, SiO_2 разной концентрации: 0,01 %, 0,05 %, 0,10 %, 0,25 %. В суспензии микроорганизмов с концентрацией $1{,}5 \cdot 10^6$ КОЕ/мл вносили растворы наночастиц разной концентрации (0,01 %, 0,05 %, 0,10 %, 0,25 %, контроль – суспензия, не содержащая наночастиц), встряхивали и инкубировали: бактерии – при температуре 30 °С в течение 24 ч, грибы – при температуре 25 °С в течение 72 ч. По окончании культивирования в суспензиях определяли количество клеток микроорганизмов N методом прямого подсчета в камере Горяева (в 1 мл суспензии) в зависимости от концентраций растворов наночастиц и сравнивали с контролем.

Исследование *антибактериальной активности пленок* осуществляли в соответствии с ISO 22196:2011, изучение *фунгицидной активности* – в соответствии с ГОСТ 9.048-89.

Согласно ISO 22196:2011, для изучения антибактериальных свойств пластиковых поверхностей используют 2 вида бактерий: *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*. В данной работе использовали штаммы: *S. aureus* B 8171 и *E. coli* B 4207. Сначала готовили предварительные культуры бактерий, для этого с помощью стерильной бактериологической петли переносили бактерии из исходной культуры в соевый казеиновый бульон с лецитином и полиоксиэтиленсорбитаном моноолеатом и инкубировали при (35±1) °С в течение 16-24 ч. Из полученной культуры переносили бактерии на свежую среду аналогичного состава и инкубировали при (35±1) °С в течение 16-20 ч.

Далее готовили образцы пленок для проведения испытаний. Из пленок вырезали квадраты размером (50±2) мм×(50±2) мм.

Подготовку тестового инокулята осуществляли следующим образом. С использованием стерильной бактериологической петли переносили предварительно инкубированные тест-штаммы в небольшое количество суспензионной среды 1/500 питательного бульона (1/500 NB). Далее с помощью микроскопирования убеждались, что бактерии распределены равномерно, и разбавляли суспензию средой 1/500 NB, чтобы получить концентрацию бактерий между $2{,}5 \cdot 10^5$ кл/мл и $10 \cdot 10^5$ кл/мл. Полученную суспензию использовали в качестве тестового инокулята. Тестовый инокулят замораживали во льду при 0 °С и использовали в течение 2 ч после приготовления.

Каждый подготовленный образец пленки помещали в стерильную чашку Петри таким образом, чтобы тестируемая поверхность находилась сверху. Пипеткой наносили 0,4 мл тестируемого инокулята на испытуемую поверхность. Накрывали инокулят кусочком полиэтиленовой или полипропиленой пленки размером 40 мм×40 мм (толщина 0,1 мм) и осторожно надавливали на пленку так, чтобы испытуемый инокулят распространился по краям. Затем заменяли чашку Петри.

Инкубировали чашки Петри, содержащие инокулированные образцы для испытаний, при температуре (35±1) °С и влажности не менее 90 % в течение (24±1) ч. Сразу после инокуляции обрабатывали половину необработанных образцов путем добавления 10 мл соевого казеинового бульона с лецитином и полиоксиэтиленсорбитаном моноолеатом. После инкубации немедленно подсчитывали количество жизнеспособных бактерий, извлеченных из исследуемого образца. Для этого подсчитывали количество жизнеспособных бактерий, выполнив 10-кратные серийные разведения фосфатно-буферным физиологическим солевым раствором. Помещали 1 мл каждого разведения, а также 1 мл соевого казеинового бульона с лецитином и полиоксиэтиленсорбитаном моноолеатом, извлеченного из тестового образца, в отдельные стерильные чашки Петри. Наливали 15 мл чашечного агара в каждую чашку Петри и осторожно вращали, чтобы рассеять бактерии. Переворачивали чашки Петри и инкубировали их при (35±1) °С в течение 40-48 ч. После инкубации подсчитывали количество колоний в чашках Петри, содержащих от 30 до 300 колоний.

Для каждого испытуемого образца определяли количество жизнеспособных бактерий в соответствии с формулой:

$$N = \frac{100 \cdot C \cdot D \cdot V}{A}, \qquad (2.4.2)$$

где N – число жизнеспособных бактерий, выделенных с 1 см^2 образца для испытаний;

C – среднее количество чашек Петри;

D – коэффициент разбавления;

V – объем соевого казеинового бульона с лецитином и полиоксиэтиленсорбитаном моноолеатом, добавленного к образцу, мл;

A – площадь поверхности покровной пленки, мм^2.

Антибактериальную активность образцов рассчитывали по формуле:

$$R = (U_t - U_0) - (A_t - U_0) = U_t - A_t, \quad (2.4.3)$$

где R – антибактериальная активность;

U_0 – среднее из общего логарифма числа жизнеспособных бактерий, восстановленных из необработанных образцов сразу после инокуляции, кл/см^2;

U_t – среднее из общего логарифма числа жизнеспособных бактерий, восстановленных из необработанных образцов через 24 ч, кл/см^2;

A_t – среднее из общего логарифма числа жизнеспособных бактерий, восстановленных из обработанных образцов через 24 ч, кл/см^2.

Согласно ГОСТ 9.048-89, фунгицидные свойства биоразлагаемых пленок изучали по отношению к четырем видам микроскопических грибов: A*spergillus niger van Tieghem*, *Chaetomium globosum Kunze*, *Penicillium chrysogenum Thorn*, *Trichoderma viride Pens. Ex Fr*.

Очищенные образцы пленок помещали в кассеты и/или подставки. Расстояние между образцами было не менее 20 мм. Кассеты (подставки) помещали в бокс. Образцы заражали водной суспензией спор грибов. Суспензию наносили равномерно с помощью пульверизатора, не допуская слияния капель. Зараженные образцы выдерживали в боксе при температуре (25±10) °С и относительной влажности воздуха от 70 до 80 % до высыхания капель, но не более 60 мин.

Образцы и контрольные чашки Петри помещали в камеру или эксикатор, на дно которого налита вода. Расстояние от стенок камеры или эксикатора не менее 50 мм. Камеру или эксикатор закрывали. Испытания проводили при температуре (29±2) °С и относительной влажности более 90 %. За начало испытаний принимали время получения заданного режима. Продолжительность испытаний составила 28 сут.

В камере или эксикаторе не допускается конденсация влаги, принудительная вентиляция воздуха и воздействие прямого естественного или искусственного освещения. В процессе испытаний каждые 7 сут крышки эксикаторов приоткрывали на 3 мин для доступа воздуха.

Контрольные чашки Петри осматривали через 5 сут. Если на питательной среде не наблюдалось развития грибов, то они считались нежизнеспособными.

Испытания повторяли на новых образцах со вновь приготовленной суспензией из новой партии культур грибов.

После испытаний образцы извлекали из камеры или эксикатора и тотчас осматривали при освещенности 200-300 лк невооруженным глазом, затем под микроскопом при увеличении 50-60 и оценивали грибостойкость каждого образца пленки по интенсивности развития грибов (таблица 2.4.1).

Таблица 2.4.1 – Критерии оценки грибостойкости изделий

Балл	Характеристика балла
0	Под микроскопом прорастания спор и конидий не обнаружено
1	Под микроскопом видны проросшие споры и незначительной развитый мицелий
2	Под микроскопом виден развитый мицелий, возможно спороношение
3	Невооруженным глазом мицелий и (или) спороношение едва видны, но отчетливо видны под микроскопом
4	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих менее 25 % испытуемой поверхности
5	Невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих более 25 % испытуемой поверхности

Для *изучения миграции* антимикробных агентов (наночастицы серебра, меди и оксида цинка) из биоразлагаемых пленок использовали два аналитических метода:

1) миграция, как диффузионный процесс.

Уравнения, описывающие массовую долю мигрировавших молекул антимикробного агента, предложены Miltz.

Для кратковременной миграции ($m_\tau/m_\infty < 0{,}6$):

$$\frac{m_\tau}{m_\infty} = 4\sqrt{\left(\frac{D\tau}{\pi l^2}\right)}, \qquad (2.4.4)$$

где m_τ – это количество антимикробного агента, мигрировавшего из пленки;

m_∞ – равновесное количество антимикробного агента, мигрировавшего из пленки;

D – коэффициент диффузии;

l – толщина пленки.

Зависимость m_τ/m_∞– $\tau^{1/2}$ является линейной, из нее можно найти коэффициент диффузии.

Для долговременной миграции ($m_\tau/m_\infty > 0{,}6$):

$$\frac{m_\tau}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} exp\left(\frac{-\pi^2 D\tau}{l^2}\right). \quad (2.4.5)$$

Пропотенцировав уравнение (2.4.5), получили:

$$\ln\left(1 - \frac{m_\tau}{m_\infty}\right) = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \frac{\pi^2 D\tau}{l^2}, \quad (2.4.6)$$

$$\ln\left(1 - \frac{m_\tau}{m_\infty}\right) = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - k\tau, \quad (2.4.7)$$

где *k* – константа скорости.

График зависимости $\ln(1 - m_\tau/m_\infty) - k\tau$ представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона ($-k$);

2) миграция, как химический процесс.

Для системы 1-го порядка изменение скорости миграции антимикробного агента из упаковочного материала описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{dm_\tau}{d\tau} = -km_p, \quad (2.4.8)$$

где m_τ – это количество антимикробного агента, мигрировавшего в модельную среду;

m_p – количество антимикробного агента в упаковочном материале;

k – константа скорости.

В определенный момент времени равновесная концентрация антимикробного агента m_∞ равна:

$$m_\infty = m_\tau + m_p. \quad (2.4.9)$$

Преобразуя и подставляя равенство (2.4.9) в уравнение (2.4.8), получаем:

$$\frac{dm_\tau}{d\tau} = -k(m_\infty - m_\tau). \quad (2.4.10)$$

Интегрируя уравнение (2.4.10) в пределах от $\tau = 0$ до τ и от $m_p = m_\infty$ до $m_p = m_\infty - m_\tau$, получаем равенство:

$$\ln\left(1 - \frac{m_\tau}{m_\infty}\right). \quad (2.4.11)$$

Потенцируя уравнения (2.4.11), будем иметь:

$$m_\tau = m_\infty(1 - e^{-k\tau}). \quad (2.4.12)$$

Продифференцируем уравнение (2.4.12) по переменной τ:

$$\frac{dm_\tau}{d\tau} = m_\infty k e^{-k\tau}. \quad (2.4.13)$$

Отсюда:

$$v_\tau = m_\infty k e^{-k\tau}. \quad (2.4.14)$$

В начальный момент времени, $\tau = 0$, скорость миграции v_0 равна:

$$v_0 = m_\infty k. \quad (2.4.15)$$

Согласно МУ 1.2.2638-10, целью *санитарно-химической экспертизы* контактирующих с пищей упаковочных материалов, полученных с использованием нанотехнологий, является оценка количества вредных для здоровья человека веществ и компонентов (включая наночастицы и наноматериалы), мигрирующих из упаковочного материала в пищевой продукт и оказывающих свое воздействие на организм в результате их потребления с пищей [352].

С целью количественного анализа наноматериала в образцах использовали метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП).

Расчет величины миграции наноматериала из упаковочного материала проводили по соотношению:

$$m = \frac{c}{V}, \quad (2.4.16)$$

где m – миграция (мг/дм^3);

c – количество наноматериала, обнаруженное в аликвоте, объемом V, с использованием метода МС-ИСП [352].

Источником данных о среднедушевом потреблении продуктов являются регулярно публикуемые в открытой печати на основании Федерального закона от 29.11.2007 г. № 282-ФЗ «Об официальном статистическом учете и системе государственной статистики в Российской Федерации» данные Роскомстата «Потребление продуктов питания в домашних хозяйствах».

Расчет оценочной экспозиции Ê, дающей максимально возможную нагрузку наноматериалом на 1 человека в день, проводили по формуле:

$$\widehat{\mathrm{E}} = \left(\frac{1}{365}\right) \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{M} c_i m_{ij} f_{ij}, \qquad (2.4.17)$$

где Ê – экспозиция наноматериалом в мг/день;

c_i – годовое среднедушевое потребление продукта *i*-го типа в ряду из *N* типов продуктов, выраженное в кг;

m_{ij} – миграция наноматериала из *j*-го упаковочного материала в модельную среду, соответствующую продукту *i*-го типа, выраженная в мг/кг;

f_{ij} – безразмерный коэффициент, показывающий долю продуктов *i*-го типа, заключаемый в *j*-ый упаковочный материал;

N – общее число типов продуктов (безалкогольные напитки, соки, квас, пиво, алкогольные напитки, растительное масло, уксус и т. д.);

M – общее число доступных упаковочных материалов [352].

Полученная величина суточной экспозиции сопоставлялась с величиной допустимой суточной дозы (ДСД) наноматериала, выраженной в мг/день. При определении ДСД использовали результаты определения зависимостей доза-эффект в экспериментах, по токсиколого-гигиенической оценке наноматериалов в соответствии с МУ 1.2.2520-09 «Токсиколого-гигиеническая оценка безопасности наноматериалов». За максимальную недействующую дозу (МНД) принимали такую наибольшую суточную дозу наноматериала данного вида (мг/кг массы тела), которая не вызывает видимых (статистически достоверных) изменений ни в каких из тестируемых интегральных, морфологических, биохимических, гематологических, физиологических показателях при сравнении с показателями для соответствующих (эквивалентных) контрольных групп. Значение ДСД рассчитывали на основе МНД путем деления ее на коэффициент запаса (составляющий 10 при экстраполяции данных с мелких лабораторных животных на человека) и умножения на среднюю массу тела человека, принимаемую равной 70 кг:

ДСД (мг/день) = МНД (мг/кг массы тела/день) · 70/10.

Риск от воздействия наноматериалов, применяемых при упаковке, характеризуется коэффициентом опасности H, представляющим собой отношение уровня суточной экспозиции наноматериалом к допустимой суточной дозе:

$$H_{10} = \frac{0{,}1E}{\text{ДСД}} \quad (2.4.18)$$

$$H_{90} = \frac{0{,}9E}{\text{ДСД}}, \quad (2.4.19)$$

где H_{10} – коэффициент опасности, рассчитываемый из предположения, что при 10 % всей упаковки применяется обработка наноматериалами;

H_{90} – коэффициент опасности, рассчитываемый из предположения, что для 90 % всей упаковки применяется обработка наноматериалами;

Ê – экспозиция, рассчитываемая согласно формуле (2.4.17) [352].

При *анализе влияния антимикробных пленок на хранимоспособность* различных групп пищевых продуктов объектами исследований являлись хлеб пшеничный формовой из муки высшего сорта, ватрушка сдобная с творогом, сыр голландский, петрушка свежая, мясо цыпленка (тушка), колбаса «Докторская».

Хлеб пшеничный формовой из муки высшего сорта хранили при температуре (20±2) °С в течение семи суток. Контролем являлся хлеб пшеничный формовой из муки высшего сорта, упакованный в полиэтиленовую пленку по ГОСТ 10354 толщиной 40 мкм. Ватрушку сдобную с творогом хранили при температуре (20±2) °С в течение семи суток. Контроль – ватрушка сдобная с творогом, упакованная в полиэтиленовую пленку по ГОСТ 10354. Сыр голландский (куски массой 200 г) хранили при температуре (4±2) °С в течение 60 суток. Контролем являлся сыр голландский, упакованный в полиэтиленовую пленку по ГОСТ 10354. Петрушку свежую хранили при температуре (0±2) °С в течение 30 суток. Контролем являлась петрушка свежая, упакованная в полиэтиленовую пленку по ГОСТ 10354. Мясо цыпленка хранили при температуре (0±2) °С в течение 10 суток. Контроль – мясо цыпленка, упакованное в полиэтиленовую пленку по ГОСТ 10354. Колбасу «Докторскую» хранили при температуре (4±2) °С в течение 10 суток. Контроль – колбаса «Докторская», упакованная в полиэтиленовую пленку по ГОСТ 10354.

Через заданные промежутки времени отбирали пробы исследуемых продуктов и анализировали соответствие их органолептических, физико-химических и микробиологических показателей требованиям нормативной документации: хлеба пшеничного формового из муки высшего сорта – ГОСТ 27842-88; ватрушки сдобной с творогом – ГОСТ 24557-89; сыра голландского – ГОСТ 32260-2013; петрушки свежей – ГОСТ Р 55904-20133; мяса цыпленка – ГОСТ 31962-2013; колбасы «Докторской» – ГОСТ Р 52196-2011. Кроме того, анализировали соответствие микробиологических показателей безопасности требованиям Технического регламента Таможенного союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции».

Для обработки результатов экспериментов методами математической статистики и изучения влияния набора факторов на целевые функции использовали программное обеспечение Statistica 10.0 (StatSoft Inc., 2009, США).

Статистическая обработка результатов

Результаты исследований обрабатывали методами математической статистики, для анализа данных использовали методы дисперсионного и регрессионного анализа, планирование эксперимента.

Результаты многофакторного эксперимента обрабатывали с использованием модуля дизайна процессов программы Statistica 10.0 (StatSoft Inc., 2007, США).

Сравнение данных разных выборочных совокупностей проводили с использованием распределения Фишера, Стьюдента.

Визуализацию теоретических и экспериментальных данных, расчеты показателей выполняли при помощи прикладного пакета MS Excel и SigmaPlotv.8.

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 (агар-агар, каррагинан, гидроксипропилметилцеллюлоза) в разной концентрации, а также изучению деформационно-прочностных и экотоксикологических свойств, химической стойкости, газопроницаемости и кинетики биоразложения пленок, полученных высушиванием рассматриваемых водных растворов.

3.1. Изучение совместного действия компонентов биоразлагаемых полимеров на термодинамические свойства композиций

При создании композиций на основе полисахаридов и их производных особый интерес представляют вопросы термодинамических закономерностей смешения компонентов. Применение законов термодинамики к смесям полисахаридов (в данном случае – каррагинана, гидроксипропилметилцеллюлозы и агар-агара) позволяет получить информацию о термодинамическом сродстве между компонентами, о взаимодействии между ними, понять причины этого сродства, а именно – выяснить роль энергии, энтальпии взаимодействия и энтропии при образовании смесевой системы [330].

Под термином «совместимость» обычно понимают взаимную растворимость полимеров. Считается, что совместимые полимеры должны смешиваться на молекулярном уровне и не иметь склонности к фазовому разделению в смеси. Под термодинамической совместимостью понимают:

– возможность компонентов самопроизвольно смешиваться друг с другом с образованием истинного раствора, то есть их термодинамическое сродство друг к другу;

– переход от возможности к действительности, то есть реализацию этого сродства, приводящую к взаимной растворимости компонентов [330].

Совместимость полимеров оценивают термодинамическими и не термодинамическими методами.

В идеальном случае смеси совместимых полимеров должны обладать одной T_c, находящейся между T_c чистых компонентов, составляющих смесь. Несовместимые компоненты практически не меняют свою T_c, а на зависимости «свойство смеси – температура» обнаруживаются два пика [369].

Исследование вязкости полимерных смесей в растворах позволяет говорить о совместимости полимеров при увеличении вязкости растворов. Сущность метода, предложенного Dobry, Boer-Kowenoki, заключается в том, что готовят прозрачные растворы двух полимеров в одном и том же растворителе и затем сливают их. По мнению авторов, прозрачность полученного раствора свидетельствует о совместимости полимеров, непрозрачность – о несовместимости.

Ledwith [111] определяет совместимость между полимерами на молекулярном уровне с помощью данных, полученных из эмиссионных спектров смесей полимеров. По спектрам пропускания смесей разного состава в рабочем диапазоне длин волн (300–600 нм) строят зависимости отношения максимума спектральной интенсивности смеси к максимуму интенсивности одного из чистых компонентов от состава смеси. Если полученная параболическая зависимость вогнута относительно оси составов, то автор [111] утверждает о совместимости компонентов, в противном случае – о несовместимости.

Совместимость полимеров Willemse оценивает применением методики, основанной на методах экстракции и сканирующей электронной микроскопии. Если полимеры несовместимы друг с другом, то процесс экстракции одного полимера из смеси будет протекать с высокой скоростью, в противном случае – с низкой. С помощью сканирующего электронного микроскопа изучают морфологию смесей до и после экстракции и рассчитывают критический парциальный объем, при котором наблюдается совместимость, по уравнению (3.1.1):

$$\frac{1}{\varphi_{max}} = 1{,}38 + 0{,}0376 \cdot \left({}^{L}/_{B}\right)^{1/4}, \qquad (3.1.1)$$

где φ_{max} – максимальная плотность беспорядочно ориентированных цепей;

L – длина цепи;

B – ширина домена, образуемого цепью.

Термодинамическое сродство между полимерами можно оценить величинами изменения химического потенциала компонентов $\Delta\mu_i$, энергией Гиббса смешения ΔG, параметром взаимодействия Флори-Хаггинса χ_i и вторым вириальным коэффициентом.

С помощью метода статистической сорбции можно получить изотермы сорбции паров общего растворителя полимерами и их смесей [294]. По уравнению Scott [323] рассчитывается параметр взаимодействия между полимерами $\chi_{2,3}$:

$$\ln a_1 = \ln \varphi_1 + (1 - \varphi_1) + (\chi_{12}\varphi_2 + \chi_{13}\varphi_3)(1 - \varphi_1) - \chi_{2,3}\varphi_2\varphi_3, \qquad (3.1.2)$$

где a_1 – коэффициент активности растворителя в трехкомпонентной системе полимер – полимер – растворитель, который определяют при сорбции паров растворителя на смесях полимеров;

χ_{12} и χ_{13} – параметры взаимодействия полимера (2) и полимера (3) с общим растворителем (1) при сорбции последнего на полимерах;

φ_1, φ_2, φ_3 – объемные доли растворителя и полимеров (2) и (3) в трехкомпонентной композиции.

Известны работы по определению параметра взаимодействия Флори-Хаггинса методом рассеяния нейтронов под малыми углами, который основан на различном рассеянии нейтронов атомами водорода и дейтерия, входящими в состав молекул двух полимеров [324]. Метод позволяет найти параметр взаимодействия Флори-Хаггинса с помощью уравнения:

$$S(q)^{-1} = \left[\nu N_w \varphi_H (1 - \varphi_H) P\left(qR_g\right)\right]^{-1} - 2\,{}^{\chi_{HD}}/_{v_0}, \qquad (3.1.3)$$

где φ_H – объемная доля недейтерированного полимера в смеси;

N_W – средняя степень полимеризации;

R_g – среднеквадратичный радиус инерции макромолекул в разбавленном растворе (R_g и N_W для дейтерированного и недейтерированного полимеров принимаются равными);

q – функция, связывающая угол рассеяния θ с длиной волны λ;

$S(q)$ – структурный фактор;

χ_{HD} – параметр Флори-Хаггинса.

Для оценки термодинамических параметров смешения полисахаридов и их производных в данной работе выбрали термодинамический подход и метод сорбции паров растворителя.

Если энергия Гиббса в процессе смешения полимеров уменьшается, следовательно, компоненты являются совместимыми. Изменение энергии Гиббса при растворении полимеров рассчитывают согласно уравнению:

$$\Delta G^M = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2, \quad (3.1.4)$$

где ω_1 и ω_2 – массовые доли растворителя и полимерного компонента в растворе;

$\Delta\mu_1$ – изменение химического потенциала растворителя, определяют по изотермам сорбции паров растворителя пленками смесей полимеров:

$$\Delta\mu_1 = \frac{RT}{M_1} \ln \frac{p}{p_s}; \quad (3.1.5)$$

$\Delta\mu_2$ – химический потенциал полимера в растворе, который вычисляют по уравнению Гиббса-Дюгема:

$$\Delta\mu_2 = -\int \frac{\omega_1}{\omega_2} d\Delta\mu_1. \quad (3.1.6)$$

Однако рассчитать изменение энергии Гиббса при смешении полимерных компонентов экспериментально не представляется возможным ввиду трудоемкости определения $\Delta\mu_1$ [358].

Тагер и сотрудники [370] предложили метод расчета энергии Гиббса смешения двух полимеров, основанный на законе Гесса (рисунок 3.1.1).

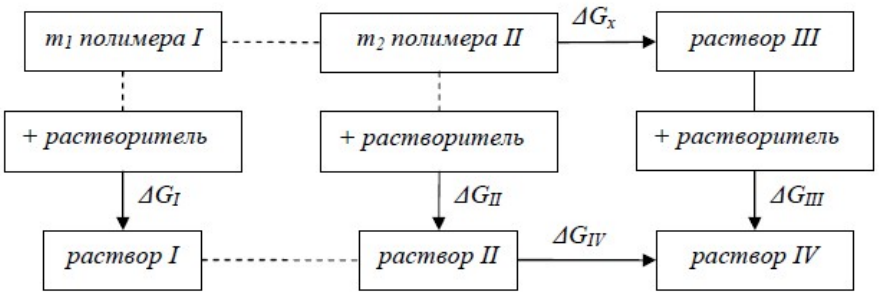


Рисунок 3.1.1 – Термодинамический цикл, где ΔG_I, ΔG_{II} и ΔG_{III} – энергии Гиббса смешения I и II полимеров и их смеси с бесконечно большим количеством растворителя, соответственно

Если в смеси полимеров массовые доли компонентов обозначить через ω_1 и ω_2, то средняя удельная энергия Гиббса 1 грамма такой смеси выражается уравнением:

$$-\Delta g_x = \Delta G_{III} - (\omega_1 \Delta G_1 + \omega_2 \Delta G_2). \quad (3.1.7)$$

Строили изотермы сорбции паров воды при температуре 25 ºС пленками, полученными на основе композиций полисахаридов и их производных – каррагинана, гидроксипропилметилцеллюлозы и агар-агара. Составы исследуемых композиций представлены в таблице 3.1.1.

Таблица 3.1.1 – Состав исследуемых композиций

Обозначение раствора	Количество ингредиента, масс. %				
	Каррагинан	ГПМЦ	Агар-агар	Глицерин	Вода
$C_5G_{2,5}$	5,0	2,5	–	10,0	82,5
$C_{10}G_{2,5}$	10,0	2,5	–	10,0	77,5
$C_{20}G_{2,5}$	20,0	2,5	–	10,0	67,5
C_5G_5	5,0	5,0	–	10,0	80,0
$C_{10}G_5$	10,0	5,0	–	10,0	75,0
$C_{20}G_5$	20,0	5,0	–	10,0	65,0
C_5G_{10}	5,0	10,0	–	10,0	75,0
$C_{10}G_{10}$	10,0	10,0	–	10,0	70,0
$C_{20}G_{10}$	20,0	10,0	–	10,0	60,0
$C_5A_{2,5}$	5,0	–	2,5	10,0	82,5
$C_{10}A_{2,5}$	10,0	–	2,5	10,0	77,5
$C_{20}A_{2,5}$	20,0	–	2,5	10,0	67,5
C_5A_5	5,0	–	5,0	10,0	80,0

Окончание таблицы 3.1.1

Обозначение раствора	Количество ингредиента, масс. %				
	Каррагинан	ГПМЦ	Агар-агар	Глицерин	Вода
$C_{10}A_5$	10,0	–	5,0	10,0	75,0
$C_{20}A_5$	20,0	–	5,0	10,0	65,0
C_5A_{10}	5,0	–	10,0	10,0	75,0
$C_{10}A_{10}$	10,0	–	10,0	10,0	70,0
$C_{20}A_{10}$	20,0	–	10,0	10,0	60,0
$G_{2,5}A_{2,5}$	–	2,5	2,5	10,0	85,0
$G_5A_{2,5}$	–	5,0	2,5	10,0	82,5
$G_{10}A_{2,5}$	–	10,0	2,5	10,0	77,5
$G_{2,5}A_5$	–	2,5	5,0	10,0	82,5
G_5A_5	–	5,0	5,0	10,0	80,0
$G_{10}A_5$	–	10,0	5,0	10,0	75,0
$G_{2,5}A_{10}$	–	2,5	10,0	10,0	77,5
G_5A_{10}	–	5,0	10,0	10,0	75,0
$G_{10}A_{10}$	–	10,0	10,0	10,0	70,0
$C_5G_{2,5}A_{2,5}$	5,0	2,5	2,5	10,0	80,0
$C_{10}G_{2,5}A_{2,5}$	10,0	2,5	2,5	10,0	75,0
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$	20,0	2,5	2,5	10,0	65,0
$C_5G_5A_5$	5,0	5,0	5,0	10,0	75,0
$C_{10}G_5A_5$	10,0	5,0	5,0	10,0	70,0
$C_{20}G_5A_5$	20,0	5,0	5,0	10,0	60,0
$C_5G_{10}A_{10}$	5,0	10,0	10,0	10,0	65,0
$C_{10}G_{10}A_{10}$	10,0	10,0	10,0	10,0	60,0
$C_{20}G_{10}A_{10}$	20,0	10,0	10,0	10,0	50,0

Полученные композиции условно разделили на 4 серии:

– серия 1 – композиции на основе каррагинана и ГПМЦ (строки 1–9 в таблице 3.1.1);

– серия 2 – композиции на основе каррагинана и агар-агара (строки 10–18 в таблице 3.1.1);

– серия 3 – композиции на основе ГПМЦ и агар-агара (строки 19–27 в таблице 3.1.1);

– серия 4 – композиции на основе каррагинана, ГПМЦ и агар-агара (строки 28–36 в таблице 3.1.1).

Композиции серии 1 готовили при температуре 45 ºС, композиции серий 2, 3 и 4 – при температуре 95 ºС. Пленки всех составов, полученные наливным способом, высушивали при комнатной температуре.

Изотермы сорбции паров воды при температуре 25 ºС пленками на основе полисахаридов и их производных первой серии представлены на рисунке 3.1.2, пленками второй серии – на рисунке 3.1.3, пленками третьей серии – на рисунке 3.1.4, пленками четвертой серии – на рисунке 3.1.5.

Для расчета изменения термодинамических функций использовали термическое уравнение сорбции паров набухающими полимерами (3.1.8):

$$a = a_0^0 exp\left[-\left(\left(-\frac{\Delta\mu_1}{E}\right)^n - a(t - t_0)\right)\right], \quad (3.1.8)$$

где a – величина сорбции при парциальном давлении пара P и температуре t;

a_0^0 – предельная величина сорбции при давлении насыщенного пара P_0 и температуре t_0;

$\Delta\mu_1 = RT \ln\frac{P}{P_0}$ – изменение химического потенциала растворителя при сорбции;

E – характеристическая энергия сорбции.

Полученные константы уравнения (3.1.8) позволили рассчитать разность химических потенциалов растворителя $\Delta\mu_1$ и полимера $\Delta\mu_2$, энергии Гиббса смешения полисахаридов с растворителем Δg^m (Дж/г) при образовании растворов агар-агара, каррагинана и гидроксипропилметилцеллюлозы в общем растворителе (воде) по формулам (3.1.9–3.1.11):

$$\Delta\mu_1 = \left[-E\left(\ln\frac{a_0}{a}\right)^{\frac{1}{n}}\right] \Big/ 18 \quad (3.1.9)$$

$$\Delta\mu_2 = [-3a_0E\theta((\ln\theta)^2 - 2\ln\theta + 2)] \Big/ 18 \quad (3.1.10)$$

$$\Delta g^m = \omega_1\Delta\mu_1 + \omega_2\Delta\mu_2 \quad (3.1.11)$$

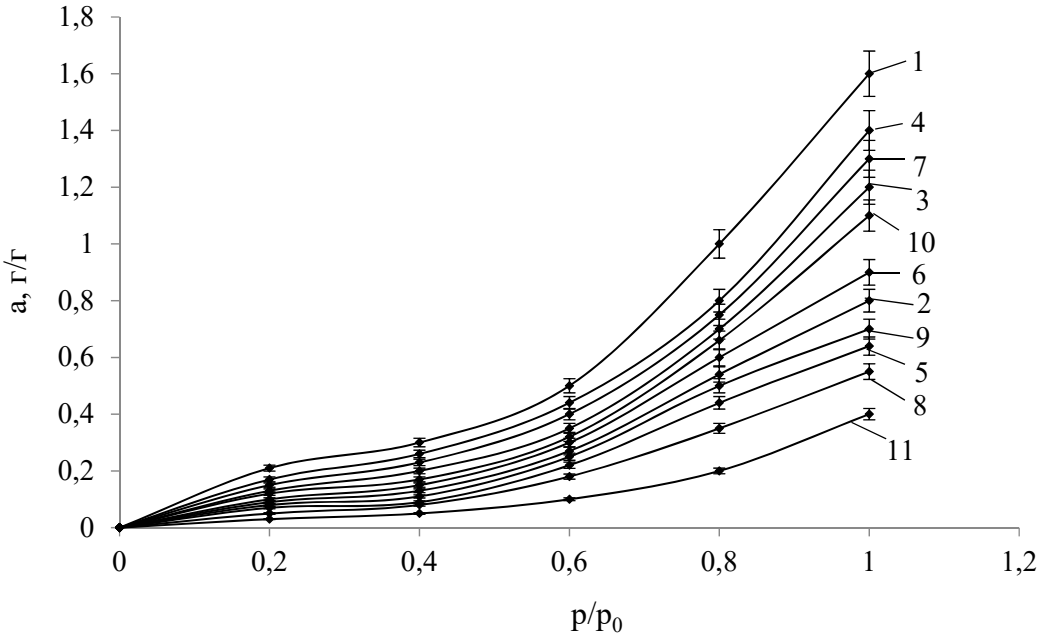


Рисунок 3.1.2 – Изотермы сорбции паров воды при температуре 25 ºС пленками на основе полисахаридов и их производных первой серии: 1 – каррагинан; 2 – образец $C_5G_{2,5}$; 3 – образец $C_{10}G_{2,5}$; 4 – образец $C_{20}G_{2,5}$; 5 – образец C_5G_5; 6 – образец $C_{10}G_5$; 7 – образец $C_{20}G_5$; 8 – образец C_5G_{10}; 9 – образец $C_{10}G_{10}$; 10 – образец $C_{20}G_{10}$; 11 – ГПМЦ

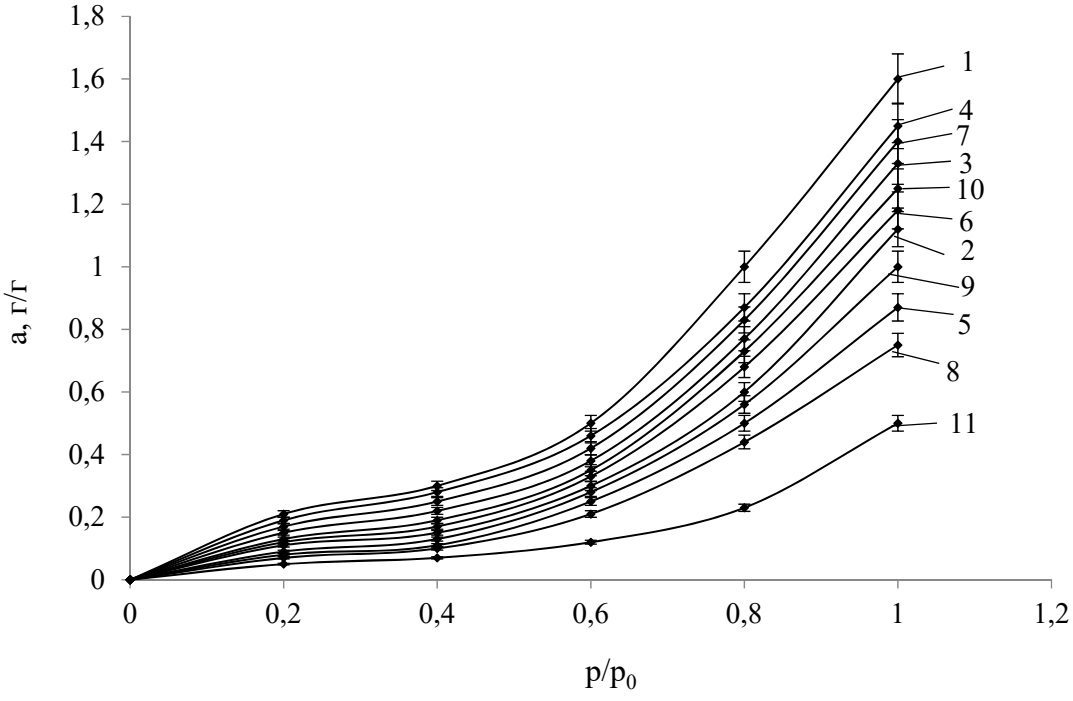


Рисунок 3.1.3 – Изотермы сорбции паров воды при температуре 25 ºС пленками на основе полисахаридов и их производных второй серии: 1 – каррагинан; 2 – образец $C_5A_{2,5}$; 3 – образец $C_{10}A_{2,5}$; 4 – образец $C_{20}A_{2,5}$; 5 – образец C_5A_5; 6 – образец $C_{10}A_5$; 7 – образец $C_{20}A_5$; 8 – образец C_5A_{10}; 9 – образец $C_{10}A_{10}$; 10 – образец $C_{20}A_{10}$; 11 – агар-агар

Далее для смесей полисахаридов и их производных (таблица 3.1.2) строили зависимости $\Delta g^m = f(\omega_2)$. Графическая интерпретация для четырех серий композиций представлена на рисунках 3.1.6–3.1.9.

Анализ рисунков 3.1.6–3.1.9 свидетельствует о том, что зависимости $\Delta g^m = f(\omega_2)$ для композиций полисахаридов и их производных имеют вид, характерный для ограниченно набухающих систем. Во всех рассмотренных случаях они лежат в отрицательной области энергии Гиббса, что является свидетельством термодинамической устойчивости образующихся растворов. Увеличение абсолютных величин Δg^m означает, что растворитель в термодинамическом смысле улучшается.

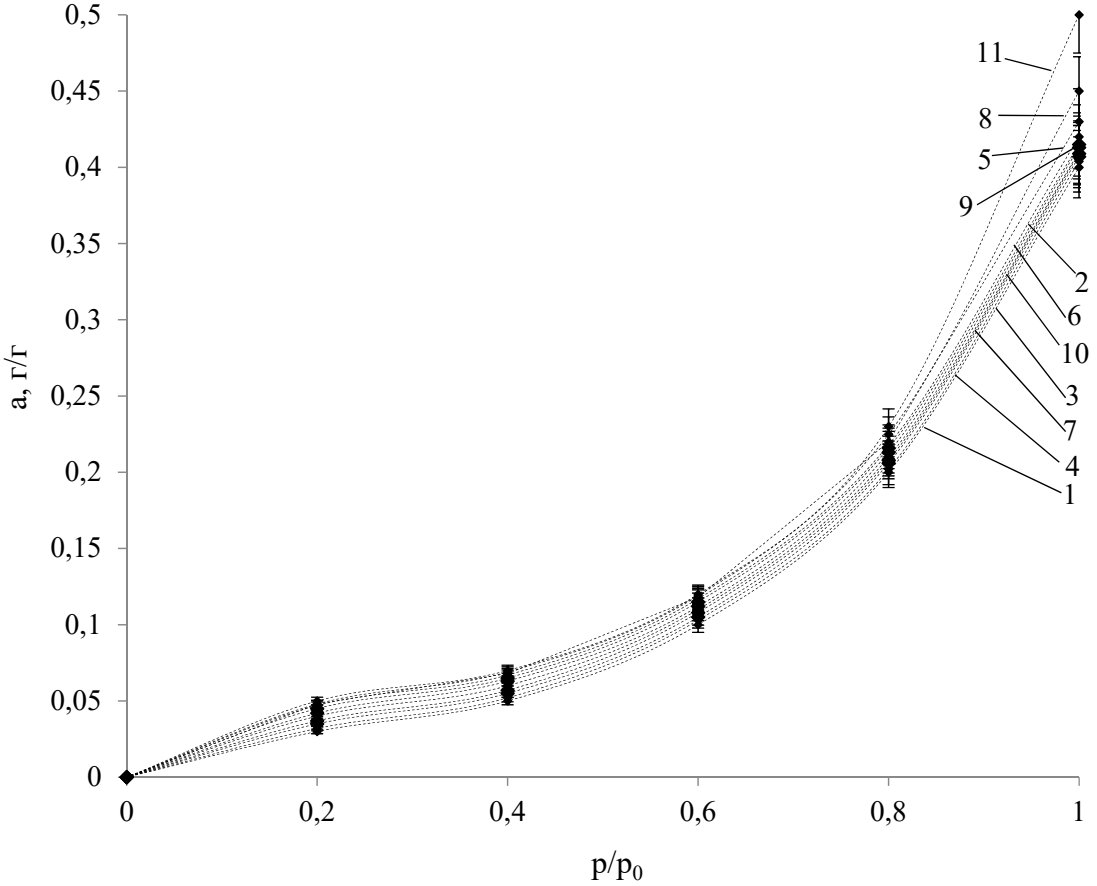


Рисунок 3.1.4 – Изотермы сорбции паров воды при температуре 25 ºС пленками на основе полисахаридов и их производных третьей серии: 1 – ГПМЦ; 2 – образец $G_{2,5}A_{2,5}$; 3 – образец $G_5A_{2,5}$; 4 – образец $G_{10}A_{2,5}$, 5 – образец $G_{2,5}A_5$, 10 – образец G_5A_5; 7 – образец $G_{10}A_5$; 8 – образец $G_{2,5}A_{10}$; 9 – образец G_5A_{10}; 10 – образец $G_{10}A_{10}$; 11 – агар-агар

Для расчета термического коэффициента сорбции использовали уравнение (3.1.12):

$$a = 1{,}17 \cdot 10^{-3} - 1{,}12 \cdot 10^{-5} \Delta E^{*}, \quad (3.1.12)$$

где $\Delta E^{*} = {\sum \Delta E_i}/{M_{\text{зв}}}$ – удельная энергия когезии полимера. Тогда из уравнения (3.1.8) получаем выражения для ΔS_1 и ΔS_2 при n=0,33 (3.1.13), (3.1.14):

$$\Delta S_1 = \frac{aE}{n}\left(\ln\frac{a_0}{a}\right)^{\frac{1}{n}-1}, \quad (3.1.13)$$

$$\Delta S_2 = a a_0 E \cdot 6{,}152\theta(1 - \ln\theta) \quad (3.1.14)$$

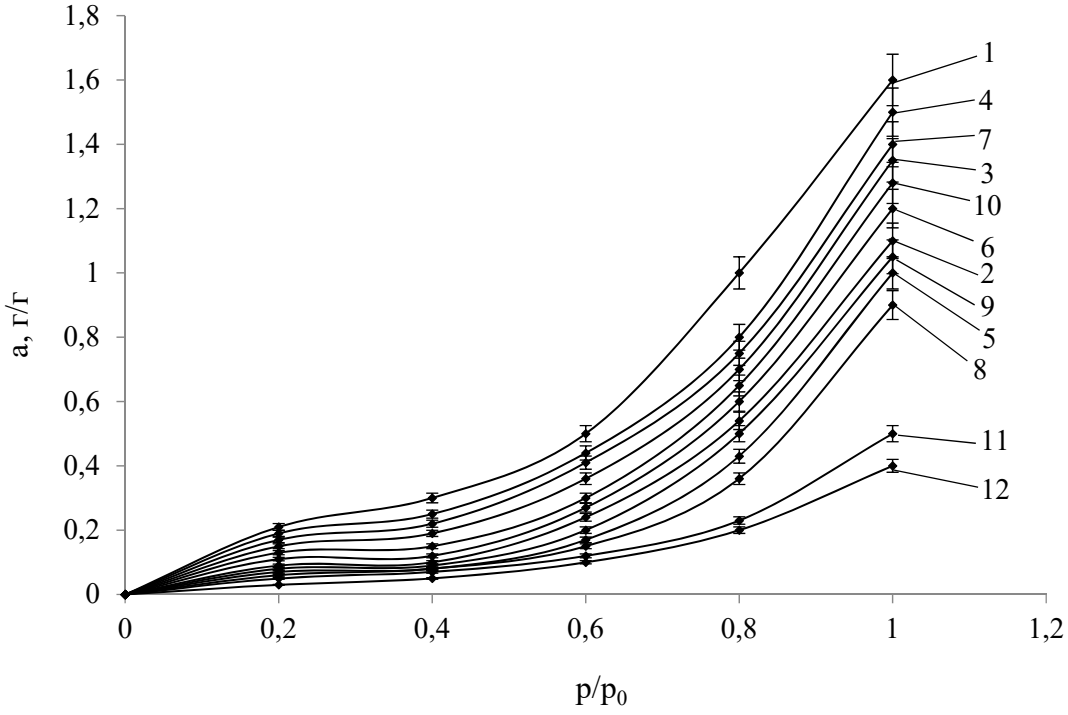


Рисунок 3.1.5 – Изотермы сорбции паров воды при температуре 25 ºС пленками на основе полисахаридов и их производных четвертой серии: 1 – каррагинан; 2 – образец $C_5G_{2,5}A_{2,5}$; 3 – образец $C_{10}G_{2,5}A_{2,5}$; 4 – образец $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$; 5 – образец $C_5G_5A_5$; 6 – образец $C_{10}G_5A_5$; 7 – образец $C_{20}G_5A_5$; 8 – образец $C_5G_{10}A_{10}$; 9 – образец $C_{10}G_{10}A_{10}$; 10 – образец $C_{20}G_{10}A_{10}$; 11 – агар-агар; 12 – ГПМЦ

Зная ΔS_1 и ΔS_2, рассчитали среднюю энтропию смешения ΔS^M для различных концентраций полисахаридов в смеси по формуле:

$$t\Delta S^M = (\omega_1 \Delta S_1 + \omega_2 \Delta S_2) \cdot 298. \quad (3.1.15)$$

Далее по полученным данным строили графические зависимости $t\Delta S^M = f(\omega_2)$, где из точки $\omega_2 = 0$ проводили касательные к полученным кривым, а в точке пересечения их с осью *y* определяли энтропию смешения 1 г полисахарида или смеси полисахаридов с бесконечно большим количеством растворителя. Рассчитанные таким образом значения изменения энтропии ΔS подставляли в уравнение (3.1.15) и рассчитывали значение $t\Delta S_x$ для систем полисахарид – полисахарид.

Затем, зная Δg_x, $t\Delta S_x$, рассчитывали значения энтальпии смешения полимеров Δh_x по уравнению Гиббса-Гельмгольца (3.1.16):

$$\Delta g_x = \Delta h_x - t\Delta S_x. \qquad (3.1.16)$$

Графическая интерпретация зависимостей Δg_x, $t\Delta S_x$ и Δh_x от состава композиций представлена на рисунках 3.1.10–3.1.13.

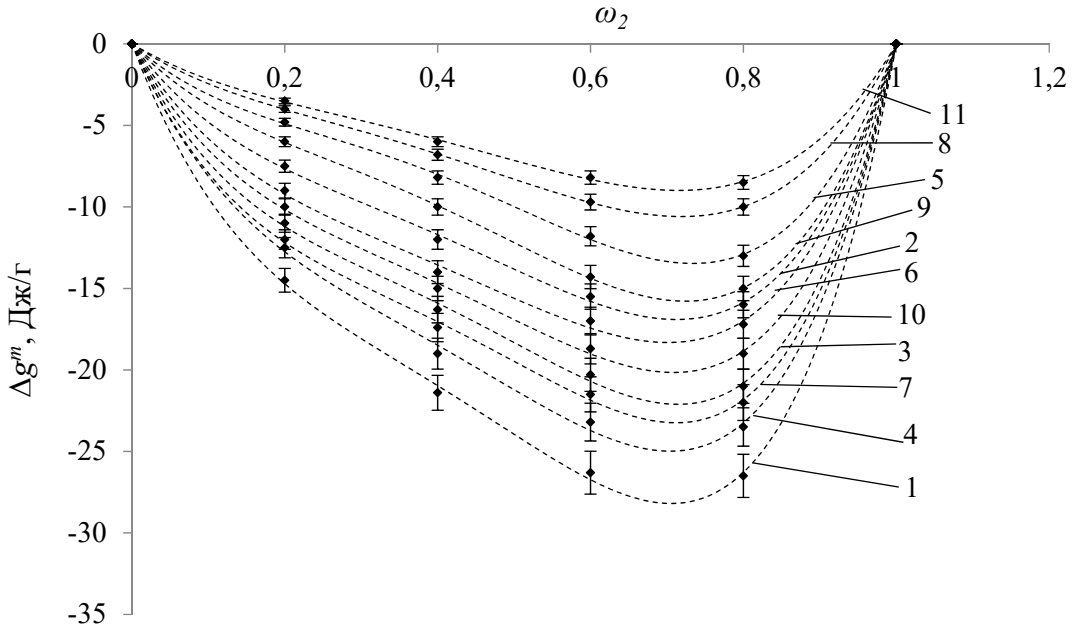


Рисунок 3.1.6 – Зависимость энергии Гиббса смешения от состава растворов полисахаридов и их производных в воде для композиций первой серии:
1 – каррагинан; 2 – образец $C_5G_{2,5}$; 3 – образец $C_{10}G_{2,5}$; 4 – образец $C_{20}G_{2,5}$;
5 – образец C_5G_5; 6 – образец $C_{10}G_5$; 7 – образец $C_{20}G_5$; 8 – образец C_5G_{10};
9 – образец $C_{10}G_{10}$; 10 – образец $C_{20}G_{10}$; 11 – ГПМЦ

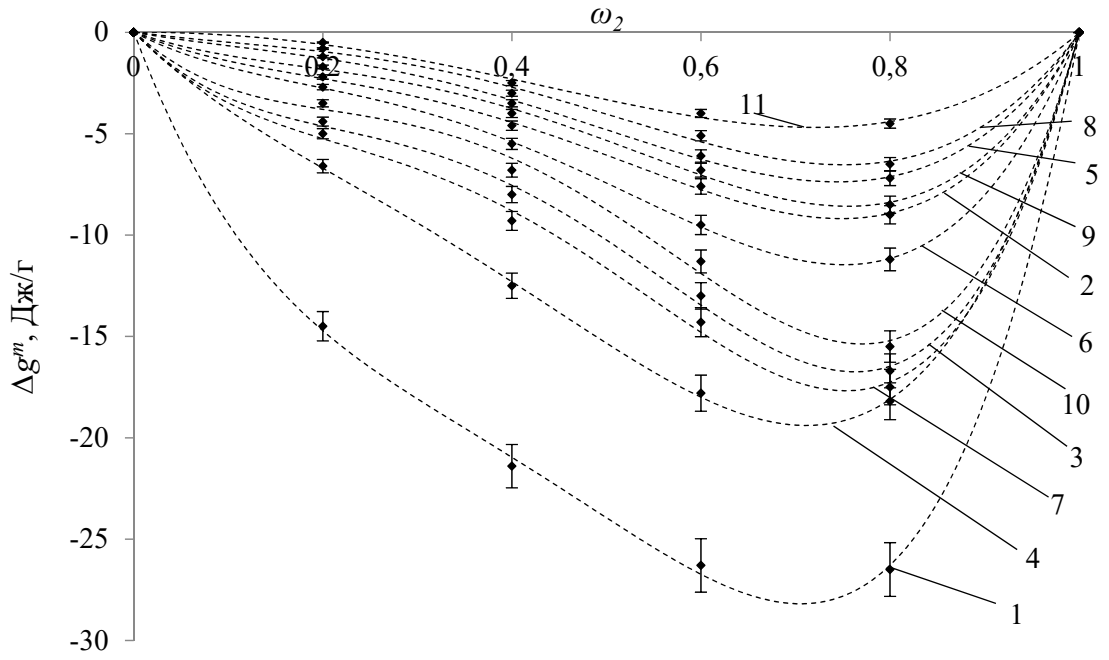


Рисунок 3.1.7 – Зависимость энергии Гиббса смешения от состава растворов полисахаридов и их производных в воде для композиций второй серии: 1 – каррагинан; 2 – образец $C_5A_{2,5}$; 3 – образец $C_{10}A_{2,5}$; 4 – образец $C_{20}A_{2,5}$; 5 – образец C_5A_5; 6 – образец $C_{10}A_5$; 7 – образец $C_{20}A_5$; 8 – образец C_5A_{10}; 9 – образец $C_{10}A_{10}$; 10 – образец $C_{20}A_{10}$; 11 – агар-агар

Данные рисунка 3.1.10 свидетельствуют о том, что энергия Гиббса смешения каррагинана и гидроксипропилцеллюлозы Δg_x лежит в области как отрицательных, так и положительных значений. При $\Delta g_x < 0$ (диапазон соотношения концентраций полисахаридов от 2,1 до 10,0) композиция полисахаридов является термодинамически стабильной. При соотношении концентраций полисахаридов 2,0 и менее энергия Гиббса меняет знак, следовательно, система теряет устойчивость и расслаивается.

Смешение компонентов в диапазоне соотношения концентраций полисахаридов от 1,0 до 10,0 сопровождается отрицательными значениями Δh_x, что свидетельствует об экзотермичности процесса. Вид кривой 2 на рисунке 3.1.10 позволяет судить об образовании в растворах совместных упорядоченных структур в диапазоне соотношения концентраций полисахаридов от 1,0 до 10,0, поскольку в этом диапазоне величина $t\Delta S_x$ принимает отрицательные значения.

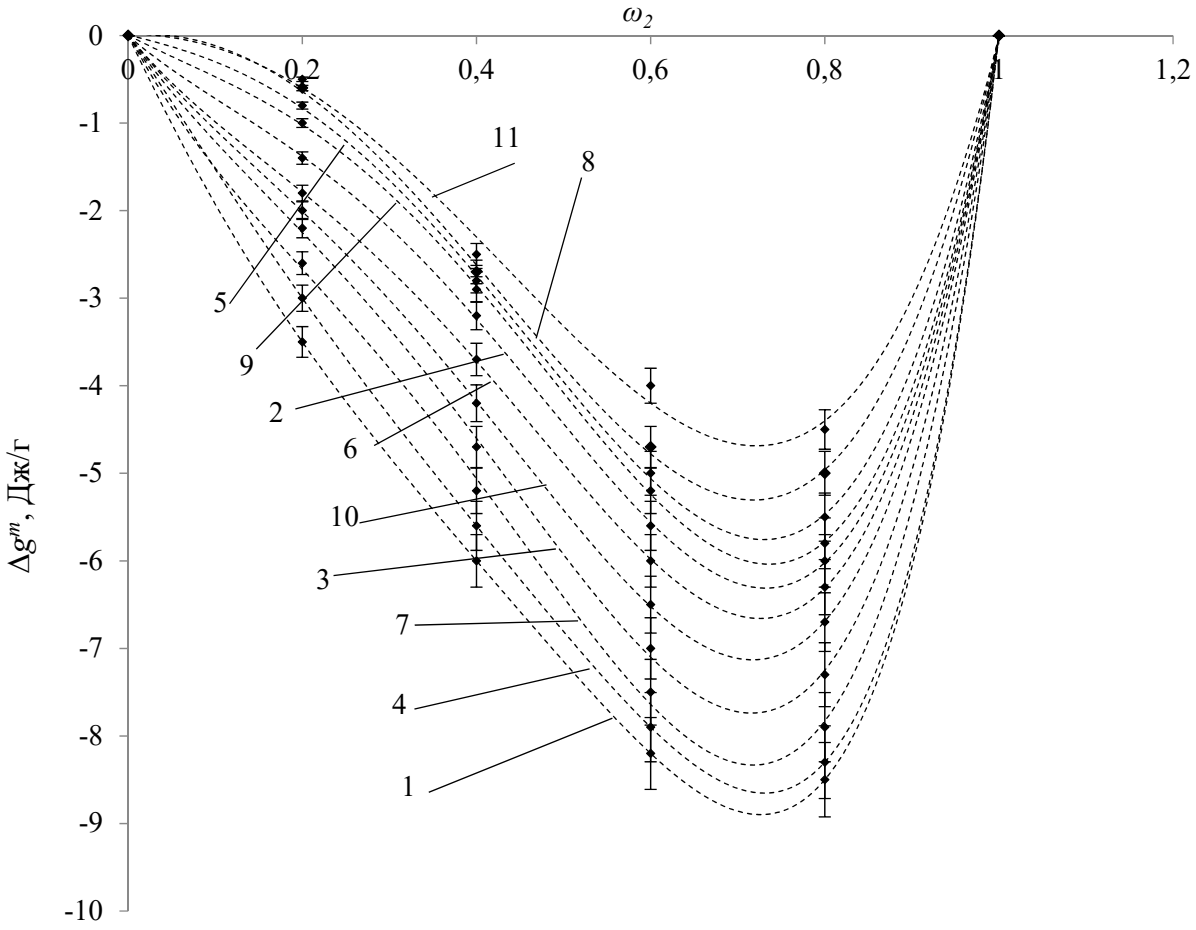


Рисунок 3.1.8 – Зависимость энергии Гиббса смешения от состава растворов полисахаридов и их производных в воде для композиций третьей серии: 1 – ГПМЦ; 2 – образец $G_{2,5}A_{2,5}$; 3 – образец $G_5A_{2,5}$; 4 – образец $G_{10}A_{2,5}$; 5 – образец $G_{2,5}A_5$; 6 – образец G_5A_5; 7 – образец $G_{10}A_5$; 8 – образец $G_{2,5}A_{10}$; 9 – образец G_5A_{10}; 10 – образец $G_{10}A_{10}$; 11 – агар-агар

С учетом данных, представленных в таблице 3.1.1, 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 $C_{20}G_5$ (соотношение концентраций полисахаридов равно 4).

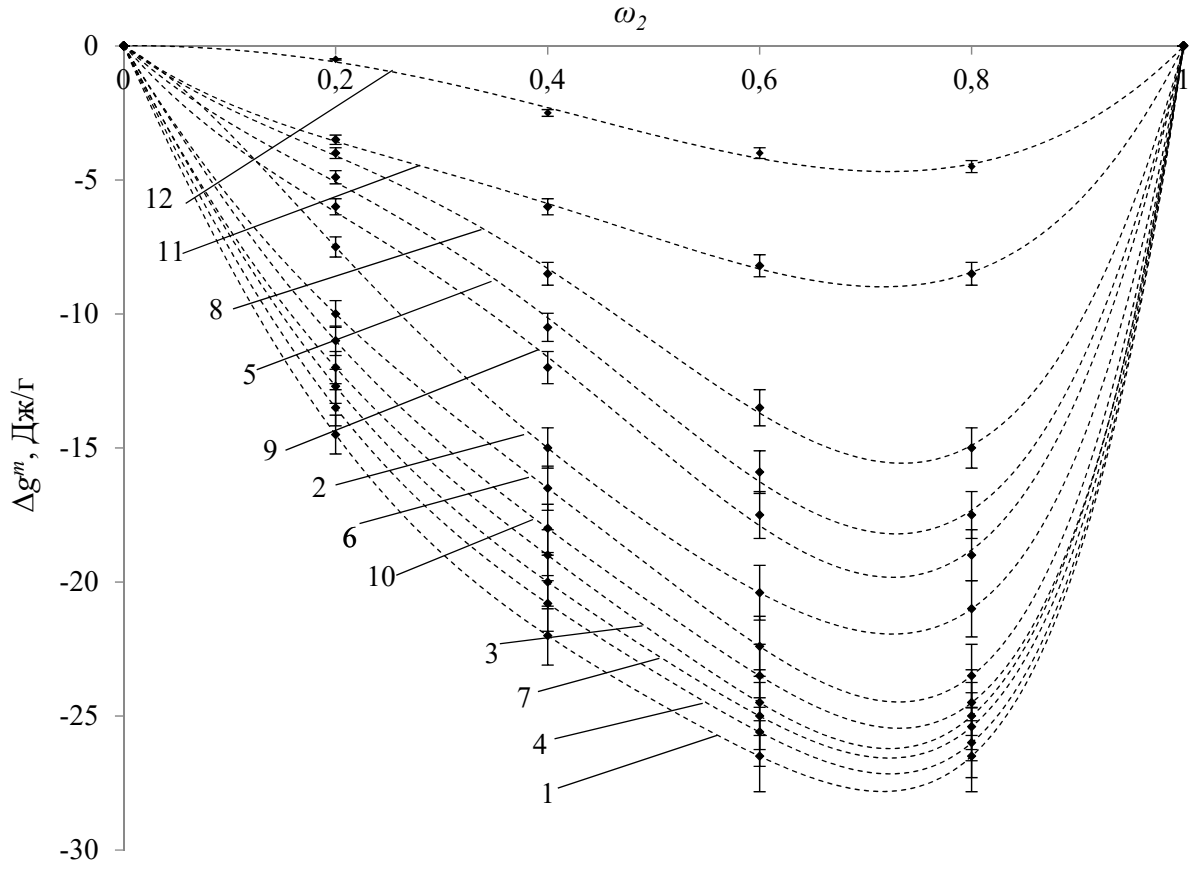


Рисунок 3.1.9 – Зависимость энергии Гиббса смешения от состава растворов полисахаридов и их производных в воде для композиций четвертой серии: 1 – каррагинан; 2 – образец $C_5G_{2,5}A_{2,5}$; 3 – образец $C_{10}G_{2,5}A_{2,5}$; 4 – образец $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$; 5 – образец $C_5G_5A_5$; 6 – образец $C_{10}G_5A_5$; 7 – образец $C_{20}G_5A_5$; 8 – образец $C_5G_{10}A_{10}$; 9 – образец $C_{10}G_{10}A_{10}$; 10 – образец $C_{20}G_{10}A_{10}$; 11 – агар-агар; 12 – ГПМЦ

Аналогичные выводы следуют из рисунков 3.1.11–3.1.13. В случае второй серии экспериментов (рисунок 3.1.11) энергия Гиббса смешения каррагинана и агар-агара Δg_x принимает отрицательные и положительные значения. При $\Delta g_x < 0$ (диапазон соотношения концентраций полисахаридов от 2,5 до 10,0) композиция полисахаридов является термодинамически стабильной. При соотношении концентраций полисахаридов 2,5 и менее энергия Гиббса меняет знак, следовательно, система теряет устойчивость и расслаивается.

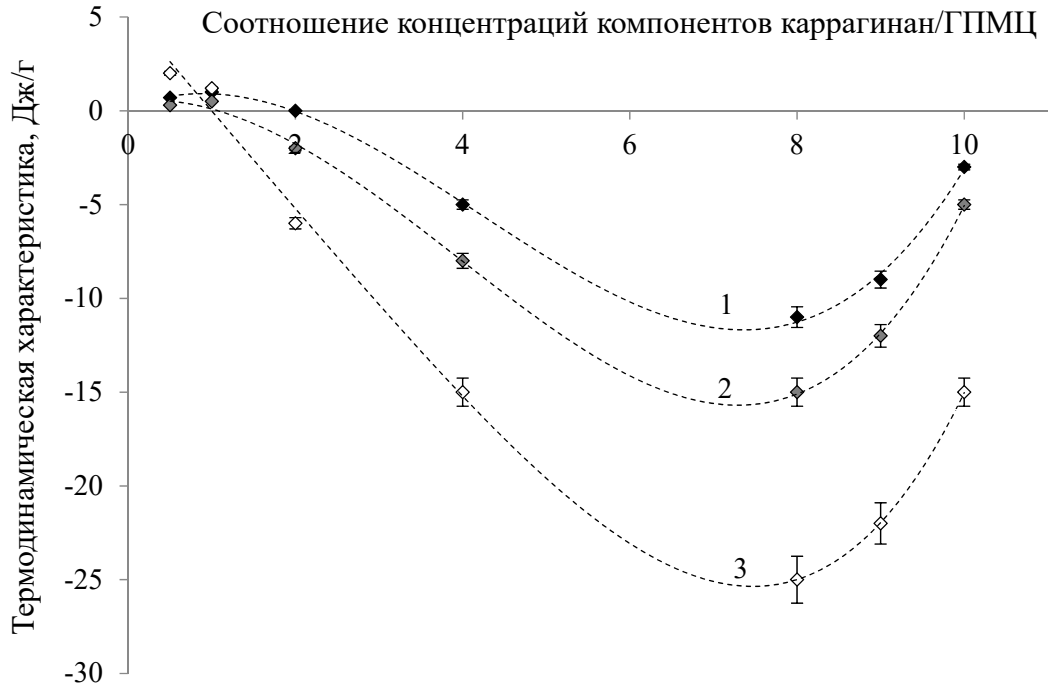


Рисунок 3.1.10 – Динамика термодинамических функций в зависимости от состава композиций полисахаридов и их производных (первая серия): 1 – Δg_x, 2 – $t\Delta S_x$, 3 – Δh_x

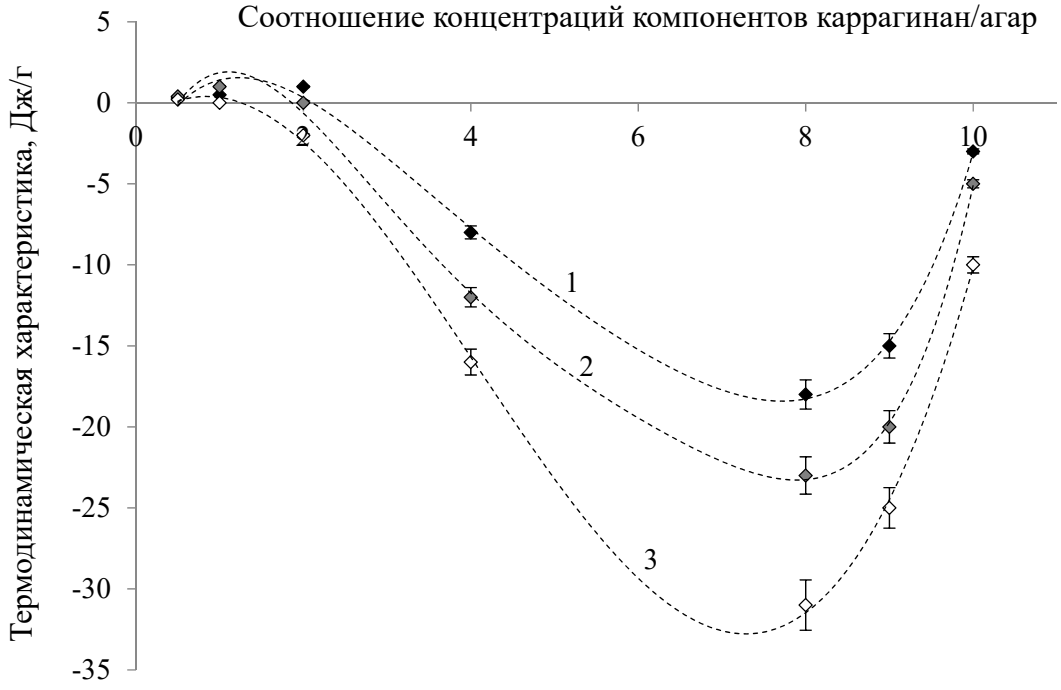


Рисунок 3.1.11 – Динамика термодинамических функций в зависимости от состава композиций полисахаридов и их производных (вторая серия): 1 – Δg_x, 2 – $t\Delta S_x$, 3 – Δh_x

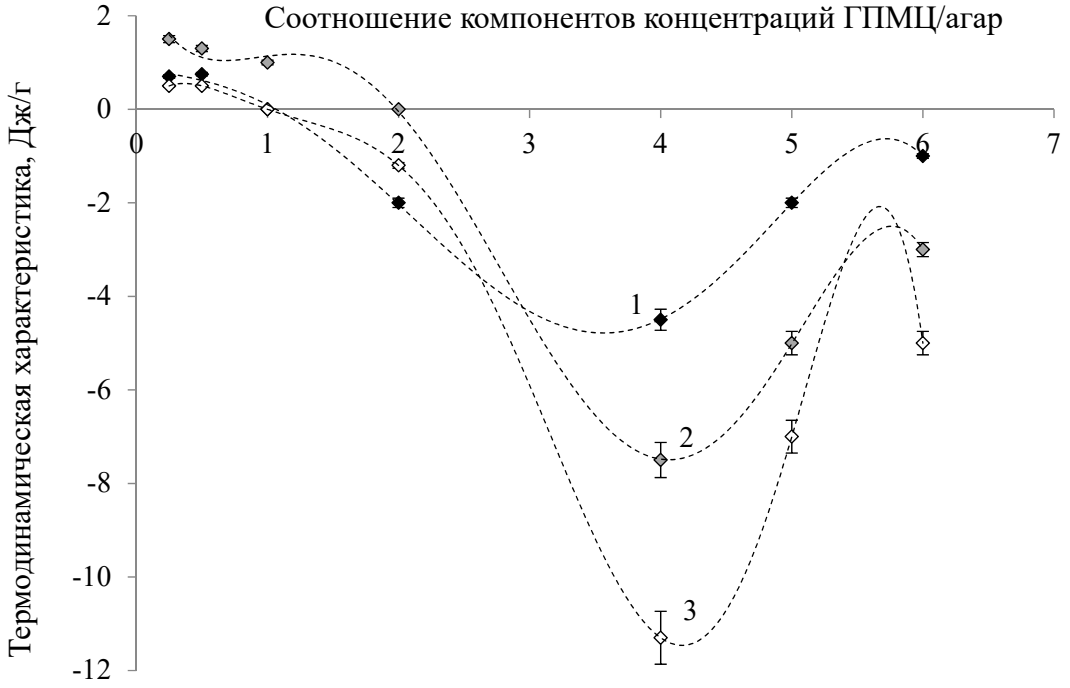


Рисунок 3.1.12 – Динамика термодинамических функций в зависимости от состава композиций полисахаридов и их производных (третья серия): 1 – Δg_x, 2 – $t\Delta S_x$, 3 – Δh_x

Смешение компонентов в диапазоне соотношения концентраций полисахаридов от 1,0 до 10,0 является экзотермическим процессом ($\Delta h_x < 0$). Форма кривой 2 на рисунке 3.1.11 позволяет сделать вывод об образовании в растворах совместных упорядоченных структур в диапазоне соотношения концентраций полисахаридов от 2,1 до 10,0, поскольку в этом диапазоне величина $t\Delta S < 0$. С учетом данных, представленных в таблице 3.1.1, наиболее термодинамически устойчивыми из второй серии являются растворы полисахаридов $C_{20}A_{2,5}$ (соотношение концентраций полисахаридов равно 8), $C_{10}A_{2,5}$ и $C_{20}A_5$ (соотношение концентраций полисахаридов равно 4).

Для третьей серии экспериментов (рисунок 3.1.12) энергия Гиббса смешения ГПМЦ и агар-агара Δg_x принимает отрицательные и положительные значения. При $\Delta g_x < 0$ (диапазон соотношения концентраций полисахаридов от 1,1 до 6,0) композиция полисахаридов является термодинамически стабильной. При соотношении концентраций полисахаридов 1,0 и менее $\Delta g_x > 0$, следовательно, система теряет устойчивость и расслаивается.

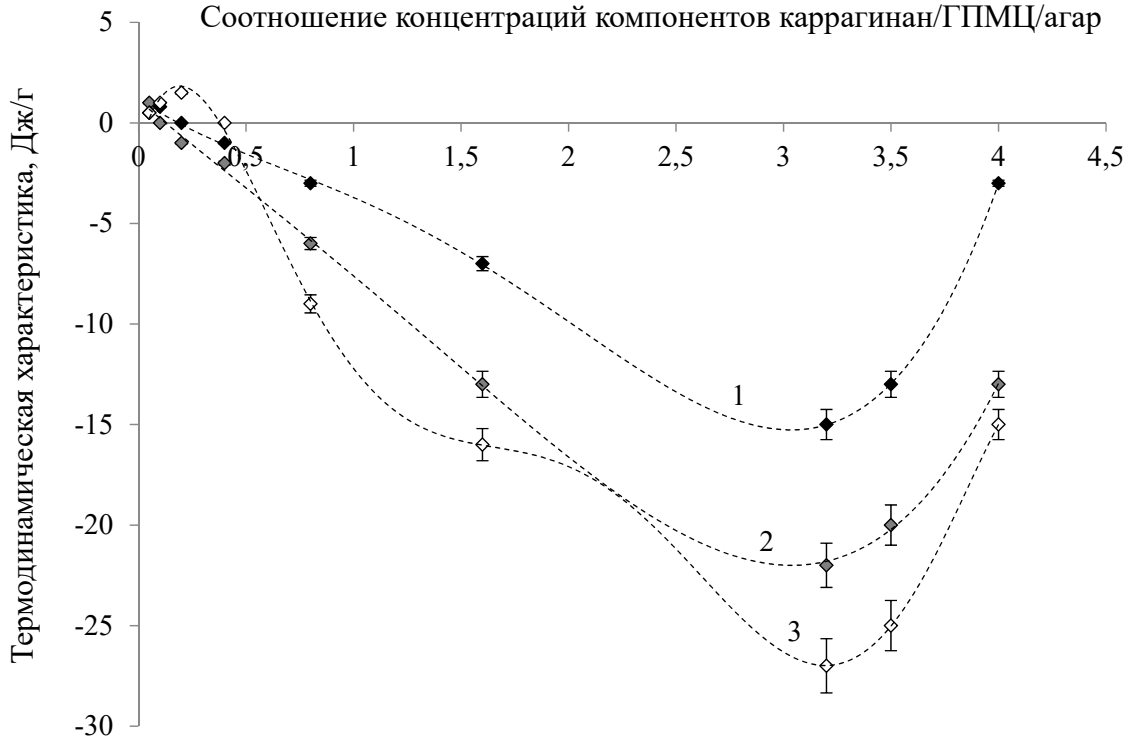


Рисунок 3.1.13 – Динамика термодинамических функций в зависимости от состава композиций полисахаридов и их производных (четвертая серия): 1 – Δg_x, 2 – $t\Delta S_x$, 3 – Δh_x

Смешение компонентов в диапазоне соотношения концентраций полисахаридов от 1,1 до 6,0 – процесс экзотермический ($\Delta h_x < 0$). На основании анализа кривой 2 на рисунке 3.1.12 сделали вывод об образовании в растворах совместных упорядоченных структур в диапазоне соотношения концентраций полисахаридов от 2,1 до 6,0, поскольку в этом диапазоне величина $t\Delta S < 0$. С учетом данных, представленных в таблице 3.1.1, наиболее термодинамически устойчивыми из третьей серии являются растворы полисахаридов $G_{10}A_{2,5}$ (соотношение концентраций полисахаридов равно 4), $G_5A_{2,5}$ и $G_{10}A_5$ (соотношение концентраций полисахаридов равно 2).

Для четвертой серии экспериментов (рисунок 3.1.13) энергия Гиббса смешения каррагинана, ГПМЦ и агар-агара (Δg_x) принимает отрицательные и положительные значения. При $\Delta g_x < 0$ (диапазон соотношения концентраций полисахаридов от 0,26 до 4,0) композиция полисахаридов является термодинамически стабильной. При соотношении концентраций полисахаридов 0,25 и менее $\Delta g_x > 0$, следовательно, система теряет устойчивость и расслаивается.

Смешение компонентов в диапазоне соотношения концентраций полисахаридов от 0,4 до 6,0 – процесс экзотермический ($\Delta h_x < 0$). На основании анализа кривой 2 на рисунке 3.1.13 сделали вывод об образовании в растворах совместных упорядоченных структур в диапазоне соотношения концентраций полисахаридов от 0,1 до 4,0, поскольку в этом диапазоне величина $t\Delta S < 0$. С учетом данных, представленных в таблице 3.1.1, наиболее термодинамически устойчивыми из четвертой серии являются растворы полисахаридов $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$ (соотношение концентраций полисахаридов равно 3,2), $C_{10}G_{2,5}A_{2,5}$ (соотношение концентраций полисахаридов равно 1,6), $C_5G_{2,5}A_{2,5}$ и $C_{20}G_5A_5$ (соотношение концентраций полисахаридов равно 0,8).

Таким образом, анализ термодинамических характеристик смешения растворов полисахаридов и их производных позволил выбрать следующие композиции на основе каррагинана, гидроксипропилметилцеллюлозы и агар-агара (таблица 3.1.1), которые будут использованы в разработке и технологии биоразлагаемых упаковочных материалов: $C_{10}G_{2,5}$, $C_{20}G_{2,5}$, $C_{20}G_5$, $C_{10}A_{2,5}$, $C_{20}A_{2,5}$, $C_{20}A_5$, $G_5A_{2,5}$, $G_{10}A_{2,5}$, $G_{10}A_5$, $C_5G_{2,5}A_{2,5}$, $C_{10}G_{2,5}A_{2,5}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$ и $C_{20}G_5A_5$.

3.2. Изучение совместного действия компонентов биоразлагаемых полимеров на реологические свойства композиций

Для осуществления реологических исследований методом капиллярной вискозиметрии в изотермических условиях предварительно готовили композиции, состоящие из разных комбинаций полисахаридов и их производных (таблица 3.1.1). Полученные композиции условно разделили на 4 серии (раздел 3.1). Композиции первой серии готовили при температуре 45 ºС, композиции второй, третьей и четвертой серий – при температуре 95 ºС.

Результаты реологических измерений растворов полисахаридов и их производных представляли в виде кривых течения. Кривые течения изображают графическую зависимость между напряжением сдвига и скоростью сдвига при течении расплавов

полимеров. По кривым течения определяют вязкостные свойства расплава полимеров в широких интервалах изменения напряжения и скорости сдвига. Поэтому кривые течения графически обычно представляют в логарифмических координатах.

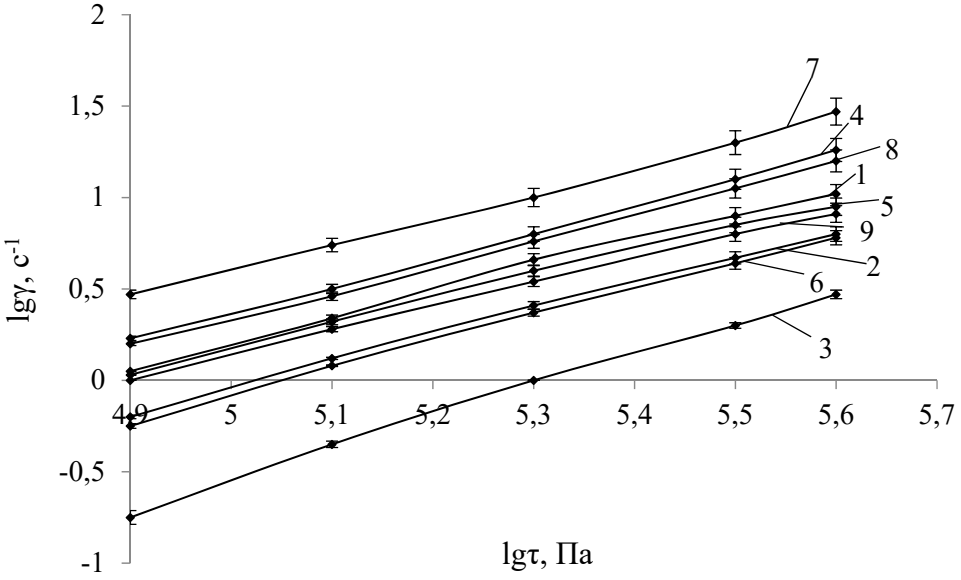


Рисунок 3.2.1 – Кривые течения растворов композиций полисахаридов и их производных при температуре 45 ºС: 1 – образец $C_5G_{2,5}$; 2 – образец $C_{10}G_{2,5}$; 3 – образец $C_{20}G_{2,5}$; 4 – образец C_5G_5; 5 – образец $C_{10}G_5$; 6 – образец $C_{20}G_5$; 7 – образец C_5G_{10}; 8 – образец $C_{10}G_{10}$; 9 – образец $C_{20}G_{10}$

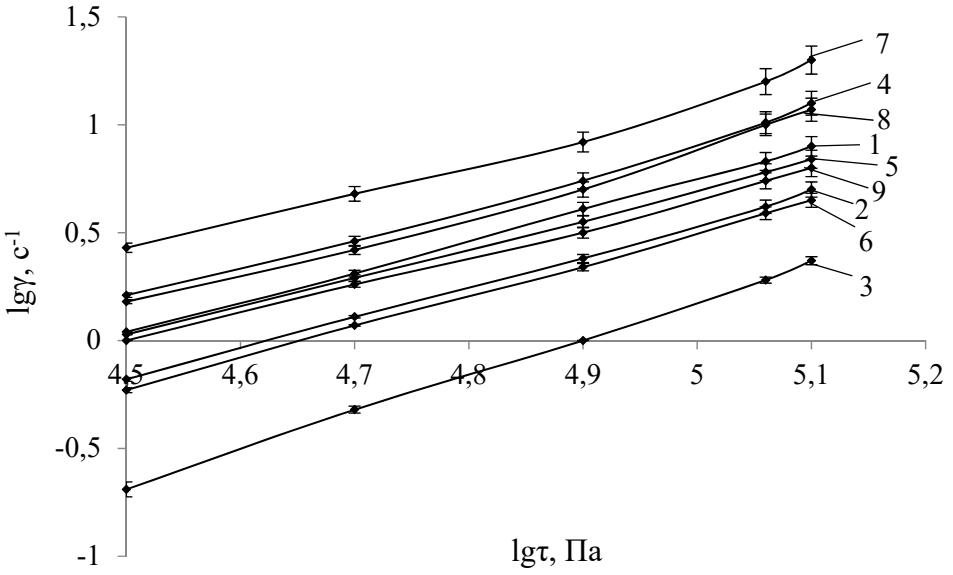


Рисунок 3.2.2 – Кривые течения растворов композиций полисахаридов и их производных при температуре 95 ºС: 1 – образец $C_5A_{2,5}$; 2 – образец $C_{10}A_{2,5}$; 3 – образец $C_{20}A_{2,5}$; 4 – образец C_5A_5; 5 – образец $C_{10}A_5$; 6 – образец $C_{20}A_5$; 7 – образец C_5A_{10}; 8 – образец $C_{10}A_{10}$; 9 – образец $C_{20}A_{10}$

Полученные кривые течения, характеризующие зависимости между логарифмом напряжения сдвига и логарифмом скорости сдвига, для исследуемых растворов композиций полисахаридов и их производных представлены на рисунках 3.2.1–3.2.4; кривые течения, характеризующие зависимости между логарифмом напряжения сдвига и логарифмом вязкости, – на рисунках 3.2.5–3.2.8.

Данные рисунка 3.2.1 свидетельствуют о том, что для растворов композиций на основе каррагинана и гидроксипропилметилцеллюлозы скорость сдвига обратно пропорциональна соотношению массовых концентраций каррагинана и ГПМЦ.

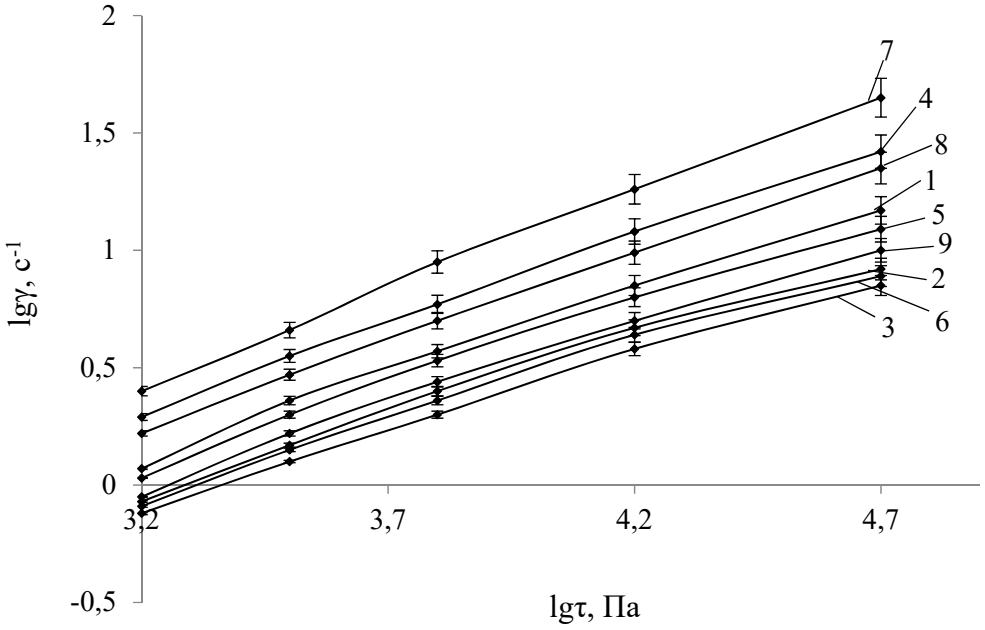


Рисунок 3.2.3 – Кривые течения растворов композиций полисахаридов и их производных при температуре 95 ºС: 1 – образец $G_{2,5}A_{2,5}$; 2 – образец $G_5A_{2,5}$; 3 – образец $G_{10}A_{2,5}$; 4 – образец $G_{2,5}A_5$; 5 – образец G_5A_5; 6 – образец $G_{10}A_5$; 7 – образец $G_{2,5}A_{10}$; 8 – образец G_5A_{10}; 9 – образец $G_{10}A_{10}$

Увеличение данного соотношения выше 8 (образец $C_{20}G_{2,5}$) нецелесообразно в связи с тем, что при дальнейшем повышении концентрации каррагинана в смеси наблюдается образование агломератов частиц полисахаридов. Это, в свою очередь, сопровождается значительными изменениями технологических свойств изучаемых композиций,

что ставит под сомнение возможность их дальнейшей переработки с использованием известных методов.

Из рисунка 3.2.2 следует, что в случае растворов композиций на основе каррагинана и агар-агара скорость сдвига уменьшается с увеличением соотношения массовых концентраций каррагинана и агар-агара. Увеличение данного соотношения выше 8 (образец $C_{20}A_{2,5}$) не представляется целесообразным, поскольку приводит к образованию агломератов частиц полисахаридов, что, в свою очередь, сопровождается значительными изменениями технологических свойств изучаемых композиций, а это ставит под сомнение возможность их дальнейшей переработки с использованием известных методов.

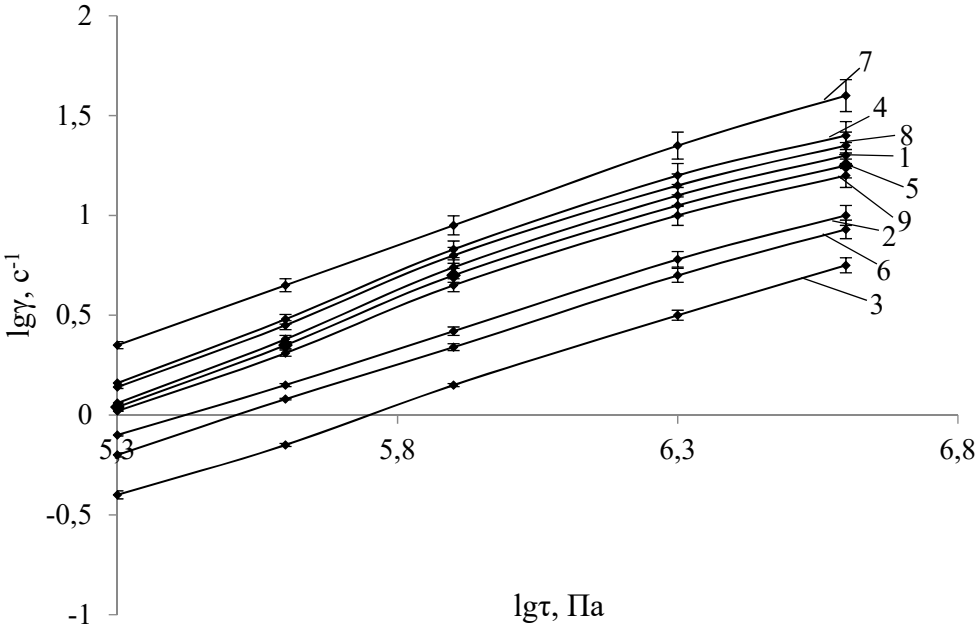


Рисунок 3.2.4 – Кривые течения растворов композиций полисахаридов и их производных при температуре 95 ºС: 1 – образец $C_5G_{2,5}A_{2,5}$; 2 – образец $C_{10}G_{2,5}A_{2,5}$; 3 – образец $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$; 4 – образец $C_5G_5A_5$; 5 – образец $C_{10}G_5A_5$; 6 – образец $C_{20}G_5A_5$; 7 – образец $C_5G_{10}A_{10}$; 8 – образец $C_{10}G_{10}A_{10}$; 9 – образец $C_{20}G_{10}A_{10}$

На основании анализа рисунка 3.2.3 пришли к выводу о том, что для растворов композиций на основе ГПМЦ и агар-агара наблюдается обратно пропорциональная зависимость между скоростью сдвига и соотношением массовых концентраций

ГПМЦ и агар-агара. Увеличение данного соотношения выше 4 (образец $G_{10}A_{2,5}$) нецелесообразно, так как приводит к образованию агломератов частиц полисахаридов, что, в свою очередь, сопровождается значительными изменениями технологических свойств изучаемых композиций, что ставит под сомнение возможность их дальнейшей переработки с использованием известных методов.

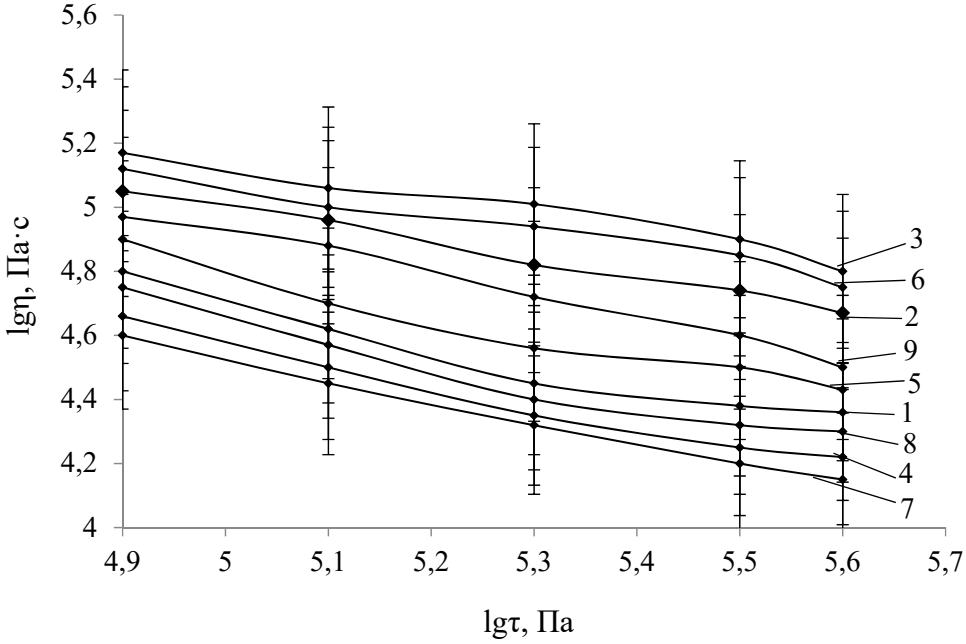


Рисунок 3.2.5 – Зависимость вязкости от напряжения сдвига композиций полисахаридов и их композиций при температуре 45 ºС: 1 – образец $C_5G_{2,5}$; 2 – образец $C_{10}G_{2,5}$; 3 – образец $C_{20}G_{2,5}$; 4 – образец C_5G_5; 5 – образец $C_{10}G_5$; 6 – образец $C_{20}G_5$; 7 – образец C_5G_{10}; 8 – образец $C_{10}G_{10}$; 9 – образец $C_{20}G_{10}$

Данные рисунка 3.2.4 свидетельствуют о том, что для растворов композиций, в состав которых входят каррагинан, гидроксипропилметилцеллюлоза и агар-агар, скорость сдвига уменьшается с увеличением в составе композиций массовой концентрации каррагинана. Дальнейшее повышение концентрации каррагинана выше 20,0 масс. % сопровождается получением неоднородных композиций с включением агломератов отдельных полисахаридов. Вследствие этого увеличение массовой концентрации каррагинана выше 20,0 масс. % не проводили.

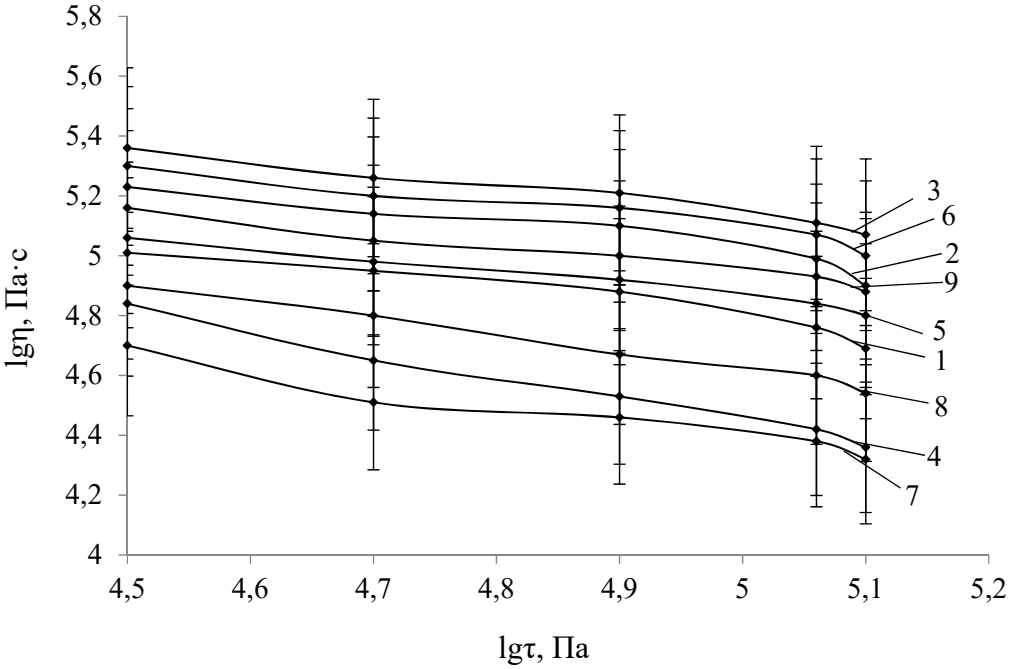


Рисунок 3.2.6 – Зависимость вязкости от напряжения сдвига композиций полисахаридов и их производных при температуре 95 ºС: 1 – образец $C_5A_{2,5}$; 2 – образец $C_{10}A_{2,5}$; 3 – образец $C_{20}A_{2,5}$; 4 – образец C_5A_5; 5 – образец $C_{10}A_5$; 6 – образец $C_{20}A_5$; 7 – образец C_5A_{10}; 8 – образец $C_{10}A_{10}$; 9 – образец $C_{20}A_{10}$

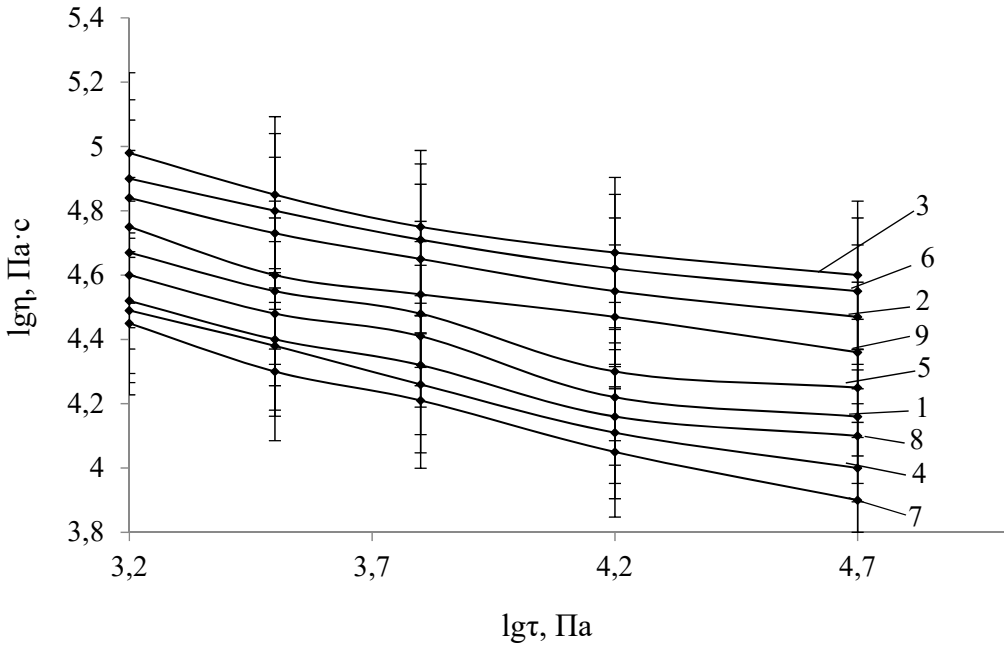


Рисунок 3.2.7 – Зависимость вязкости от напряжения сдвига композиций полисахаридов и их производных при температуре 95 ºС: 1 – образец $G_{2,5}A_{2,5}$; 2 – образец $G_5A_{2,5}$; 3 – образец $G_{10}A_{2,5}$; 4 – образец $G_{2,5}A_5$; 5 – образец G_5A_5; 6 – образец $G_{10}A_5$; 7 – образец $G_{2,5}A_{10}$; 8 – образец G_5A_{10}; 9 – образец $G_{10}A_{10}$

Анализ рисунков 3.2.5–3.2.8 свидетельствует о том, что кривые течения исследуемых композиций полисахаридов и их производных при исследуемых температурах представляют собой типичные для полимерных систем неполные кривые течения неньютоновских жидкостей.

Из рисунка 3.2.5 следует, что для растворов композиций на основе каррагинана и гидроксипропилметилцеллюлозы эффективная вязкость расплава прямо пропорциональна соотношению массовых концентраций каррагинана и ГПМЦ.

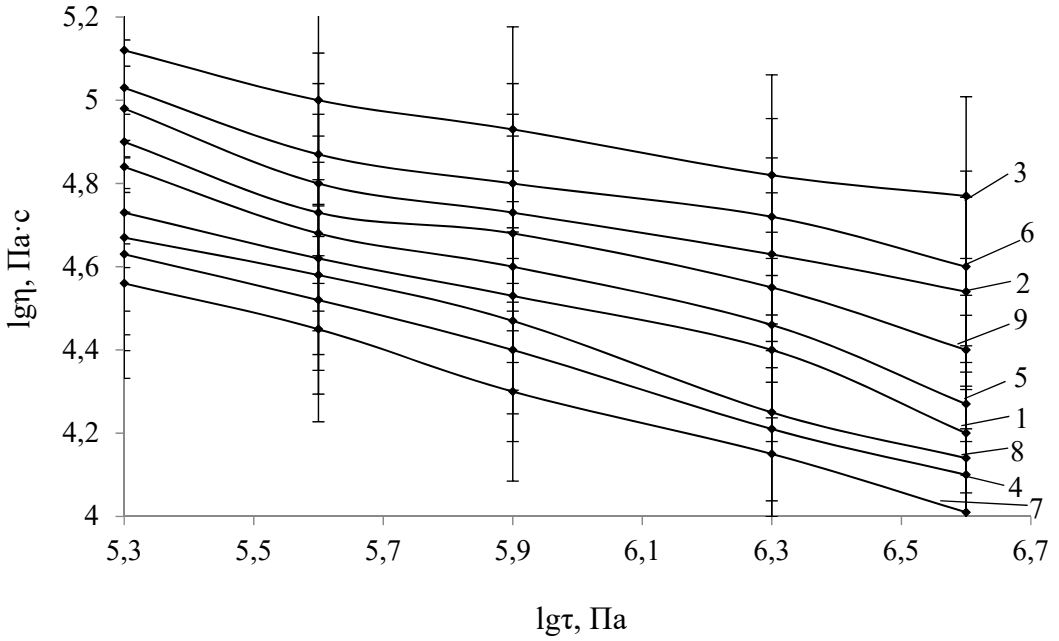


Рисунок 3.2.8 – Зависимость вязкости от напряжения сдвига композиций полисахаридов и их производных при температуре 95 ºС: 1 – образец $C_5G_{2,5}A_{2,5}$; 2 – образец $C_{10}G_{2,5}A_{2,5}$; 3 – образец $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$; 4 – образец $C_5G_5A_5$; 5 – образец $C_{10}G_5A_5$; 6 – образец $C_{20}G_5A_5$; 7 – образец $C_5G_{10}A_{10}$; 8 – образец $C_{10}G_{10}A_{10}$; 9 – образец $C_{20}G_{10}A_{10}$

Аналогичные зависимости выявлены на основании анализа рисунков 3.2.6–3.2.7: эффективная вязкость расплава прямо пропорциональна соотношению массовых концентраций каррагинана и агар-агара (рисунок 3.2.6) и гидроксипропилметилцеллюлозы и агар-агара (рисунок 3.2.7).

Из рисунка 3.2.8 следует, что эффективная вязкость расплава на основе каррагинана, ГПМЦ и агар-агара увеличивается с повышением концентрации каррагинана в системе.

Далее исследовали температурную зависимость вязкости изучаемых композиций полисахаридов и их производных: для первой серии экспериментов – в интервале температур 30–50 ºС, для второй, третьей и четвертой серий – в интервале температур 70–100 ºС. Полученные зависимости представлены на рисунках 3.2.9–3.2.12.

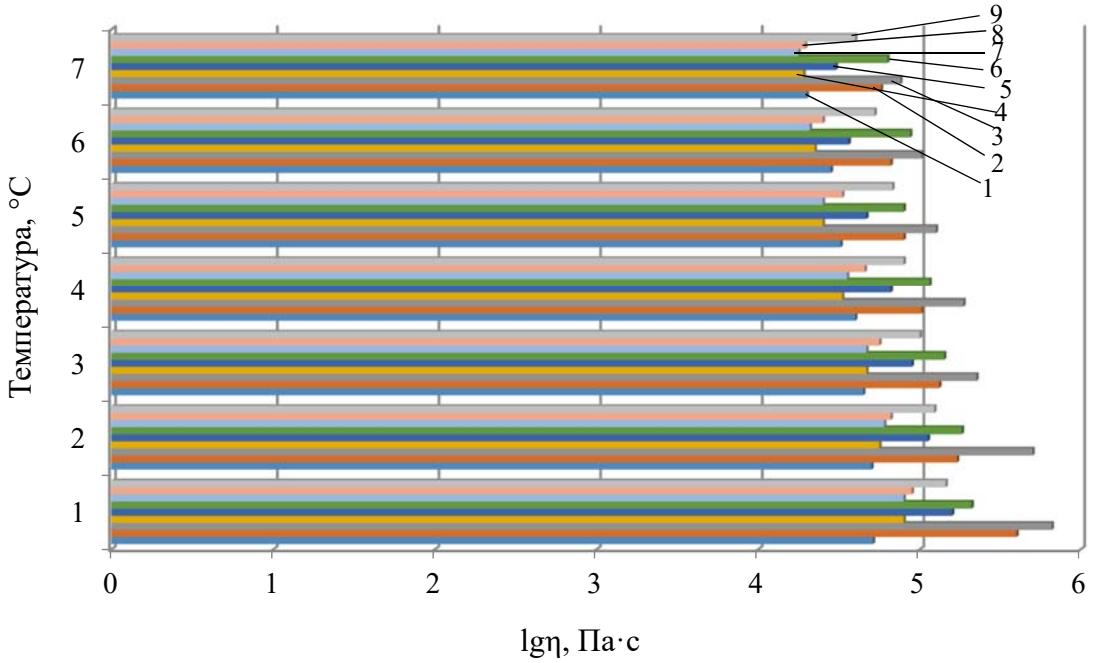


Рисунок 3.2.9 – Зависимость вязкости композиций полисахаридов и их производных от температуры: 1 – образец $C_5G_{2,5}$; 2 – образец $C_{10}G_{2,5}$; 3 – образец $C_{20}G_{2,5}$; 4 – образец C_5G_5; 5 – образец $C_{10}G_5$; 6 – образец $C_{20}G_5$; 7 – образец C_5G_{10}; 8 – образец $C_{10}G_{10}$; 9 – образец $C_{20}G_{10}$; температура: 1 – 20 °С; 2 – 25 °С; 3 – 30 °С; 4 – 35 °С; 5 – 40 °С; 6 – 45 °С; 7 – 50 °С

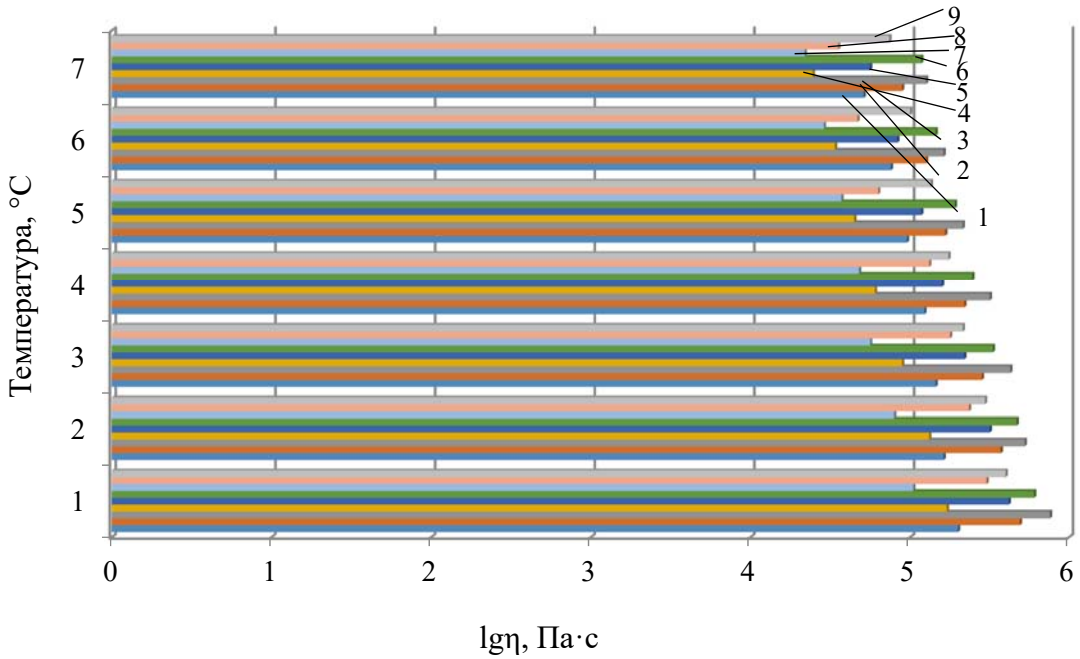


Рисунок 3.2.10 – Зависимость вязкости композиций полисахаридов и их производных от температуры: 1 – образец $C_5A_{2,5}$; 2 – образец $C_{10}A_{2,5}$; 3 – образец $C_{20}A_{2,5}$; 4 – образец C_5A_5; 5 – образец $C_{10}A_5$; 6 – образец $C_{20}A_5$; 7 – образец C_5A_{10}; 8 – образец $C_{10}A_{10}$; 9 – образец $C_{20}A_{10}$; температура: 1 – 70 °С; 2 – 75 °С; 3 – 80 °С; 4 – 85 °С; 5 – 90 °С; 6 – 95 °С; 7 – 100 °С

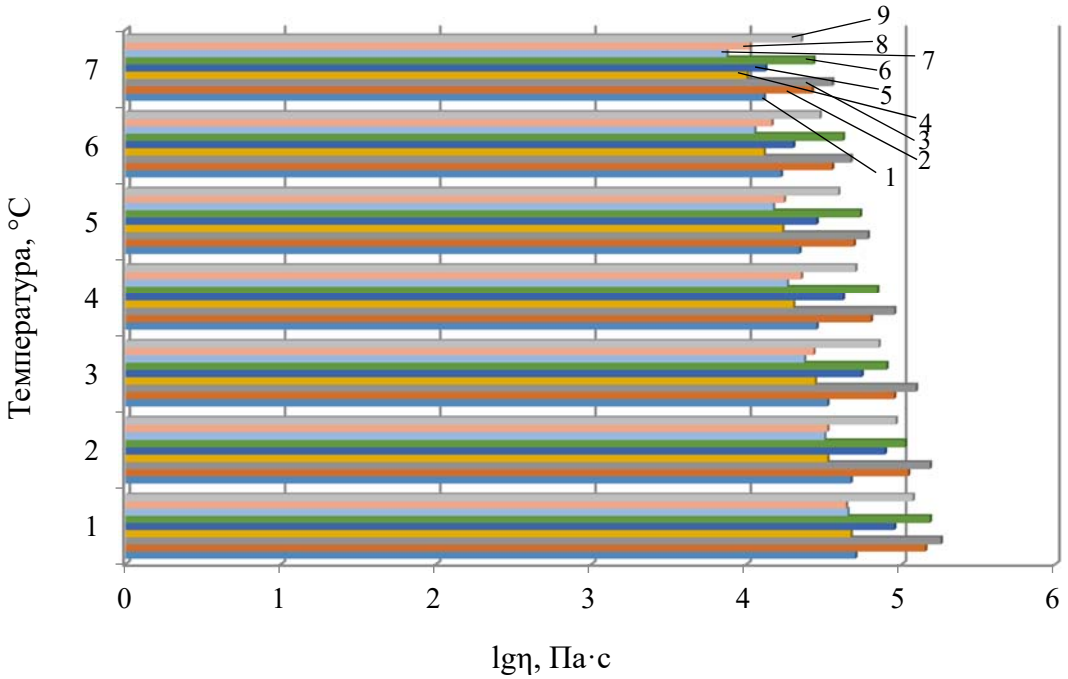


Рисунок 3.2.11 – Зависимость вязкости композиций полисахаридов и их производных от температуры: 1 – образец $G_{2,5}A_{2,5}$; 2 – образец $G_5A_{2,5}$; 3 – образец $G_{10}A_{2,5}$; 4 – образец $G_{2,5}A_5$; 5 – образец G_5A_5; 6 – образец $G_{10}A_5$; 7 – образец $G_{2,5}A_{10}$; 8 – образец G_5A_{10}; 9 – образец $G_{10}A_{10}$; температура: 1 – 70 °С, 2 – 75 °С; 3 – 80 °С; 4 – 85 °С; 5 – 90 °С; 6 – 95 °С; 7 – 100 °С

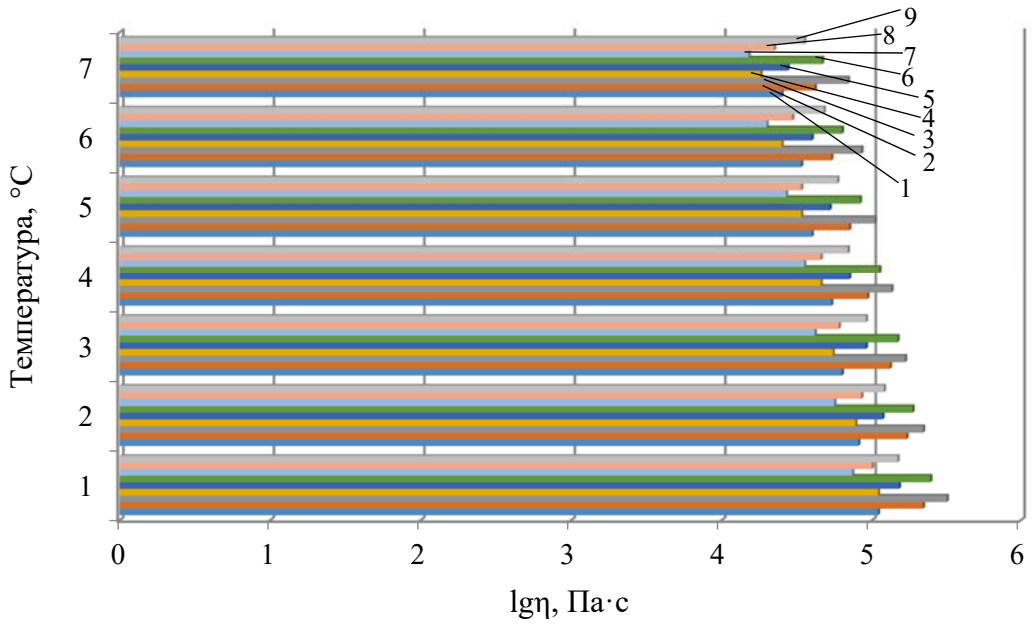


Рисунок 3.2.12 – Зависимость вязкости композиций полисахаридов и их производных от температуры: 1 – образец $C_5G_{2,5}A_{2,5}$; 2 – образец $C_{10}G_{2,5}A_{2,5}$; 3 – образец $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$; 4 – образец $C_5G_5A_5$; 5 – образец $C_{10}G_5A_5$; 6 – образец $C_{20}G_5A_5$; 7 – образец $C_5G_{10}A_{10}$; 8 – образец $C_{10}G_{10}A_{10}$; 9 – образец $C_{20}G_{10}A_{10}$; температура: 1 – 70 °С; 2 – 75 °С; 3 – 80 °С; 4 – 85 °С; 5 – 90 °С; 6 – 95 °С; 7 – 100 °С

Анализ рисунков 3.2.9–3.2.12 позволил сделать вывод о том, что с увеличением температуры вязкость растворов полисахаридов всех четырех серий снижается, что обусловлено изменением структуры полученных растворов под действием интенсивного теплового движения. Полученные температурные зависимости вязкости растворов полисахаридов и их производных использовали для расчета энергии активации вязкого течения по уравнению Френкеля-Эйринга:

$$\ln\theta = \log A + \frac{\Delta E_{акт}}{2{,}303R} \cdot \frac{1}{t}, \qquad (3.2.1)$$

где A – предэкспоненциальный множитель;

$\Delta E_{акт}$ – энергия активации вязкого течения (кДж/моль);

t – температура;

R – универсальная газовая константа.

Кривые зависимости энергии активации от состава композиций полисахаридов и их производных представлены на рисунках 3.2.13–3.2.16.

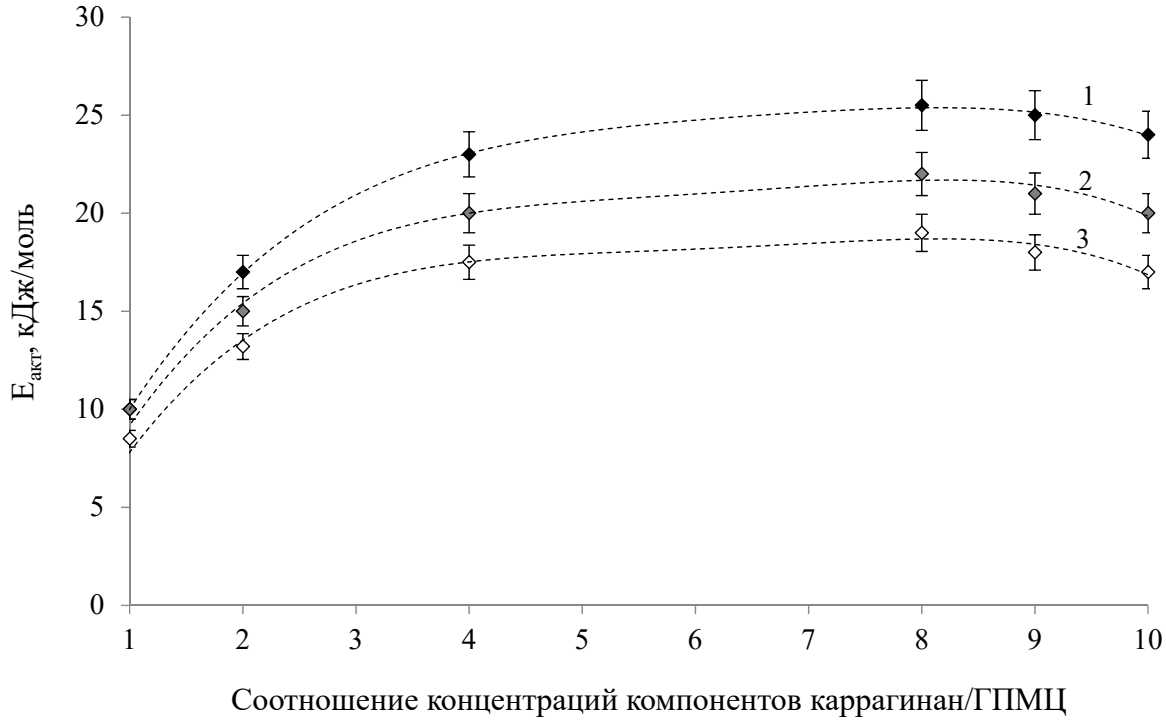


Рисунок 3.2.13 – Зависимость энергии активации вязкого течения растворов каррагинана и ГПМЦ от соотношения концентраций компонентов: 1 – скорость сдвига 1,12 $с^{-1}$; 2 – скорость сдвига 4,57 $с^{-1}$; 3 – скорость сдвига 10,47 $с^{-1}$

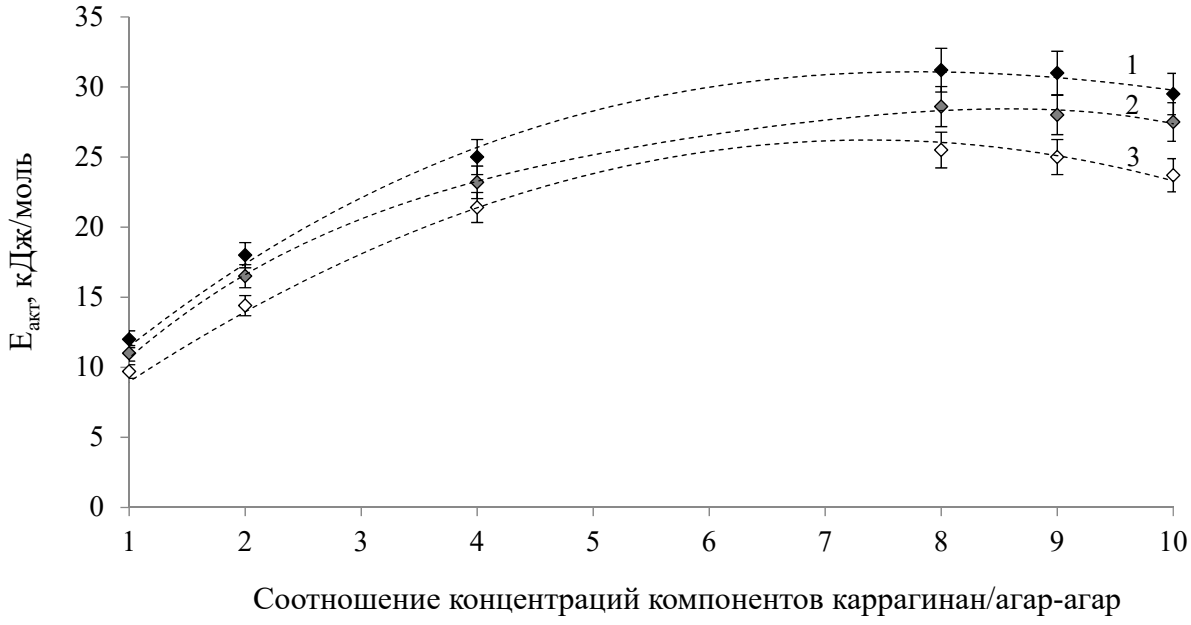


Рисунок 3.2.14 – Зависимость энергии активации вязкого течения растворов каррагинана и агар-агара от соотношения концентраций компонентов: 1 – скорость сдвига 1,10 $с^{-1}$; 2 – скорость сдвига 4,07 $с^{-1}$; 3 – скорость сдвига 7,94 $с^{-1}$

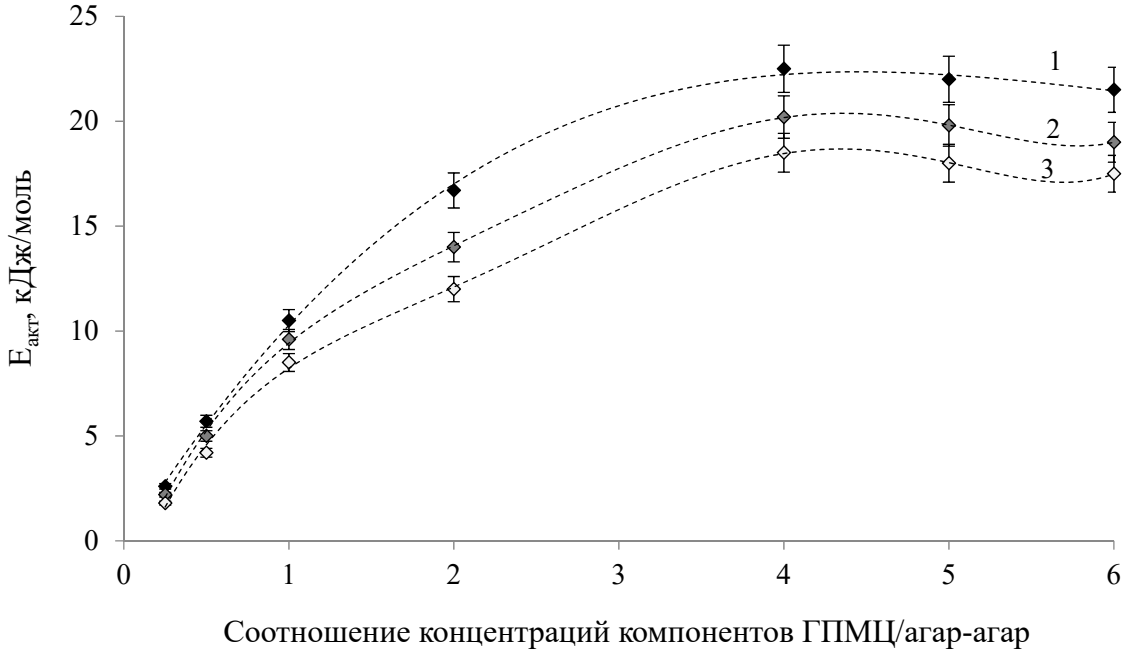


Рисунок 3.2.15 – Зависимость энергии активации вязкого течения растворов ГПМЦ и агар-агара от соотношения концентраций компонентов: 1 – скорость сдвига 0,76 $с^{-1}$; 2 – скорость сдвига 1,99 $с^{-1}$; 3 – скорость сдвига 7,08 $с^{-1}$

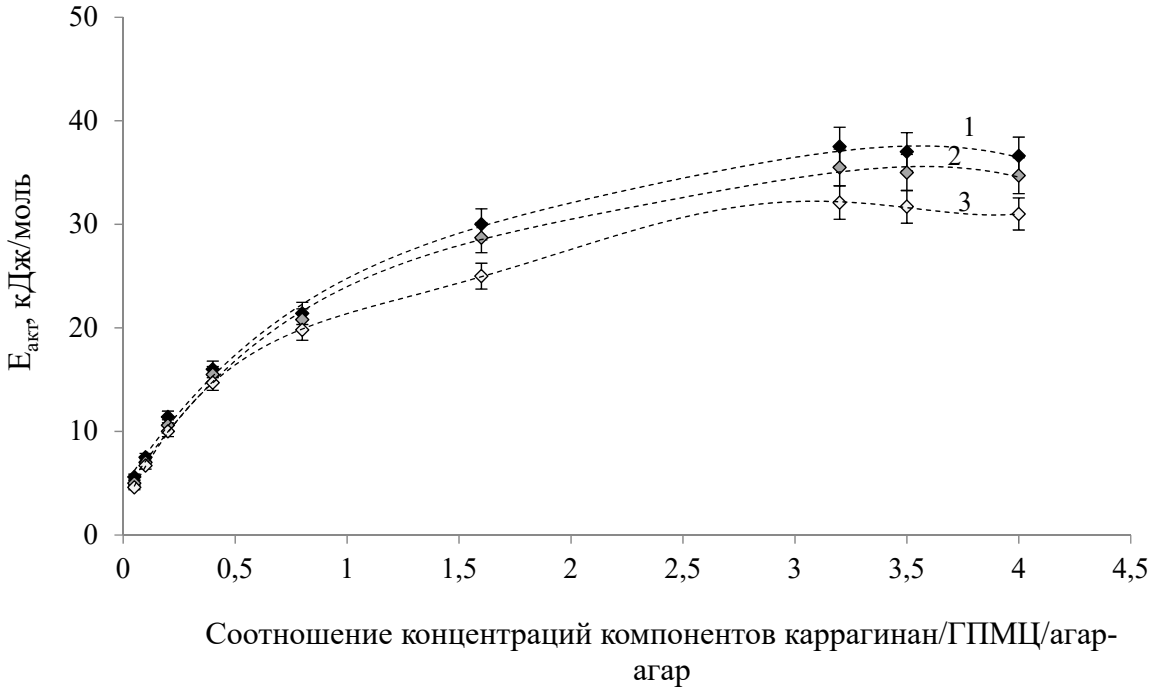


Рисунок 3.2.16 – Зависимость энергии активации вязкого течения растворов каррагинана, ГПМЦ и агар-агара от соотношения концентраций компонентов: 1 – скорость сдвига 1,15 $с^{-1}$; 2 – скорость сдвига 5,50 $с^{-1}$; 3 – скорость сдвига 19,95 $с^{-1}$

Анализ рисунков 3.2.13–3.2.16 свидетельствует о том, что для всех изучаемых композиций полисахаридов и их производных наблюдается увеличение энергии активации вязкого течения при повышении прочности полученных структурных образований. Также из рисунков 3.2.13–3.2.16 следует, что с увеличением скорости сдвига энергия активации во всех вариантах эксперимента снижается.

Таким образом, сопоставив результаты термодинамических и реологических исследований, для последующей работы выбрали 13 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 $C_{20}G_5A_5$.

3.3. Изучение деформационно-прочностных, экотоксикологических свойств, химической стойкости, газопроницаемости и кинетики биоразложения пленок, полученных на основе комбинаций полисахаридов и их производных

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 $C_{20}G_5A_5$), выбранных на предыдущем этапе и полученных наливным способом, подвергли испытаниям по различным параметрам. Следует отметить, что все выбранные образцы представляли собой прозрачные, эластичные, равномерные по толщине пленки, которые легко отделялись от подложки.

На первом этапе исследовали толщину и плотность тестируемых образцов пленок. Полученные результаты представлены в таблице 3.3.1.

Данные таблицы 3.3.1 свидетельствуют о том, что толщина 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/см^3. 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 $C_{10}A_{2,5}$.

Таблица 3.3.1 – Толщина и плотность пленок, полученных на основе полисахаридов и их производных

Обозначение образца	Толщина, мм	Плотность, г/см^3
$C_{10}G_{2,5}$	0,454±0,023	1,2785±0,0639
$C_{20}G_{2,5}$	0,387±0,019	1,3042±0,0652
$C_{20}G_5$	0,423±0,021	1,2567±0,0628
$C_{10}A_{2,5}$	0,356±0,018	1,3856±0,0693
$C_{20}A_{2,5}$	0,475±0,024	1,3200±0,0660
$C_{20}A_5$	0,408±0,020	1,3115±0,0656
$G_5A_{2,5}$	0,450±0,023	1,2608±0,0630
$G_{10}A_{2,5}$	0,474±0,024	1,2810±0,0640
$G_{10}A_5$	0,467±0,023	1,2944±0,0647
$C_5G_{2,5}A_{2,5}$	0,408±0,020	1,3111±0,0656
$C_{10}G_{2,5}A_{2,5}$	0,512±0,026	1,3221±0,0661
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$	0,495±0,025	1,3346±0,0667
$C_{20}G_5A_5$	0,445±0,022	1,3566±0,0678

Поскольку разрабатываемые пленки планируется в последующем использовать в качестве упаковочных материалов для различных отраслей, интерес представляет изучение их структурно-механических характеристик, а именно: напряжение при разрыве, деформация при разрыве, модуль упругости (Юнга). Результаты тестирования структурно-механических характеристик пленок на основе каррагинана, гидроксипропилметилцеллюлозы и агар-агара приведены в таблице 3.3.2.

Таблица 3.3.2 – Структурно-механические свойства пленок на основе полисахаридов и их производных

Обозначение образца	Прочность при растяжении $\sigma_р$, МПа	Относительное удлинение при разрыве $\varepsilon_р$, %	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
$G_5A_{2,5}$	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
$C_5G_{2,5}A_{2,5}$	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
$C_{20}G_5A_5$	44,1±2,2	5,8±0,3	1670±84

Данные таблицы 3.3.2 свидетельствуют о том, что наиболее прочные пленки 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 $C_{20}A_5$ и $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$.

Поскольку основная задача, поставленная в рамках диссертационной работы, заключается в разработке технологии биоразлагаемых пленок, то на следующем этапе исследований оценивали степень биоразложения пленок 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. Полученные результаты отражены в таблице 3.3.3.

Таблица 3.3.3 – Степень биоразложения пленок, полученных на основе полисахаридов и их производных

Обозначение образца	Доля потери массы, %					
	1 месяц	2 месяца	3 месяца	4 месяца	5 месяцев	6 месяцев
$C_{10}G_{2,5}$	27,0±2,7	34,0±3,4	40,0±4,0	52,0±5,2	60,0±6,0	68,0±6,8
$C_{20}G_{2,5}$	40,0±4,0	47,0±4,7	53,0±5,3	60,0±6,0	68,0±6,8	75,0±7,5
$C_{20}G_5$	58,0±5,8	65,0±6,5	72,0±7,2	79,0±7,9	86,0±8,6	92,0±9,2
$C_{10}A_{2,5}$	46,0±4,6	57,0±5,7	64,0±6,4	70,0±7,0	75,0±7,5	83,0±8,3
$C_{20}A_{2,5}$	39,0±3,9	46,0±4,6	53,0±5,3	60,0±6,0	68,0±6,8	79,0±7,9
$C_{20}A_5$	57,0±5,7	65,0±6,5	73,0±7,3	82,0±8,2	90,0±9,0	94,0±9,4
$G_5A_{2,5}$	37,0±3,7	44,0±4,4	52,0±5,2	60,0±6,0	67,0±6,7	73,0±7,3
$G_{10}A_{2,5}$	35,0±3,5	48,0±4,8	56,0±5,6	64,0±6,4	72,0±7,2	81,0±8,1
$G_{10}A_5$	30,0±3,0	35,0±3,5	44,0±4,4	51,0±5,1	60,0±6,0	65,0±6,5
$C_5G_{2,5}A_{2,5}$	40,0±4,0	46,0±4,6	53,0±5,3	62,0±6,2	70,0±7,0	77,0±7,7
$C_{10}G_{2,5}A_{2,5}$	35,0±3,5	42,0±4,2	49,0±4,9	57,0±5,7	64,0±6,4	70,0±7,0
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$	54,0±5,4	63,0±6,3	70,0±7,0	76,0±7,6	83,0±8,3	90,0±9,0
$C_{20}G_5A_5$	38,0±3,8	45,0±4,5	51,0±5,1	58,0±5,8	64,0±6,4	72,0±7,2

Согласно данным таблицы 3.3.3, все тестируемые пленки являются биоразлагаемыми. В рамках исследуемого периода (6 месяцев) максимальная степень биодеградации (94,0, 92,0 и 95,0 %) характерна 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 $C_{10}G_{2,5}$.

Важнейшей характеристикой упаковочных пленок является водопоглощение – количество воды, поглощенной при заданной температуре единицей объема или единицей массы пленки. Результаты тестирования водопоглощения образцов пленок на основе полисахаридов и их производных приведены на рисунке 3.3.1.

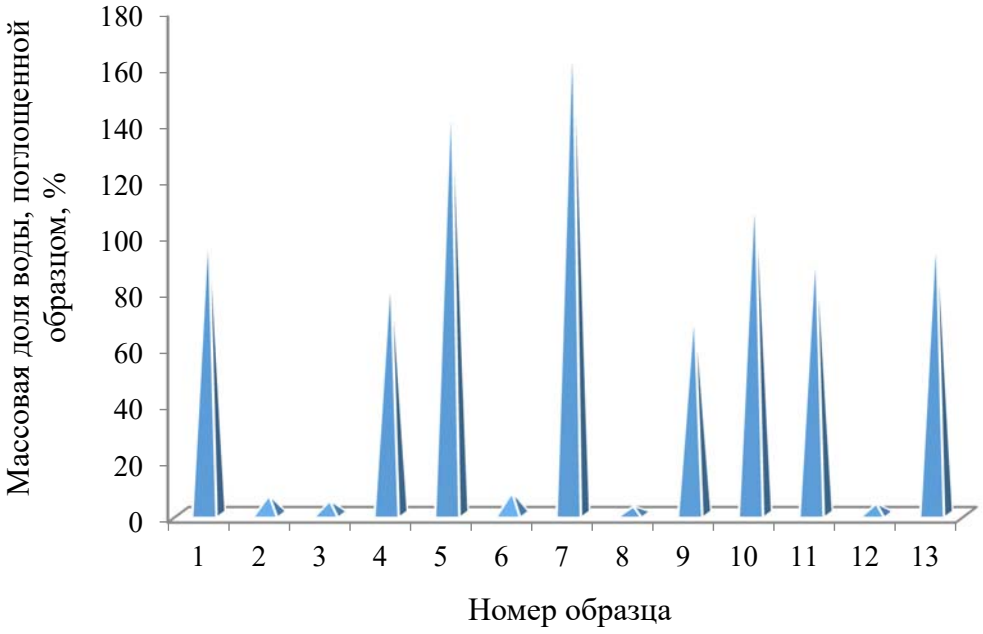


Рисунок 3.3.1 – Результаты тестирования водопоглощения образцов пленок на основе полисахаридов и их производных: 1 – образец $C_{10}G_{2,5}$; 2 – образец $C_{20}G_{2,5}$; 3 – образец $C_{20}G_5$; 4 – образец $C_{10}A_{2,5}$; 5 – образец $C_{20}A_{2,5}$; 6 – образец $C_{20}A_5$; 7 – образец $G_5A_{2,5}$; 8 – образец $G_{10}A_{2,5}$; 9 – образец $G_{10}A_5$; 10 – образец $C_5G_{2,5}A_{2,5}$; 11 – образец $C_{10}G_{2,5}A_{2,5}$; 12 – образец $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$; 13 – образец $C_{20}G_5A_5$

Анализ рисунка 3.3.1 показал, что минимальным водопоглощением характеризуются образцы пленок $C_{10}G_{10}$ (3 %), $C_{20}A_{2,5}$ (4 %), $C_{20}G_{2,5}$ (5 %), $C_{10}G_{2,5}$ (7 %) и $C_{20}G_5$ (8 %), максимальным – C_5G_{10} (180 %), $C_{10}G_5$ (156 %) и $C_5A_{2,5}$ (120 %). Исходя из полученных данных сделан вывод о предпочтительном использовании в упаковочной отрасли образцов пленок $C_{10}G_{10}$, $C_{20}A_{2,5}$, $C_{20}G_{2,5}$, $C_{10}G_{2,5}$ и $C_{20}G_5$.

Наряду с водопоглощением интерес представляет и газопроницаемость упаковочных материалов. Газопроницаемость пленок – это интегральная характеристика процесса, включающего стадии адсорбции частиц газа на поверхности пленки, диффузии газа в пленке, выделения частиц на противоположной стороне пленки и их десорбции с ее поверхности.

В работе исследовали газопроницаемость образцов пленок на основе полисахаридов и их производных по отношению к кислороду (таблица 3.3.4).

Таблица 3.3.4 – Результаты исследования газопроницаемости биоразлагаемых пленок на основе полисахаридов и их производных по кислороду

Обозначение образца	Газопроницаемость, см³/м²сут10^5 Па	Обозначение образца	Газопроницаемость, см³/м²·24ч·атм
$C_{10}G_{2,5}$	36,9±1,8	$G_{10}A_{2,5}$	2,3±0,1
$C_{20}G_{2,5}$	356,4±17,8	$G_{10}A_5$	8,9±0,4
$C_{20}G_5$	185,1±9,3	$C_5G_{2,5}A_{2,5}$	69,3±3,4
$C_{10}A_{2,5}$	87,3±4,4	$C_{10}G_{2,5}A_{2,5}$	287,3±14,4
$C_{20}A_{2,5}$	440,6±22,0	$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$	405,0±20,3
$C_{20}A_5$	18,6±0,9	$C_{20}G_5A_5$	77,8±3,9
$G_5A_{2,5}$	521,2±26,1		

Данные таблицы 3.3.4 свидетельствуют о том, что минимальная газопроницаемость по кислороду характерна для образцов пленок $G_{10}A_{2,5}$ и $G_{10}A_5$, максимальная – для образцов $G_5A_{2,5}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$ и $C_{20}A_{2,5}$.

Следующим тестируемым свойством пленок являлась химическая устойчивость. Данный показатель представляет интерес в связи с необходимостью создания упаковочных материалов для пищевых продуктов. Химическую устойчивость пленок анализировали по отношению к этиловому спирту, щелочам (гидроксид натрия, гидроксид калия), сильным (соляная и серная) и слабым (уксусная) неорганическим кислотам. Полученные результаты приведены в таблице 3.3.5, из которой следует, 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.

Таблица 3.3.5 – Химическая устойчивость пленок, полученных на основе растительных полисахаридов

Растворитель \ Образец	Продолжительность растворения образца, ч												
	$C_{10}G_{2,5}$	$C_{20}G_{2,5}$	$C_{20}G_5$	$C_{10}A_{2,5}$	$C_{20}A_{2,5}$	$C_{20}A_5$	$G_5A_{2,5}$	$G_{10}A_{2,5}$	$G_{10}A_5$	$C_5G_{2,5}A_{2,5}$	$C_{10}G_{2,5}A_{2,5}$	$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$	$C_{20}G_5A_5$
C_2H_5OH, 96%	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
NaOH, 0,1 М	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
NaOH, 2,0 М	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
KOH, 0,1 М	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
KOH, 2,0 М	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
H_2SO_4, 0,1 М	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
H_2SO_4, 6,0 М	10,0	8,5	12,0	7,5	5,0	15,0	18,0	6,0	24,0	9,0	12,5	5,0	11,0
HCl, 0,1 М	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
HCl, 6,0 М	1,2	0,8	1,0	0,5	1,5	1,1	0,6	1,3	0,4	1,8	1,3	2,0	0,7
CH_3COOH, 0,1 М	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
CH_3COOH, 8,75 М	18,5	21,0	24,0	25,0	20,0	19,0	27,0	26,5	15,0	30,0	22,0	24,5	23,0

«–» – образцы не растворились

«±» – образцы набухли, но не растворились

В настоящее время в пищевой промышленности особое внимание уделяется созданию принципиально новых экологичных упаковочных материалов – нетоксичных, легко утилизируемых, способных обеспечить эффективную защиту продуктов от микробных поражений и воздействия кислорода воздуха, предотвратить их усушку в процессе производства и хранения. В этой связи ученые всего мира обращают внимание на создание и расширение ассортимента съедобных упаковочных материалов, употребляемых вместе с пищевыми продуктами, упрощающими дозирование и порционирование продукции, не засоряющими внешнюю среду. Кроме того, съедобная упаковка, полностью безупречная с экологической точки зрения, может обладать рядом уникальных функциональных свойств и эксплуатационных характеристик за счет введения в ее состав витаминов, ароматизаторов, антиоксидантов и т. д.

В этой связи интерес представляет изучение деградации пленок в модельных биологических средах, приближенных по составу к биологическим жидкостям организма – желудочному и кишечному соку (таблица 3.3.6).

Таблица 3.3.6 – Результаты исследования деградации пленок, полученных на основе полисахаридов и их производных, в модельных биологических средах

Номер образца	Продолжительность деградации образца, ч			
	Буферный раствор, pH 7,4	Физиологический раствор	Желудочный сок	Кишечный сок
$C_{10}G_{2,5}$	255	175	15	12
$C_{20}G_{2,5}$	315	95	20	5
$C_{20}G_5$	200	150	25	15
$C_{10}A_{2,5}$	180	165	18	24
$C_{20}A_{2,5}$	205	125	24	20
$C_{20}A_5$	310	100	20	7
$G_5A_{2,5}$	300	130	17	11
$G_{10}A_{2,5}$	280	150	16	22
$G_{10}A_5$	260	170	22	8
$C_5G_{2,5}A_{2,5}$	275	110	21	12
$C_{10}G_{2,5}A_{2,5}$	305	105	26	25
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$	212	160	19	9
$C_{20}G_5A_5$	195	180	17	6

Данные таблицы 3.3.6 свидетельствуют о том, что все тестируемые образцы пленок в буферном растворе (pH 7,4) и в физиологическом растворе растворяются с

низкой скоростью. Максимальная скорость биодеградации в буферном растворе отмечена для образцов $C_{10}A_{2,5}$ (180 ч) и $C_{20}G_5A_5$ (195 ч), в физиологическом растворе – для образцов $C_{20}G_{2,5}$ (95 ч) и $C_{20}A_5$ (100 ч). Быстрая биодеградация в желудочном соке характерна для образцов $C_{10}G_{2,5}$ (15 ч), $G_5A_{2,5}$ (17 ч) и $C_{20}G_5A_5$ (17 ч), в кишечном соке – для образцов $C_{20}G_{2,5}$ (5 ч), $C_{20}G_5A_5$ (6 ч) и $C_{20}A_5$ (7 ч).

Исследовали экотоксикологические показатели альтернативных упаковочных материалов на основе полисахаридов и их производных: токсичность для фитопланктона (одноклеточных зеленых водорослей) и зоопланктона (низших ракообразных). Полученные результаты представлены в таблице 3.3.7.

Таблица 3.3.7 – Экотоксикологические показатели пленок, полученных на основе полисахаридов и их производных

Номер 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	

Окончание таблицы 3.3.7

Номер образца	Тест-организм	Тест-реакция	Кратность разведения до безопасного уровня	Класс опасности	Общий класс опасности
$C_{20}G_5A_5$	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

Из таблицы 3.3.7 следует, что по степени токсического воздействия на природные экосистемы образцы упаковочных материалов $C_{20}G_{2,5}$, $C_{10}G_5$, $C_5A_{2,5}$, $G_5A_{2,5}$, $C_{10}G_{2,5}A_{2,5}$ относятся к V классу опасности (практически неопасные), а образцы $C_{10}G_{2,5}$, $C_{20}A_{2,5}$, $C_{20}A_5$, $G_{10}A_{2,5}$, $G_{10}A_5$, $C_5G_{2,5}A_{2,5}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$, $C_{20}G_5A_5$ – к IV классу опасности (малоопасные).

3.4. Заключение по третьей главе

Проведены исследования совместного действия компонентов биоразлагаемых полимеров на термодинамические свойства композиций.

1. Анализ изотерм сорбции паров воды при температуре 25 ºС пленками, полученными на основе композиций полисахаридов и их производных – каррагинана, ГПМЦ и агар-агара, показал, что все изотермы имеют вид, типичный для полимерных систем, для которых характерен резкий рост величины сорбции в области при p/p_0 0,4–0,6, что свойственно плотно упакованным и растворимым в сорбате полимерам.

2. Для водных растворов каррагинана, ГПМЦ и агар-агара показано, что зависимости $\Delta g^m = f(\omega_2)$ имеют вид, характерный для ограниченно набухающих систем. Они лежат в отрицательной области энергии Гиббса, что является свидетельством термодинамической устойчивости образующихся растворов.

3. Анализ зависимости термодинамических функций от состава композиций полисахаридов и их производных показал, что энергия Гиббса смешения каррагинана и

гидроксипропилцеллюлозы Δg_x лежит в области как отрицательных, так и положительных значений. При $\Delta g_x < 0$ (диапазон соотношения концентраций полисахаридов от 2,1 до 10,0) композиция полисахаридов является термодинамически стабильной. При соотношении концентраций полисахаридов 2,0 и менее энергия Гиббса меняет знак, следовательно, система теряет устойчивость и расслаивается.

4. Показано, что энергия Гиббса смешения каррагинана и агар-агара Δg_x принимает отрицательные и положительные значения. При $\Delta g_x < 0$ (диапазон соотношения концентраций полисахаридов от 2,5 до 10,0) композиция полисахаридов является термодинамически стабильной. При соотношении концентраций полисахаридов 2,5 и менее энергия Гиббса меняет знак, следовательно, система теряет устойчивость и расслаивается.

5. Установлено, что энергия Гиббса смешения ГПМЦ и агар-агара Δg_x принимает отрицательные и положительные значения. При $\Delta g_x < 0$ (диапазон соотношения концентраций полисахаридов от 1,1 до 6,0) композиция полисахаридов является термодинамически стабильной. При соотношении концентраций полисахаридов 1,0 и менее $\Delta g_x > 0$, следовательно, система теряет устойчивость и расслаивается.

6. Показано, что энергия Гиббса смешения каррагинана, ГПМЦ и агар-агара Δg_x принимает отрицательные и положительные значения. При $\Delta g_x < 0$ (диапазон соотношения концентраций полисахаридов от 0,26 до 4,0) композиция полисахаридов является термодинамически стабильной. При соотношении концентраций полисахаридов 0,25 и менее $\Delta g_x > 0$, следовательно, система теряет устойчивость и расслаивается.

7. В результате анализа величин $t\Delta S_x$ для композиций полисахаридов выявлено, что наиболее термодинамически устойчивыми являются растворы полисахаридов и их производных $C_{10}G_{2,5}$, $C_{20}G_{2,5}$, $C_{20}G_5$, $C_{10}A_{2,5}$, $C_{20}A_5$, $C_{20}A_{2,5}$, $G_5A_{2,5}$, $G_{10}A_{2,5}$, $G_{10}A_5$, $C_5G_{2,5}A_{2,5}$, $C_{10}G_{2,5}A_{2,5}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$ и $C_{20}G_5A_5$, которые оставлены для дальнейших исследований.

8. Изучено совместное действие компонентов биоразлагаемых полимеров на реологические свойства композиций. Анализ кривых течения растворов полисахаридов и их производных показал, что для растворов композиций на основе каррагинана и ГПМЦ скорость сдвига обратно пропорциональна соотношению массовых концентраций каррагинана и ГПМЦ. Увеличение данного соотношения выше 8 нецелесообразно в связи с тем, что при дальнейшем повышении концентрации каррагинана в

смеси наблюдается образование агломератов частиц полисахаридов. Это, в свою очередь, сопровождается значительными изменениями технологических свойств изучаемых композиций, что ставит под сомнение возможность их дальнейшей переработки с использованием известных методов.

9. В случае растворов композиций на основе каррагинана и агар-агара скорость сдвига уменьшается с увеличением соотношения массовых концентраций полисахаридов. Увеличение данного соотношения выше 8 нецелесообразно, поскольку приводит к образованию агломератов частиц полисахаридов и их производных.

10. Выявлено, что для растворов композиций на основе ГПМЦ и агар-агара наблюдается обратно пропорциональная зависимость между скоростью сдвига и соотношением массовых концентраций ГПМЦ и агар-агара. Увеличение данного соотношения выше 4 нецелесообразно, так как приводит к образованию агломератов частиц полисахаридов.

11. Для растворов композиций, в состав которых входят каррагинан, ГПМЦ и агар-агар, скорость сдвига уменьшается с увеличением в составе композиций массовой концентрации каррагинана. Дальнейшее повышение концентрации каррагинана выше 20,0 масс. % сопровождается получением неоднородных композиций с включением агломератов отдельных полисахаридов. Вследствие этого увеличение массовой концентрации каррагинана выше 20,0 масс. % не проводили.

12. С увеличением температуры вязкость растворов полисахаридов и их производных снижается, что обусловлено изменением структуры полученных растворов под действием интенсивного теплового движения.

13. Для всех изучаемых композиций полисахаридов и их производных наблюдалось увеличение энергии активации вязкого течения при повышении прочности полученных структурных образований. Установлено снижение энергии активации с увеличением скорости сдвига во всех вариантах эксперимента.

14. Изучены свойства пленок $C_{10}G_{2,5}$, $C_{20}G_{2,5}$, $C_{20}G_5$, $C_{10}A_{2,5}$, $C_{20}A_{2,5}$, $C_{20}A_5$, $G_5A_{2,5}$, $G_{10}A_{2,5}$, $G_{10}A_5$, $C_5G_{2,5}A_{2,5}$, $C_{10}G_{2,5}A_{2,5}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$ и $C_{20}G_5A_5$ на основе комбинаций полисахаридов и их производных. Показано, что толщина пленок варьирует в диапазоне от 0,356 до 0,512 мм, плотность – в диапазоне от 1,2567 до 1,3856 г/см^3.

15. Установлено, что наиболее прочные пленки 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 $C_{20}A_5$ и $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}$. Выявлено, что все тестируемые пленки являются биоразлагаемыми.

16. 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.

17. Установлено, что по степени токсического воздействия на природные экосистемы образцы биоразлагаемых пленок относятся к V (практически неопасные) и IV классу опасности (малоопасные).

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА МЕТОДОЛОГИИ КОНСТРУИРОВАНИЯ ПЛЕНОК С АНТИМИКРОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Данная 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 – наночастиц серебра, меди и оксида цинка, а также изучению деформационно-прочностных, экотоксикологических свойств, химической стойкости, газопроницаемости и кинетики биоразложения антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных.

4.1. Выбор природы бактерицидного компонента для придания пленкам на основе полисахаридов и их производных антимикробных свойств

В настоящее время наиболее распространены следующие технологии производства антимикробных полимерных материалов:

– синтез полимеров с биоцидными свойствами за счет введения функциональных групп в матрицу полимера;

– введение биоцидного компонента в матрицу полимера при изготовлении его товарной формы;

– нанесение дополнительных слоев, содержащих биоцидный компонент, на последней стадии технологического цикла получения материала или обработка поверхностей готовых изделий из традиционных полимерных материалов составами антимикробного действия, в частности, их нанесением путем распыления в виде аэрозолей;

– нанесение тонких полимерных пленок (ламинатов) или слоев, содержащих биоцидный компонент, на любую поверхность, в том числе готовый материал, например, бумагу, картон, фольгу, пергамент, полимерную пленку [275].

Антимикробная активность добавок обеспечивается компонентами биоцидного действия и их природой. Основные среди них:

- ✓ ионы металлов, сами металлы и их соединения;
- ✓ химические консерванты – органические кислоты, соли, эфиры, синтетические полимерные соединения с антимикробной активностью, такие как полигуанидины, полифосфонаты и другие;
- ✓ антибиотики и бактериоцины микробного происхождения;
- ✓ вещества природного происхождения с антимикробными свойствами (экстракты трав и пряностей, компоненты древесного и растительного сырья) [275].

О бактерицидных свойствах металлического серебра и его соединений известно с давних времен. В небольших концентрациях оно безопасно для клеток млекопитающих, но губительно для большинства бактерий и вирусов, поэтому получило широкое распространение для обеззараживания воды и пищи как в быту, так и в борьбе с инфекциями при лечении людей.

Бактерицидные свойства металлического серебра связаны с его медленным окислением и высвобождением ионов Ag^+ в окружающую среду. В этой связи представляется перспективным использование наносеребра в качестве биоцидного агента [286]. Наночастицы обладают большей антибактериальной эффективностью благодаря своей развитой поверхности, обеспечивающей максимальный контакт с окружающей средой. Кроме того, они достаточно малы и способны проникать сквозь клеточные мембраны, влиять на внутриклеточные процессы изнутри [319].

Препараты на основе наночастиц серебра особенно распространены как антимикробные агенты, поскольку они обладают сильным бактерицидным [319] и фунгицидным действием. Установлено, что такие добавки обладают широким спектром действия, и резистентность к ним у микроорганизмов еще не выработана. Кроме того, подобные препараты сохраняют свою стабильность при их применении в течение длительного времени. Однако интерес исследователей вызывают не только препараты на основе наночастиц серебра, но и на основе других неорганических и органических веществ. В частности, было показано, что бактерицидным эффектом обладают также наночастицы оксида цинка. Вопрос применения наночастиц меди и оксидов

меди остается открытым, поскольку на сегодняшний день имеется слишком мало данных о биологических эффектах при применении данных препаратов [277].

Для придания биоразлагаемым пленкам антимикробных свойств исследовали антибактериальные и фунгицидные свойства таких компонентов, как наночастицы серебра (Ag, коллоидное серебро, кластерное серебро), меди (Cu), диоксида кремния (SiO_2), диоксида титана (TiO_2) и оксида цинка (ZnO).

Коллоидное серебро – это мелкие, размером от 1 нм до нескольких мкм частицы металлического серебра, диспергированные в жидкой среде и образующие коллоидный раствор (золь) серебра. Коллоидные растворы серебра термодинамически неустойчивы, с течением времени частицы серебра, сталкиваясь между собой, слипаются и выпадают в осадок – коагулируют. Добавление в коллоидный раствор определенных веществ – стабилизаторов, которые обволакивают частицы серебра и мешают им слипаться, позволяет получать коллоидные растворы, устойчивые в течение длительного времени (до нескольких лет). Коллоидное серебро при контакте с воздухом со временем окисляется, при этом медленно образуются соли серебра, которые переходят в раствор. Таким образом, коллоидные частицы серебра представляют собой своеобразный «генератор» ионов серебра.

Кластерное серебро – это разновидность коллоидного серебра, но с меньшим размером серебряных частиц.

Как в препаратах кластерного, так и коллоидного серебра имеется определенное распределение частиц по размерам: более узкое и сдвинутое в область наночастиц (кластерные препараты) или более широкое и смещенное в область коллоидных частиц (коллоидные препараты). То есть и в классических коллоидных препаратах присутствуют кластеры и наночастицы серебра.

Для получения растворов кластерного серебра использовали два метода. Первый метод – это реакция восстановления нитрата серебра этиленгликолем в присутствии поливинилпирролидона, второй – цитратный метод.

Распределение по размерам наночастиц серебра, полученных обоими методами, представлены на рисунках 4.1.1–4.1.2.

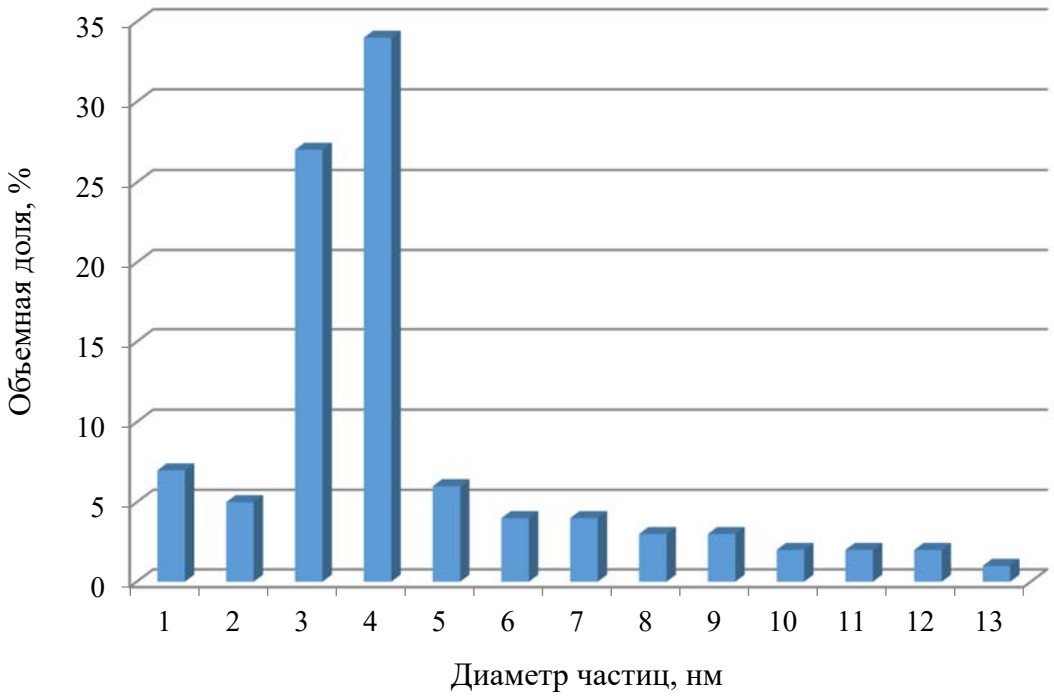


Рисунок 4.1.1 – Распределение наночастиц серебра в коллоидном растворе (синтез в поливинилпирролидоне)

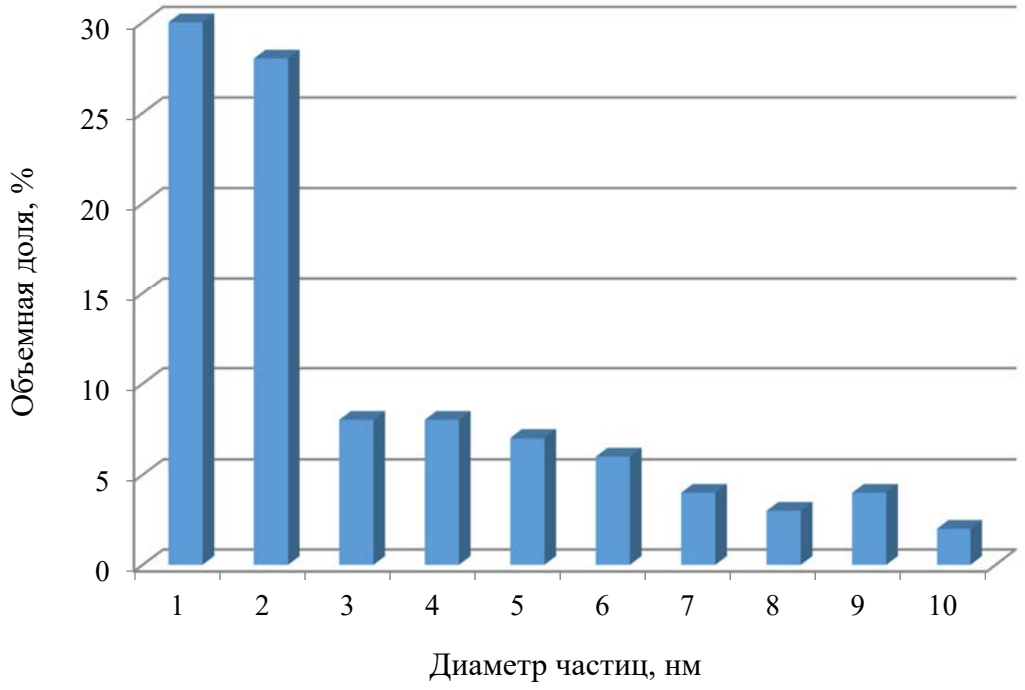


Рисунок 4.1.2 – Распределение наночастиц серебра в коллоидном растворе (цитратный синтез)

В первом случае (рисунок 4.1.1) максимальный размер наночастиц серебра составляет 10–13 нм, средний размер частиц – 3–4 нм. Во втором случае (рисунок 4.1.2) преобладают частицы наносеребра размером до 2 нм.

Для полученных растворов кластерного серебра изучали оптические свойства. Раствор, полученный первым методом, представляет собой прозрачный коллоид, слегка желтоватого цвета с легкой опалесценцией. Раствор, полученный цитратным методом, –прозрачный, бесцветный коллоид с легкой опалесценцией. Спектры оптического поглощения растворов кластерного серебра в сравнении с нитратом серебра представлены на рисунке 4.1.3.

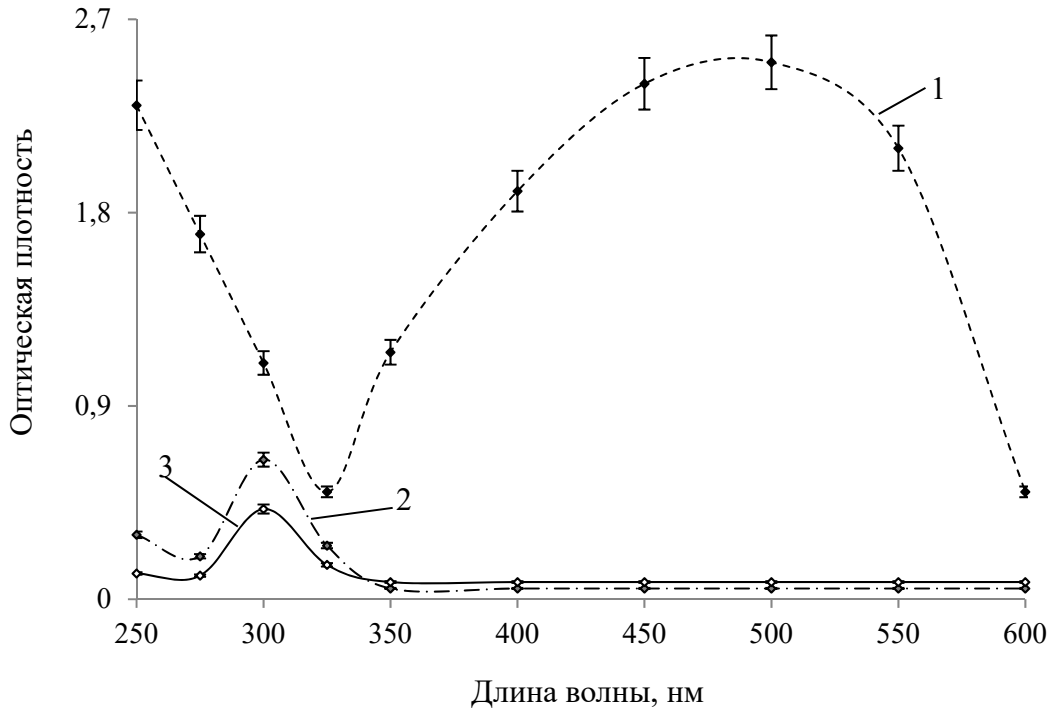


Рисунок 4.1.3 – Спектры оптического поглощения растворов кластерного серебра: 1 – восстановление нитрата серебра этиленгликолем в присутствии поливинилпирролидона, 2 – цитратный метод, 3 – $AgNO_3$

В результате (рисунок 4.1.3) сделан вывод о том, что максимум оптического поглощения раствора наночастиц серебра, полученного первым методом, приходится на длину волны 450–550 нм, а полученного вторым методом – на 280–320 нм (аналогично раствору нитрата серебра).

Получение наночастиц меди осуществляли двумя методами:

1) восстановление ионов меди кверцетином в обратных мицеллах [38];

2) восстановление ионов меди (II) водным раствором боргидрида натрия [366].

Распределения размеров наночастиц меди, полученных двумя методами, представлены на рисунках 4.1.4–4.1.5.

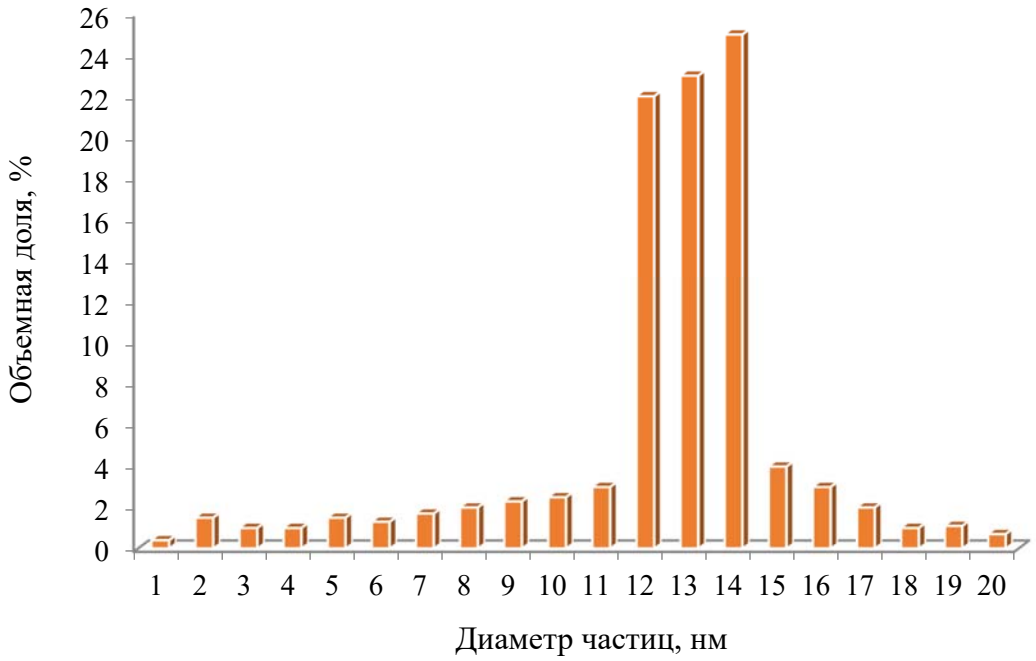


Рисунок 4.1.4 – Распределение наночастиц меди в мицеллярном растворе кверцетина

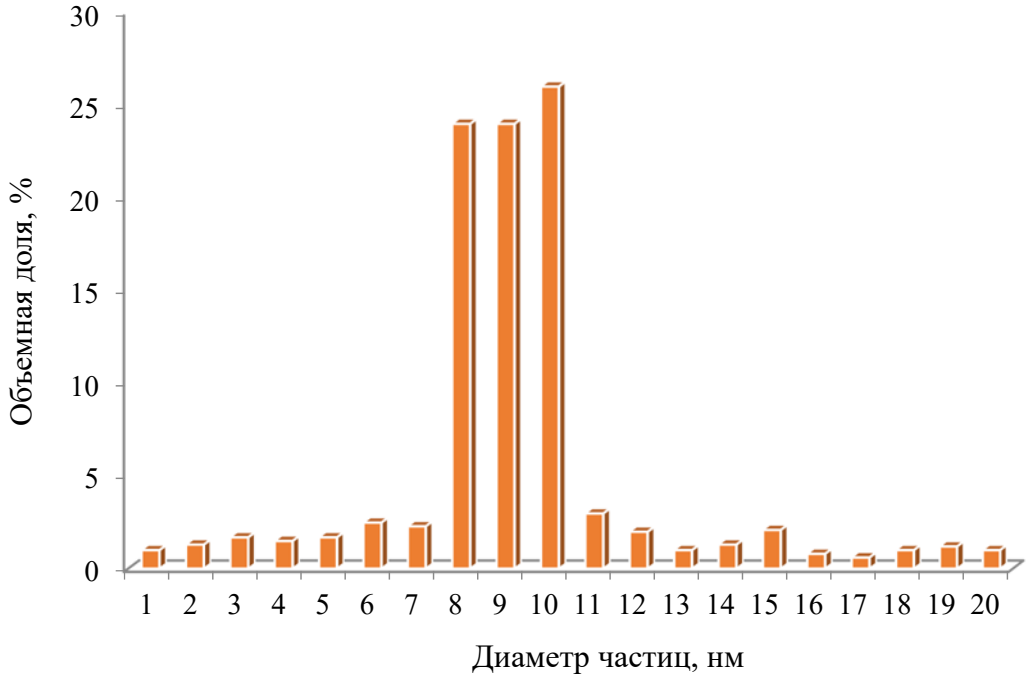


Рисунок 4.1.5 – Распределение наночастиц меди в растворе (боргидридный метод)

Данные (рисунки 4.1.4–4.1.5) свидетельствуют о том, что среди наночастиц меди, полученных методом восстановления кверцетином, преобладают частицы размером 12–14 нм, а среди наночастиц меди, полученных боргидридным методом, – 8–10 нм.

Результаты исследования оптических свойств наночастиц меди, полученных двумя способами, представлены на рисунке 4.1.6. Из рисунка 4.1.6 следует, что максимум оптического поглощения раствора наночастиц меди, полученного первым способом, приходится на длину волны 530–570 нм, а полученного вторым способом – на 520– 560 нм.

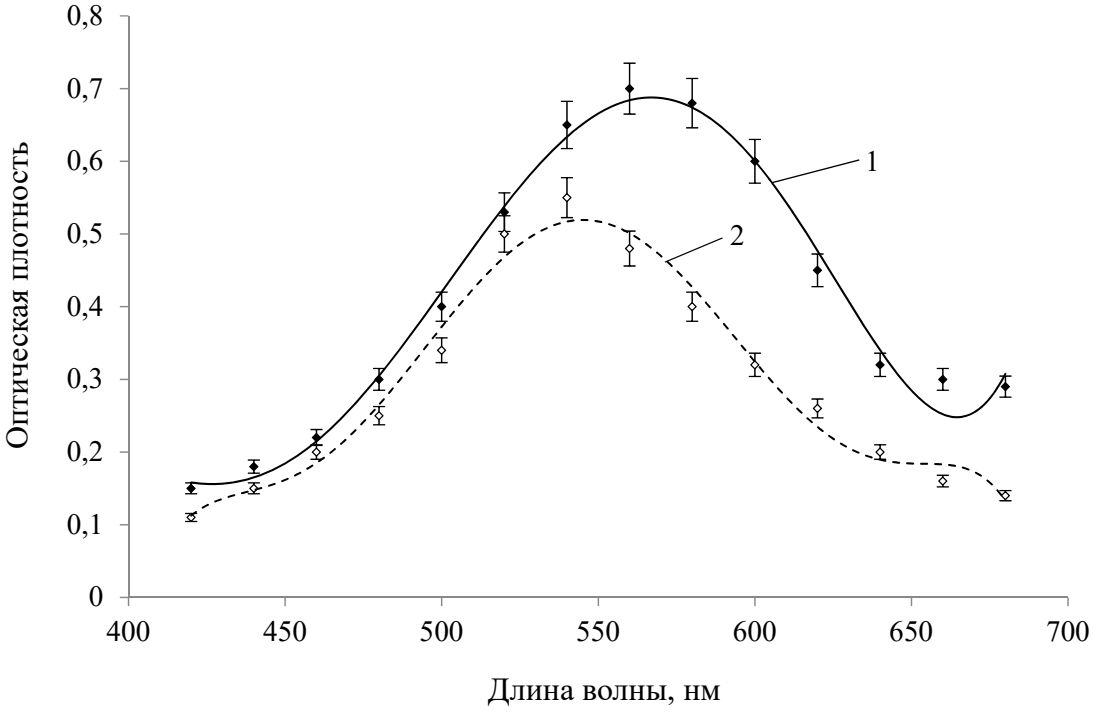


Рисунок 4.1.6 – Спектры оптического поглощения растворов наночастиц меди:
1 – восстановление ионов меди кверцетином в обратных мицеллах,
2 – боргидридный метод

Наноразмерный оксид цинка в работе получали с использованием двух подходов:

1) термолиз оксалата цинка $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$;

2) осаждение оксида цинка из этанольного раствора ацетата цинка при нагревании до 333 К.

Распределения по размерам наночастиц оксида цинка, полученных двумя способами, представлены на рисунках 4.1.7–4.1.8.

Сделали вывод о том, что среди наночастиц оксида цинка, полученных методом термолиза оксалата цинка, преобладают частицы размером 5–7 нм, а среди наночастиц оксида цинка, полученных методом осаждения из этанольного раствора ацетата цинка, – 2–4 нм.

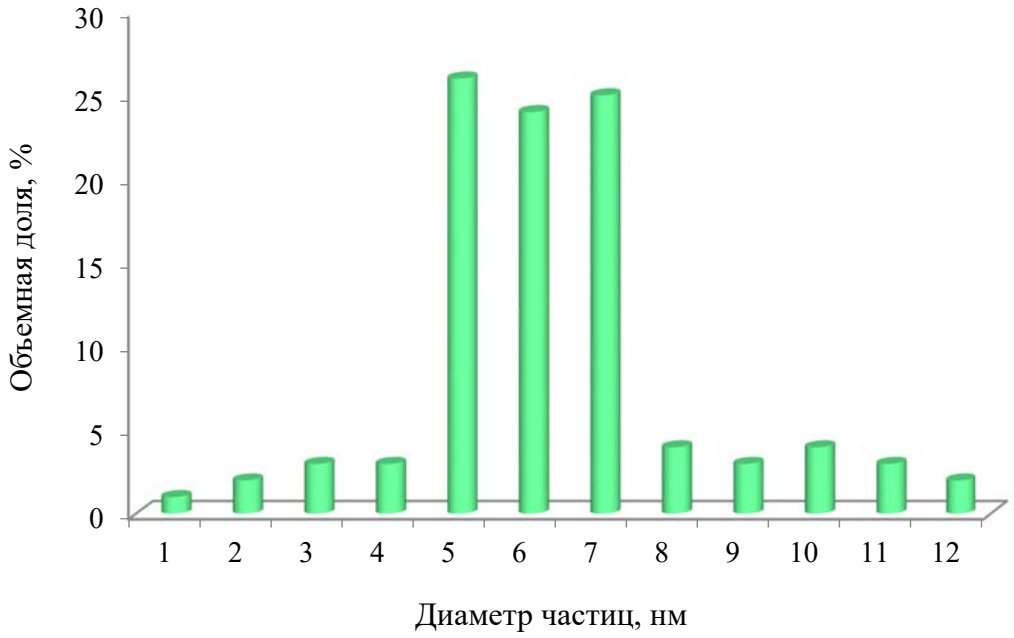


Рисунок 4.1.7 – Распределение наночастиц оксида цинка, полученных методом термолиза оксалата цинка

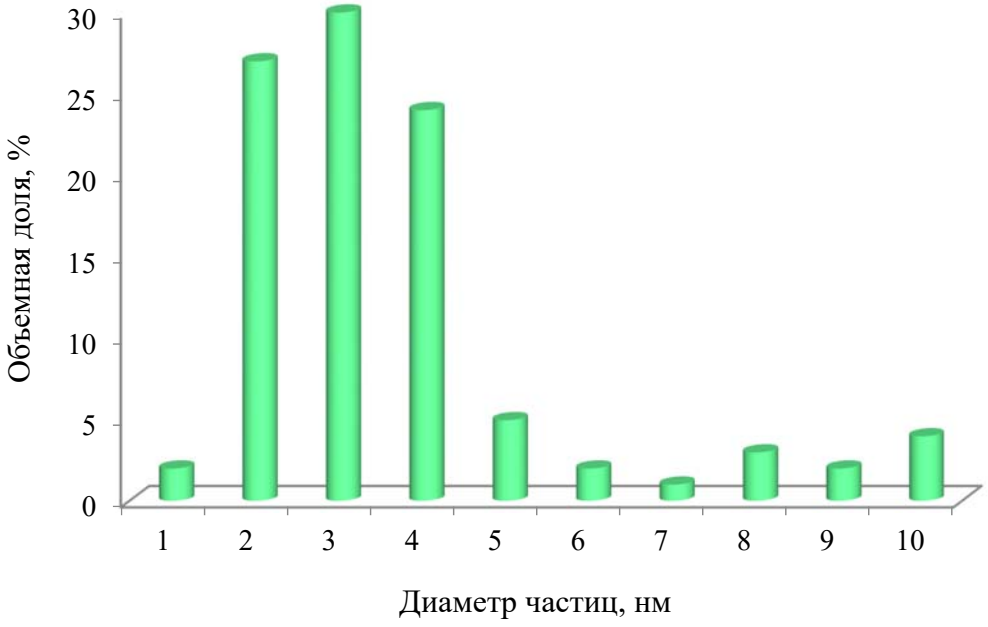


Рисунок 4.1.8 – Распределение наночастиц оксида цинка, полученных методом осаждения из этанольного раствора ацетата цинка

Результаты исследования оптических свойств наночастиц оксида цинка, полученных двумя способами, представлены на рисунке 4.1.9.

Данные (рисунок 4.1.9) свидетельствуют о том, что растворы наночастиц оксида цинка характеризуются широкими полосами поглощения в УФ-области спектра с резким подъемом поглощения при длине волны 380 нм.

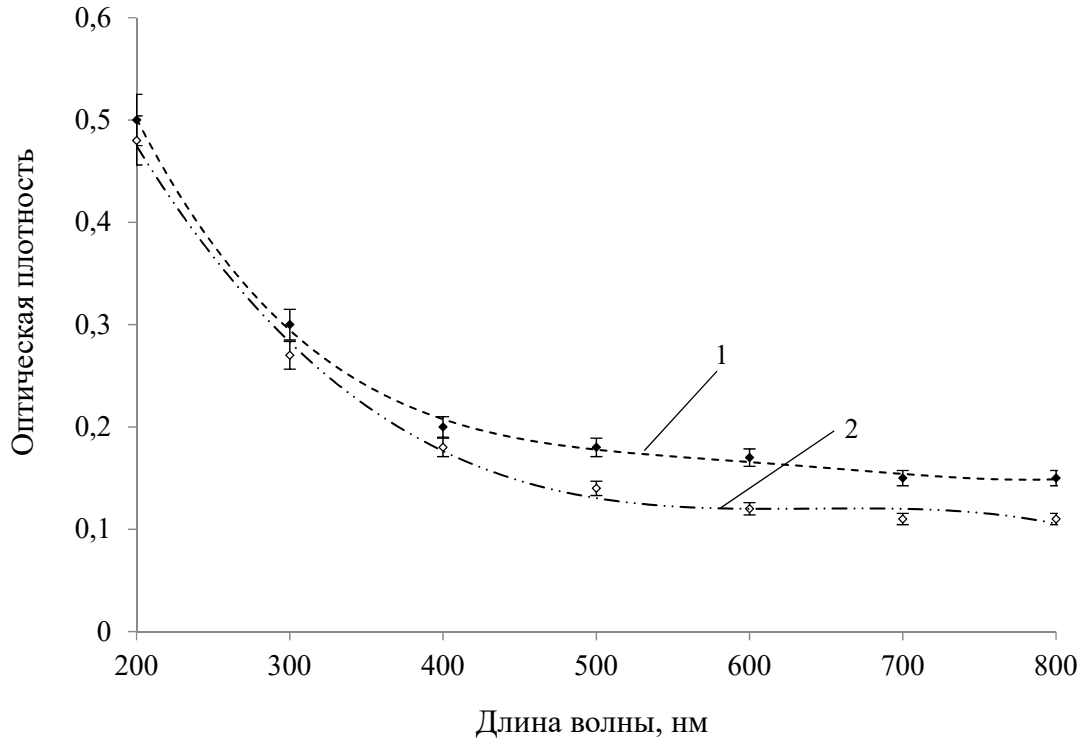


Рисунок 4.1.9 – Спектры оптического поглощения растворов наночастиц оксида цинка: 1 – термолиз оксалата цинка, 2 – осаждение из этанольного раствора ацетата цинка

Получение наночастиц диоксида титана в данной работе осуществлялось методом золь-гель с использованием в качестве титансодержащего агента изопропоксида титана и двух гидролитических агентов: дистиллированной воды и водного раствора аммиака.

Распределения по размерам наночастиц диоксида титана, полученных с использованием двух разных гидролитических агентов, представлены на рисунках 4.1.10–4.1.11.

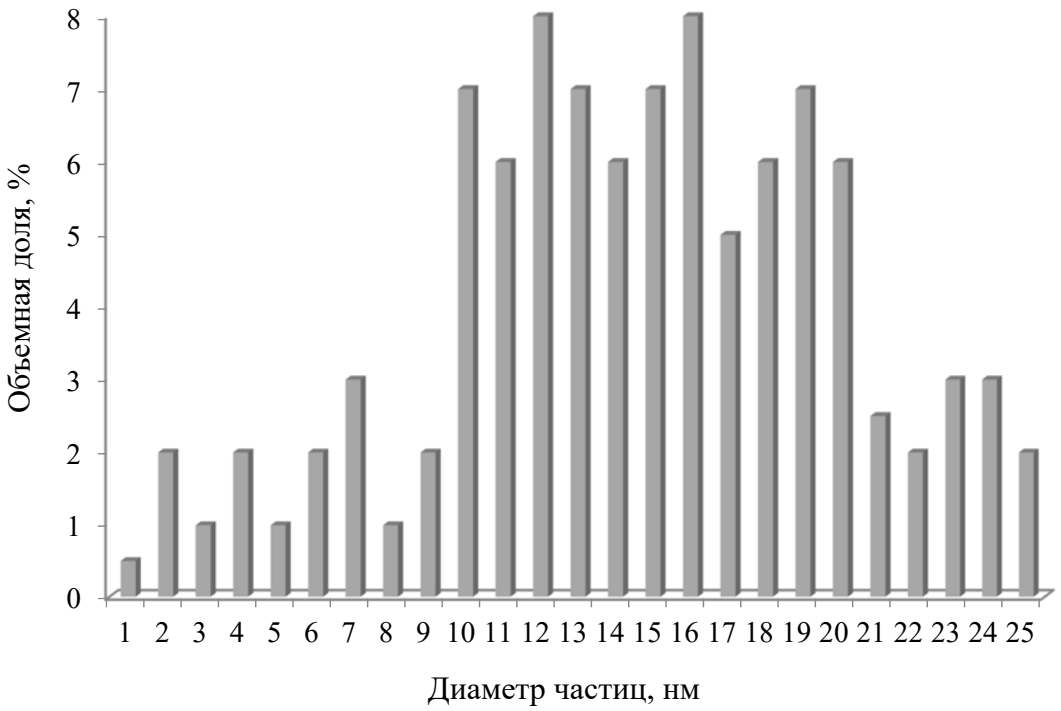


Рисунок 4.1.10 – Распределение наночастиц диоксида титана, полученных методом золь-гель (гидролитический агент – H_2O)

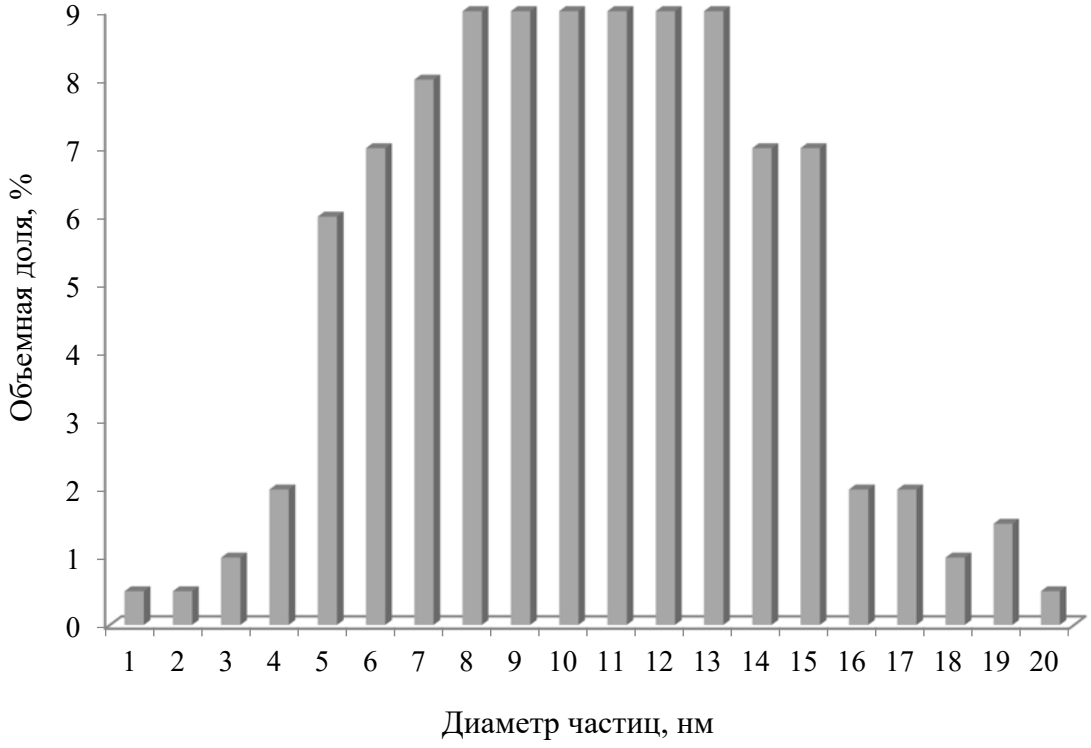


Рисунок 4.1.11 – Распределение наночастиц диоксида титана, полученных методом золь-гель (гидролитический агент – NH_4OH)

Из рисунка 4.1.10 следует, что для наночастиц диоксида титана, полученных методом золь-гель с использованием дистиллированной воды в качестве гидролитического агента, характерно широкое распределение по размерам – от 10 до 20 нм. Что касается наночастиц диоксида титана, полученных методом золь-гель с использованием аммиака в качестве гидролитического агента, – от 5 до 15 нм.

Результаты исследования оптических свойств наночастиц диоксида титана, полученных методом золь-гель с использованием разных гидролитических агентов, представлены на рисунке 4.1.12.

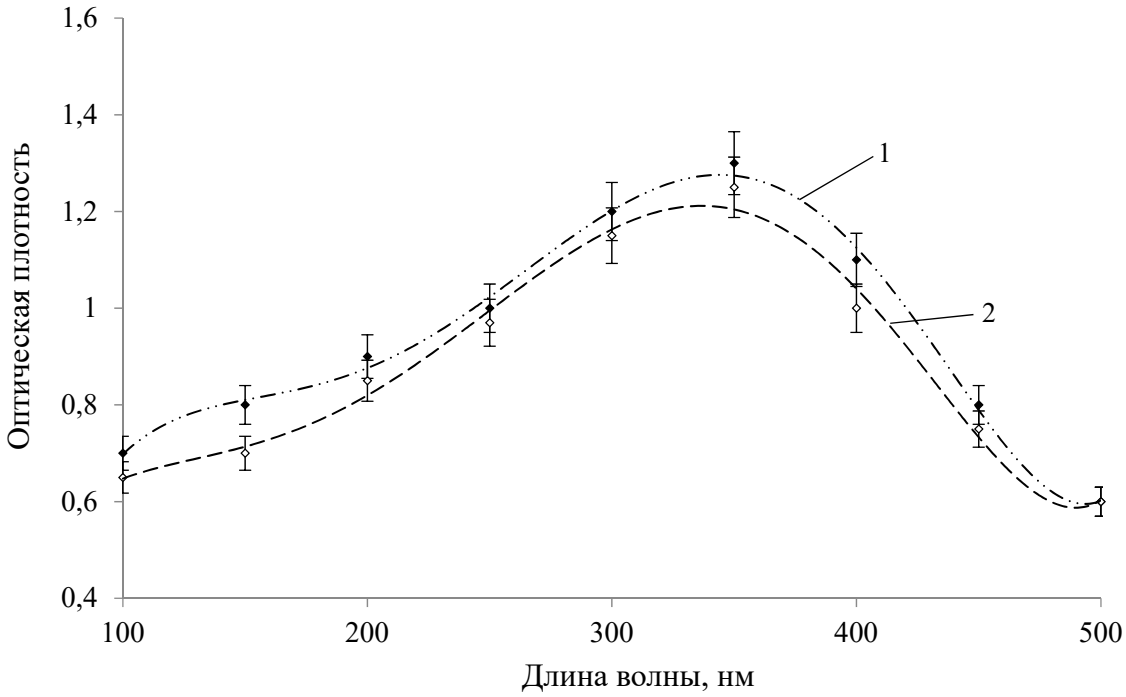


Рисунок 4.1.12 – Спектры оптического поглощения растворов наночастиц диоксида титана, полученных методом золь-гель: 1 – гидролитический агент – вода, 2 – гидролитический агент – аммиак

Данные рисунка 4.1.12 свидетельствуют о том, что максимум оптического поглощения раствора наночастиц диоксида титана, полученного методом золь-гель (с использованием как воды, так и аммиака в качестве гидролитического агента), приходится на длину волны 300–400 нм.

Для синтеза наночастиц диоксида кремния применяли два метода:

1) химическое превращение тетраэтоксисилана при воздействии водного раствора гидроксида натрия;

2) осаждение из раствора тетраэтоксисилана раствором аммиака в смеси воды и ацетона.

Для наночастиц диоксида кремния, полученных обоими методами, анализировали распределение по размерам (рисунки 4.1.13–4.1.14).

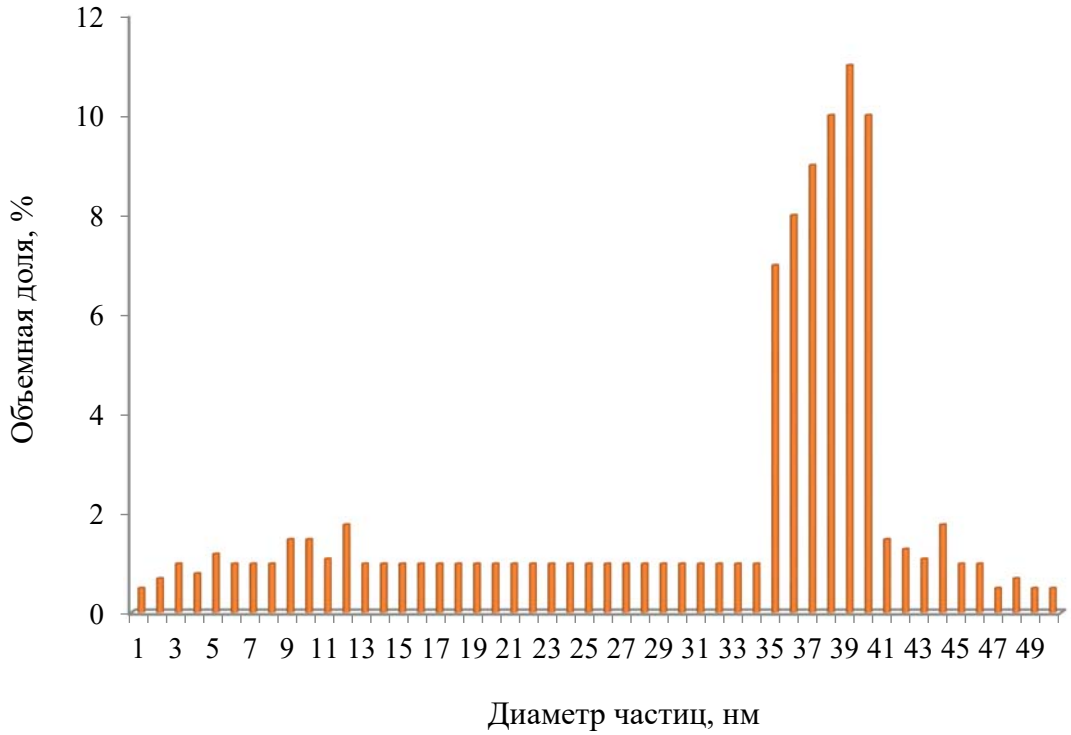


Рисунок 4.1.13 – Распределение наночастиц диоксида кремния, полученных химическим превращением тетраэтоксисилана при воздействии водного раствора гидроксида натрия

Анализ рисунков 4.1.13–4.1.14 показывает, что среди наночастиц диоксида кремния, полученных химическим превращением тетраэтоксисилана при воздействии водного раствора гидроксида натрия, преобладают частицы 35–40 нм, а среди наночастиц диоксида кремния, полученных вторым способом, – 8–10 нм.

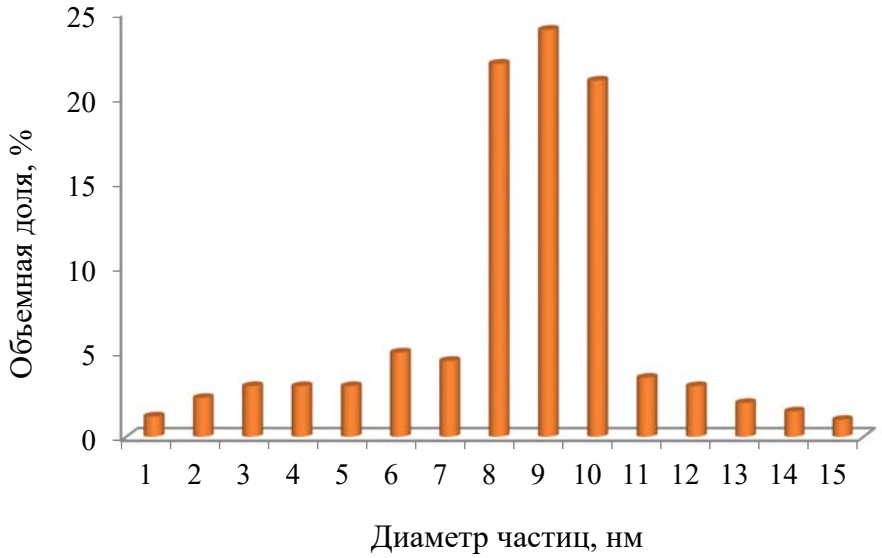


Рисунок 4.1.14 – Распределение наночастиц диоксида кремния, полученных осаждением из раствора тетраэтоксисилана раствором аммиака в смеси воды и ацетона

Результаты исследования оптических свойств наночастиц диоксида кремния, полученных двумя методами, представлены на рисунке 4.1.15.

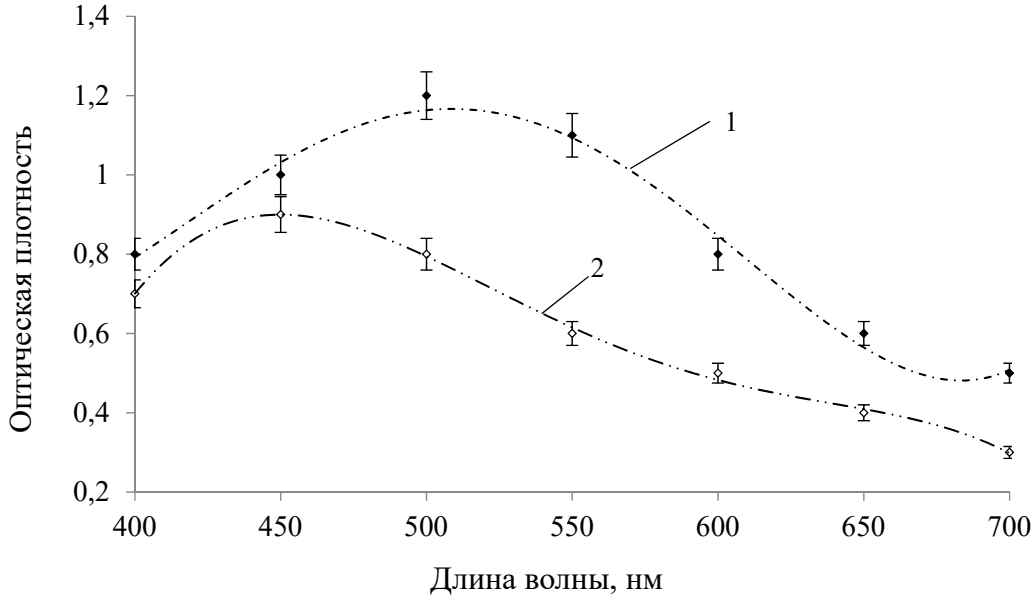


Рисунок 4.1.15 – Спектры оптического поглощения растворов наночастиц диоксида кремния, полученных двумя методами: 1 – химическое превращение тетраэтоксисилана при воздействии водного раствора гидроксида натрия, 2 – осаждение из растворатетраэтоксисилана раствором аммиака в смеси воды и ацетона

Данные (рисунок 4.1.15) свидетельствуют о том, что максимум оптического поглощения раствора наночастиц диоксида кремния, полученного первым способом, приходится на длину волны 480–530 нм, а полученного вторым способом – на 430–470 нм.

Перспективы использования полученных наночастиц металлов и их оксидов для создания пленок на основе полисахаридов и их производных с антимикробными свойствами определяют интерес изучения их бактерицидных свойств: антибактериальных и фунгицидных.

В сравнении с органическими антибактериальными средствами нанокристаллические оксиды металлов обладают большей долговечностью, меньшей токсичностью, лучшей избирательностью и термостойкостью.

При изучении антимикробной активности растворов наночастиц серебра, меди, оксида цинка, диоксида титана и диоксида кремния в настоящей работе использовали восемь тест-штаммов: *Escherichia coli* B 4207, *Pseudomonas aeruginosa* B 6643, *Staphylococcus aureus* B 8171, *Enterococcus hirae* B 5099, *Bacillus subtilis* B 1448, *Salmonella enteridis* ATCC 13076, *Aspergillus niger* F 876, *Candida albicans* Y 2808.

Во всех образцах растворов концентрация наночастиц составляла 0,25 %, 0,10 %, 0,05 % и 0,01 %, соответственно. Результаты изучения антимикробных свойств растворов наночастиц серебра, меди, оксида цинка, диоксида титана и диоксида кремния представлены в таблице А.1 (Приложение А).

Данные (таблица А.1) свидетельствуют о том, что выраженными антимикробными свойствами по отношению к тестируемым штаммам характеризуются растворы наночастиц серебра, меди и оксида цинка независимо от способа получения, причем бактерицидное действие проявляется уже при концентрациях растворов наночастиц 0,01 %. Что касается растворов наночастиц серебра, наибольшую резистентность по отношению к ним проявляет штамм *Escherichia coli* B 4207, а наиболее чувствительными являются штаммы *Pseudomonas aeruginosa* B 6643 и *Aspergillus niger* F 876.

Наиболее чувствительными штаммами по отношению к растворам наночастиц меди являются тест-штаммы *Bacillus subtilis* B 1448 и *Enterococcus hirae* B 5099, наибольшую устойчивость демонстрирует штамм *Escherichia coli* B 4207.

Штаммы *Bacillus subtilis* B 1448 и *Candida albicans* Y 2808 проявляют максимальную чувствительность по отношению к растворам наночастиц оксида цинка, штаммы *Pseudomonas aeruginosa* B 6643 и *Enterococcus hirae* B 5099 являются наиболее устойчивыми по отношению к данному виду наночастиц.

Из таблицы А.1 следует, что растворы наночастиц диоксида титана и диоксида кремния проявляют незначительную антимикробную активность по отношению к рассматриваемым тест-штаммам и только при высокой концентрации (более 0,25 %).

Для дальнейших исследований, направленных на получение биоразлагаемых упаковочных материалов с антимикробными свойствами, выбраны растворы наночастиц серебра, меди и оксида цинка (концентрации растворов 0,01 %, 0,05 %, 0,10 %).

4.2. Разработка научных подходов по введению в состав полимерной матрицы бактерицидных агентов – наночастиц серебра, меди и оксида цинка

Важным условием применимости растворов наночастиц металлов для изготовления биодеградируемых упаковочных материалов является их способность к равномерному распределению и закреплению в объеме биоразлагаемой матрицы на основе полисахаридов и их производных – каррагинана, гидроксипропилметилцеллюлозы и агар-агара.

В работе исследованы различные способы введения бактерицидных агентов в структуру упаковочных материалов (составы тестируемых пленок отражены в таблице 4.2.1).

Способ 1. Отдельно готовили композиции полисахаридов и их производных (составы композиций соответствуют образцам пленок № 3, 12, 20 и 30), пластификатор (глицерин) и растворы наночастиц серебра, меди и оксида цинка, после чего композиции полисахаридов, пластификатор и растворы наночастиц смешивали в определенных массовых соотношениях, нагревали до необходимой температуры и получали пленки методом полива. Образец пленки № 3 готовили при температуре 45 ºС, образцы пленок № 12, 20, и 30 – при температуре 95 ºС.

Способ 2. Отдельно готовили композиции полисахаридов и их производных с пластификатором (составы композиций соответствуют образцам пленок № 3, 12, 20 и 30) и растворы наночастиц серебра, меди и оксида цинка, после чего композиции полисахаридов с пластификатором и растворы наночастиц смешивали в определенных массовых соотношениях, нагревали до необходимой температуры и получали пленки методом полива. Образец пленки № 3 готовили при температуре 45 ºС, образцы пленок № 12, 20, и 30 – при температуре 95 ºС.

Способ 3. Отдельно готовили композиции полисахаридов и их производных с пластификатором (составы композиций соответствуют образцам пленок № 3, 12, 20 и 30) и растворы наночастиц серебра, меди и оксида цинка. Растворы полисахаридов с пластификатором нагревали до необходимой температуры (образец № 3 – до 45 ºС, образцы № 12, 20 и 30 – до 95 ºС), перемешивали в течение 5 минут, после чего добавляли растворы наночастиц, перемешивали и получали пленки методом полива.

Во всех вариантах эксперимента наночастицы серебра получали методом, основанным на восстановлении нитрата серебра этиленгликолем в присутствии поливинилпирролидона; наночастицы меди – методом, основанным на восстановлении ионов меди (II) водным раствором боргидрида натрия; наночастицы оксида цинка – термолизом оксалата цинка.

Все полученные образцы пленок тестировали на наличие антибактериальных и фунгицидных свойств.

Результаты исследования антибактериальных свойств образцов пленок на основе полисахаридов и их производных с добавками биоцидных агентов по отношению к тест-штаммам *Escherichia coli* B 4207 и *Staphylococcus aureus* B 8171 представлены в таблицах Б.1–Б.3 (Приложение Б). Результаты исследования фунгицидных свойств образцов пленок на основе полисахаридов и их производных с добавками биоцидных агентов по отношению к тест-штаммам микроскопических грибов *Aspergillus niger van Tieghem*, *Chaetomium globosum Kunze*, *Penicillium chrysogenum Thorn* и *Trichoderma viride Pens. Ex Fr* представлены в таблицах Б.4–Б.6 (Приложение Б).

Результаты, представленные в таблицах Б.1–Б.3, свидетельствуют о том, что образцы пленок, полученные способами № 1 и № 2, 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 способом. Что касается пленок, синтезированных способом № 3, то они проявляют ярко выраженные бактерицидные свойства, величина антибактериальной активности варьирует в диапазоне от 1,42 до 2,14. Причем максимальной антибактериальной активностью характеризуются образцы пленок на основе полисахаридов, содержащие наночастицы серебра.

Из таблиц Б.4–Б.6 следует, что фунгицидный эффект наблюдается для образцов пленок, полученных третьим способом (интенсивность развития плесневых грибов составляет 0–1 балл). Для пленок, полученных первым и вторым способами, интенсивность развития плесневых грибов варьирует в диапазоне от 1 до 3, что свидетельствует о слабом фунгицидном эффекте.

Для дальнейших исследований выбран третий способ получения пленок на основе полисахаридов и их производных с антимикробными свойствами, согласно которому отдельно готовят композиции полисахаридов с пластификатором и растворы наночастиц серебра, меди и оксида цинка. Растворы полисахаридов с пластификатором нагревают до необходимой температуры, перемешивают в течение 5 минут, после чего добавляют растворы наночастиц, перемешивают и получают пленки методом полива. Образцы, содержащие минимальные концентрации наночастиц серебра, меди и оксида цинка (0,01 масс. %), проявляют высокие антимикробные свойства, в связи с чем дальнейшее повышение концентрации растворов наночастиц нецелесообразно.

Последующим исследованиям подвергались образцы пленок $C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$, $C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$, $G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$ и $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ (таблица 4.2.1). В технологическом процессе получения пленок растворы полисахаридов и их производных с пластификатором в случае образцов $C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$ и $C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$ нагревают до 45 °С, в случае образцов $C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$, $G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$ и $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ – до 95 °С.

Таблица 4.2.1 – Составы тестируемых биоразлагаемых пленок с биоцидными добавками

Обозначение образца	Количество ингредиента, масс. %							
	Каррагинан	ГПМЦ	Агар-агар	Глице-рин	Раствор наночастиц Ag	Раствор наночастиц Cu	Раствор наночастиц 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
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,05}$	20,0	2,5	–	10,0	0,05	–	–	67,45
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,05}$	20,0	–	2,5	10,0	0,05	–	–	67,45
$G_5A_{2,5}Ag_{0,05}$	–	5,0	2,5	10,0	0,05	–	–	82,45
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,05}$	20,0	2,5	2,5	10,0	0,05	–	–	64,95
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,1}$	20,0	2,5	–	10,0	0,10	–	–	67,40
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,1}$	20,0	–	2,5	10,0	0,10	–	–	67,40
$G_5A_{2,5}Ag_{0,1}$	–	5,0	2,5	10,0	0,10	–	–	82,40
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,1}$	20,0	2,5	2,5	10,0	0,10	–	–	64,90
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	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
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,05}$	20,0	2,5	–	10,0	–	0,05	–	67,45
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,05}$	20,0	–	2,5	10,0	–	0,05	–	67,45
$G_5A_{2,5}Cu_{0,05}$	–	5,0	2,5	10,0	–	0,05	–	82,45
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,05}$	20,0	2,5	2,5	10,0	–	0,05	–	64,95
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,1}$	20,0	2,5	–	10,0	–	0,10	–	67,40
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,1}$	20,0	–	2,5	10,0	–	0,10	–	67,40
$G_5A_{2,5}Cu_{0,1}$	–	5,0	2,5	10,0	–	0,10	–	82,40

Окончание таблицы 4.2.1

Обозначение образца	Количество ингредиента, масс. %							
	Каррагинан	ГПМЦ	Агар-агар	Глице-рин	Раствор наночастиц Ag	Раствор наночастиц Cu	Раствор наночастиц ZnO	Вода
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,1}$	20,0	2,5	2,5	10,0	–	0,10	–	64,90
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	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
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,05}$	20,0	2,5	–	10,0	–	–	0,05	67,45
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,05}$	20,0	–	2,5	10,0	–	–	0,05	67,45
$G_5A_{2,5}Zn_{0,05}$	–	5,0	2,5	10,0	–	–	0,05	82,45
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,05}$	20,0	2,5	2,5	10,0	–	–	0,05	64,95
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,1}$	20,0	2,5	–	10,0	–	–	0,10	67,40
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,1}$	20,0	–	2,5	10,0	–	–	0,10	67,40
$G_5A_{2,5}Zn_{0,1}$	–	5,0	2,5	10,0	–	–	0,10	82,40
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,1}$	20,0	2,5	2,5	10,0	–	–	0,10	64,90

Из литературных источников известно, что перспективными агентами для придания упаковочным материалам антимикробных свойств являются бактериоцины – пептиды, вырабатываемые бактериями и подавляющие жизнедеятельность бактерий того же или близкородственных видов.

В работе изучили возможность введения бактериоцинов, продуцируемых молочнокислыми бактериями и другими микроорганизмами-антагонистами, выделенными из природных источников Кемеровской области, в пленки на основе полисахаридов и их производных. Для этого использовали бактериоцины, которые были выделены из культуральной жидкости бактерий, изолированных из почв и ризосферы растений Кемеровской области, информация о бактериоцинах приведена в таблице 4.2.2.

Таблица 4.2.2 – Бактериоцины, вводимые в матрицу на основе полисахаридов и их производных

Обозначение бактериоцина	Микроорганизм – продуцент	Молекулярная масса бактериоцина, Да
Bs-1	*Bacillus subtilis*	13140,97
Bc-20	*Bacillus caldotenax*	6577,63
Lp-7	*Lactobacillus plantarum*	2061,66
Pa-9_9	*Pediococcus acidilactici*	2587,21
Lm-8_5	*Leuconostoc mesenteroides*	35571,18

Пленки готовили согласно способу 1, используя вместо растворов наночастиц водные растворы бактериоцинов, и изучали их антибактериальную и фунгицидную активность. Составы тестируемых пленок с бактериоцинами представлены в таблице 4.2.3. Результаты изучения антибактериальных свойств образцов пленок на основе полисахаридов и их производных с добавками бактериоцинов представлены в таблице Б.7 (Приложение Б), результаты изучения фунгицидных свойств – в таблице Б.8 (Приложение Б).

Согласно данным, представленным в таблице Б.7, все тестируемые образцы пленок характеризуются наличием бактериостатической активности по отношению к штаммам *E. coli* B 4207 и *S. aureus* B 8171, поскольку антибатериальная активность варьируется в диапазоне от 0,07 до 0,94. Из таблицы Б.8 следует, что изучаемые образцы пленок обладают слабо выраженным фунгицидным действием, так как интенсивность развития плесневых грибов находится в диапазоне от 2 до 4.

Таблица 4.2.3 – Составы тестируемых пленок с бактериоцинами

Обозначение образца	Количество ингредиента, масс. %									
	Каррагинан	ГПМЦ	Агар-агар	Глицерин	Bs-1	Bc-20	Lp-7	Pa-9_9	Lm-8_5	Вода
$C_{20}G_{2,5}Bs_{0,25}$	20,0	2,5	–	10,0	0,25	–	–	–	–	67,25
$C_{20}A_{2,5}Bs_{0,25}$	20,0	–	2,5	10,0	0,25	–	–	–	–	67,25
$G_5A_{2,5}Bs_{0,25}$	–	5,0	2,5	10,0	0,25	–	–	–	–	82,25
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Bs_{0,25}$	20,0	2,5	2,5	10,0	0,25	–	–	–	–	64,75
$C_{20}G_{2,5}Bs_{0,5}$	20,0	2,5	–	10,0	0,50	–	–	–	–	67,00
$C_{20}A_{2,5}Bs_{0,5}$	20,0	–	2,5	10,0	0,50	–	–	–	–	67,00
$G_5A_{2,5}Bs_{0,5}$	–	5,0	2,5	10,0	0,50	–	–	–	–	82,00
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Bs_{0,5}$	20,0	2,5	2,5	10,0	0,50	–	–	–	–	64,50
$C_{20}G_{2,5}Bc_{0,25}$	20,0	2,5	–	10,0	–	0,25	–	–	–	67,25
$C_{20}A_{2,5}Bc_{0,25}$	20,0	–	2,5	10,0	–	0,25	–	–	–	67,25
$G_5A_{2,5}Bc_{0,25}$	–	5,0	2,5	10,0	–	0,25	–	–	–	82,25
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Bc_{0,25}$	20,0	2,5	2,5	10,0	–	0,25	–	–	–	64,75
$C_{20}G_{2,5}Bc_{0,5}$	20,0	2,5	–	10,0	–	0,50	–	–	–	67,00
$C_{20}A_{2,5}Bc_{0,5}$	20,0	–	2,5	10,0	–	0,50	–	–	–	67,00
$G_5A_{2,5}Bc_{0,5}$	–	5,0	2,5	10,0	–	0,50	–	–	–	82,00
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Bc_{0,5}$	20,0	2,5	2,5	10,0	–	0,50	–	–	–	64,50
$C_{20}G_{2,5}Lp_{0,25}$	20,0	2,5	–	10,0	–	–	0,25	–	–	67,25
$C_{20}A_{2,5}Lp_{0,25}$	20,0	–	2,5	10,0	–	–	0,25	–	–	67,25
$G_5A_{2,5}Lp_{0,25}$	–	5,0	2,5	10,0	–	–	0,25	–	–	82,25
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Lp_{0,25}$	20,0	2,5	2,5	10,0	–	–	0,25	–	–	64,75
$C_{20}G_{2,5}Lp_{0,5}$	20,0	2,5	–	10,0	–	–	0,50	–	–	67,00
$C_{20}A_{2,5}Lp_{0,5}$	20,0	–	2,5	10,0	–	–	0,50	–	–	67,00
$G_5A_{2,5}Lp_{0,5}$	–	5,0	2,5	10,0	–	–	0,50	–	–	82,00
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Lp_{0,5}$	20,0	2,5	2,5	10,0	–	–	0,50	–	–	64,50
$C_{20}G_{2,5}Pa_{0,25}$	20,0	2,5	–	10,0	–	–	–	0,25	–	67,25
$C_{20}A_{2,5}Pa_{0,25}$	20,0	–	2,5	10,0	–	–	–	0,25	–	67,25

Окончание таблицы 4.2.3

Обозначение образца	Количество ингредиента, масс. %									
	Каррагинан	ГПМЦ	Агар-агар	Глицерин	Bs-1	Bc-20	Lp-7	Pa-9_9	Lm-8_5	Вода
$G_5A_{2,5}Pa_{0,25}$	–	5,0	2,5	10,0	–	–	–	0,25	–	82,25
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Pa_{0,25}$	20,0	2,5	2,5	10,0	–	–	–	0,25	–	64,75
$C_{20}G_{2,5}Pa_{0,5}$	20,0	2,5	–	10,0	–	–	–	0,50	–	67,00
$C_{20}A_{2,5}Pa_{0,5}$	20,0	–	2,5	10,0	–	–	–	0,50	–	67,00
$G_5A_{2,5}Pa_{0,5}$	–	5,0	2,5	10,0	–	–	–	0,50	–	82,00
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Pa_{0,5}$	20,0	2,5	2,5	10,0	–	–	–	0,50	–	64,50
$C_{20}G_{2,5}Lm_{0,25}$	20,0	2,5	–	10,0	–	–	–	–	0,25	67,25
$C_{20}A_{2,5}Lm_{0,25}$	20,0	–	2,5	10,0	–	–	–	–	0,25	67,25
$G_5A_{2,5}Lm_{0,25}$	–	5,0	2,5	10,0	–	–	–	–	0,25	82,25
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Lm_{0,25}$	20,0	2,5	2,5	10,0	–	–	–	–	0,25	64,75
$C_{20}G_{2,5}Lm_{0,5}$	20,0	2,5	–	10,0	–	–	–	–	0,50	67,00
$C_{20}A_{2,5}Lm_{0,5}$	20,0	–	2,5	10,0	–	–	–	–	0,50	67,00
$G_5A_{2,5}Lm_{0,5}$	–	5,0	2,5	10,0	–	–	–	–	0,50	82,00
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Lm_{0,5}$	20,0	2,5	2,5	10,0	–	–	–	–	0,50	64,50

Принимая во внимание тот факт, что введение в матрицу на основе полисахаридов и их производных наночастиц серебра, меди и оксида цинка позволяет получить пленки, обладающие ярко выраженными бактерицидными и фунгицидными свойствами, дальнейшие исследования будут сосредоточены на данных антимикробных компонентах, а бактериоцины исключены из дальнейших исследований.

4.3. Изучение деформационно-прочностных, экотоксикологических свойств, химической стойкости, газопроницаемости и кинетики биоразложения антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных

Интерес представляет изучение свойств пленок на основе полисахаридов и их производных после введения в их состав бактерицидных агентов – наноразмерных серебра, меди и оксида цинка. Для исследования свойств использовали образцы пленок $C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$, $C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$, $G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$ и $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ (таблица 4.2.1).

Анализировали способность пленок на основе полисахаридов с антимикробными свойствами к биоразложению в естественных биоценозах (Таблица 4.3.1).

Таблица 4.3.1 – Степень биоразложения пленок с антимикробными свойствами

Обозначение образца	Доля потери массы, %					
	1 месяц	2 месяца	3 месяца	4 месяца	5 месяцев	6 месяцев
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	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
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	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
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	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
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	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 4.3.1, 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 3.3.3), 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 пластиков под действием шести видов микроскопических грибов (*Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Paecilomyces variotii*, *Aspergillus terreus*, *Aureobasidium pullulans*, *Penicillium ochrochloron*) при температуре 29 °С и влажности более 90 %. В то же время на полигонах твердых бытовых отходов (ТБО) видовой состав микрофлоры значительно разнообразнее, а физико-химические условия (температура, влажность) 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). Отбор образцов отходов для скрининга микроорганизмов осуществляли на полигонах ТБО, расположенных в Кемеровском, Новокузнецком, Мариинском, Гурьевском, Яшкинском районах Кемеровской области в июне 2017 года. Отбор образцов почвогрунтов для изучения видового состава микроорганизмов осуществляли на территории ООО «Беловский каменный карьер» (п. Новый Городок), ООО «Барзасский карьер» (п. Барзас) и ОАО «Карьер известковый» (п. Известковый) в июле 2017 года.

Результаты выделения микроорганизмов из отходов полигонов ТБО и почвогрунтов карьеров Кемеровской области представлены в таблице 4.3.2.

Идентификация микроорганизмов осуществлялась на основании результатов изучения их морфологических (таблицы 4.3.3–4.3.4), фенотипических (таблица В.1, Приложение В) и физиолого-биохимических (таблица В.2, Приложение В) свойств.

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 биодеградации пленок на основе полисахаридов.

Таблица 4.3.2 – 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)	*Clostridium acetobutylicum Bacillus subtilis Enterococcus faecalis*	*Aspergillus flavus Trichoderma harzianum*	*Amycolatopsis sacchari Streptomyces griseus*
Отходы полигона ТБО (Новокузнецкий район)	*Clostridium butyricum Ruminococcus callidus Clostridium aceticum*	*Penicillium funiculosum*	*Micromonospora fulviridis*
Отходы полигона ТБО (Мариинский район)	*Clostridium acetobutylicum Bacillus coagulans Bacteroides paurosaccharolyticus*	*Trichoderma lignorum Penicillium glabrum*	*Streptomyces parvus*
Отходы полигона ТБО (Гурьевский район)	*Clostridium difficile Butyrivibrio proteoclasticus Lactobacillus sakei*	*Aspergillus terreus Alternaria alternataii*	*Micromonospora inyonensis*
Отходы полигона ТБО (Яшкинский район)	*Acetivibrio cellulosolvens Clostridium propionicum Lactobacillus hammesii*	*Penicillium chrysogenum Aspergillus niger*	*Streptomyces rimosus*
Почвогрунты Беловского каменного карьера	*Bacteroides hypermegas Acetobacter aceti*	*Aspergillus niger*	*Micromonospora citrea*
Почвогрунты Барзасского карьера	*Azotobacter vinelandii*	*Aureobasidium pullulans*	*Streptomyces avermitilis*
Почвогрунты Известкового карьера	*Bacteroides ruminicola*	*Penicillium ochrochloron*	*Micromonospora echinofusca*

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:

– Комбинация № 1: *Clostridium acetobutylicum*, *Ruminococcus callidus*, *Bacillus coagulans*, *Aspergillus flavus*, *Penicillium funiculosum*, *Trichoderma lignorum*, *Amycolatopsis sacchari*, *Micromonospora fulviridis*, *Streptomyces parvus*;

– Комбинация № 2: *Bacillus subtilis*, *Clostridium butyricum*, *Bacteroides paurosaccharolyticus*, *Trichoderma harzianum*, *Penicillium glabrum*, *Aspergillus terreus*, *Streptomyces griseus*, *Micromonospora inyonensis*, *Streptomyces rimosus*;

– Комбинация № 3: *Enterococcus faecalis*, *Clostridium aceticum*, *Butyrivibrio proteoclasticus*, *Alternaria alternataii*, *Penicillium chrysogenum*, *Aureobasidium pullulans*, *Streptomyces parvus*, *Micromonospora citrea*, *Streptomyces avermitilis*;

– Комбинация № 4: *Clostridium difficile*, *Acetivibrio cellulosolvens*, *Aspergillus niger*, *Trichoderma lignorum*, *Streptomyces parvus*, *Micromonospora echinofusca*;

– Комбинация № 5: *Lactobacillus sakei*, *Clostridium propionicum*, *Alternaria alternataii*, *Penicillium ochrochloron*, *Micromonospora citrea*, *Streptomyces avermitilis*;

– Комбинация № 6: *Lactobacillus hammesii*, *Bacteroides hypermegas*, *Acetobacter aceti*, *Azotobacter vinelandii*, *Bacteroides ruminicola*, *Trichoderma lignorum*.

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 представлены в таблице В.3 (Приложение В). Из таблицы В.3 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 биоразложения 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. Модифицированная методика представлена в главе 2.

Таблица 4.3.3 – Морфологические свойства бактерий, выделенных из отходов полигонов ТБО и почвогрунтов карьеров Кемеровской области

Название микроорганизма	Показатель			
	Спорообразование	Подвижность	Форма	Окраска по Граму
Clostridium acetobutylicum	+	+	палочкообразная	грамположительная
Bacillus subtilis	+	+	палочкообразная	грамположительная
Enterococcus faecalis	–	–	шаровидная	грамположительная
Clostridium butyricum	+	+	палочкообразная	грамположительная
Ruminococcus callidus	–	–	шаровидная	грамположительная
Clostridium aceticum	+	+	палочкообразная	грамотрицательная
Bacillus coagulans	+	+	палочкообразная	грамположительная
Bacteroides paurosaccharolyticus	–	+	палочкообразная	грамотрицательная
Clostridium difficile	+	+	палочкообразная	грамположительная
Butyrivibrio proteoclasticus	–	+	палочкообразная	грамположительная
Lactobacillus sakei	–	–	палочкообразная	грамположительная
Acetivibrio cellulosolvens	+	+	палочкообразная	грамположительная
Clostridium propionicum	+	+	палочкообразная	грамотрицательная
Lactobacillus hammesii	–	–	палочкообразная	грамположительная
Bacteroides hypermegas	–	+	палочкообразная	грамотрицательная
Acetobacter aceti	–	+	палочкообразная	грамотрицательная
Azotobacter vinelandii	–	+	палочкообразная	грамотрицательная
Bacteroides ruminicola	–	+	палочкообразная	грамотрицательная

Таблица 4.3.4 – Морфологические свойства микроскопических грибов и актиномицетов, выделенных из отходов полигонов ТБО и почвогрунтов карьеров Кемеровской области

Название микроорганизма	Морфологические свойства
Penicillium funiculosum	Мицелий пушистый, светлый, желтоватый.
Trichoderma lignorum	Конидиеносцы в виде боковых ответвлений гифов воздушного мицелия, фиалиды бутылевидные, расположены мутовками по 2–3 или одиночно. Конидии верхушечные округлые (3 х 2,5 мкм), собраны в сферические головки.
Penicillium glabrum	Имеются спорообразующие кистовидные структуры, образующие зеленые цепочки спор.
Aspergillus terreus	Мицелий плотный, компактный, без воздушного пушистого слоя. Гифы короткие, разветвленные, состоящие из расширенных клеток нерегулярной формы.
Alternaria alternataii	Сегментированный мицелий имеет конидиоспоры, продуцирует единичные споры.
Penicillium chrysogenum	Конидиеносцы трехъярусные, тонкие, гладкостенные, длиной 300–500 мкм. Конидии шаровидные.
Aspergillus niger	Мицелий состоит из бесцветных гифов, переплетенных между собой, диаметр гифов 3–6 мкм.
Aureobasidium pullulans	Имеются дрожжеподобные (бластоконидии) и мицелиальные клетки.
Penicillium ochrochloron	Конидии эллиптические, мелкие (2,2×1,5–2,0 мм), гладкие. Фиалиды ацерозные (8-9×2,5–3,0 мм), с короткой шейкой.
Micromonospora fulviridis	Хорошо развитый разветвленный мицелий полностью погружен в субстрат.
Streptomyces parvus	Мицелий состоит из бесцветных гифов диаметром 0,2-1,0 мкм.
Micromonospora inyonensis	Хорошо развитый разветвленный мицелий полностью погружен в субстрат. Мицелий состоит из тонких несептированных гифов.
Streptomyces rimosus	Гифы мицелия разделены на клетки разной длины, диаметр нитей до 1 мкм. Клетки грамположительные.
Micromonospora citrea	Хорошо развитый разветвленный мицелий полностью погружен в субстрат. Мицелий состоит из тонких гифов.
Streptomyces avermitilis	Грамположительные клетки шириной 0,2 мкм. Воздушный мицелий имеет вид тонких прямых нитей.
Micromonospora echinofusca	Хорошо развитый разветвленный мицелий полностью погружен в субстрат. Мицелий состоит из тонких несептированных гифов.

Разрабатываемые пленки могут найти применение в упаковочной отрасли (упаковка пищевых продуктов). В этой связи интерес представляет изучение их потребительских свойств: структурно-механические свойства, водопоглощение, газопроницаемость, химическая устойчивость, экотоксичность. Свойства пленок изучали после получения и после хранения в течение 6 месяцев в помещении, исключающем попадание прямых солнечных лучей, при температуре 25 ºС.

Результаты исследования толщины и плотности пленок на основе полисахаридов и их производных с антимикробными свойствами представлены в таблице 4.3.5.

Таблица 4.3.5 – Толщина и плотность пленок на основе полисахаридов и их производных с антимикробными свойствами

Обозначение образца	Толщина, мм		Плотность, г/см^3	
	0 месяцев	6 месяцев	0 месяцев	6 месяцев
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	0,485±0,024	0,477±0,024	1,3050±0,0652	1,3042±0,0652
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	0,471±0,023	0,480±0,024	1,3208±0,0660	1,3215±0,0661
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	0,456±0,023	0,447±0,022	1,2600±0,0630	1,2617±0,0631
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	0,399±0,020	0,394±0,020	1,3357±0,0668	1,3348±0,0667
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	0,482±0,024	0,474±0,024	1,3036±0,0652	1,3043±0,0652
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	0,478±0,024	0,486±0,024	1,3195±0,0660	1,3183±0,0659
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	0,454±0,023	0,466±0,023	1,2615±0,0631	1,2623±0,0631
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	0,501±0,025	0,512±0,026	1,3339±0,0667	1,3333±0,0667
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	0,490±0,025	0,484±0,024	1,3045±0,0652	1,3059±0,0653
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	0,467±0,023	0,480±0,024	1,3211±0,0661	1,3221±0,0661
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	0,444±0,022	0,432±0,022	1,2604±0,0630	1,2617±0,0631
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	0,488±0,024	0,494±0,025	1,3348±0,0667	1,3358±0,0668

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/см^3, и эти показатели не претерпевают значительных изменений в процессе их хранения.

Результаты тестирования структурно-механических свойств пленок на основе полисахаридов с антимикробными свойствами приведены в таблице 4.3.6.

Наиболее прочными являются образцы пленок $C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$, $G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$, $G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$, $G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$, для которых прочность при растя-

жении превышает 65 МПа. Максимальное относительное удлинение при разрыве характерно для образцов $C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$ (12,4 %) и $C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$ (13,2 %). Наименее прочные пленки образуют образцы $C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$ и $C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$, прочность при растяжении для них не превышает 25,5 МПа, относительное удлинение при разрыве – 7,5 %. Максимальной величиной модуля Юнга характеризуются образцы пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ (3056 МПа) и $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ (3040 МПа). В процессе хранения пленок с антимикробными свойствами не зафиксировано динамики структурно-механических свойств.

Таблица 4.3.6 – Структурно-механические свойства пленок на основе полисахаридов и их производных с антимикробными свойствами

Обозначение образца	Прочность при растяжении $\sigma_р$, МПа		Относительное удлинение при разрыве, $\varepsilon_р$, %		Модуль упругости Е, 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
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	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
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	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
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	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

Далее анализировали водопоглощение (рисунок 4.3.1) и газопроницаемость (таблица 4.3.7) пленок с антимикробными свойствами.

Минимальным водопоглощением характеризуются пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ (4 %); $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ (5 %); $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ (6 %) и $C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$ (7 %), а максимальным – образцы $G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$ (190 %); $G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$ (185 %); $G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$ (178 %) и $C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$ (163 %). Кроме того, очевидно, что водопоглощающая способность пленок не изменяется в процессе хранения.

На основании данных, представленных в таблице 4.3.7, сформулировали вывод о том, что максимальной величиной газопроницаемости по отношению к кислороду характеризуются образцы $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ (502,1 см³/м²сут10^5 Па) и $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ (474,2 см³/м²сут10^5 Па), минимальная газопроницаемость – у образцов $C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$ (353,1 см³/м²сут10^5 Па), $C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$ (355,9 см³/м²сут10^5 Па) и $C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$ (358,1 см³/м²сут10^5 Па). Из таблицы 4.3.7 следует, что газопроницаемость пленок не претерпевает изменений в процессе хранения.

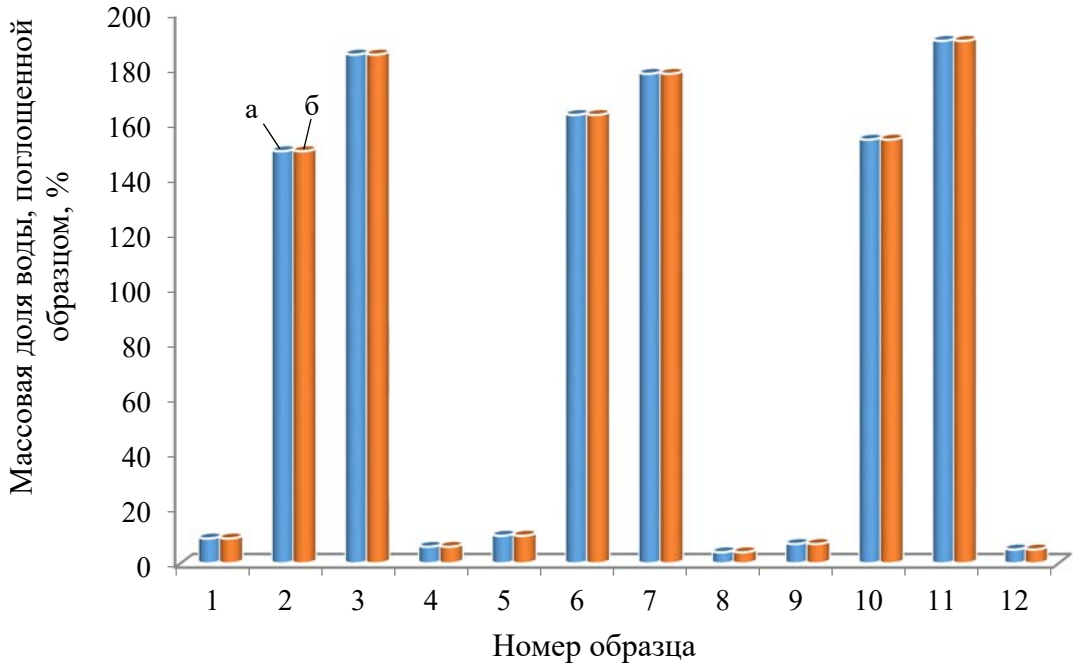


Рисунок 4.3.1 – Результаты тестирования водопоглощения пленок с антимикробными свойствами: 1 – образец $C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$; 2 – образец $C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$; 3 – образец $G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$; 4 – образец $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag0{,}01$; 5 – образец $C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$; 6 – образец $C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$; 7 – образец $G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$; 8 – образец $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$; 9 – образец $C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$; 10 – образец $C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$; 11 – образец $G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$; 12 – образец $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$; а – 0 месяцев, б – 6 месяцев

Таблица 4.3.7 – Результаты исследования газопроницаемости по отношению к кислороду пленок на основе полисахаридов и их производных с антимикробными свойствами

Обозначение образца	Газопроницаемость, $см^3/м^2 сут 10^5$ Па	
	0 месяцев	6 месяцев
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	358,1±17,9	355,3±17,8
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	442,3±22,1	456,8±22,8
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	422,6±21,1	423,2±21,2
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	502,1±25,1	503,4±25,2
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	355,9±17,8	347,6±17,4
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	438,4±21,9	451,0±22,6
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	418,3±20,9	424,5±21,2
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	406,2±20,3	411,8±20,6
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	353,1±17,7	362,4±18,1
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	441,0±22,0	433,5±21,7
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	425,4±21,3	433,1±21,7
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	474,2±23,7	491,9±24,6

Далее изучали химическую устойчивость пленок на основе полисахаридов и их производных с антимикробными свойствами по отношению к сильным и слабым кислотам, щелочам и этиловому спирту (таблица 4.3.8). Минимальной стабильностью пленки с антимикробными свойствами характеризуются в 6,0 М соляной кислоте, продолжительность растворения образцов составляет 0,5–2,2 ч. В концентрированной серной кислоте период полного растворения пленок варьирует от 4,0 до 19,0 ч. Концентрированная уксусная кислота также является агрессивной средой для разработанных пленок, но с большей продолжительностью растворения – от 18,0 до 27,0 ч. В этиловом спирте, разбавленных кислотах и щелочах все тестируемые образцы пленок проявляют устойчивость. В концентрированных щелочах (NaOH, KOH) все образцы набухают, но не растворяются.

Таблица 4.3.8 – Химическая устойчивость пленок на основе полисахаридов и их производных с антимикробными свойствами

Растворитель \ Образец	Продолжительность растворения образца, ч																							
	$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$		$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$		$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$		$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$		$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$		$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$		$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$		$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$		$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$		$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$		$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$		$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б*
C_2H_5OH, 96%	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
NaOH, 0,1 М	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
NaOH, 2,0 М	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
KOH, 0,1 М	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
KOH, 2,0 М	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
H_2SO_4, 0,1 М	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
H_2SO_4, 6,0 М	8,0	8,0	5,0	5,0	16,5	16,5	4,5	4,5	7,5	7,5	6,0	6,0	18,0	18,0	5,5	5,5	9,0	9,0	4,0	4,0	19,0	19,0	5,0	5,0
HCl, 0,1 М	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
HCl, 6,0 М	0,7	0,7	2,0	2,0	0,7	0,7	1,5	1,5	0,9	0,9	1,3	1,3	0,5	0,5	1,8	1,8	0,9	0,9	1,2	1,2	0,5	0,5	2,2	2,2
CH_3COOH, 0,1 М	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
CH_3COOH, 8,75 М	19,0	19,0	18,0	18,0	27,0	27,0	26,0	26,0	22,0	22,0	18,5	18,5	25,0	25,0	25,5	25,5	21,5	21,5	19,0	19,0	25,5	25,5	25,0	25,0

*а – образец сразу после синтеза; б – образец после хранения в течение 6 месяцев; «–» – образцы не растворились; «±» – образцы набухли, но не растворились

В связи с тем, что в состав пленок с антимикробными свойствами входят наноразмерные металлы (серебро, медь, оксид цинка), интерес представляет изучение их экотоксикологических характеристик: токсичность для фитопланктона (одноклеточных зеленых водорослей) и зоопланктона (низших ракообразных). Результаты исследования экотоксичности пленок отражены в таблице 4.3.9.

Таблица 4.3.9 – Экотоксикологические показатели пленок на основе полисахаридов и их производных с антимикробными свойствами

Обозначение образца	Тест-организм	Тест-реакция	Кратность разведения до безопасного уровня	Класс опасности	Общий клас опасности
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	1	A	0,85	V	V
	2*	B**	1,12	V	
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	1	A	0,75	V	IV
	2	B	2,22	IV	
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	1	A	0,66	V	V
	2	B	1,07	V	
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	1	A	7,96	IV	IV
	2	B	12,02	IV	
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	1	A	0,94	V	V
	2	B	1,05	V	
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	1	A	0,81	V	IV
	2	B	2,10	IV	
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	1	A	0,74	V	V
	2	B	1,11	V	
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	1	A	7,85	IV	IV
	2	B	11,90	IV	
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	1	A	0,87	V	V
	2	B	0,92	V	
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	1	A	0,81	V	IV
	2	B	2,10	IV	
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	1	A	0,80	V	V
	2	B	0,98	V	
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	1	A	8,12	IV	IV
	2	B	12,05	IV	

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

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

По степени токсического воздействия на природные экосистемы образцы пленок с антимикробными свойствами $C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$, $G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$, $G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$, $G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$ относятся к V классу опасности (практически неопасные), а образцы $C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ – к IV классу опасности (малоопасные). Следовательно, введение в состав полимерной матрицы биоцидных нанокомпонентов не оказывает влияния на экотоксикологические показатели анализируемых пленок.

4.4. Заключение по четвертой главе

С целью выбора природы биоцидного компонента для придания пленкам на основе полисахаридов и их производных антимикробных свойств изучены антибактериальные и фунгицидные свойства наночастиц серебра, меди, диоксида кремния, диоксида титана и оксида цинка.

1. Для получения наночастиц серебра использованы два метода: реакцией восстановления нитрата серебра этиленгликолем в присутствии поливинилпирролидона и восстановлением нитрата серебра цитратом натрия. Оба метода позволяют получить раствор кластерного серебра с концентрацией 1 % (10000 ppm). Установлено, что среди частиц серебра, полученных первым методом, преобладают частицы размером 3–4 нм, вторым методом – 1–2 нм.

Получение наночастиц меди осуществляли двумя способами: восстановлением ионов меди кверцетином в обратных мицеллах – в системе вода-ПАВ-алкан и восстановлением ионов меди (II) водным раствором боргидрида натрия. Установлено, что среди наночастиц меди, полученных методом восстановления кверцетином, преобладают частицы размером 12–14 нм, боргидридным методом – 8–10 нм.

Наноразмерный оксид цинка получали также с использованием двух подходов: термолизом оксалата цинка и осаждением оксида цинка из этанольного раствора ацетата цинка при нагревании до 333 К. Преобладающий размер наночастиц оксида

цинка, полученных термолизом оксалата цинка, – 5–7 нм, полученных осаждением цинка – 2–4 нм.

Получение наночастиц диоксида титана осуществляли методом золь-гель с использованием в качестве титансодержащего агента изопропоксида титана и двух гидролитических агентов: дистиллированной воды и водного раствора аммиака. Показано, что для наночастиц диоксида титана, полученных методом золь-гель с использованием дистиллированной воды в качестве гидролитического агента, характерно широкое распределение по размерам – от 10 до 20 нм. Что касается наночастиц диоксида титана, полученных методом золь-гель с использованием аммиака в качестве гидролитического агента, наблюдается распределение по размерам – от 5 до 15 нм.

Для синтеза наночастиц диоксида кремния применяли два метода: химическим превращением тетраэтоксисилана при воздействии водного раствора гидроксида натрия и осаждением из раствора тетраэтоксисилана раствором аммиака в смеси воды и ацетона. Преобладающий размер наночастиц диоксида кремния, полученных первым методом, составил 35–40 нм, вторым методом – 8–10 нм.

2. Результаты исследования антимикробных свойств растворов наночастиц серебра, меди, оксида цинка, диоксида титана и диоксида кремния разной концентрации показали, что выраженными антимикробными свойствами по отношению к тестируемым штаммам (*Escherichia coli* B 4207, *Pseudomonas aeruginosa* B 6643, *Staphylococcus aureus* B 8171, *Enterococcus hirae* B 5099, *Bacillus subtilis* B 1448, *Salmonella enteridis* ATCC 13076, *Aspergillus niger* F 876, *Candida albicans* Y 2808) характеризуются растворы наночастиц серебра, меди и оксида цинка независимо от способа получения, причем бактерицидное действие проявляется уже при концентрациях растворов наночастиц 0,01 %.

Наибольшую резистентность по отношению к наночастицам серебра проявляет штамм *Escherichia coli* B 4207, а наиболее чувствительными являются штаммы *Pseudomonas aeruginosa* B 6643 и *Aspergillus niger* F 876. Наиболее чувствительными штаммами по отношению к растворам наночастиц меди являются тест-штаммы *Bacillus subtilis* B 1448 и *Enterococcus hirae* B 5099, наибольшую устойчивость демонстрирует штамм *Escherichia coli* B 4207. Штаммы *Bacillus subtilis* B 1448 и *Candida*

albicans Y 2808 проявляют максимальную чувствительность по отношению к растворам наночастиц оксида цинка, штаммы *Pseudomonas aeruginosa* B 6643 и *Enterococcus hirae* B 5099 являются наиболее устойчивыми по отношению к данному виду наночастиц. Растворы наночастиц диоксида титана и диоксида кремния проявляют незначительную антимикробную активность по отношению к рассматриваемым тест-штаммам только при высокой концентрации (0,25 %).

Для дальнейших исследований, направленных на получение упаковочных материалов с антимикробными свойствами, выбраны растворы наночастиц серебра, меди и оксида цинка (концентрации растворов 0,01 %, 0,05 %, 0,10 %).

3. Изучены различные способы введения бактерицидных агентов в структуру упаковочных материалов: 1) отдельное приготовление растворов полисахаридов и их производных, пластификатора и растворов наночастиц металлов; смешивание композиций полисахаридов, пластификатора и раствора наночастиц; нагревание смесей и получение пленок методом полива; 2) отдельное приготовление растворов полисахаридов и их производных с пластификатором и растворов наночастиц металлов; смешивание композиций полисахаридов с пластификатором и раствора наночастиц; нагревание смесей и получение пленок методом полива; 3) отдельное приготовление растворов полисахаридов и их производных с пластификатором и растворов наночастиц металлов; нагревание растворов и перемешивание в течение 5 мин; добавление раствора наночастиц; перемешивание и получение пленок методом полива.

Результаты исследования антибактериальных свойств образцов пленок на основе полисахаридов и их производных с добавками биоцидных агентов по отношению к тест-штаммам *Escherichia coli* B 4207 и *Staphylococcus aureus* B 8171 показали, что образцы пленок, полученные способами № 1 и № 2, характеризуются бактериостатической активностью, но не обладают бактерицидными свойствами. Что касается пленок, синтезированных третьим способом, то они проявляют ярко выраженные бактерицидные свойства.

Установлено, что фунгицидный эффект наблюдается для образцов пленок, полученных третьим способом (интенсивность развития плесневых грибов составляет

0–1 балл). Для пленок, полученных первым и вторым способами, интенсивность развития плесневых грибов варьирует в диапазоне от 1 до 3, что свидетельствует о слабом фунгицидном эффекте.

По результатам проведенных экспериментов для дальнейших исследований выбран третий способ получения пленок на основе полисахаридов и их производных с антимикробными свойствами.

4. Изучены свойства антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных. Показано, что все изученные образцы являются биоразлагаемыми в течение 6 месяцев. Установлено, что 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/см^3. Данные характеристики не претерпевают изменений в процессе хранения пленки.

Результаты тестирования структурно-механических свойств пленок с антимикробными свойствами показали, что наиболее прочными являются образцы пленок $C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$, $G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$, $G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$, $G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$, для которых прочность при растяжении превышает 65 МПа. Максимальное относительное удлинение при разрыве характерно для образцов $C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$ (12,4 %) и $C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$ (13,2 %). Наименее прочные пленки образуют образцы $C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$ и $C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$, прочность при растяжении для них не превышает 25,5 МПа, относительное удлинение при разрыве – 7,5 %. Максимальной величиной модуля Юнга характеризуются образцы пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ (3056 МПа) и $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ (3040 МПа). В процессе хранения пленок на основе полисахаридов и их производных с антимикробными свойствами не зафиксировано динамики структурно-механических свойств.

В результате тестирования химической устойчивости пленок на основе полисахаридов и их производных с антимикробными свойствами показано, что минимальной стабильностью пленки характеризуются в 6,0 М соляной кислоте, продолжительность растворения образцов составляет 0,5–2,2 ч. В концентрированной серной кислоте период полного растворения пленок варьирует от 4,0 до 19,0 ч. Концентрированная уксусная кислота также является агрессивной средой для разработанных пленок, но с большей продолжительностью растворения – от 18,0 до 27,0 ч. В этиловом

спирте, разбавленных кислотах и щелочах все тестируемые образцы пленок проявляют устойчивость. В концентрированных щелочах (NaOH, KOH) все образцы набухают, но не растворяются.

5. По степени токсического воздействия на природные экосистемы антимикробные пленки на основе полисахаридов и их производных относятся к V (практически неопасные) и IV классу опасности (малоопасные).

ГЛАВА 5. ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АНТИМИКРОБНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Представлены результаты оптимизации технологического процесса получения антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных, обеспечивающие высокие показатели качества получаемых пленок.

5.1. Проведение многофакторного эксперимента по оптимизации технологических параметров получения антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных методом экструзии с раздувом

Полимерные материалы являются только сырьем. Это сырье еще необходимо переработать, чтобы получить готовое изделие. В настоящее время существует множество технологий переработки полимеров. Наиболее популярным является метод, при котором материал переводится в текущее состояние, а затем раствору или расплаву придается требуемая форма с последующим затвердеванием в форме изготовляемого изделия. Технологические процессы получения полимерных изделий постоянно совершенствуются.

Современные технологии предлагают ряд технологических приемов, используемых для получения упаковочных материалов: экструзия, термоформование, экструзионно-выдувное формование, каширование.

Экструзия – это способ переработки полимерных материалов непрерывным продавливанием их расплава через формующую головку, геометрическая форма выходного канала которой определяет профиль получаемого изделия или полуфабриката. Основным оборудованием экструзионного процесса является червячный экс-

трудер, оснащенный формующей головкой. В экструдере полимерный материал расплавляется, пластифицируется и затем нагнетается в головку. Чаще всего используются различные модификации одно- и двухчервячных экструдеров.

Применяются также бесшнековые или дисковые экструдеры, в которых рабочим органом, продавливающим расплав в головку, является диск особой формы. Дисковые экструдеры используются, когда необходимо получить улучшенное смешение компонентов смеси. Из-за невозможности развивать высокое давление формования такие экструдеры применяются для получения изделий с относительно невысокими механическими характеристиками и небольшой точностью геометрических размеров.

Комбинированные экструдеры имеют в качестве рабочего органа устройство, сочетающее шнековую и дисковую части, и называются червячно-дисковыми, применяются для обеспечения хорошего смесительного эффекта, особенно при переработке композитов. На них перерабатываются расплавы пластмасс, имеющие низкую вязкость и достаточно высокую эластичность.

Различают два основных метода экструзии пленок: экструзия с раздувом рукава и экструзия через щелевую фильеру. Первый метод позволяет получить пленочный рукав, который может быть сложен или разрезан, а по второму методу получают плоскую пленку. Процесс экструзии через щелевую фильеру плоских полимерных пленок (иначе – каст-пленок) становится все более популярным, его использование расширяется по всему миру.

Термоформование – это изменение формы плоских заготовок (листов или пленок) из термопластичного полимерного материала при повышенных температурах в объемные формованные изделия. При термоформовании различают следующую последовательность процессов: 1) нагревание формуемого материала до температуры, при которой он способен изменять форму, то есть до температуры высокоэластичного состояния; 2) формование на специальной оснастке для термоформования; 3) охлаждение в форме до температуры, при которой конфигурация отформованного изделия приобретет стабильные размеры; 4) извлечение из формы изделия со стабильными размерами.

Существенными преимуществами термоформования являются: рентабельный инструмент для термоформования; разумная стоимость термоформовочных машин; возможность переработки многослойных и вспененных материалов, а также материалов с предварительно нанесенной на них печатью; отлично подходит для формования небольших партий изделий; возможность получения очень низких толщин стенок; возможность производства термоформованием изделий до 5 метров; диапазон толщин формуемых материалов от 0,05 до 60 мм. К недостаткам метода можно отнести: необходимость закрепления листа при термоформовании и последующей его обрезке приводят к отходам; только одна сторона формованного изделия будет точно повторять конфигурацию формы.

В работе изучали два технологических приема получения антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных: экструзия с раздувом и экструзия через щелевую фильеру. Проводили многофакторные эксперименты по оптимизации режимов 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 4.2.1).

Для оптимизации технологических параметров экструзии с раздувом (при использовании двух значений степени разбухания экструдированного материала по толщине на выходе из головки экструдера λ – 50 и 100 %) был проведен полнофакторный эксперимент с двумя вариабельными параметрами: температура плавления смеси полисахаридов и их производных $t_{пл}$ (ºС) – X_1; скорость линии V (мм/мин) – X_2. Каждый из параметров варьировали на трех уровнях (таблица 5.1.1).

Таблица 5.1.1 – Уровни вариации независимых параметров при многофакторном эксперименте по оптимизации технологических параметров получения антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных методом экструзии с раздувом

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

При проведении многофакторного эксперимента в качестве ключевого параметра контролировали напряжение при разрыве полученных пленок $\sigma_р=Y_{i,j}$ (МПа) – целевая функция, i = 4, 16, 28, j = 50, 100, номер i соответствует номеру образца пленки, j – значению λ.

Композиционная матрица многофакторного эксперимента по оптимизации технологических параметров получения образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ методом экструзии с раздувом, а также полученные результаты по измерению прочности при растяжении представлены в таблице 5.1.2.

Таблица 5.1.2 – Матрица многофакторного эксперимента по оптимизации технологических параметров получения образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ методом экструзии с раздувом

№ опыта	Уровни факторов		Прочность при растяжении, МПа		
	X_1	X_2	$Y_{4,j}$	$Y_{16,j}$	$Y_{2,j}$
λ = 50 %					
1	-1	-1	74,3	74,2	93,6
	X_1	X_2	$Y_{4,j}$	$Y_{16,j}$	$Y_{28,j}$
2	-1	0	90,7	80,0	98,0
3	-1	+1	82,6	75,6	88,4
4	0	-1	77,1	80,5	94,2
5	0	0	85,0	85,4	102,3
6	0	+1	79,0	81,1	97,0
7	+1	-1	66,0	82,0	90,2
8	+1	0	75,7	87,5	97,4
9	+1	+1	73,2	77,8	100,2
λ= 100 %					
10	-1	-1	75,9	76,2	95,0
11	-1	0	98,3	83,2	102,6
12	-1	+1	85,0	77,0	96,0
13	0	-1	70,2	80,0	98,7
14	0	0	95,5	93,2	112,0
15	0	+1	84,9	82,0	99,8
16	+1	-1	62,0	85,9	96,3
17	+1	0	77,8	90,5	104,0
18	+1	+1	80,5	77,9	101,8

Результаты статистической оценки эффектов вариабельных 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, приведены в таблицах 5.1.3–5.1.5.

Таблица 5.1.3 – Эффекты вариабельных факторов процесса получения образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ методом экструзии с раздувом на прочность при ее растяжении

Фактор	Эффект.	Ст. откл.	T(3)	p	-95, %	+95,%
λ = 50 %						
Свободный член	78,178	0,985	79,339	0,000004	75,042	81,314
(X_1) температура плавления (линейный)	-10,900	2,414	-4,516	0,020296	-18,581	-3,219
(X_1) температура плавления (квадратичный)	3,283	2,090	1,571	0,214266	-3,369	9,935
(X_2) скорость линии (линейный)	5,800	2,414	2,403	0,095615	-1,881	13,481
(X_2) скорость линии (квадратичный)	8,433	2,090	4,035	0,027384	1,781	15,085
X_1 (линейный)· X_2 (линейный)	-0,550	2,956	-0,186	0,864270	-9,958	8,858
λ = 100 %						
Свободный член	81,122	1,460	55,575	0,000013	76,477	85,768
(X_1) температура плавления (линейный)	-12,967	3,575	-3,627	0,036080	-24,345	-1,588
(X_1) температура плавления (квадратичный)	3,617	3,096	1,168	0,327186	-6,238	13,471
(X_2) скорость линии (линейный)	14,100	3,576	3,944	0,029068	2,721	25,479
(X_2) скорость линии (квадратичный)	14,117	3,096	4,559	0,019785	4,262	23,971
X_1 (линейный)· X_2 (линейный)	4,700	4,379	1,073	0,361791	-9,236	18,636

Таблица 5.1.4 – Эффекты вариабельных факторов процесса получения образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ методом экструзии с раздувом на прочность при ее растяжении

Фактор	Эффект.	Ст. откл.	T(3)	p	-95, %	+95,%
λ = 50 %						
Свободный член	80,456	0,421	191,260	0,000000	79,117	81,794
(X_1) температура плавления (линейный)	5,833	1,030	5,661	0,010914	2,554	9,113
(X_1) температура плавления (квадратичный)	2,817	0,892	3,156	0,051011	-0,023	5,657
(X_2) скорость линии (линейный)	-0,733	1,030	-0,712	0,528004	-4,013	2,546
(X_2) скорость линии (квадратичный)	5,767	0,892	6,462	0,007518	2,927	8,607
X_1 (линейный)· X_2 (линейный)	-2,800	1,262	-2,219	0,113176	-6,816	1,216
λ = 100 %						
Свободный член	82,87778	0,885921	93,54985	0,000003	80,058	85,698
(X_1) температура плавления (линейный)	5,967	2,170	2,750	0,070769	-0,939	12,873
(X_1) температура плавления (квадратичный)	3,283	1,879	1,747	0,178951	-2,698	9,264
(X_2) скорость линии (линейный)	-1,733	2,170	-0,799	0,482823	-8,639	5,173
(X_2) скорость линии (квадратичный)	9,133	1,879	4,860	0,016636	3,153	15,114
X_1 (линейный)· X_2 (линейный)	-4,400	2,658	-1,656	0,196393	-12,858	4,058

Таблица 5.1.5 – Эффекты вариабельных факторов процесса получения образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ методом экструзии с раздувом на прочность при ее растяжении

Фактор	Эффект.	Ст. откл.	T(3)	p	-95, %	+95,%
λ = 50 %						
Свободный член	95,700	0,599	159,719	0,000001	93,793	97,607
(X_1) температура плавления (линейный)	2,600	1,468	1,772	0,174602	-2,071	7,271

Окончание таблицы 5.1.5

Фактор	Эффект.	Ст. откл.	T(3)	p	-95, %	+95,%
(X_1) температура плавления (квадратичный)	3,200	1,271	2,518	0,086358	-0,845	7,245
(X_2) скорость линии (линейный)	2,533	1,468	1,726	0,182790	-2,137	7,204
(X_2) скорость линии (квадратичный)	5,300	1,271	4,170	0,025107	1,255	9,345
X_1 (линейный)· X_2 (линейный)	7,600	1,798	4,228	0,024202	1,880	13,321
λ = 100 %						
Свободный член	100,689	0,927	108,665	0,000002	97,740	103,638
(X_1) температура плавления (линейный)	2,833	2,270	1,248	0,300461	-4,390	10,057
(X_1) температура плавления (квадратичный)	4,217	1,966	2,145	0,121255	-2,039	10,472
(X_2) скорость линии (линейный)	2,533	2,270	1,116	0,345704	-4,690	9,757
(X_2) скорость линии (квадратичный)	8,267	1,966	4,206	0,0246545	2,011	14,522
X_1 (линейный) · X_2 (линейный)	2,250	2,780	0,809	0,477520	-6,597	11,097

Из данных (таблицы 5.1.3–5.1.5) следует, что при заданных значениях степени разбухания экструдированного материала по толщине на выходе 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. Обращает внимание факт, что влияние факторов в некоторых образцах изменяется при разных значениях степени разбухания; по-видимому, при исследовании этого процесса надо было бы еще учесть и влияние этого фактора в совокупности с температурой плавления и скоростью линии. Поэтому при статистическом анализе не стоит отбрасывать определенные, как незначимые, факторы из рассмотрения в уравнениях регрессии, они могут добавить новой информации об изучаемом явлении.

Для анализа данных многофакторного эксперимента по оптимизации условий проведения процесса получения образцов пленки методом экструзии с раздувом использовали регрессионный анализ. Получили уравнения регрессий, описывающих зависимость величины прочности при растяжении пленки от температуры плавления и скорости линии:

$$Y_{4,j_1} = 85{,}9889 - 5{,}4500X_1 + 2{,}9000X_2 - 3{,}2833X_1^2 - $$

$$- 8{,}4333\,X_2^2 - 0{,}2750\,X_1X_2, \qquad (5.1.1)$$

$$Y_{4,j_2} = 92{,}9444 - 6{,}4833X_1 + 7{,}0500X_2 - 3{,}6167X_1^2 + $$

$$- 14{,}1167\,X_2^2 + 2{,}3500\,X_1X_2, \qquad (5.1.2)$$

$$Y_{16,j_1} = 86{,}1778 + 2{,}9167X_1 - 0{,}3667X_2 - 2{,}8167X_1^2 - $$

$$- 5{,}7667\,X_2^2 - 1{,}4000\,X_1X_2, \qquad (5.1.3)$$

$$Y_{16,j_2} = 91{,}1556 + 2{,}9833X_1 - 0{,}8667X_2 - 3{,}2833X_1^2 - $$

$$- 9{,}1333\,X_2^2 - 2{,}2000\,X_1X_2, \qquad (5.1.4)$$

$$Y_{28,j_1} = 101{,}3667 + 1{,}3000X_1 + 1{,}2667X_2 - 3{,}2000X_1^2 - $$

$$- 5{,}3000\,X_2^2 + 3{,}8000\,X_1X_2, \qquad (5.1.5)$$

$$Y_{28,j_2} = 109{,}0111 + 1{,}4167X_1 + 1{,}2667X_2 - 4{,}2167X_1^2 - $$

$$- 8{,}2667\,X_2^2 + 1{,}1250\,X_1X_2, \qquad (5.1.6)$$

где $j_1 = 50$, $j_2 = 100$.

Особая ценность уравнений статистической регрессии состоит не столько в точности описания изучаемых процессов, сколько в тенденциях, ими определяемых. Для большинства образцов пленок ($C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$) скорость линии определяет обратную зависимость, т. е. с увеличением скорости прочность при растяжении пленки уменьшается. Температура плавления для образцов пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ определяет прямую (с увеличение температуры увеличивается и прочность при растяжении пленки), $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ – обратную зависи-

мости. Для образца $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ совокупное влияние определяет прямую зависимость, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ – обратную, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ – влияние не однозначное и изменяется при смене значения степени набухания экструдированного материала λ. Если учесть только значимые факторы, то из уравнений (5.1.1)–(5.1.6) получим:

$$Y_{4,j1} = 85{,}9889 - 5{,}4500X_1 - 38{,}4333X_2^2, \qquad (5.1.1')$$

$$Y_{4,j_2} = 92{,}9444 - 6{,}4833X_1 - 3{,}6167X_1^2 - 14{,}1167X_2^2, \qquad (5.1.2')$$

$$Y_{16,j_1} = 86{,}1778 + 2{,}9167X_1 - 5{,}7667X_2^2, \qquad (5.1.3')$$

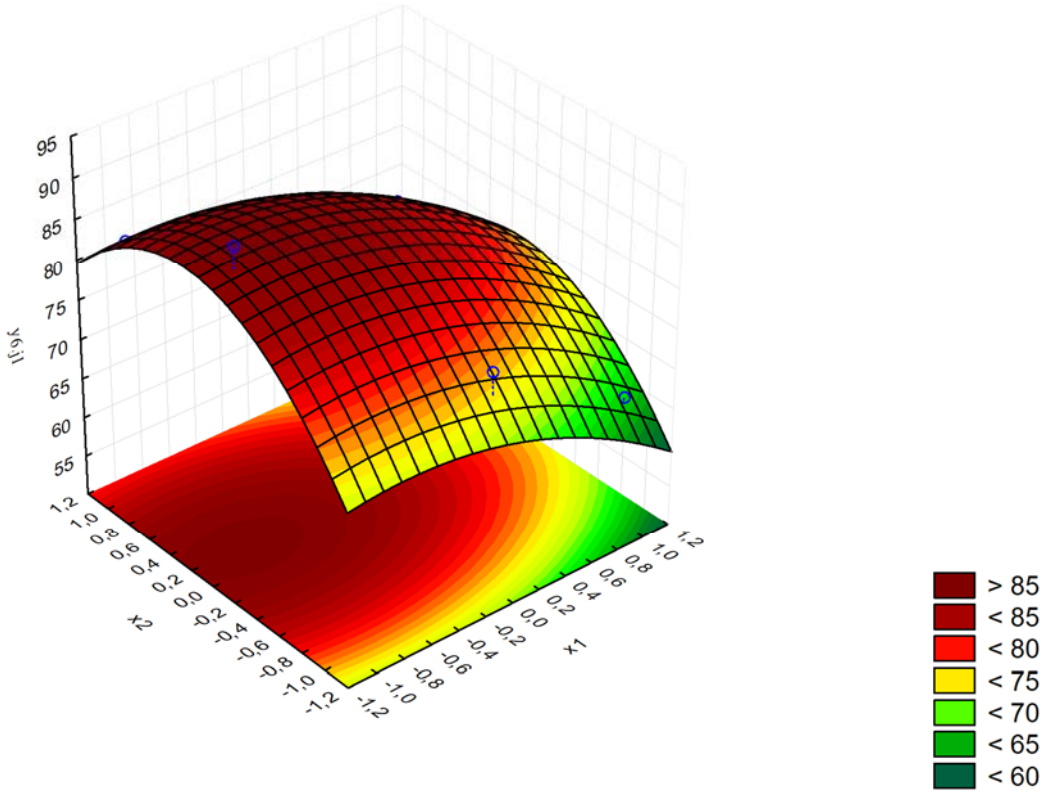
$$Y_{16,j_2} = 91{,}1556 - 9{,}1333X_2^2, \qquad (5.1.4')$$

$$Y_{28,j_1} = 101{,}3667 - 5{,}3000X_2^2 + 3{,}8000X_1X_2, \qquad (5.1.5')$$

$$Y_{28,j_2} = 109{,}0111 - 8{,}2667X_2^2, \qquad (5.1.6')$$

Графическая иллюстрация зависимостей величины прочности при растяжении пленок образцов $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ представлена на рисунках 5.1.1–5.1.3.

а)



б)

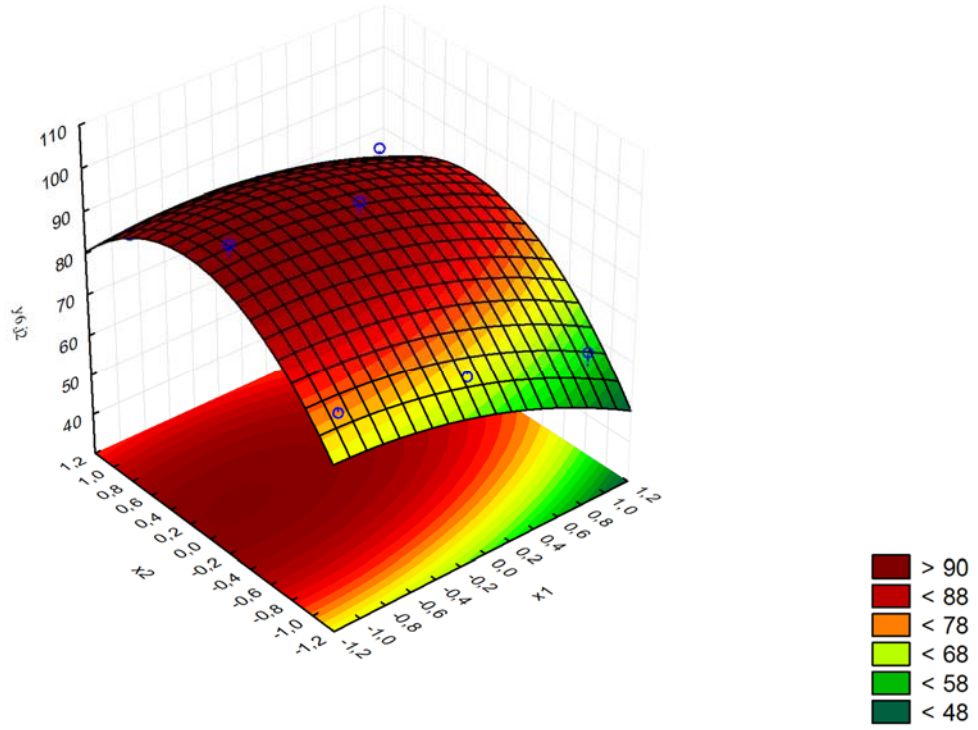
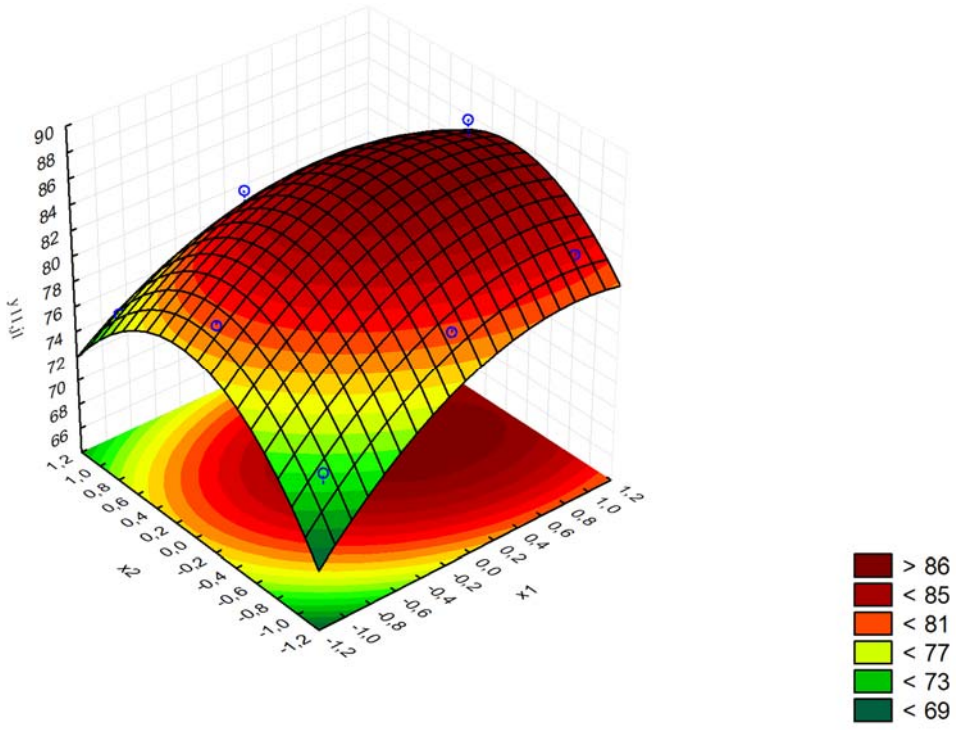


Рисунок 5.1.1 – Зависимость величины прочности при растяжении образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ от температуры плавления и скорости линии при степени набухания экструдированного материала: а) λ = 50 %; б) λ = 100 %

а)



б)

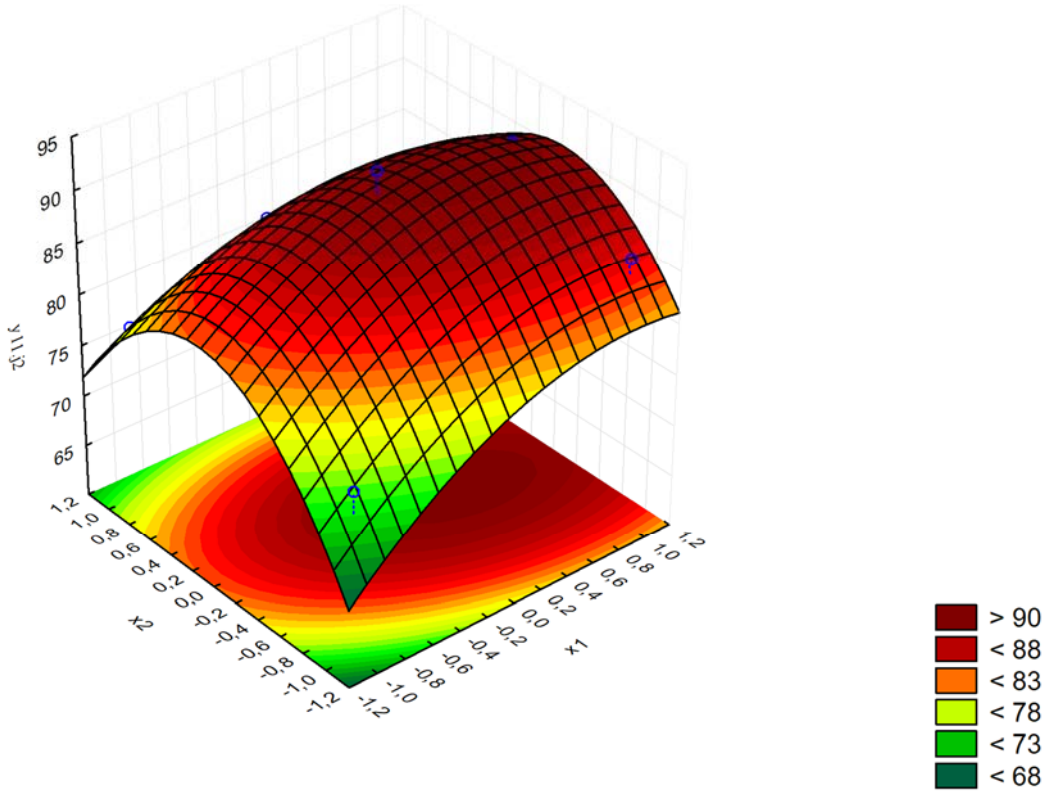
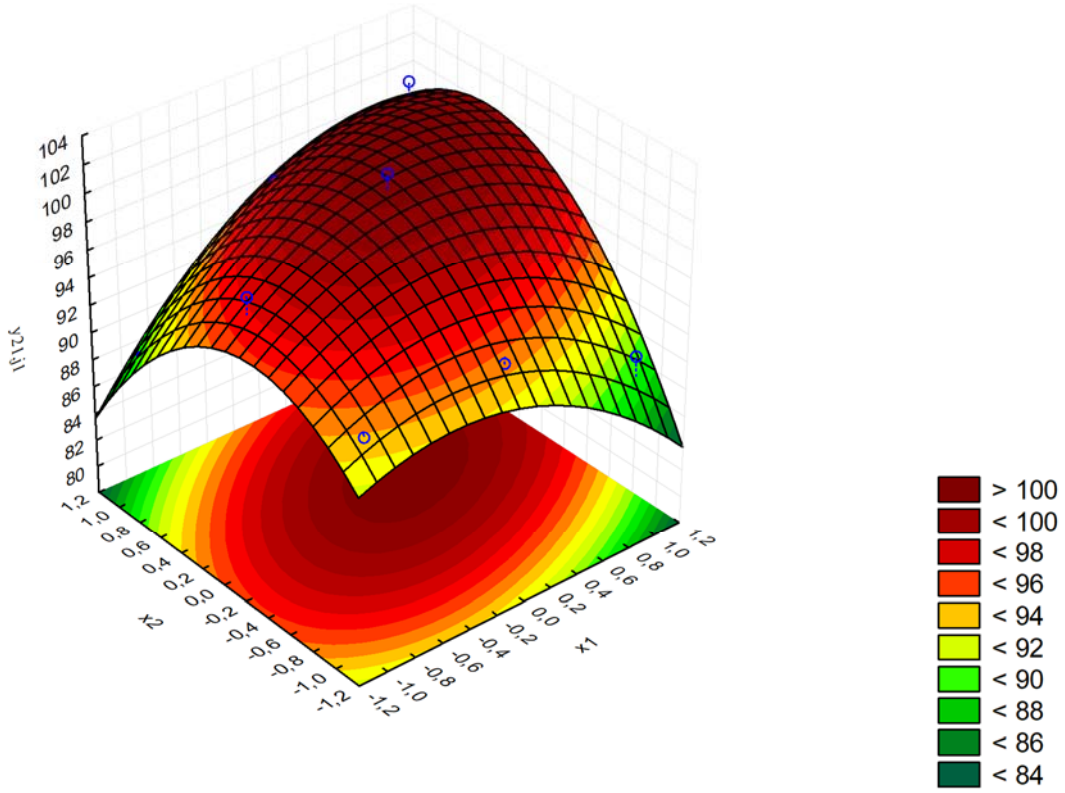


Рисунок 5.1.2 – Зависимость величины прочности при растяжении образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ от температуры плавления и скорости линии при степени набухания экструдированного материала: а) λ = 50 %; б) λ = 100 %

Анализ критических точек функций (5.1.1)–(5.1.6) двух независимых переменных показывает, что с учетом 5%-ой статистической погрешности наибольшая прочность при растяжении образцов пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ достигается при $t_{пл}$=50,9±2,5°C, V=158,5±7,9 мм/мин и $t_{пл}$ = 50,7±2,5°C, V=159,0±8,0 мм/мин; образцов $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ – $t_{пл}$=85,1±4,3°C, V=155±7,8 мм/мин и $t_{пл}$=84,9±4,2°C, V=154,5±7,7 мм/мин, образцов $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ – $t_{пл}$ =80,4±4,0°C, V=162±8,1 мм/мин и $t_{пл}$=79,1±3,9°C, V=161,6±8,0 мм/мин, соответственно для значений $\lambda = 50\%$ и $\lambda = 100\%$. При данных значениях вариабельных параметров экспериментально установленные значения прочности при растяжении составили 66,0 – 102,3 МПа и 62,0 – 112,0 МПа, для степени разбухания экструдированного материала 50% и 100%, соответственно.

а)



б)

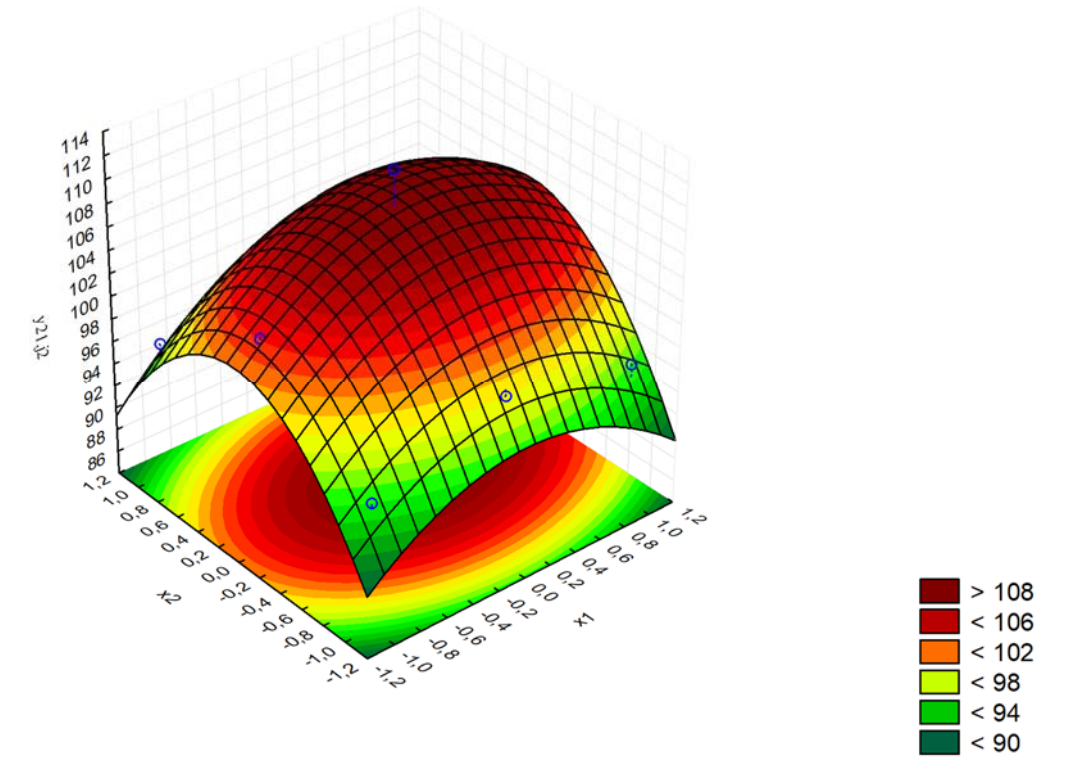


Рисунок 5.1.3 – Зависимость величины прочности при растяжении образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ от температуры плавления и скорости линии при степени набухания экструдированного материала: а) λ = 50 %; б) λ = 100 %

Для проверки адекватности математической модели, описывающей зависимость величины прочности при растяжении пленки от температуры плавления и скорости линии (5.1.1)–(5.1.6) или (5.1.1')–(5.1.6'), использовали дисперсионный анализ (ANOVA). Полученные результаты для образцов пленок № 4, 16, 28 (таблицы 5.1.6–5.1.8) свидетельствуют об адекватности полученной математической модели.

Таблица 5.1.6 – Дисперсионный анализ (ANOVA) регрессионной модели, описывающей зависимость величины прочности при растяжении образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$

Фактор	SS	df	MS	f	p
λ = 50 %					
X_1 (линейный)	178,2150	1	178,2150	20,39441	0,020296
X_1 (квадратичный)	21,5606	1	21,5606	2,46733	0,214266
X_2 (линейный)	50,4600	1	50,4600	5,77450	0,095615
X_2 (квадратичный)	142,2422	1	142,2422	16,27779	0,027384
X1X2	0,3025	1	0,3025	0,03462	0,864270
Отклон.	26,2153	3	8,7384		
Общий SS	418,9956	8			
λ = 100 %					
X_1 (линейный)	252,202	1	252,2017	13,15199	0,036080
X_1 (квадратичный)	26,161	1	26,1606	1,36424	0,327186
X_2 (линейный)	298,215	1	298,2150	15,55153	0,029068
X_2 (квадратичный)	398,561	1	398,5606	20,78442	0,019785
X1X2	22,090	1	22,0900	1,15197	0,361791
Отклон.	57,528	3	19,1759		
Общий SS	1054,756	8			

Таблица 5.1.7 – Дисперсионный анализ (ANOVA) регрессионной модели, описывающей зависимость величины прочности при растяжении образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$

Фактор	SS	df	MS	f	p
λ = 50 %					
X_1 (линейный)	51,0417	1	51,04167	32,04942	0,010914
X_1 (квадратичный)	15,8672	1	15,86722	9,96314	0,051011
X_2 (линейный)	0,8067	1	0,80667	0,50651	0,528004
X_2 (квадратичный)	66,5089	1	66,50889	41,76140	0,007518
X1X2	7,8400	1	7,84000	4,92279	0,113176
Фактор	SS	df	MS	f	p
Отклон.	4,7778	3	1,59259		
Общий SS	146,8422	8			
λ = 100 %					
X_1 (линейный)	53,4017	1	53,4017	7,56001	0,070769

Окончание таблицы 5.1.7

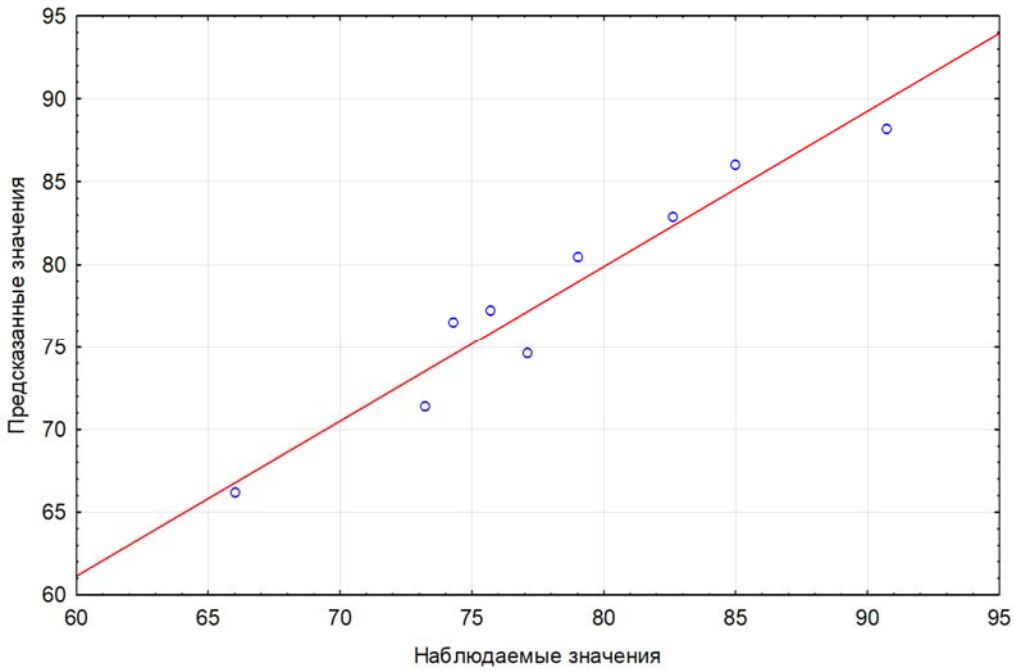
Фактор	SS	df	MS	f	p
X_1 (квадратичный)	21,5606	1	21,5606	3,05230	0,178951
X_2 (линейный)	4,5067	1	4,5067	0,63800	0,482823
X_2 (квадратичный)	166,8356	1	166,8356	23,61871	0,016636
X1X2	19,3600	1	19,3600	2,74077	0,196393
Отклон.	21,1911	3	7,0637		
Общий SS	286,8556	8			

Таблица 5.1.8 – Дисперсионный анализ (ANOVA) регрессионной модели, описывающей зависимость величины прочности при растяжении образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$

Фактор	SS	df	MS	f	p
λ = 50 %					
X_1 (линейный)	10,1400	1	10,14000	3,13824	0,174602
X_1 (квадратичный)	20,4800	1	20,48000	6,33838	0,086358
X_2 (линейный)	9,6267	1	9,62667	2,97937	0,182790
X_2 (квадратичный)	56,1800	1	56,18000	17,38721	0,025107
X1X2	57,7600	1	57,76000	17,87620	0,024202
Отклон.	9,6933	3	3,23111		
Общий SS	163,8800	8			
λ = 100 %					
X_1 (линейный)	12,0417	1	12,0417	1,55832	0,300461
X_1 (квадратичный)	35,5606	1	35,5606	4,60193	0,121255
X_2 (линейный)	9,6267	1	9,6267	1,24580	0,345704
X_2 (квадратичный)	136,6756	1	136,6756	17,68733	0,024545
X1X2	5,0625	1	5,0625	0,65514	0,477520
Отклон.	23,1819	3	7,7273		
Общий SS	222,1489	8			

На рисунках 5.1.4–5.1.6 представлены зависимости между экспериментальными и теоретическими зависимостями функции прочности при растяжении образцов пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$. Чем ближе значения к уравнению прямой (абсолютная величина коэффициента корреляции, близкого к 1, определяет наличие линейной зависимости между случайными величинами), тем меньше ошибка расчета по уравнению линейной регрессии. Для всех полученных выборок ошибка не превосходит 5 % (p=0,05).

а)



б)

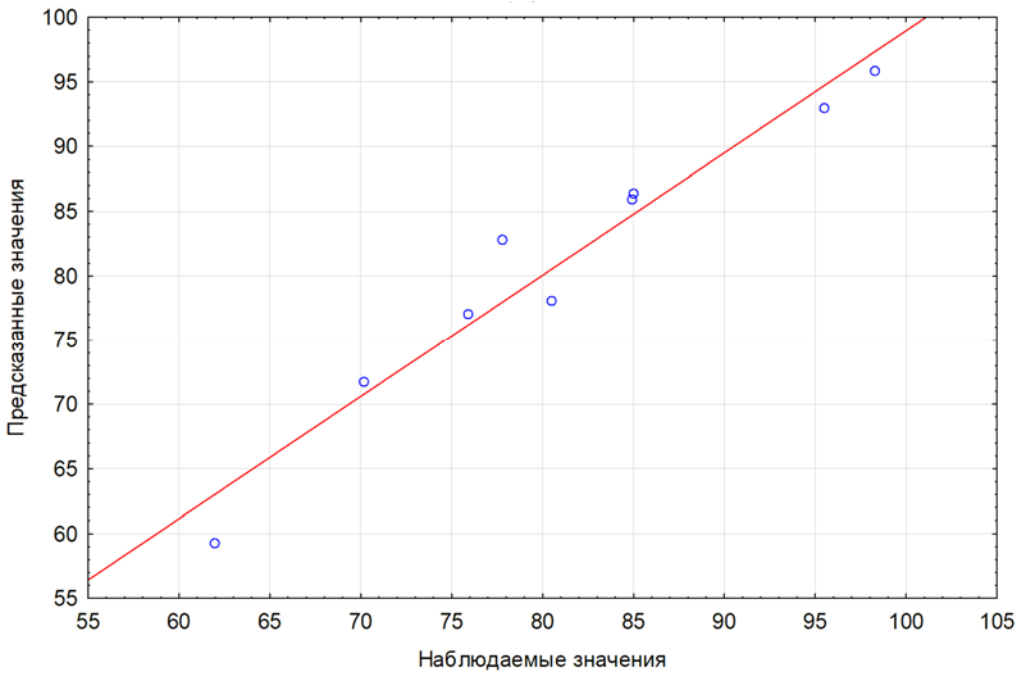
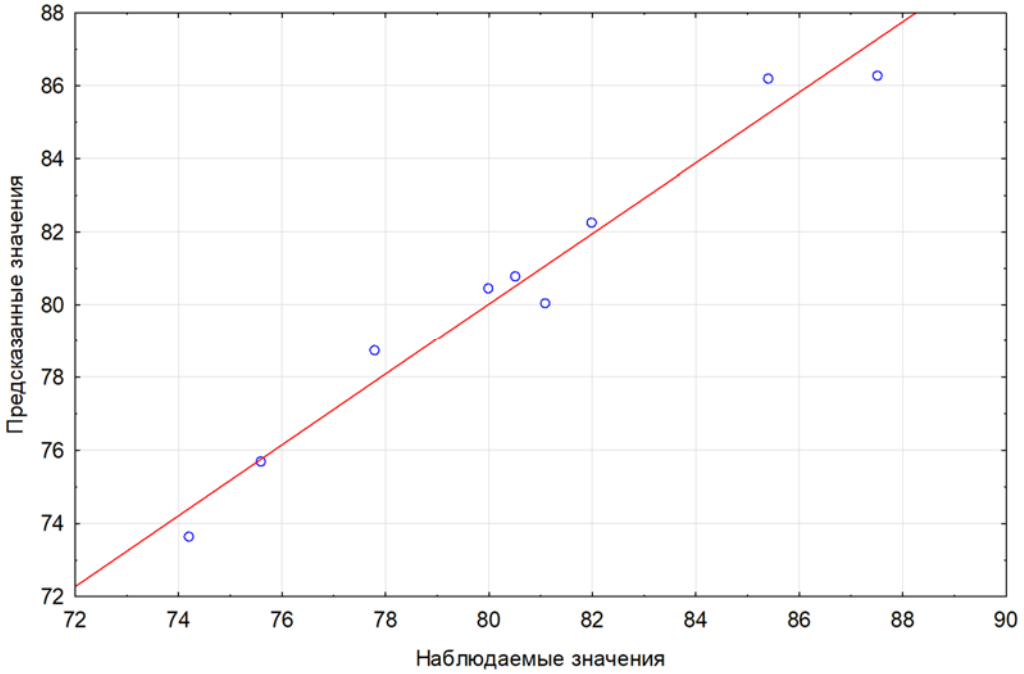


Рисунок 5.1.4 – Зависимость наблюдаемых и предсказанных значений функции прочности при растяжении образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$при степени набухания экструдированного материала: а) λ = 50 %; б) λ = 100 %

а)



б)

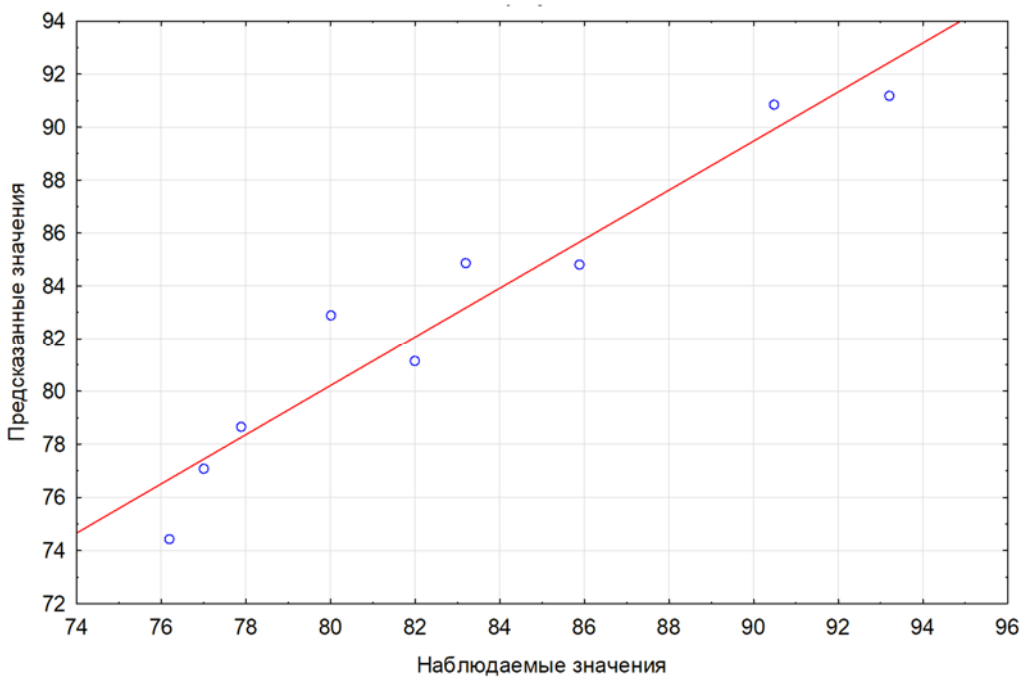
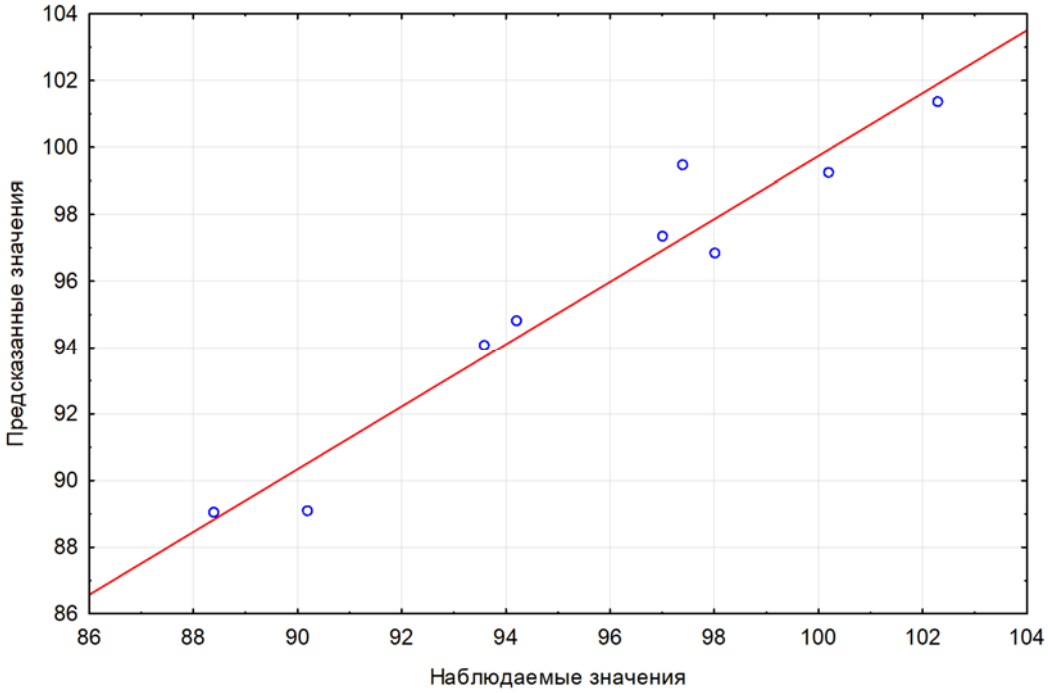


Рисунок 5.1.5 – Зависимость наблюдаемых и предсказанных значений функции прочности при растяжении образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ при степени набухания экструдированного материала: а) λ = 50 %; б) λ = 100 %

а)



б)

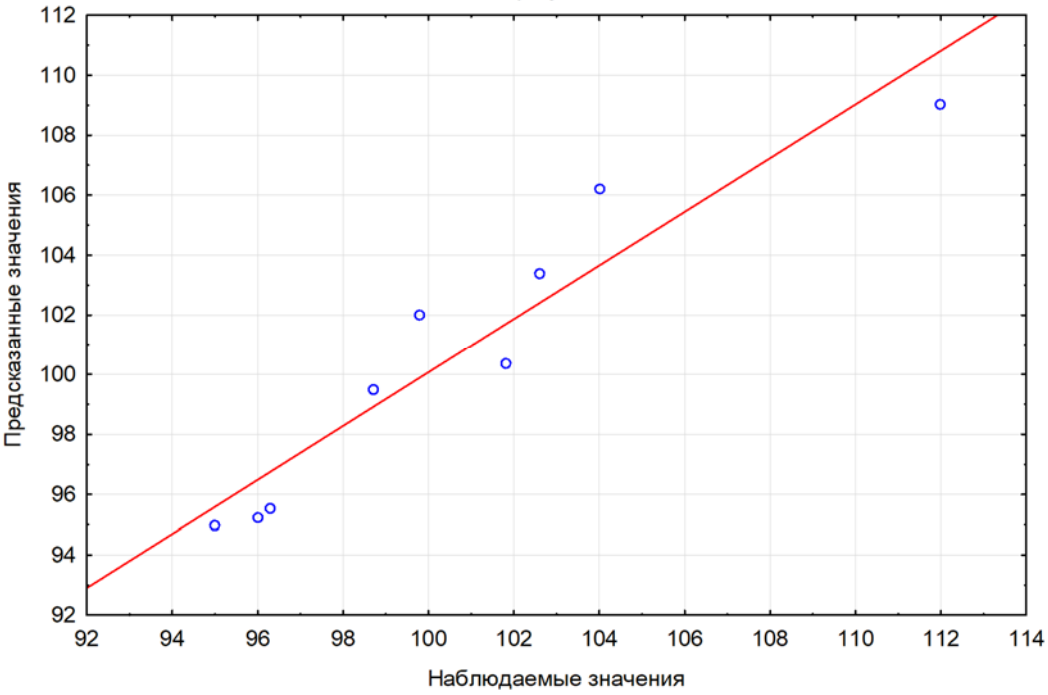


Рисунок 5.1.6 – Зависимость наблюдаемых и предсказанных значений функции прочности при растяжении образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ при степени набухания экструдированного материала: а) λ = 50 %; б) λ = 100 %

Профили желательности представляют собой зависимость между предсказанными откликами величины прочности при растяжении пленки и желательностью откликов от 0 (очень нежелательно) до 1 (очень желательно) (рисунки 5.1.7–5.1.9). Анализ профилей желательности свидетельствует, что максимальная величина прочности при растяжении образцов пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ 90,7 – 98,3 МПа достигается в среднем при температуре плавления 50,7°С и скорости линии 171 мм/мин; $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ – 87,5–93,2 МПа при $t_{пл}$=84,7°С, V=155 мм/мин; $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ – 102,3–112,0 МПа при $t_{пл}$ =79,4°С, V=157 мм/мин.

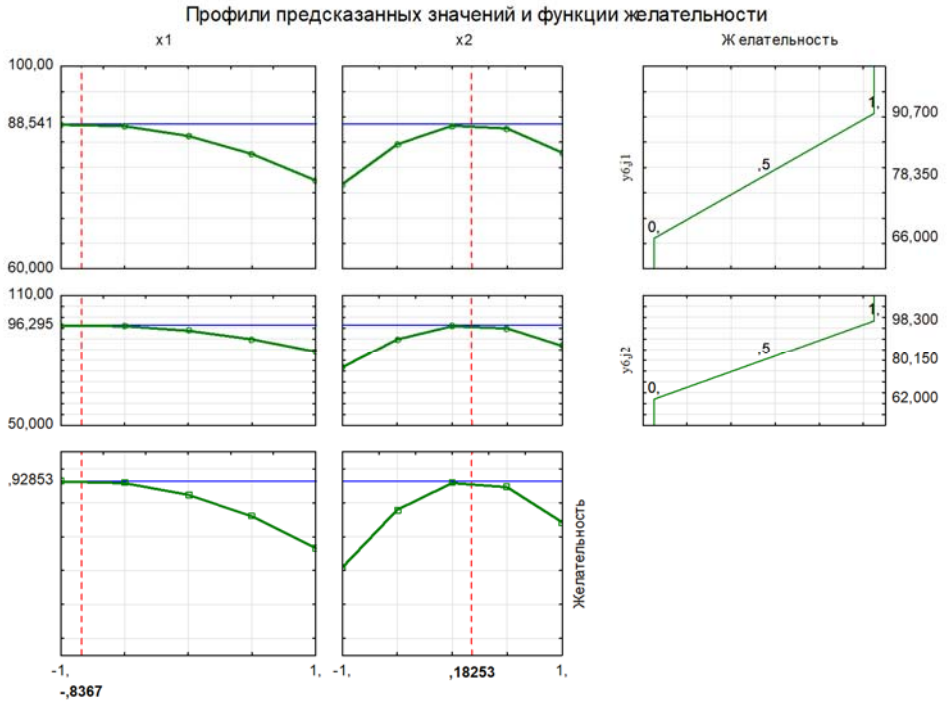


Рисунок 5.1.7 – Профили предсказанных значений и функций желательности для контролируемых параметров процесса производства образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$

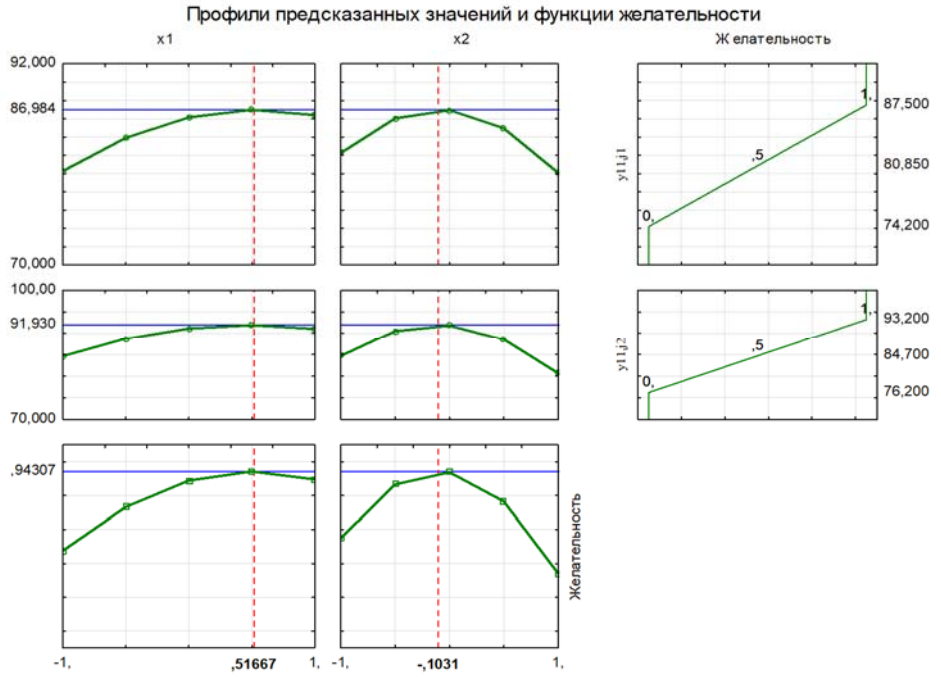


Рисунок 5.1.8 – Профили предсказанных значений и функций желательности для контролируемых параметров процесса производства образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$

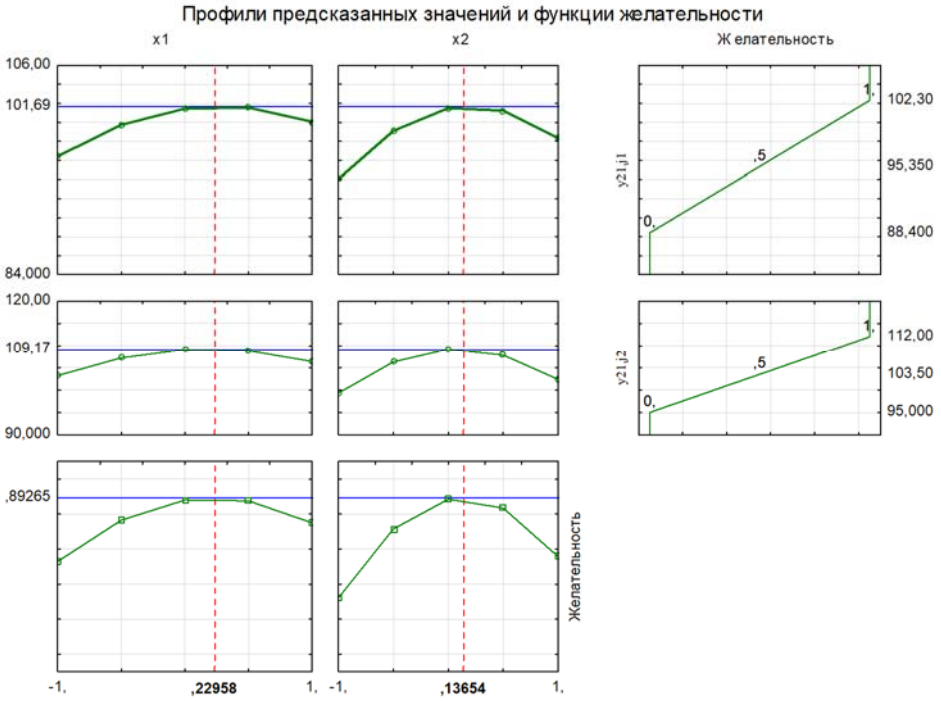


Рисунок 5.1.9 – Профили предсказанных значений и функций желательности для контролируемых параметров процесса производства образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$

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°C, V=160 мм/мин; $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ $t_{пл}$=85°C, V=155 мм/мин; $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ $t_{пл}$ =80°C, V=160 мм/мин.

5.2. Проведение многофакторного эксперимента по оптимизации технологических параметров получения антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных методом экструзии через щелевую фильеру

Эксперимент по оптимизации технологических параметров получения антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных методом экструзии через щелевую фильеру 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 4.2.1).

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 полный факторный эксперимент с двумя вариабельными параметрами: температура плавления смеси полисахаридов и их производных $t_{пл}$ (ºС) – X_1; температура охлаждения сформованного экструдата $t_{охл}$ (ºС) – X_3. Каждый из параметров варьировали на трех уровнях (таблица 5.2.1).

Таблица 5.2.1 – Уровни вариации независимых параметров при многофакторном эксперименте по оптимизации технологических параметров получения антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных методом экструзии через щелевую фильеру

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

При проведении многофакторного эксперимента в качестве ключевого параметра контролировали прочность при растяжении полученных пленок $\sigma_р=Y_{i,k}$ (МПа) – целевая функция, *I = 4, 16, 28, k = 0,5, 4,0*, номер *i* соответствует номеру образца пленки, *j* – значению *N*.

Композиционная матрица многофакторного эксперимента по оптимизации технологических параметров получения образцов пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ методом экструзии через щелевую фильеру, а также полученные результаты по измерению прочности при растяжении представлены в таблице 5.2.2.

Результаты статистической оценки эффектов вариабельных 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, приведены в таблицах 5.2.3–5.2.5.

Таблица 5.2.2 – Матрица многофакторного эксперимента по оптимизации технологических параметров получения образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ методом экструзии через щелевую фильеру

№ опыта	Уровни факторов		Прочность при растяжении, МПа		
	X_1	X_3	$Y_{4,k}$	$Y_{16,k}$	$Y_{28,k}$
N = 0,5 м/мин					
1	-1	-1	105,0	68,9	101,6
2	-1	0	99,1	79,0	97,5
3	-1	+1	88,7	73,5	94,5
	X_1	X_3	$Y_{4,k}$	$Y_{16,k}$	$Y_{28,k}$
4	0	-1	100,7	80,3	103,4
5	0	0	102,6	90	106,0
6	0	+1	93,2	76,2	100,0
7	+1	-1	91,0	84,4	95,0
8	+1	0	95,0	85,9	101,0
9	+1	+1	99,5	75,1	95,6
N = 4,0 м/мин					
10	-1	-1	110,0	76,2	90,5
11	-1	0	99,8	85,2	96,7
12	-1	+1	86,5	78,8	100,3
13	0	-1	95,6	81,1	98,5
14	0	0	103,2	91,2	98,0

Окончание таблицы 5.2.2

№ опыта	Уровни факторов		Прочность при растяжении, МПа		
15	0	+1	93,9	82,5	105,6
16	+1	-1	90,3	86,5	89,4
17	+1	0	95,5	87,9	99,2
18	+1	+1	99,2	80,0	98,8

Таблица 5.2.3 – Эффекты вариабельных факторов процесса получения образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ методом экструзии через щелевую фильеру на прочность при ее растяжении

Фактор	Эффект.	Ст. откл.	T(3)	p	-95, %	+95,%
N = 0,5 м/мин						
Свободный член	97,200	0,770	126,214	0,000001	94,749	99,651
(X_1) температура плавления (линейный)	-2,433	1,886	-1,290	0,287513	-8,437	3,570
(X_1) температура плавления (квадратичный)	2,450	1,634	1,500	0,230659	-2,749	7,649
(X_3) скорость линии (линейный)	-5,100	1,886	-2,704	0,073564	-11,103	0,903
(X_3) скорость линии (квадратичный)	2,550	1,634	1,561	0,216464	-2,649	7,749
X_1 (линейный)· X_3 (линейный)	12,400	2,310	5,367	0,012661	5,047	19,753
N = 4,0 м/мин						
Свободный член	97,111	1,127947	86,096	0,000003	93,522	100,701
(X_1) температура плавления (линейный)	-3,767	2,763	-1,363	0,266082	-12,559	5,026
(X_1) температура плавления (квадратичный)	0,683	2,393	0,286	0,793778	-6,931	8,298
(X_3) скорость линии (линейный)	-5,433	2,763	-1,967	0,143932	-14,226	3,359
(X_3) скорость линии (квадратичный)	3,583	2,393	1,498	0,231164	-4,031	11,198
X_1 (линейный)· X_3 (линейный)	16,200	3,384	4,788	0,017331	5,431	26,969

Таблица 5.2.4 – Эффекты вариабельных факторов процесса получения образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ методом экструзии через щелевую фильеру на прочность при ее растяжении

Фактор	Эффект.	Ст. откл.	T(3)	p	-95, %	+95,%
N = 0,5 м/мин						
Свободный член	79,256	0,668	118,578	0,000001	77,129	81,383
(X_1) температура плавления (линейный)	8,000	1,637	4,886	0,016391	2,790	13,210
(X_1) температура плавления (квадратичный)	4,367	1,418	3,080	0,054146	-0,146	8,879
(X_3) скорость линии (линейный)	-2,933	1,637	-1,792	0,171101	-8,144	2,277
(X_3) скорость линии (квадратичный)	8,567	1,418	6,042	0,009092	4,054	13,079
X_1 (линейный)· X_3 (линейный)	-6,950	2,005	-3,466	0,040462	-13,331	-0,569
N = 4,0 м/мин						
Свободный член	83,267	0,652	127,786	0,000001	81,193	85,340
(X_1) температура плавления (линейный)	4,733	1,596	2,966	0,059280	-0,346	9,813
(X_1) температура плавления (квадратичный)	2,500	1,382	1,809	0,168225	-1,899	6,899
(X_3) скорость линии (линейный)	-0,833	1,596	-0,522	0,637700	-5,913	4,246
(X_3) скорость линии (квадратичный)	7,250	1,382	5,245	0,01394	2,851	11,649
X_1 (линейный)· X_3 (линейный)	-4,550	1,955	-2,328	0,10275	-10,771	1,671

Таблица 5.2.5 – Эффекты вариабельных факторов процесса получения образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ методом экструзии через щелевую фильеру на прочность при ее растяжении

Фактор	Эффект.	Ст. откл.	T(3)	p	-95, %	+95,%
N = 0,5 м/мин						
Свободный член	99,400	0,729	136,342	0,000001	97,080	101,720

Окончание таблицы 5.2.5

Фактор	Эффект.	Ст. откл.	T(3)	p	-95, %	+95,%
(X_1) температура плавления (линейный)	-0,667	1,786	-0,373	0,733732	-6,350	5,017
(X_1) температура плавления (квадратичный)	5,600	1,547	3,621	0,036223	0,678	10,522
(X_3) скорость линии (линейный)	-3,300	1,786	-1,848	0,161760	-8,983	2,383
(X_3) скорость линии (квадратичный)	3,150	1,547	2,037	0,134461	-1,772	8,072
X_1 (линейный)· X_3 (линейный)	3,850	2,187	1,760	0,176585	-3,110	10,811
N = 4,0 м/мин						
Свободный член	97,444	1,059	92,049	0,000003	94,076	100,813
(X_1) температура плавления (линейный)	-0,033	2,594	-0,013	0,990551	-8,286	8,219
(X_1) температура плавления (квадратичный)	4,883	2,246	2,175	0,117949	-2,263	12,030
(X_3) скорость линии (линейный)	8,767	2,593	3,381	0,043065	0,514	17,019
(X_3) скорость линии (квадратичный)	0,7833	2,246	0,349	0,750269	-6,363	7,930
X_1 (линейный)· X_3 (линейный)	-0,200	3,176	-0,063	0,953747	-10,307	9,907

Из данных таблиц 5.2.3–5.2.5 следует, что при заданных значениях частоты вращения шнека влияние рассматриваемых факторов (температура плавления и температуры охлаждения) на прочность при растяжении пленки не однозначное. В зависимости от состава пленки и частоты вращения шнека значимыми факторами являлись то одна, то другая из рассматриваемых температур, то их совокупность. Единая картина влияния факторов соответствовала только образцу пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, частичное совпадение – для образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$. По-видимому, в процессе формирования пленок методом экструзии через щелевую фильеру величина частоты вращения шнека играет значительную роль и требует более тщательного изучения.

Уравнения регрессий, описывающих зависимость прочности при растяжении пленки от температуры плавления и температуры охлаждения, имеют вид:

$$Y_{4,k_1} = 100{,}5333 - 1{,}2167X_1 - 2{,}5500X_3 - 2{,}4500X_1^2 - $$

$$- 2{,}5500\,X_3^2 + 6{,}200\,X_1X_3, \qquad (5.2.1)$$

$$Y_{4,k_2} = 99{,}9556 - 1{,}8833X_1 - 2{,}7167X_3 - 0{,}6833X_1^2 - $$

$$- 3{,}5833\,X_3^2 + 8{,}1000\,X_1X_3, \qquad (5.2.2)$$

$$Y_{16,k_1} = 87{,}8778 + 4{,}0000X_1 - 1{,}4667X_3 - 4{,}3667X_1^2 - $$

$$- 8{,}5667\,X_3^2 - 3{,}4750\,X_1X_3, \qquad (5.2.3)$$

$$Y_{16,k_2} = 89{,}7667 + 2{,}3667X_1 - 0{,}4167X_3 - 2{,}5000X_1^2 - $$

$$- 7{,}2500\,X_3^2 - 2{,}2750\,X_1X_3, \qquad (5.2.4)$$

$$Y_{28,k_1} = 105{,}2333 - 0{,}3333X_1 - 1{,}6500X_3 - 5{,}6000X_3^2 - $$

$$- 3{,}1500\,X_3^2 + 1{,}9250\,X_1X_3, \qquad (5.2.5)$$

$$Y_{28,k_2} = 101{,}2222 - 0{,}0167X_1 + 4{,}3833X_3 - 4{,}8833X_1^2 - $$

$$- 0{,}7833\,X_3^2 - 0{,}1000\,X_1X_3, \qquad (5.2.6)$$

где $k_1 = 0{,}5$, $k_2 = 4{,}0$.

При увеличении температуры плавления для образца пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ увеличивается прочность при растяжении, для $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ – наоборот. Для образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ происходит смена характера влияния на величину прочности при растяжении пленки при изменении частоты вращения шнека и требует дополнительного изучения. Для образцов пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ совокупное влияние определяет прямую зависимость, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ – обратную корреляцию независимо от величины частоты вращения шнека *N*. По-видимому, величина прочности при растяжении пленок, полученных методом экструзии через щелевую фильеру, находится в зависимости не только от температуры плавления смеси полисахаридов и их производных и температуры охлажде-

ния сформованного экструдата, но и от рецептуры получаемых пленок и частоты вращения шнека. Если учесть только значимые факторы, то из уравнений (5.2.1)–(5.2.6) получим:

$$Y_{4,k_1} = 100{,}5333 + 6{,}2000X_1X_3, \qquad (5.2.1')$$

$$Y_{4,j_2} = 99{,}9556 + 8{,}100X_1X_3, \qquad (5.2.2')$$

$$Y_{16,j_1} = 87{,}8778 + 4{,}0000X_1 - 8{,}5667X_3^2 - 3{,}4750X_1X_3, \qquad (5.2.3')$$

$$Y_{16,j_2} = 89{,}7667 - 7{,}2500X_3^2, \qquad (5.2.4')$$

$$Y_{28,j_1} = 105{,}2333 - 5{,}6000X_1^2, \qquad (5.2.5')$$

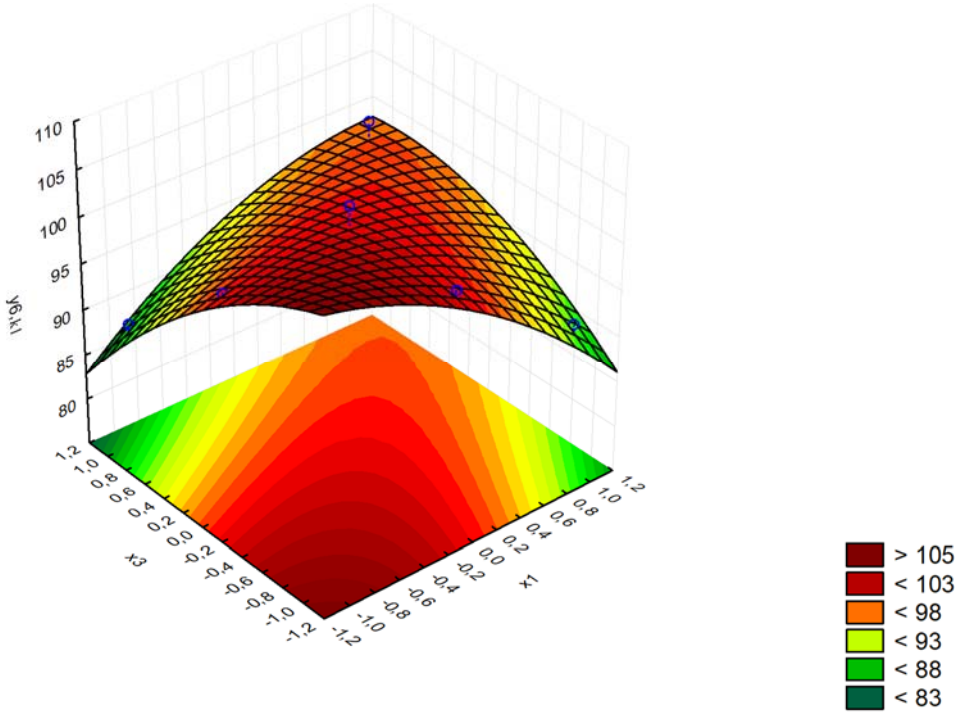
$$Y_{28,j_2} = 101{,}2222 + 4{,}3833X_3, \qquad (5.2.6')$$

Графическая иллюстрация зависимостей величины прочности при растяжении образцов пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ представлена на рисунках 5.2.1–5.2.3.

Анализ критических точек функций (5.2.1)-(5.2.6) двух независимых переменных показывает, что с учетом 5%-ой статистической погрешности наибольшая прочность при растяжении образцов пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ достигается при $t_{пл}$=51,9±2,6°C, $t_{охл}$=20,0±1,0°C и $t_{пл}$=48,9±2,4°C, $t_{охл}$=21,0,9±1,1°C; $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ – $t_{пл}$=85,2±4,3°C, $t_{охл}$=24,1±1,2°C и $t_{пл}$=84,7±4,2°C, $t_{охл}$=24,5±1,2°C, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn0_{,01}$ – $t_{пл}$=78,7±3,9°C, $t_{охл}$=22,1±1,1°C и $t_{пл}$=82,9±4,1°C, $t_{охл}$=22,5±1,1°C, соответственно для значений N = 0,5 м/мин и N = 4,0 м/мин. При данных значениях вариабельных параметров экспериментально установленные значения прочности при растяжении составили 68,9–106,0 МПа и 76,2–110,0 МПа, при частоте вращении шнека 0,5 и 4,0 м/мин, соответственно.

Для проверки адекватности математической модели, описывающей зависимость величины прочности при растяжении пленки от температуры плавления смеси полисахаридов и температуры охлаждения сформованного экструдата (5.2.1) – (5.2.6) или (5.2.1') – (5.2.6') провели дисперсионный анализ (ANOVA). Полученные результаты для образцов пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ (таблицы 5.2.6 – 5.2.8) свидетельствуют об адекватности полученной математической модели.

а)



б)

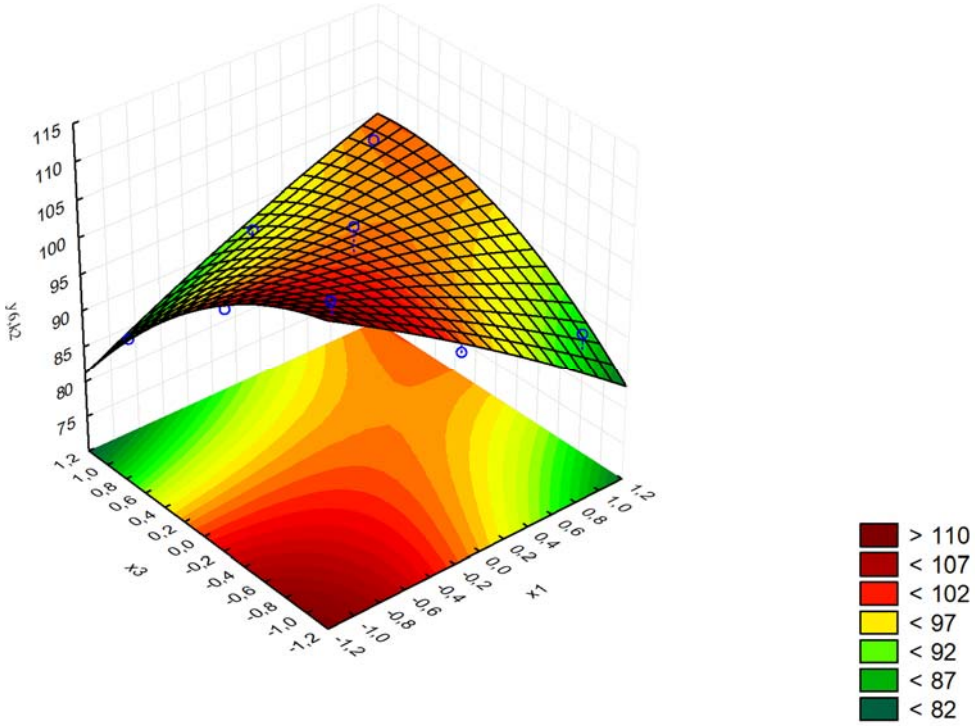
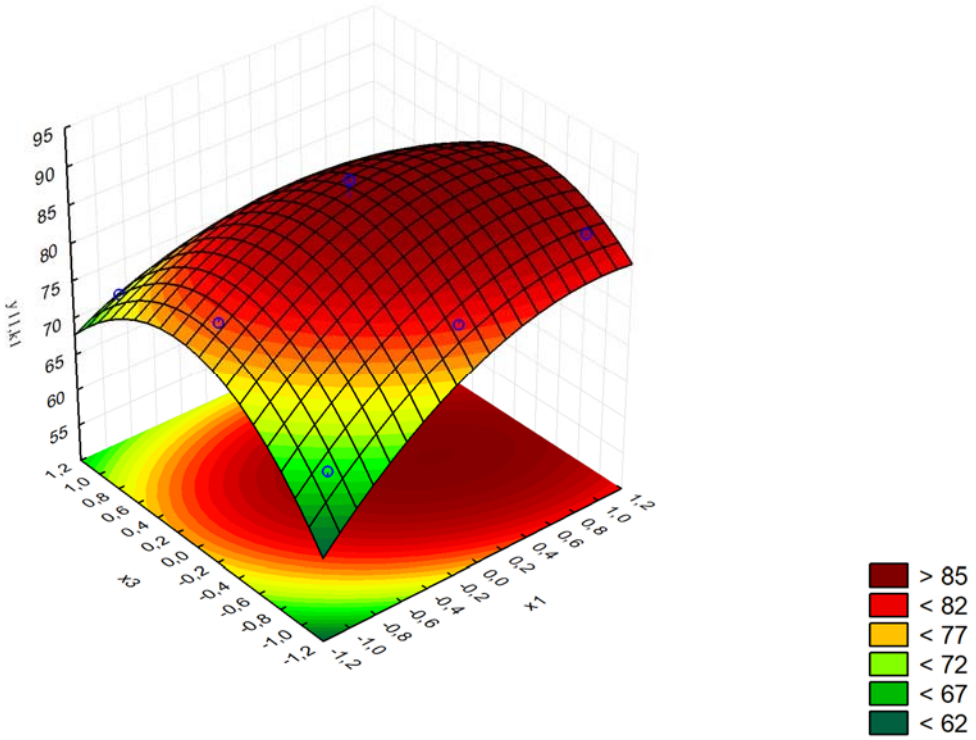


Рисунок 5.2.1 – Зависимость величины прочности при растяжении образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ от температуры плавления смеси полисахаридов и их производных и температуры охлаждения сформованного экструдата при частоте вращения шнека: а) N = 0,5 м/мин; б) N = 4,0 м/мин

а)



б)

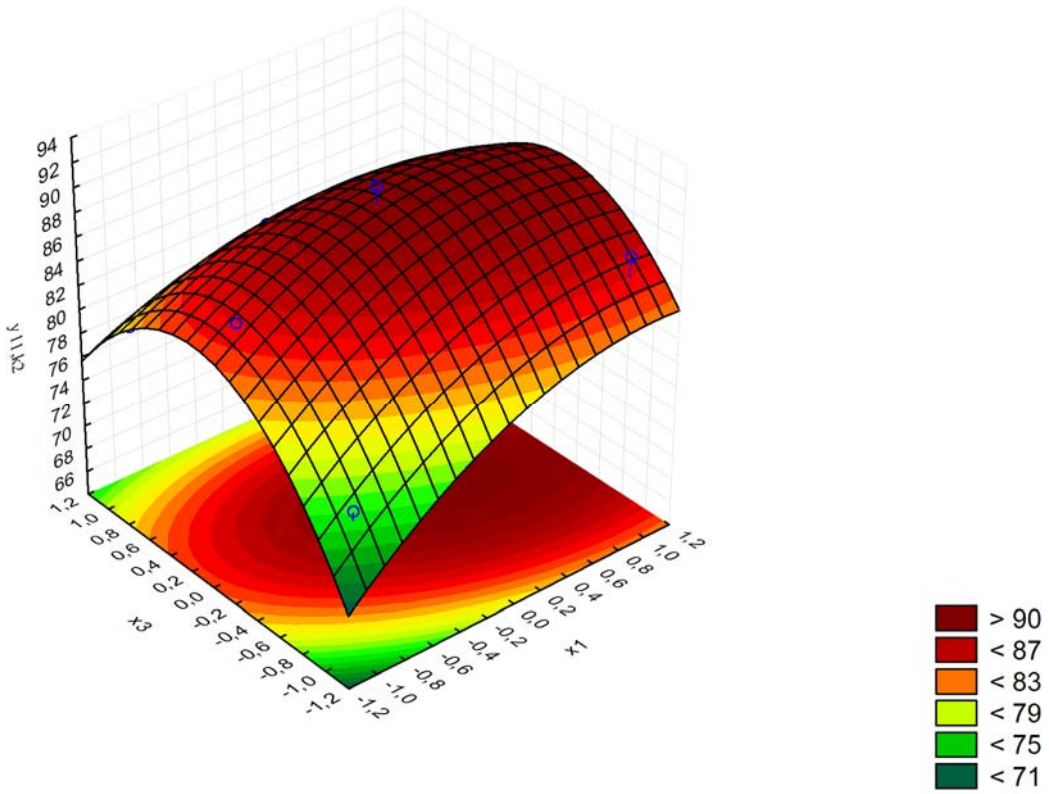
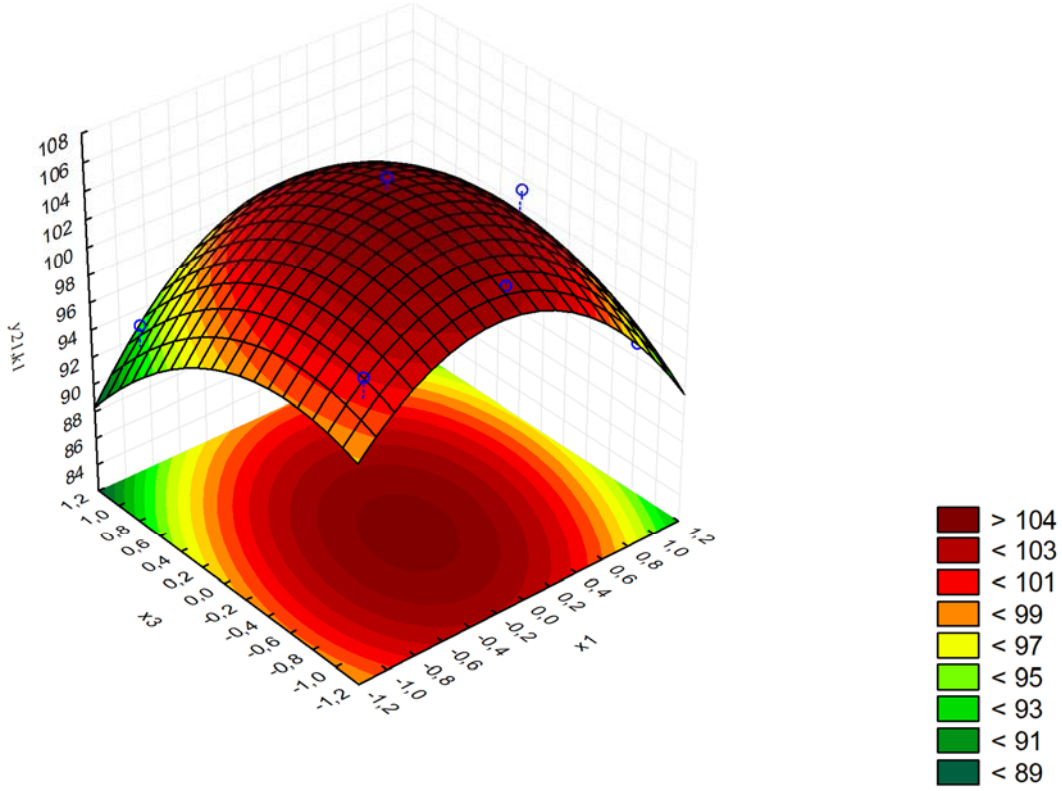


Рисунок 5.2.2 – Зависимость величины прочности при растяжении образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ от температуры плавления смеси полисахаридов и их производных и температуры охлаждения сформованного экструдата при частоте вращения шнека: а) N = 0,5 м/мин; б) N = 4,0 м/мин

а)



б)

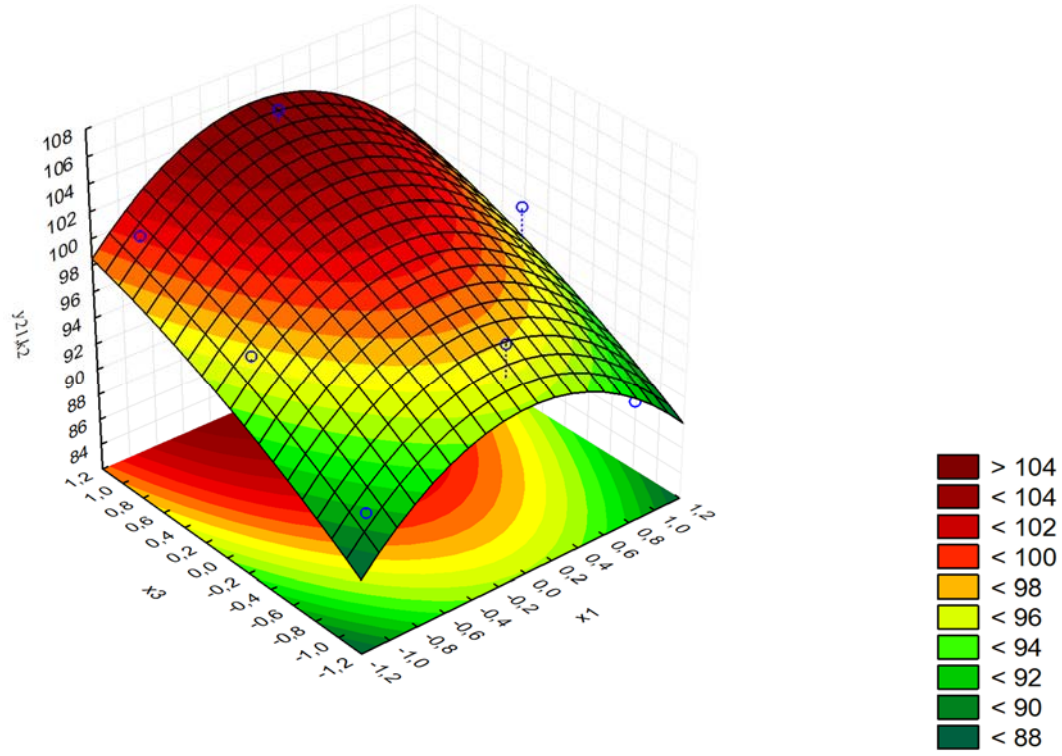


Рисунок 5.2.3 – Зависимость величины прочности при растяжении образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ от температуры плавления смеси полисахаридов и их производных и температуры охлаждения сформованного экструдата при частоте вращения шнека: а) N = 0,5 м/мин; б) N = 4,0 м/мин

Таблица 5.2.6 – Дисперсионный анализ (ANOVA) регрессионной модели, описывающей зависимость величины прочности при растяжении образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$

Фактор	SS	df	MS	f	p
N = 0,5 м/мин					
X_1 (линейный)	8,8817	1	8,8817	1,66393	0,287513
X_1 (квадратичный)	12,0050	1	12,0050	2,24906	0,230659
X_3 (линейный)	39,0150	1	39,0150	7,30922	0,073564
X_3 (квадратичный)	13,0050	1	13,0050	2,43641	0,216464
X1X3	153,7600	1	153,7600	28,80600	0,012661
Отклон.	16,0133	3	5,3378		
Общий SS	242,6800	8			
N = 4,0 м/мин					
X_1 (линейный)	21,2817	1	21,2817	1,85860	0,266082
X_1 (квадратичный)	0,9339	1	0,9339	0,08156	0,793778
X_3 (линейный)	44,2817	1	44,2817	3,86727	0,143932
X_3 (квадратичный)	25,6806	1	25,6806	2,24277	0,231164
X1X3	262,4400	1	262,4400	22,91978	0,017331
Отклон.	34,3511	3	11,4504		
Общий SS	388,9689	8			

Таблица 5.2.7 – Дисперсионный анализ (ANOVA) регрессионной модели, описывающей зависимость величины прочности при растяжении образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$

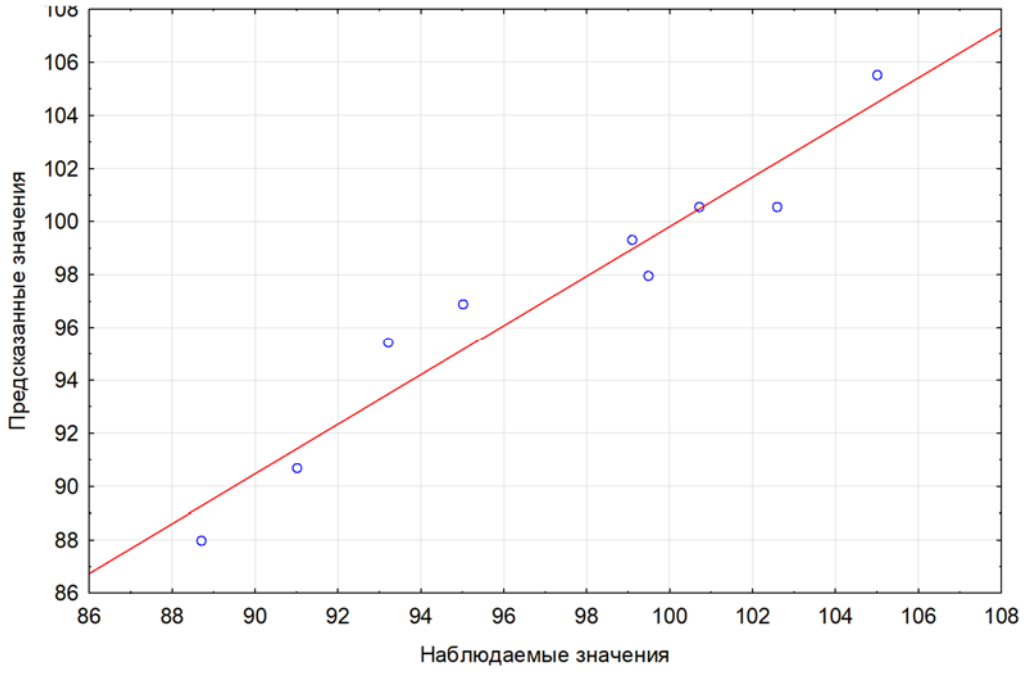
Фактор	SS	df	MS	f	p
N = 0,5 м/мин					
X_1 (линейный)	96,0000	1	96,0000	23,87675	0,016391
X_1 (квадратичный)	38,1356	1	38,1356	9,48493	0,054146
X_3 (линейный)	12,9067	1	12,9067	3,21010	0,171101
X_3 (квадратичный)	146,7756	1	146,7756	36,50545	0,009092
X1X3	48,3025	1	48,3025	12,01361	0,040462
Отклон.	12,0619	3	4,0206		
Общий SS	354,1822	8			
N = 4,0 м/мин					
X_1 (линейный)	33,6067	1	33,6067	8,79436	0,059280
X_1 (квадратичный)	12,5000	1	12,5000	3,27106	0,168225
X_3 (линейный)	1,0417	1	1,0417	0,27259	0,637700
X_3 (квадратичный)	105,1250	1	105,1250	27,50963	0,013494
X1X3	20,7025	1	20,7025	5,41753	0,102375
Отклон.	11,4642	3	3,8214		
Общий SS	184,4400	8			

Таблица 5.2.8 – Дисперсионный анализ (ANOVA) регрессионной модели, описывающей зависимость величины прочности при растяжении образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$

Фактор	SS	df	MS	f	p
N = 0,5 м/мин					
X_1 (линейный)	0,6667	1	0,66667	0,13936	0,733732
X_1 (квадратичный)	62,7200	1	62,72000	13,11143	0,036223
X_3 (линейный)	16,3350	1	16,33500	3,41478	0,161760
X_3 (квадратичный)	19,8450	1	19,84500	4,14854	0,134461
X1X3	14,8225	1	14,82250	3,09860	0,176585
Отклон.	14,3508	3	4,78361		
Общий SS	128,7400	8			
N = 4,0 м/мин					
X_1 (линейный)	0,0017	1	0,0017	0,00017	0,990551
X_1 (квадратичный)	47,6939	1	47,6939	4,72876	0,117949
X_3 (линейный)	115,2817	1	115,2817	11,42995	0,043065
X_3 (квадратичный)	1,2272	1	1,2272	0,12168	0,750269
X1X3	0,0400	1	0,0400	0,00397	0,953747
Отклон.	30,2578	3	10,0859		
Общий SS	194,5022	8			

На Рисунках 5.2.4–5.2.6 представлены зависимости между экспериментальными и теоретическими зависимостями функции прочности при растяжении образцов пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$, полученных методом экструзии через щелевую фильеру. Для всех выборок эта величина не превосходит 5 % (p=0,05).

а)



б)

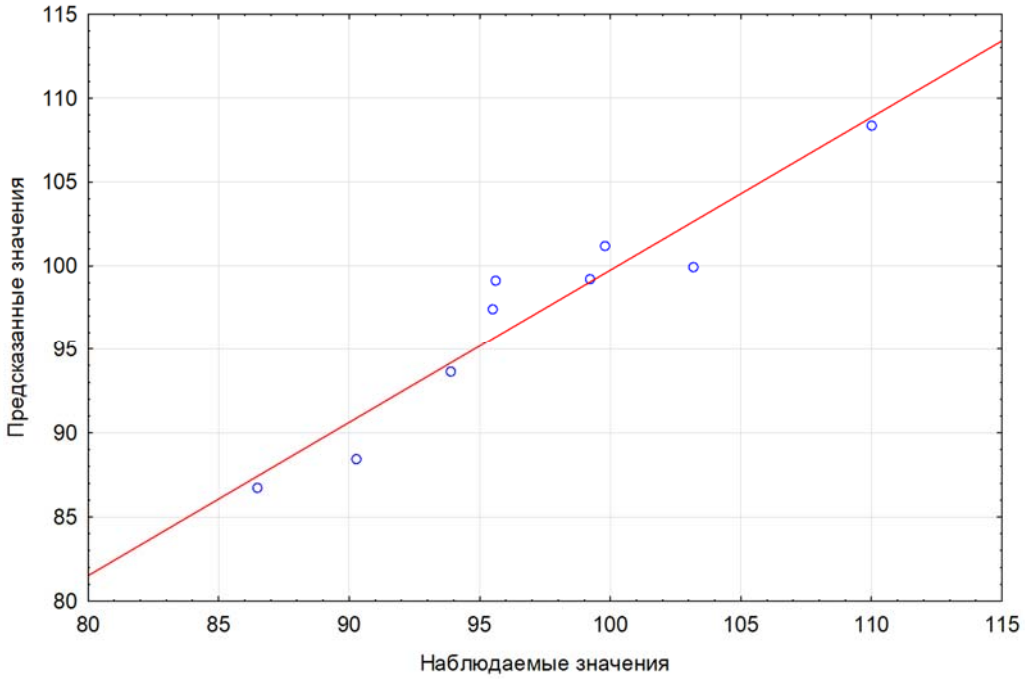
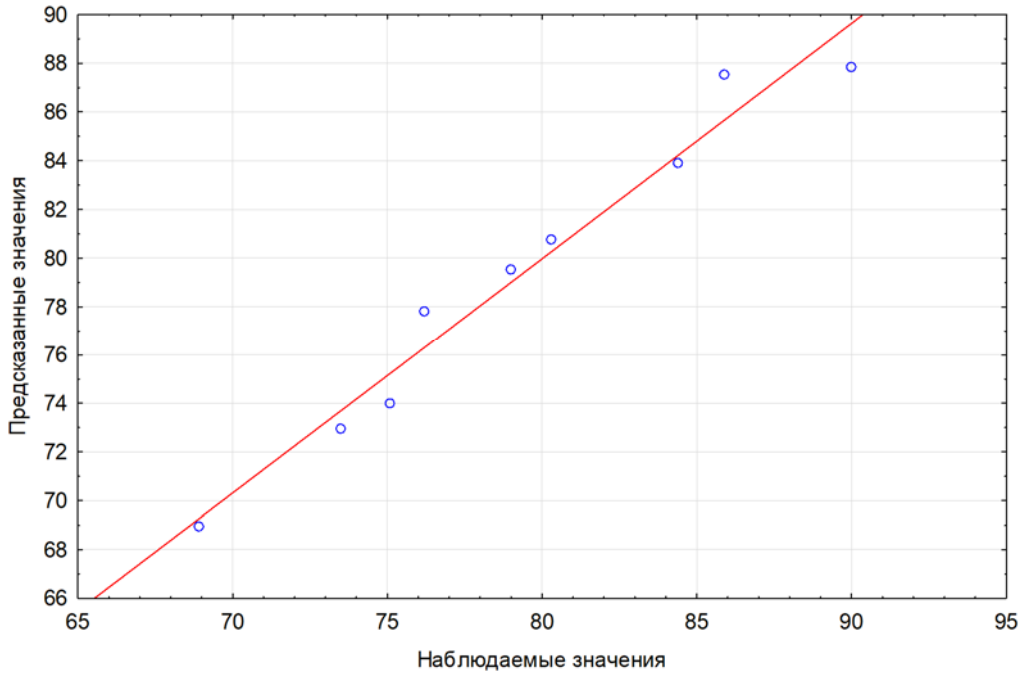


Рисунок 5.2.4 – Зависимость наблюдаемых и предсказанных значений функции прочности при растяжении образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ при частоте вращения шнека: а) N = 0,5 м/мин; б) N = 4,0 м/мин

а)



б)

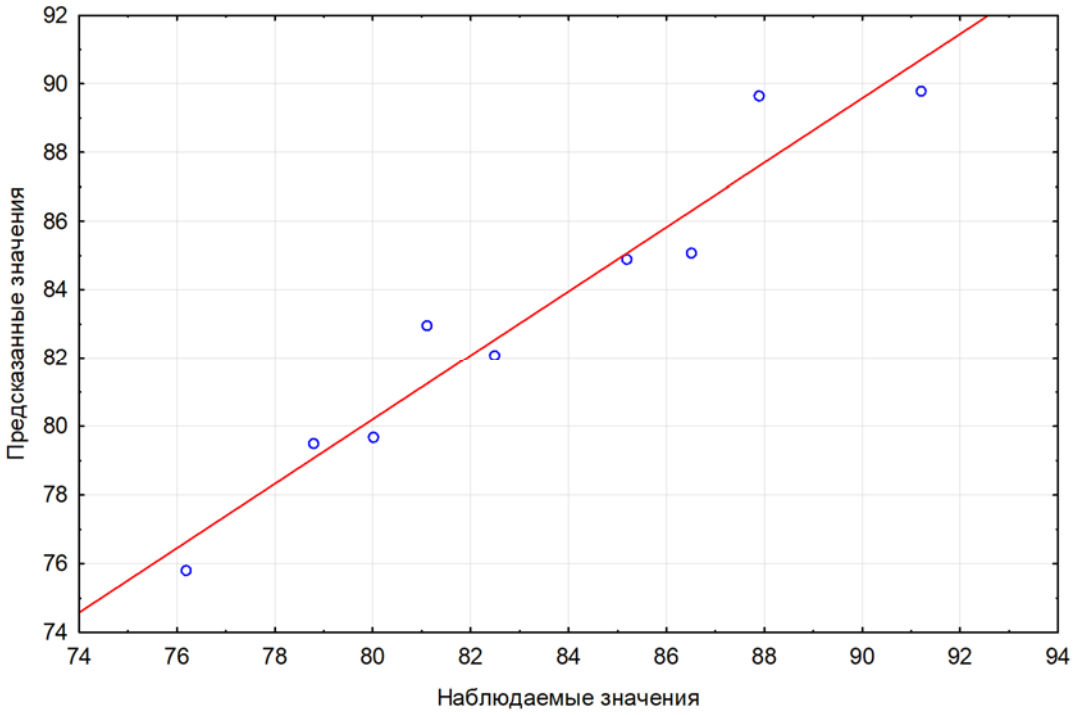
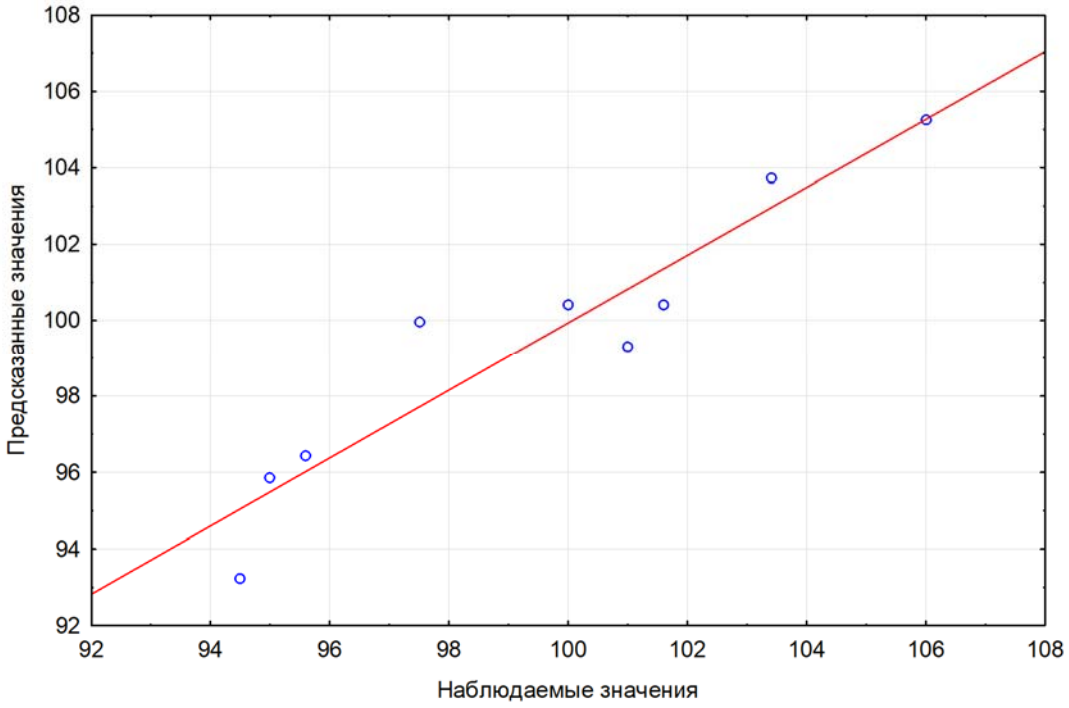


Рисунок 5.2.5 – Зависимость наблюдаемых и предсказанных значений функции прочности при растяжении образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ при частоте вращения шнека: а) N = 0,5 м/мин; б) N = 4,0 м/мин

а)



б)

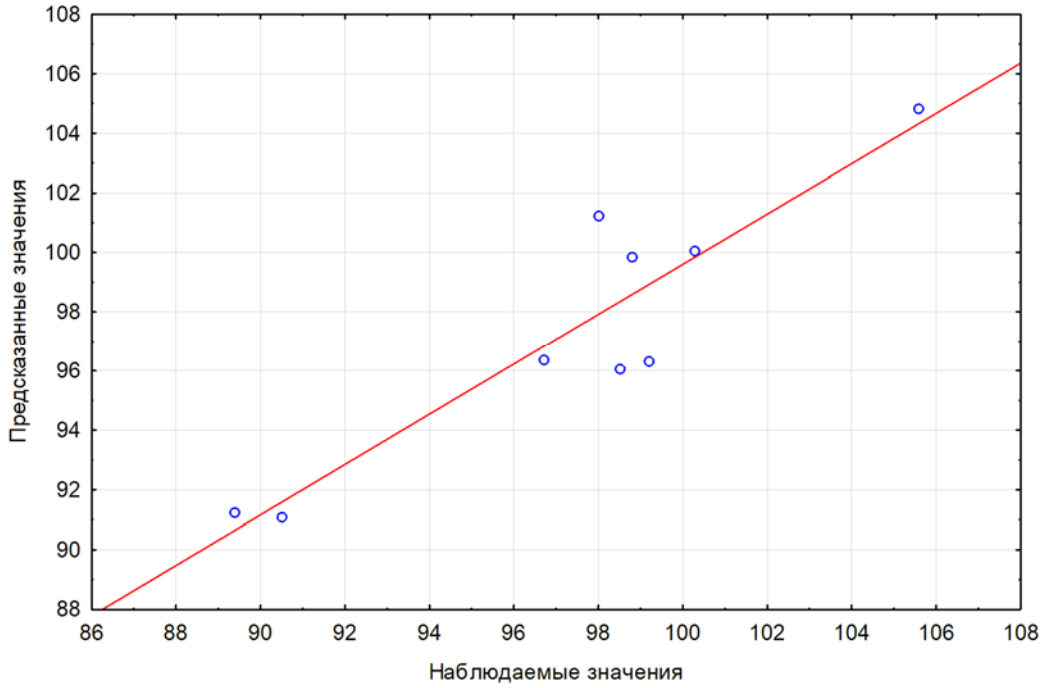


Рисунок 5.2.6 – Зависимость наблюдаемых и предсказанных значений функции прочности при растяжении образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ при частоте вращения шнека: а) N = 0,5 м/мин; б) N = 4,0 м/мин

Профили предсказанных значений и функций желательности представлены на рисунках 5.2.7–5.2.9. Анализ профилей желательности свидетельствует, что максимальная величина прочности при растяжении образцов пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ 100,0–105,0 МПа достигается в среднем при $t_{пл}$=47,7°С, $t_{охл}$=20,0°С; $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ – 90,0–91,2 МПа при $t_{пл}$=84,9°С, $t_{охл}$=24,3°С; $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ – 105,6–106,0 МПа, $t_{пл}$=81,9°С, $t_{охл}$=23,9°С.

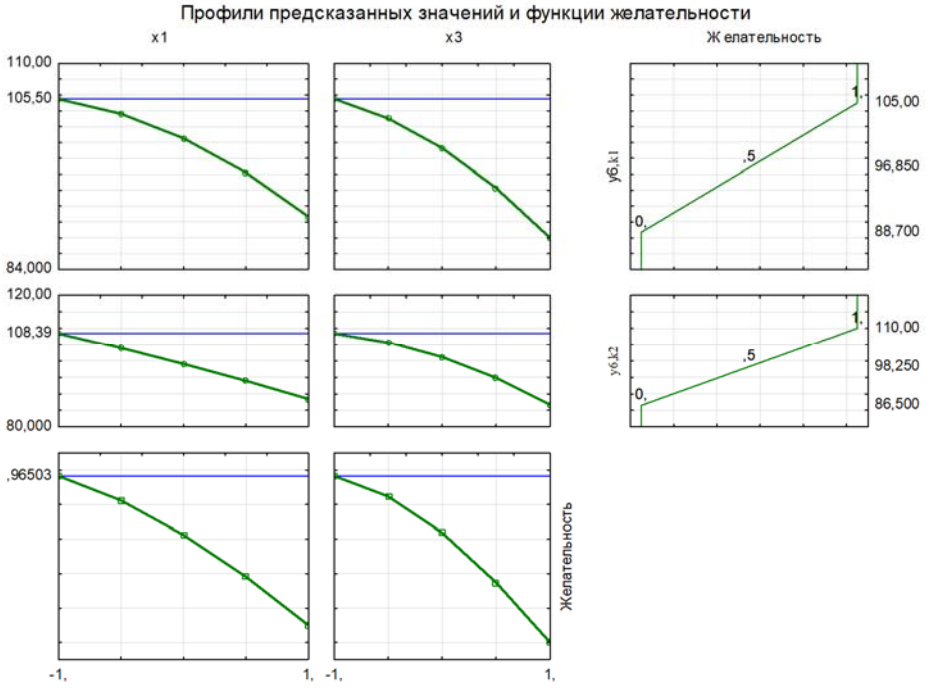


Рисунок 5.2.7 – Профили предсказанных значений и функций желательности для контролируемых параметров процесса производства образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ методом экструзии через щелевую фильеру

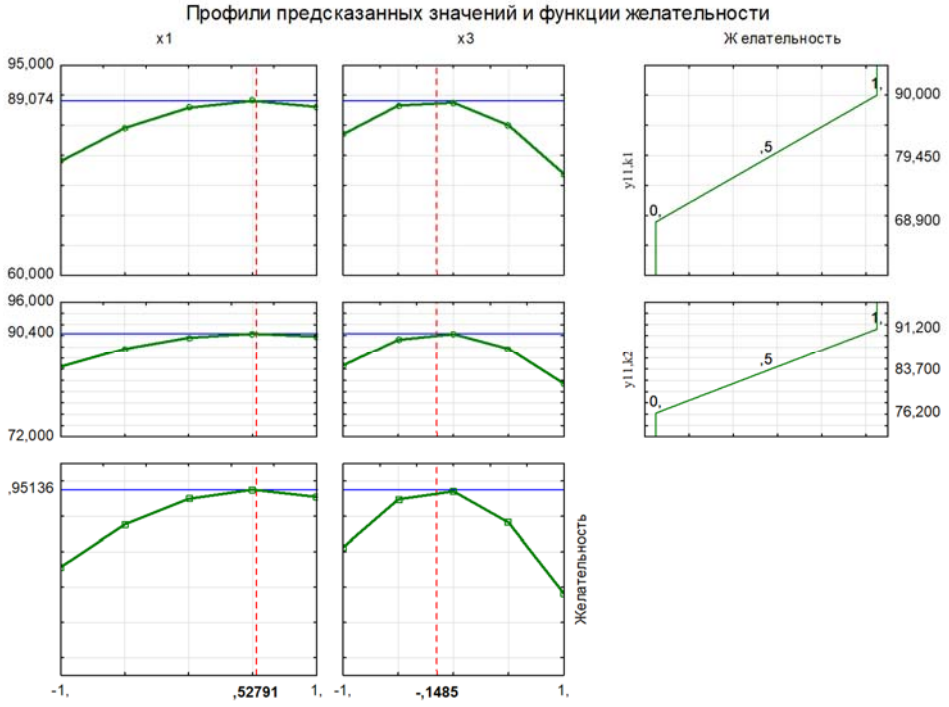


Рисунок 5.2.8 – Профили предсказанных значений и функций желательности для контролируемых параметров процесса производства образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ методом экструзии через щелевую фильеру

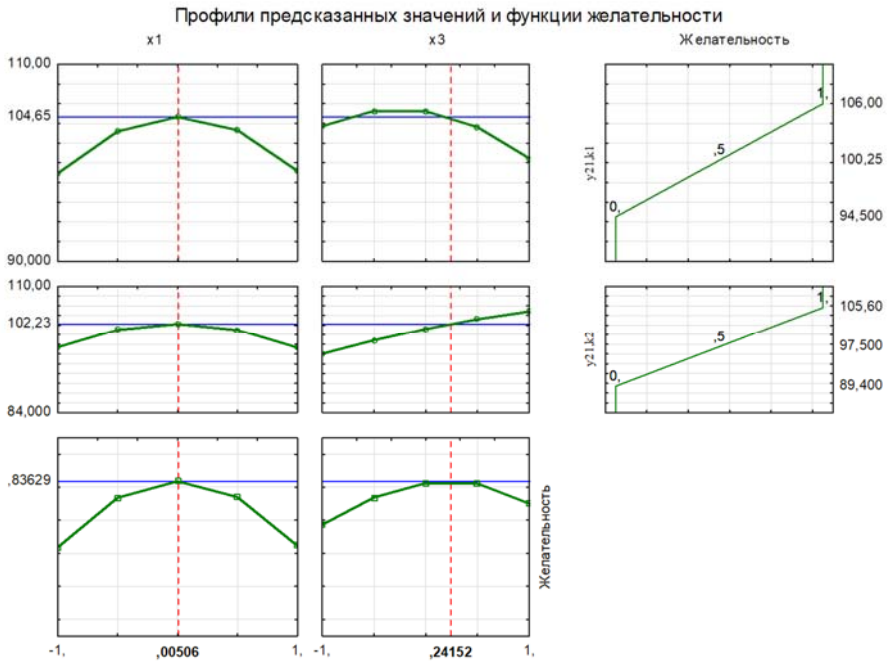


Рисунок 5.2.9 – Профили предсказанных значений и функций желательности для контролируемых параметров процесса производства образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ методом экструзии через щелевую фильеру

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

5.3. Заключение по пятой главе

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

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

Данные многофакторного эксперимента по оптимизации условий проведения процесса получения образцов пленки методом экструзии с раздувом подвергли регрессионному анализу. Получили уравнения регрессий, описывающих зависимость величины прочности при растяжении пленки от температуры плавления и скорости линии, на основании анализа которых сделали следующие выводы.

Для большинства образцов пленок ($C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$) скорость линии определяет обратную зависимость, т.е. с увеличением скорости прочность при растяжении пленки уменьшается.

Температура плавления для образцов пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ определяет прямую (с увеличением температуры увеличивается и прочность при растяжении пленки), $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ – обратную зависимости. Для образца пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ совокупное влияние определяет прямую зависимость, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ – обратную, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ – влияние не однозначное и изменяется при смене значения степени набухания экструдированного материала λ.

В результате объединения полученных результатов теоретических и экспериментальных исследований для достижения наибольшей прочности при растяжении пленок рекомендованы 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.

Проведен многофакторный эксперимент по оптимизации технологических параметров получения антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных методом экструзии через щелевую фильеру. Эксперимент проводили для составов, соответствующих образцам $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$.

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

Установлено, что при заданных значениях частоты вращения шнека влияние рассматриваемых факторов (температура плавления и температуры охлаждения) на прочность при растяжении пленки не однозначное. В зависимости от состава пленки и частоты вращения шнека значимыми факторами являлись то одна, то другая из рассматриваемых температур, то их совокупность. Единая картина влияния факторов соответствовала только образцу пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, частичное совпадение для образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$. По-видимому, в процессе формирования пленок методом экструзии через щелевую фильеру величина частоты вращения шнека играет значительную роль и требует более досконального изучения.

На основании анализа уравнений регрессии, описывающих зависимость прочности при растяжении пленки от температуры плавления и температуры охлаждения, установили, что при увеличении температуры плавления для образца пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ происходит увеличение величины прочности при растяжении, для № $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ – наоборот. Увеличение температуры охлаждения приводит к уменьшению и величины прочности при растяжении образцов пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$. Для образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ происходит смена характера влияния на величину прочности при растяжении пленки при изменении частоты вращения шнека и требует дополнительного изучения. Для образцов пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ совокупное влияние определяет прямую зависимость, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ – обратную корреляцию независимо от величины частоты вращения шнека. По-видимому, величина прочности при растяжении пленок, полученных методом экструзии через щелевую фильеру, находится в зависимости не только от температуры плавления смеси полисахаридов и их производных и температуры

охлаждения сформованного экструдата, но и от рецептуры получаемых пленок и частоты вращения шнека.

В результате объединения полученных результатов теоретических и экспериментальных исследований для достижения наибольшей прочности при растяжении пленок рассматриваемых образцов рекомендованы следующие рациональные значения технологических параметров процесса экструзии через щелевую фильеру для образцов $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ – $t_{пл}$=50°C, $t_{охл}$=20°C; $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ – $t_{пл}$=85°C, $t_{охл}$=25°C; $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ – $t_{пл}$ =80°C, $t_{охл}$=22°C.

ГЛАВА 6. ИЗУЧЕНИЕ МИГРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, МЕДИ И ОКСИДА ЦИНКА ИЗ АНТИМИКРОБНЫХ ПЛЕНОК В РАЗЛИЧНЫЕ ПИЩЕВЫЕ СРЕДЫ И ИХ АНАЛОГИ

В данной 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 и их аналогов.

6.1. Изучение закономерностей миграции наночастиц серебра, меди и оксида цинка из антимикробных пленок в модельные среды *in vitro*

В упаковочной отрасли миграция используется для описания перехода веществ из упаковочного материала в пищевой продукт [34]. Миграция антимикробного агента из упаковочного материала в пищевой продукт является существенным фактором эффективного ингибирования роста микроорганизмов на поверхности продукта. Пока концентрация антимикробного агента на поверхности пищевого продукта поддерживается выше минимальной ингибирующей концентрации, система проявляет высокую бактерицидную активность [222].

Технически сложно измерить миграцию того или иного антимикробного агента в пищевой продукт, однако поскольку большинство пищевых продуктов состоят из сложной комбинации веществ, таких как вода, углеводы, жиры, липиды, белки, витамины, пищевые волокна и минералы, исследования миграции обычно осуществляют с использованием модельных сред, имитирующих по составу пищевые продукты [54]. В современной европейской упаковочной нормативно-правовой базе (European

Standard EN 1186-1, 1999) утверждены различные модельные среды для тестирования миграции: вода (среда A); 3 %-ный водный раствор (v/v) уксусной кислоты (среда B); 15 %-ный водный раствор (v/v) этанола (среда C); оливковое масло; подсолнечное масло; синтетическая жиросодержащая модельная среда HB 307 (среда D). Для изучения миграции различных добавок из упаковочных материалов традиционно используют методы жидкостной экстракции (растворитель / упаковочный материал), включающие растворение / осаждение [269]. В последние годы альтернативным аналитическим методом стал анализ сверхкритических флюидов, так как он обеспечивает повышенную диффузию и пониженную вязкость.

Большинство пищевых упаковочных систем состоят из упаковочного материала, пищевого продукта и свободного пространства [2]. Если объем пор твердых пищевых продуктов рассматривать как свободное пространство, большинство пищевых упаковочных систем представляют собой системы упаковка / пищевой продукт или упаковка / свободное пространство / пищевой продукт. Система упаковка / пищевой продукт – это упаковочный материал, контактирующий с твердым пищевым продуктом или с жидким продуктом низкой вязкости без свободного пространства. Примерами подобных систем являются упакованные сыры, гастрономические продукты и мясо в асептической упаковке. Диффузия между упаковочным материалом и пищевым продуктом, а также разделение на поверхности являются основными миграционными явлениями, встречающимися в таких системах [83].

Антимикробный агент, входящий в состав упаковочного материала, может мигрировать в пищевой продукт посредством диффузии и разделения (рисунок 6.1.1). Примерами систем упаковка / свободное пространство / пищевой продукт являются гибкие упаковки, бутылки, банки и коробки. Испарение или уравновешивание распределения веществ между свободным пространством, упаковочным материалом и пищевым продуктом являются частью основного миграционного механизма для оценки межфазного распределения вещества [83].

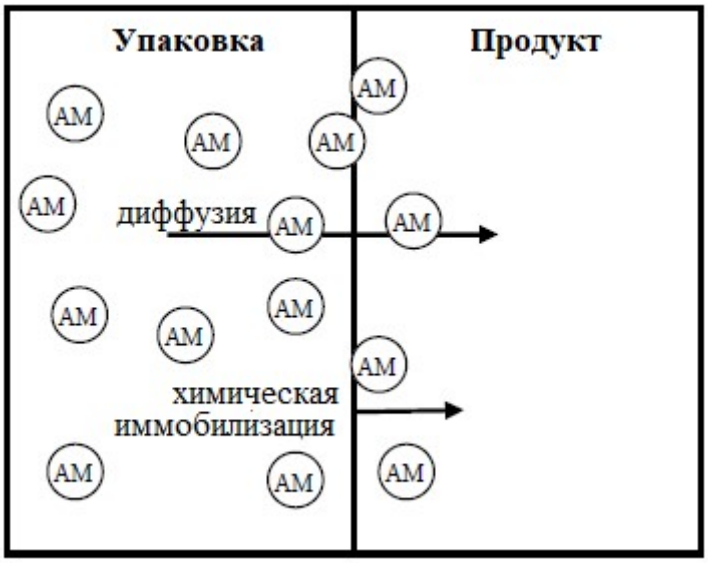


Рисунок 6.1.1 – Диффузия антимикробного агента в системе упаковка / пищевой продукт: АМ – антимикробный агент

В отличие от нелетучих веществ, которые могут мигрировать только через область контакта упаковки с пищевым продуктом, летучие вещества способны мигрировать через свободное пространство и воздух между упаковочным материалом и продуктом (рисунок 6.1.2).

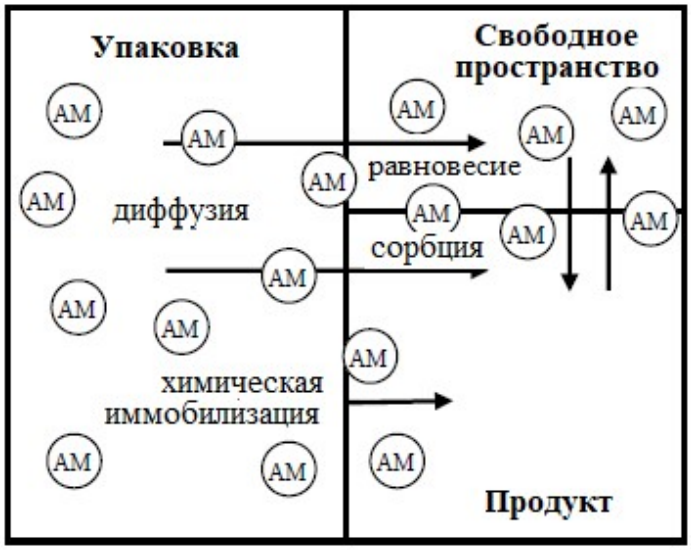


Рисунок 6.1.2 – Диффузия антимикробного агента в системе упаковка / свободное пространство / пищевой продукт: АМ – антимикробный агент

Для изучения миграции антимикробных агентов (наночастицы серебра, меди и оксида цинка) из антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных использовали два аналитических метода:

1) Миграция, как диффузионный процесс.

При проведении экспериментов по изучению миграции коэффициент диффузии рассчитывается из уравнения (2.4.10) для краткосрочной миграции, а константа скорости – из уравнения (2.4.13) для долгосрочной миграции.

2) Миграция, как химический процесс.

Миграция антимикробного агента в модельную среду также анализируется применительно к кинетике первого порядка. Данная аналитическая процедура позволяет получить начальную скорость миграции и константу скорости. На рисунке 6.1.3 представлен типичный график для кинетики первого порядка.

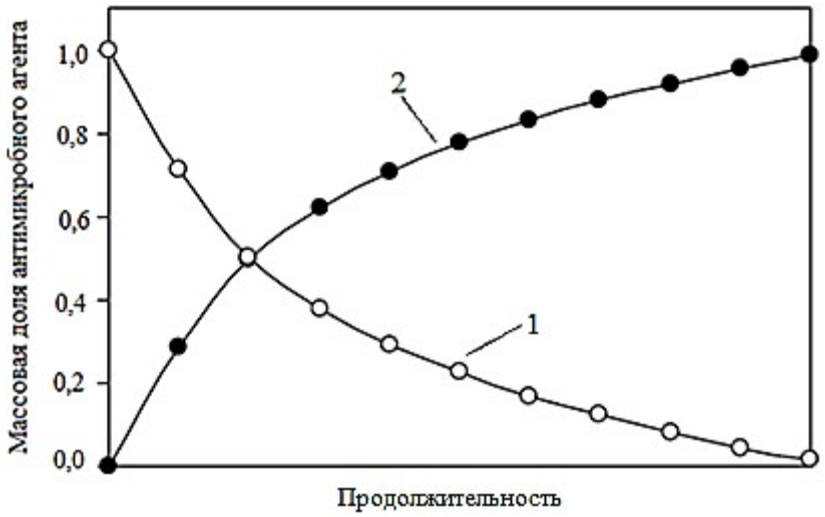


Рисунок 6.1.3 – Зависимость массовой доли антимикробного агента для кинетической системы 1-го порядка: 1 – масса антимикробного агента в упаковочном материале, 2 – масса мигрировавшего антимикробного агента

На рисунке 6.1.4 представлен типичный график зависимости массовой доли мигрировавшего антимикробного агента от продолжительности, демонстрирующий начальную скорость высвобождения. Константа скорости рассчитывается по уравнению (2.4.10), а начальная скорость миграции – по уравнению (2.4.15).

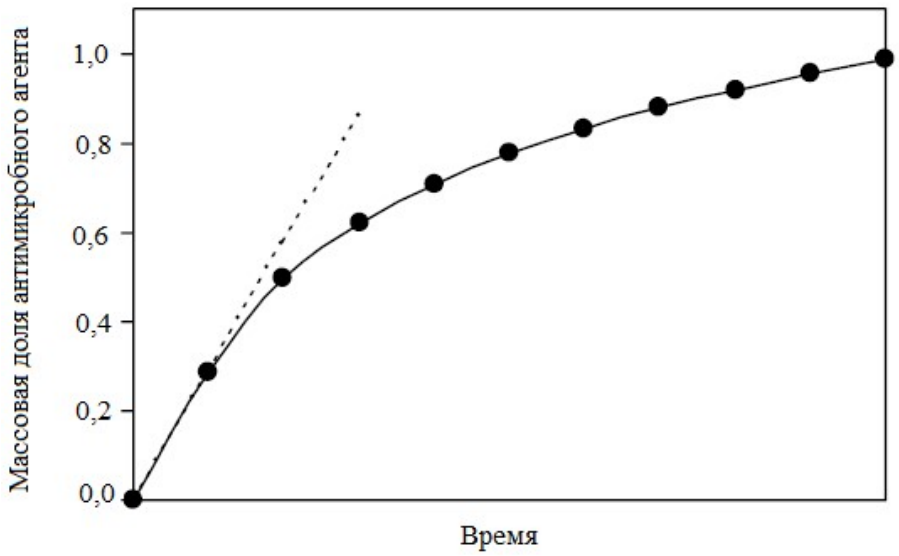


Рисунок 6.1.4 – Зависимость массовой доли мигрировавшего антимикробного агента от продолжительности, демонстрирующая начальную скорость высвобождения

Исследование закономерностей миграции биоцидных агентов осуществляли с использованием трех образцов пленок с антимикробными свойствами: $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ (толщина пленки 0,999 мм), $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ (толщина пленки 1,001 мм) и $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ (толщина пленки 0,988 мм) из таблицы 4.2.1. В качестве модельных сред использовали воду (среда A); 3 %-ный водный раствор (v/v) уксусной кислоты (среда B); 15 %-ный водный раствор (v/v) этанола (среда C) и синтетическую жиросодержащую модельную среду HB 307 (среда D). Эксперименты проводили для трех разных температур: 4 ºC, 25 ºC и 37 ºC.

В ходе экспериментов установлено отсутствие миграции наночастиц серебра, меди и оксида цинка в среду A для всех образцов пленок при трех температурных режимах. График зависимости массовой доли мигрировавшего серебра от продолжительности для образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ при температуре 4 ºC представлен на рисунке 6.1.5.

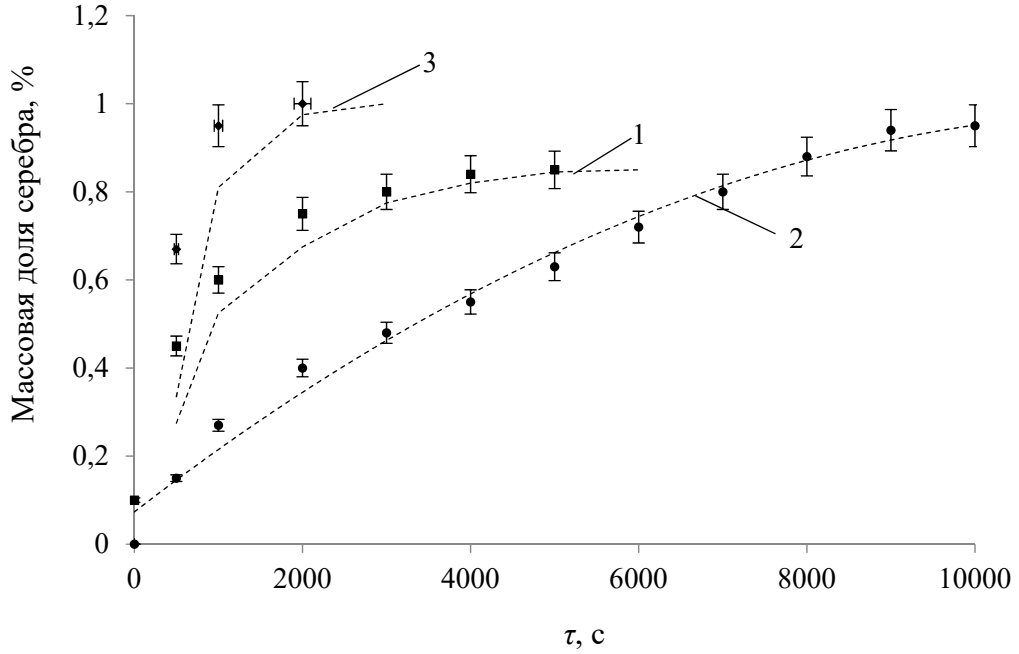
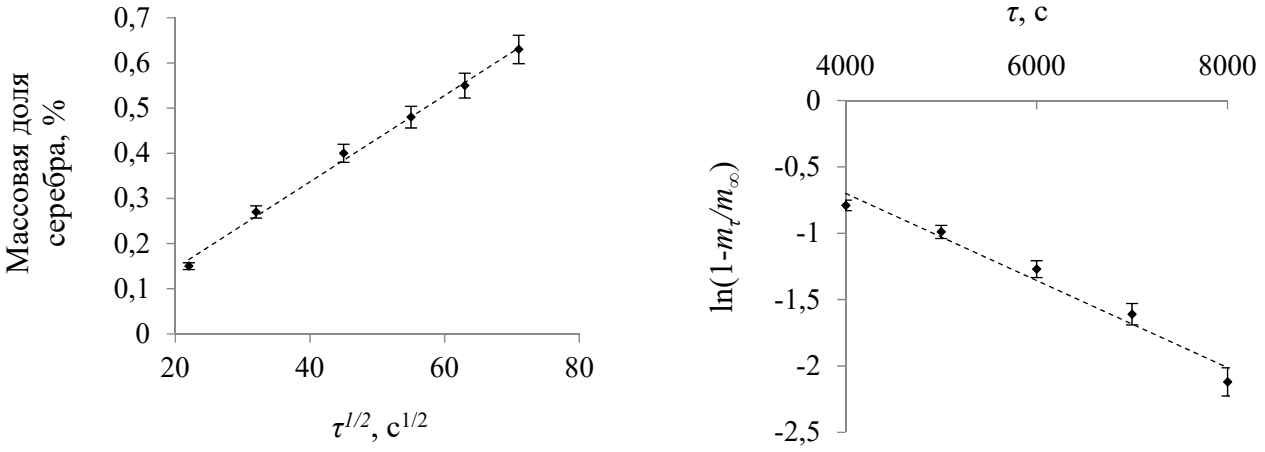


Рисунок 6.1.5 – Зависимость массовой доли (m_τ/m_∞) мигрировавших из образцов $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ наночастиц серебра при 4 ºС от продолжительности (τ) в различные аналоги пищевых сред: 1 – среда B, 2 – среда C, 3 – среда D

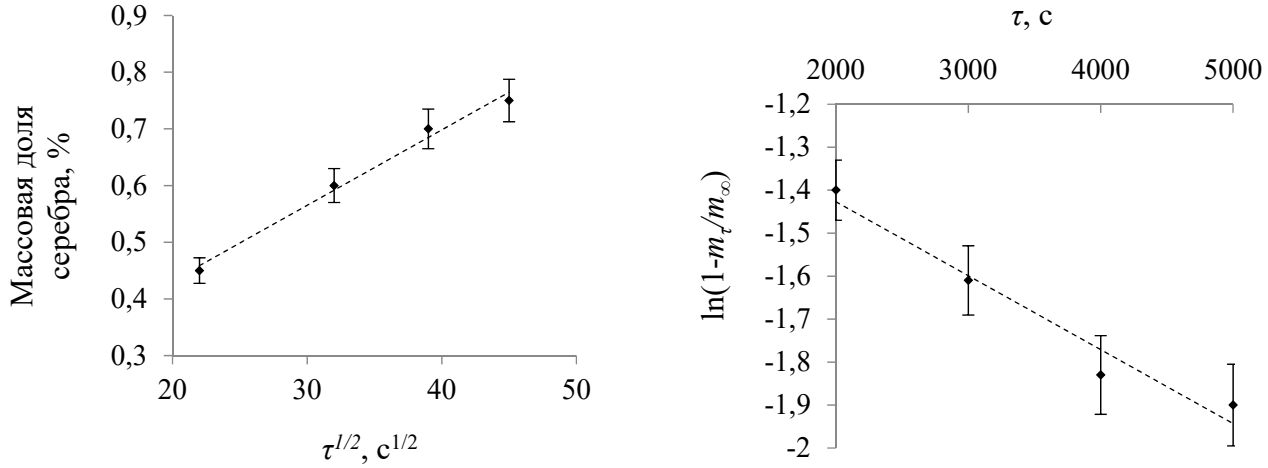
Из рисунка 6.1.5 видно, что максимальная скорость миграции наноразмерного серебра характерна для модельной жиросодержащей среды D, а минимальная – для 15 %-ного раствора этанола (среда C). Миграция серебра в среду D достигает равновесия в момент времени 1500 с (25 мин), в среду C – 9000 с (150 мин), а в среду B – 3900 с (65 мин). Высокая скорость миграции наночастиц серебра в модельную среду D, вероятно, обусловлена агрессивным влиянием ее компонентов на биоразлагаемую матрицу пленки.

Линейность представленных на рисунках 6.1.6–6.1.8 зависимостей свидетельствует о том, что данные адекватно описываются уравнением (2.4.4) для краткосрочной миграции и уравнением (2.4.5) для долгосрочной миграции наночастиц серебра в рассматриваемые модельные среды.



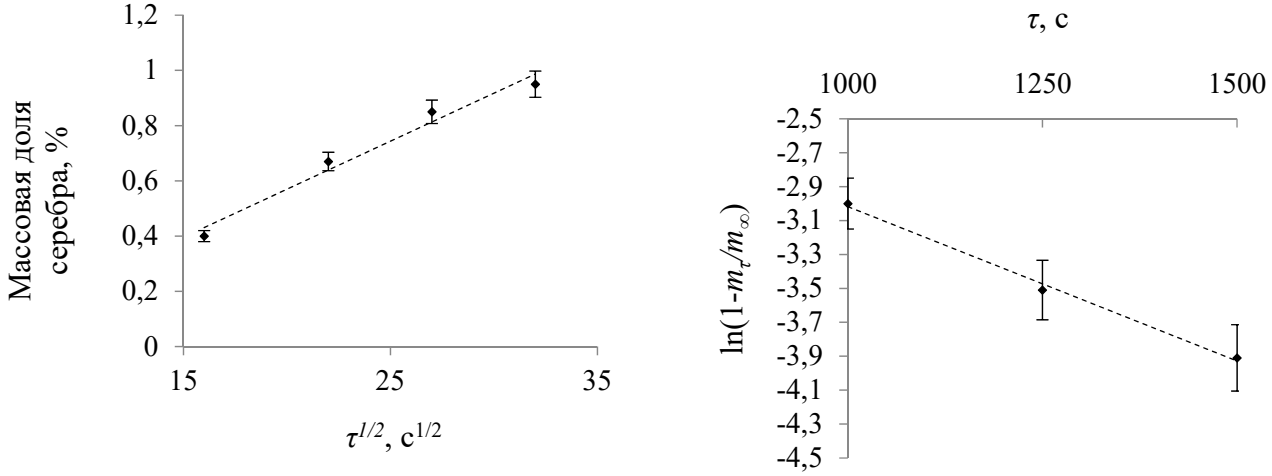
а б

Рисунок 6.1.6 – 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 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$



а б

Рисунок 6.1.7 – 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 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$



а б

Рисунок 6.1.8 – 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 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$

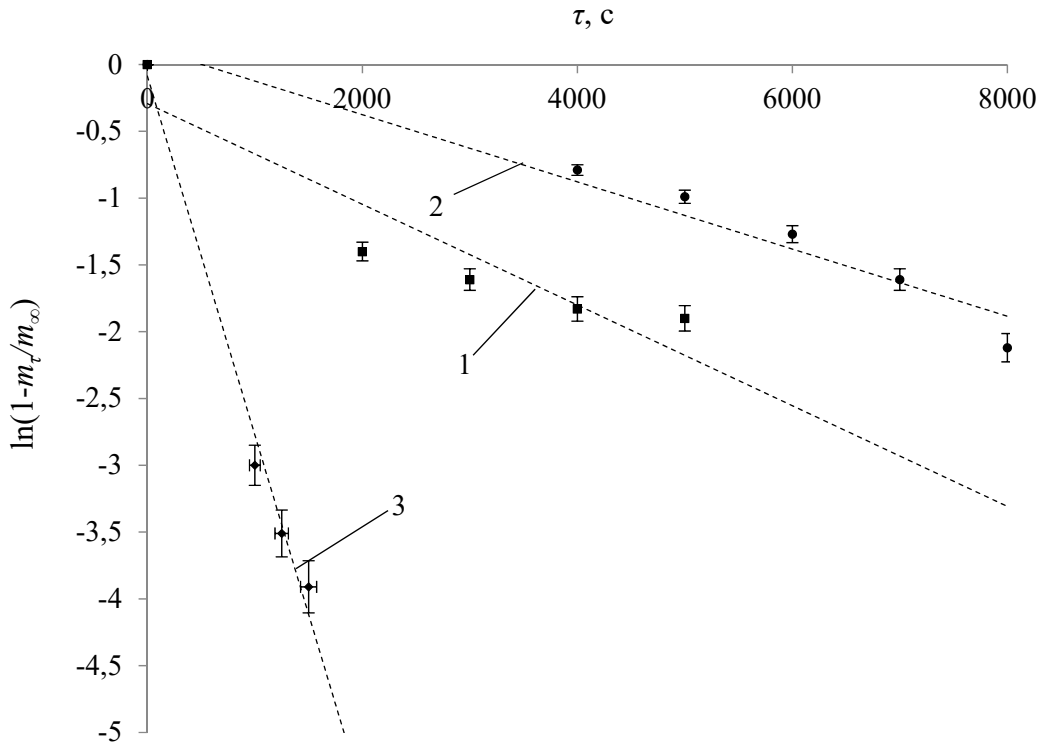


Рисунок 6.1.9 – Зависимость $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$ от τ для серебра, мигрировавшего из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ при температуре 4 ºС в: среду B (1), среду C (2), среду D (3)

Рисунок 6.1.9 свидетельствует о том, что миграция наночастиц серебра из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ в тестируемые модельные среды описывается кинетикой первого порядка. Скорость высвобождения серебра максимальна в случае модельной среды D и минимальна – в случае модельной среды C.

Аналогичные зависимости для образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ получили при использовании температур 25 ºС и 37 ºС. Графики зависимостей массовой доли мигрировавшего серебра от продолжительности для образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ при температуре 25 ºС представлены на рисунке 6.1.10, при температуре 37 ºС – на рисунке 6.1.15.

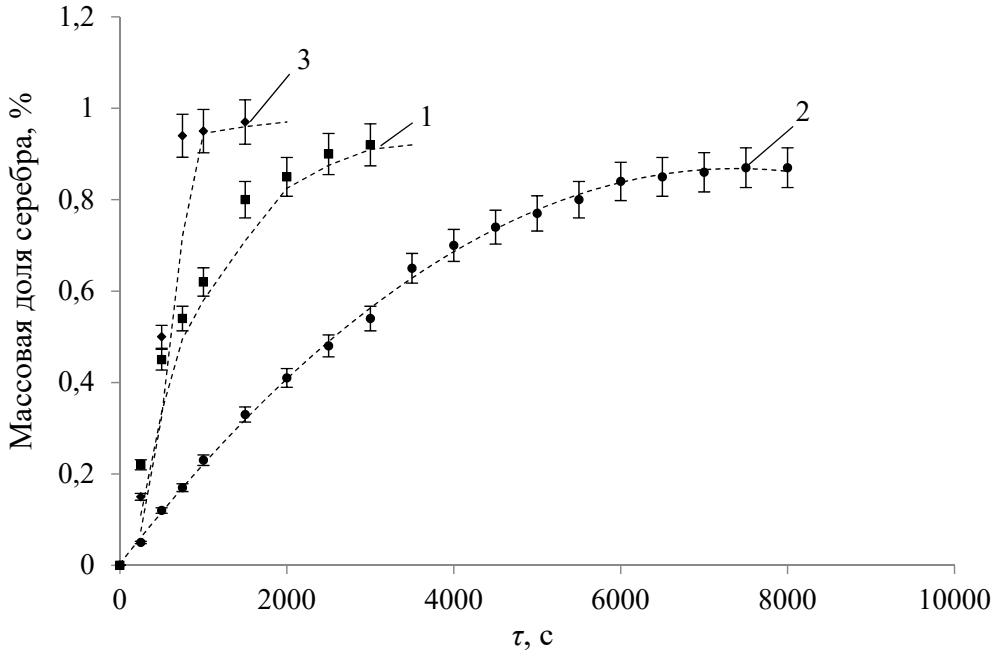
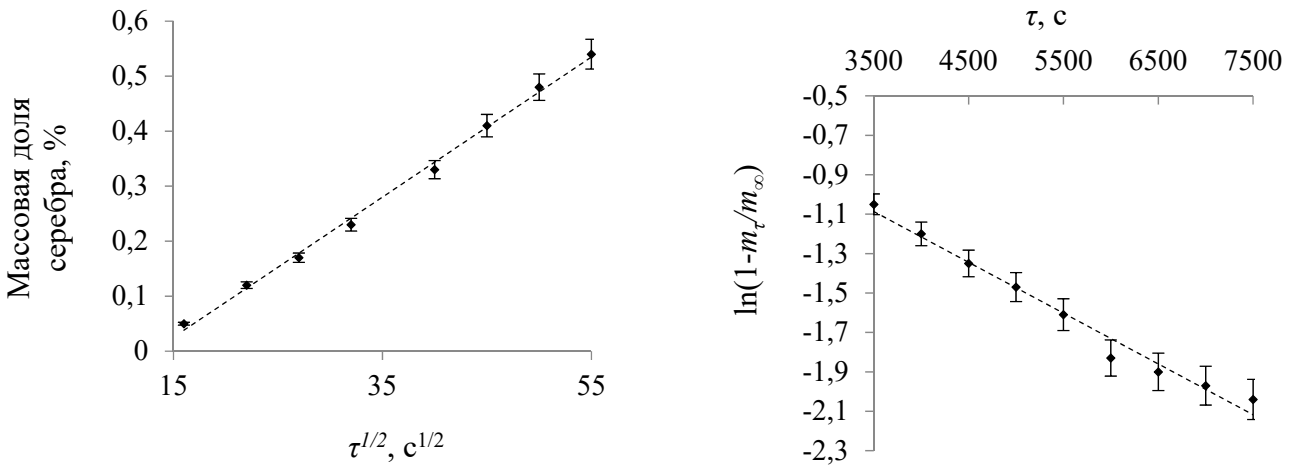


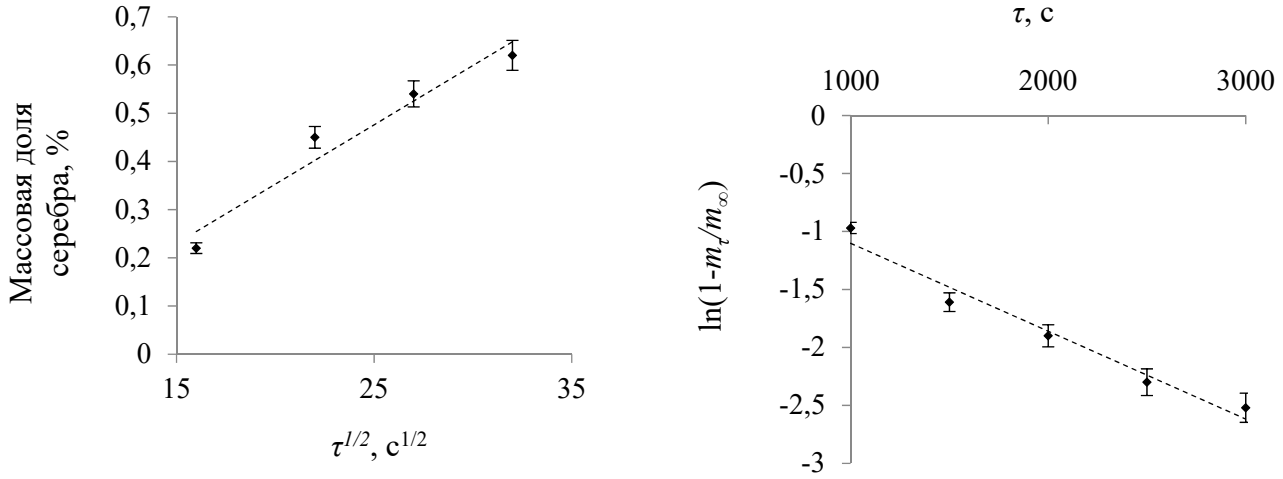
Рисунок 6.1.10 – Зависимость массовой доли (m_τ/m_∞) мигрировавших из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ наночастиц серебра от продолжительности (τ) при 25 ºС в различные аналоги пищевых сред: 1 – среда B, 2 – среда C, 3 – среда D

Анализ рисунка 6.1.10 позволяет сделать вывод о том, что максимальная скорость миграции наноразмерного серебра при температуре 25 ºС характерна для модельной жиросодержащей среды D, а минимальная – для 15%-ного раствора этанола (среда C). Миграция серебра в среду D достигает равновесия в момент времени 900 с (15 мин), в среду C – 7200 с (120 мин), а в среду B – 2500 с (40 мин).



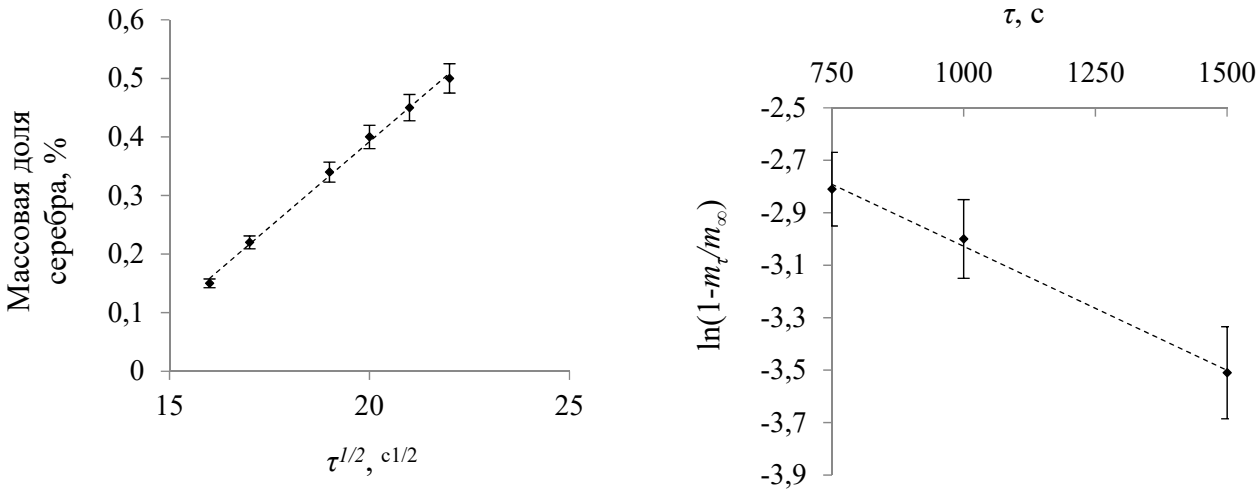
а б

Рисунок 6.1.11 – 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 25 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$



а б

Рисунок 6.1.12 – 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 25 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$



а б

Рисунок 6.1.13 – 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 25 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$

Линейность зависимостей, представленных на рисунках 6.1.11–6.1.13, позволяет сделать вывод о том, что данные адекватно описываются уравнением (2.4.4) для краткосрочной миграции и уравнением (2.4.5) для долгосрочной миграции наночастиц серебра в рассматриваемые модельные среды.

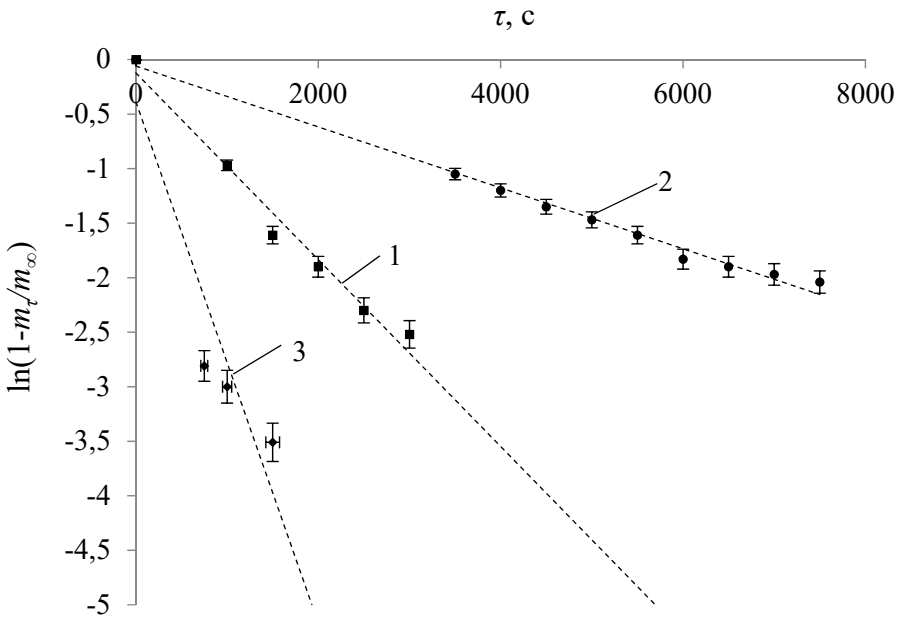


Рисунок 6.1.14 – Зависимость $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$ от продолжительности (τ) для серебра, мигрировавшего из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ при температуре 25 ºС в: среду B (1), среду C (2), среду D (3)

Из рисунка 6.1.14 следует, что миграция наночастиц серебра из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ в тестируемые модельные среды описывается кинетикой первого порядка. Скорость высвобождения серебра максимальна в случае модельной среды D, а минимальна – в случае модельной среды C.

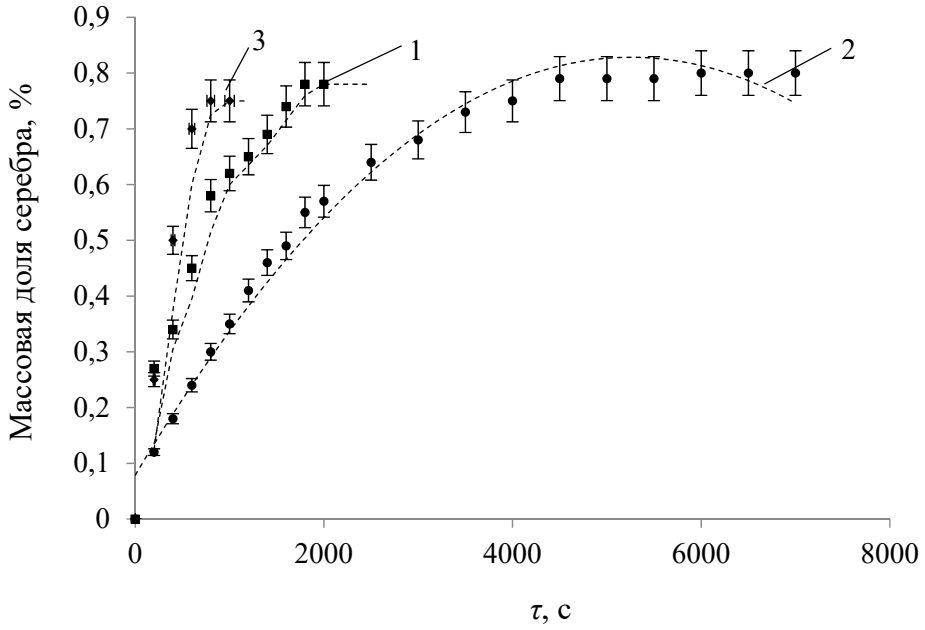
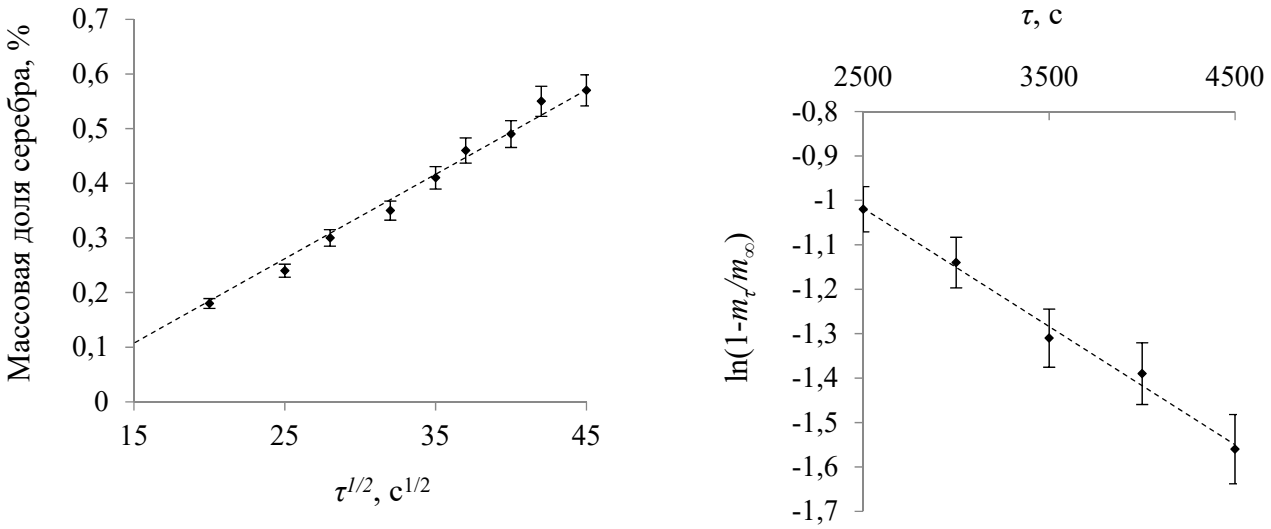


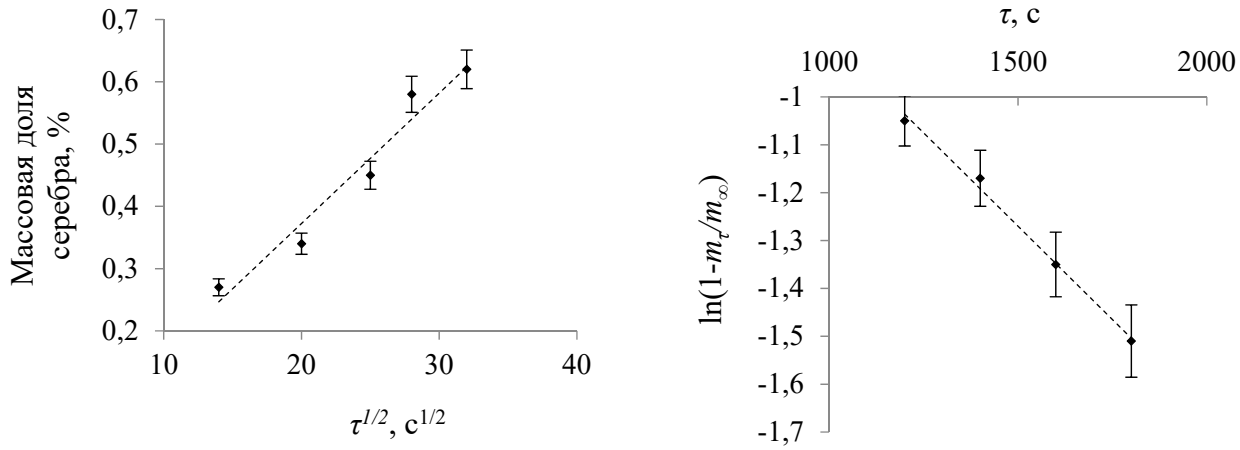
Рисунок 6.1.15 – Зависимость массовой доли (m_τ/m_∞) мигрировавших из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ наночастиц серебра при 37 ºС от продолжительности (τ) в различные аналоги пищевых сред: 1 – среда B, 2 – среда C, 3 – среда D

Исходя из анализа рисунка 6.1.15 установлено, что максимальная скорость миграции наноразмерного серебра при температуре 37 ºС характерна для модельной жиросодержащей среды D, а минимальная – для 15 %-ного раствора этанола (среда C). Миграция серебра в среду D достигает равновесия в момент времени 720 с (12 мин), в среду C – 5400 с (90 мин), а в среду B – 1800 с (30 мин).



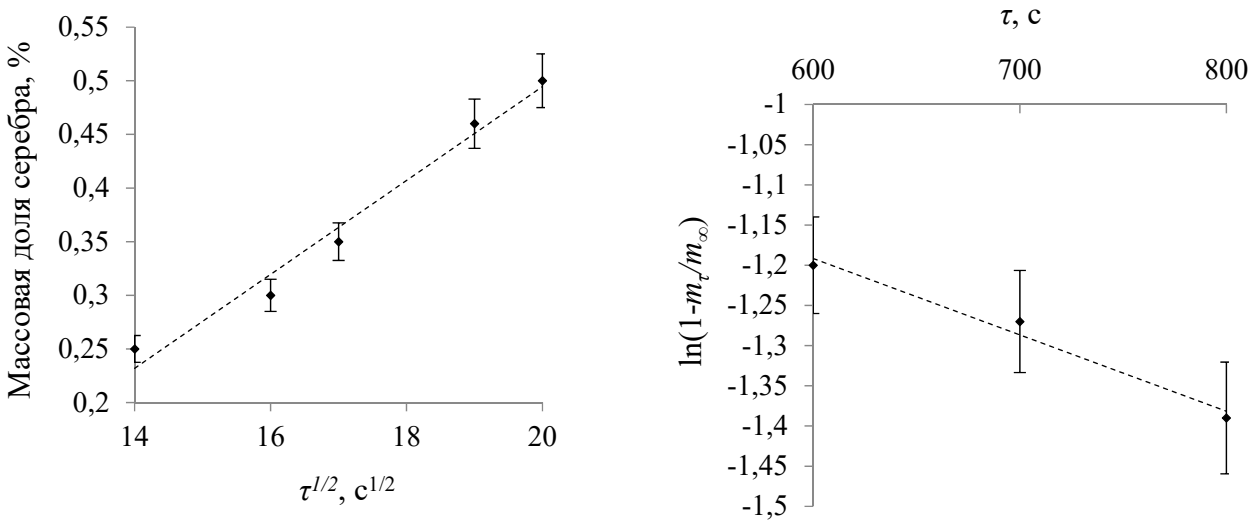
а б

Рисунок 6.1.16 – 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 37 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$



а б

Рисунок 6.1.17 – 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 37 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$



а б

Рисунок 6.1.18 – 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 37 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$

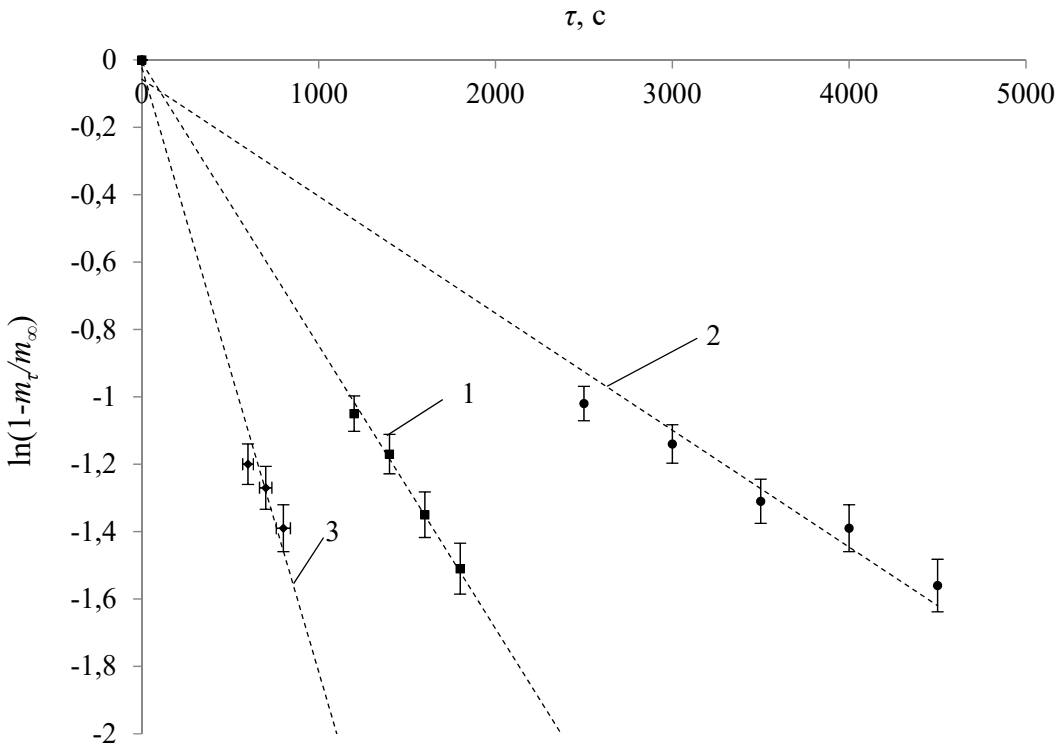


Рисунок 6.1.19 – Зависимость $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$ от τ для серебра, мигрировавшего из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ при температуре 37 ºС в: среду B (1), среду C (2), среду D (3)

Линейность зависимостей, представленных на рисунках 6.1.16–6.1.18, позволяет сделать вывод о том, что данные адекватно описываются уравнением (2.4.4) для краткосрочной миграции и уравнением (2.4.5) для долгосрочной миграции наночастиц серебра в рассматриваемые модельные среды.

Из рисунка 6.1.19 видно, что миграция наночастиц серебра из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ в тестируемые модельные среды описывается кинетикой первого порядка. Скорость высвобождения серебра максимальна в случае модельной среды D, а минимальна – в случае модельной среды C.

В таблице 6.1.1 представлены коэффициенты диффузии, константы скорости и начальные скорости миграции, рассчитанные для образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ с использованием двух подходов: диффузионного и кинетического анализа.

Таблица 6.1.1 – 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	
	$D\cdot10^{-11}$, м$^2\cdot$с$^{-1}$	$k\cdot10^{-4}$, с$^{-1}$	$v_0\cdot10^{-4}$, г$\cdot$с$^{-1}$	$k\cdot10^{-4}$, с$^{-1}$
t=4 ºC				
D	23,70	27,0	28,60	29,5
B	3,46	4,0	3,07	3,7
C	1,80	3,0	3,01	3,2
t=25 ºC				
D	66,80	24,0	24,00	25,5
B	11,80	9,0	8,64	9,6
C	3,16	3,0	3,44	4,0
t=37 ºC				
D	37,60	18,0	13,70	19,0
B	8,56	8,0	5,85	7,5
C	4,64	3,0	2,21	2,8

Из таблицы 6.1.1 следует, что 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 ºC, 25 ºC и 37 ºC) закономерно снижаются в ряду модельных сред D > B > C. Полученные результаты согласуются с данными рисунков 6.1.5, 6.1.10 и 6.1.15. Что касается влияния температуры на процесс диффузии, коэффициент диффузии увеличивается в ряду t=4 ºC < t=37 ºC < t=25 ºC; в то время как константа скорости и начальная скорость реакции – в ряду t=37 ºC < t=25 ºC < t=4 ºC.

Вторая серия экспериментов проводилась для образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$, в состав которой входит антимикробный агент – наночастицы меди. График зависимости массовой доли мигрировавшей меди от продолжительности для образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ при температуре 4 ºС представлен на рисунке 6.1.20.

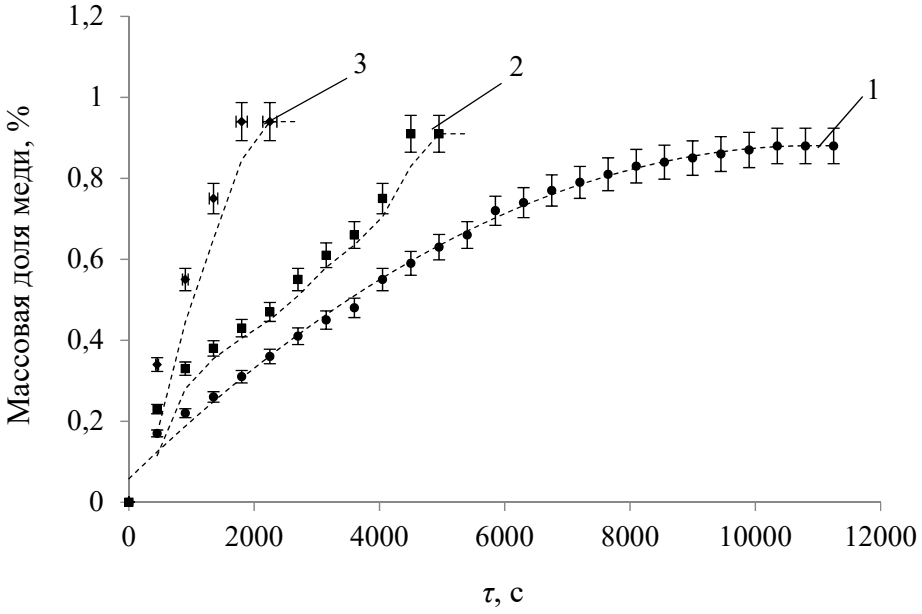
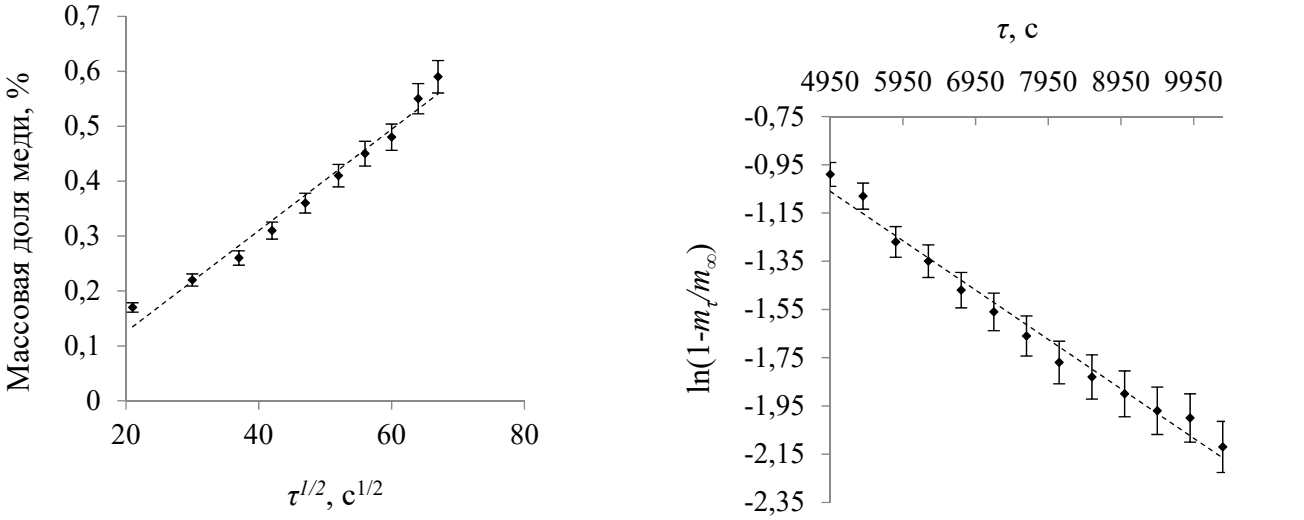


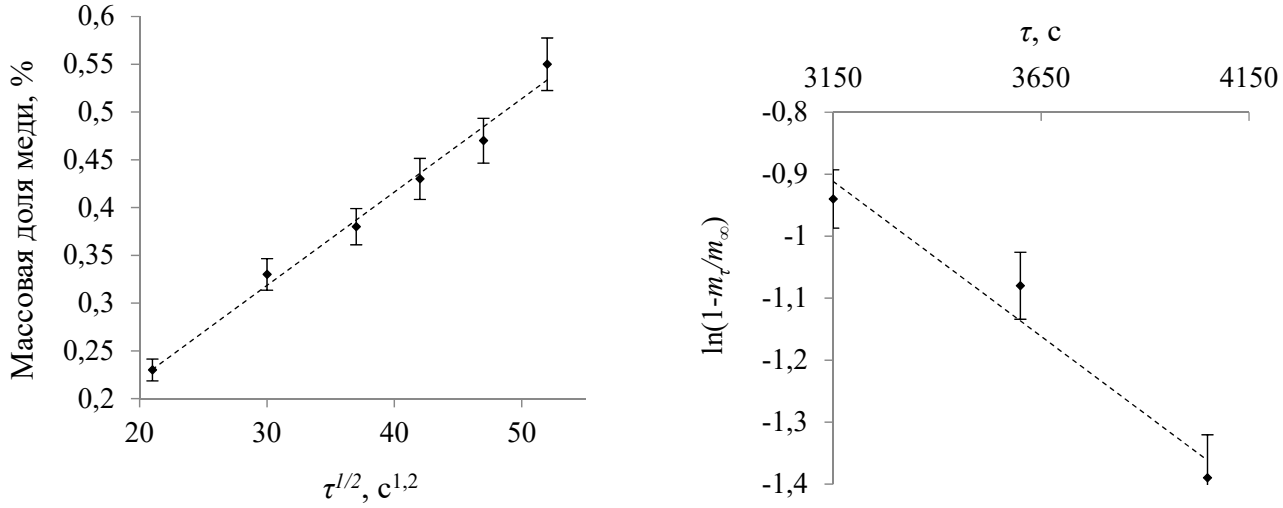
Рисунок 6.1.20 – Зависимость массовой доли (m_τ/m_∞) мигрировавших из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ наночастиц меди при 4 ºС от продолжительности (τ) в различные аналоги пищевых сред: 1 – среда B, 2 – среда C, 3 – среда D

Анализ рисунка 6.1.20 свидетельствует о том, что максимальная скорость миграции наночастиц меди из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ наблюдается при использовании модельной жиросодержащей среды D, а минимальная – в случае 3%ного раствора уксусной кислоты (среда B). Миграция меди в среду D достигает равновесия в момент времени 1800 с (30 мин), в среду B – 10800 с (180 мин), а в среду C – 4500 с (75 мин). Высокая скорость миграции наночастиц меди в модельную среду D, вероятно, обусловлена агрессивным влиянием ее компонентов на биоразлагаемую матрицу пленки.



а б

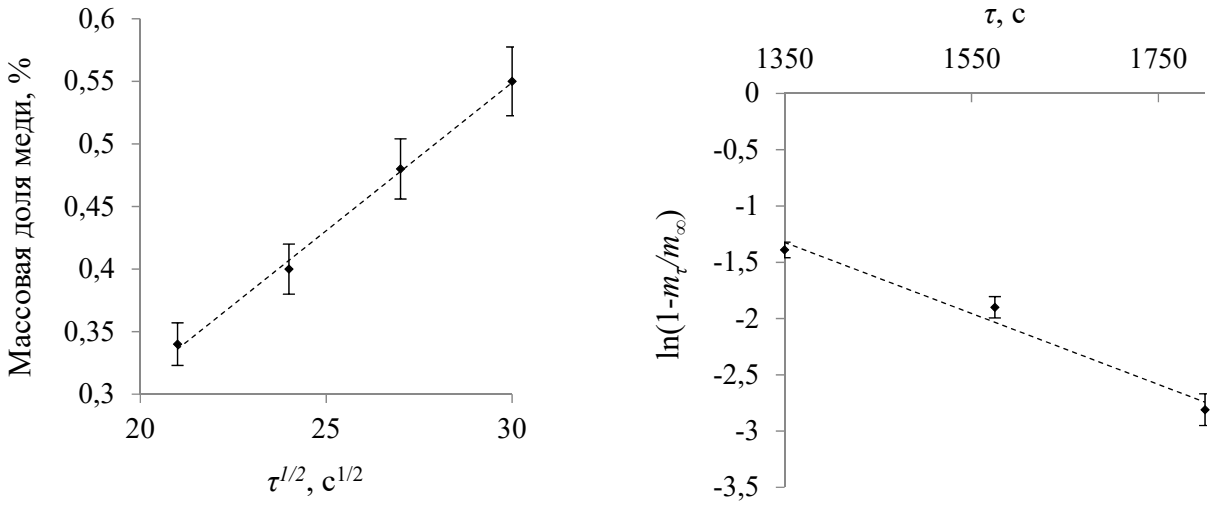
Рисунок 6.1.21 – Зависимости показателей миграции частиц меди от продолжительности (τ) в модельную среду В из образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ при температуре 4 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$



а б

Рисунок 6.1.22 – Зависимости показателей миграции частиц меди от продолжительности (τ) в модельную среду С из образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ при температуре 4 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$

Линейность зависимостей, представленных на рисунках 6.1.21–6.1.23, свидетельствует о том, что данные адекватно описываются уравнением (2.4.4) для краткосрочной миграции и уравнением (2.4.5) для долгосрочной миграции наночастиц меди в рассматриваемые модельные среды.



а б

Рисунок 6.1.23 – Зависимости показателей миграции частиц меди от продолжительности (τ) в модельную среду D из образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ при температуре 4 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$

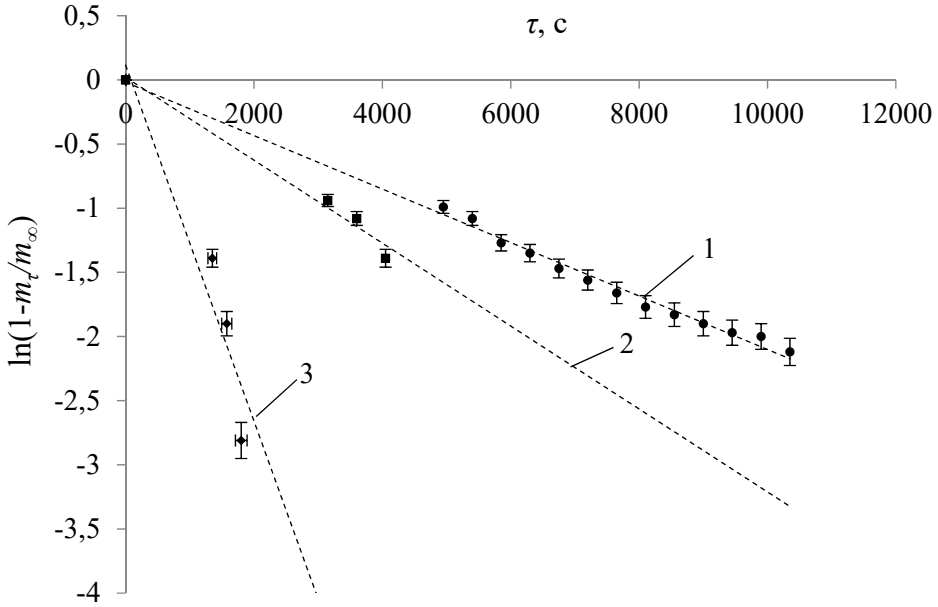


Рисунок 6.1.24 – Зависимость $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$ от τ для меди, мигрировавшей из образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ при температуре 4 ºС в: среду B (1), среду C (2), среду D (3)

Рисунок 6.1.24 свидетельствует о том, что миграция наночастиц меди из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ в рассматриваемые модельные среды описывается кинетикой первого порядка. Кроме того, из данного рисунка следует, что скорость высвобождения антимикробного агента максимальна в случае модельной среды D, а минимальна – в случае модельной среды B.

Аналогичные зависимости для образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ получали при использовании температур 25 ºС и 37 ºС. График зависимости массовой доли мигрировавшей меди от продолжительности для образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ при температуре 25 ºС представлен на рисунке 6.1.25, при температуре 37 ºС – на рисунке 6.1.30.

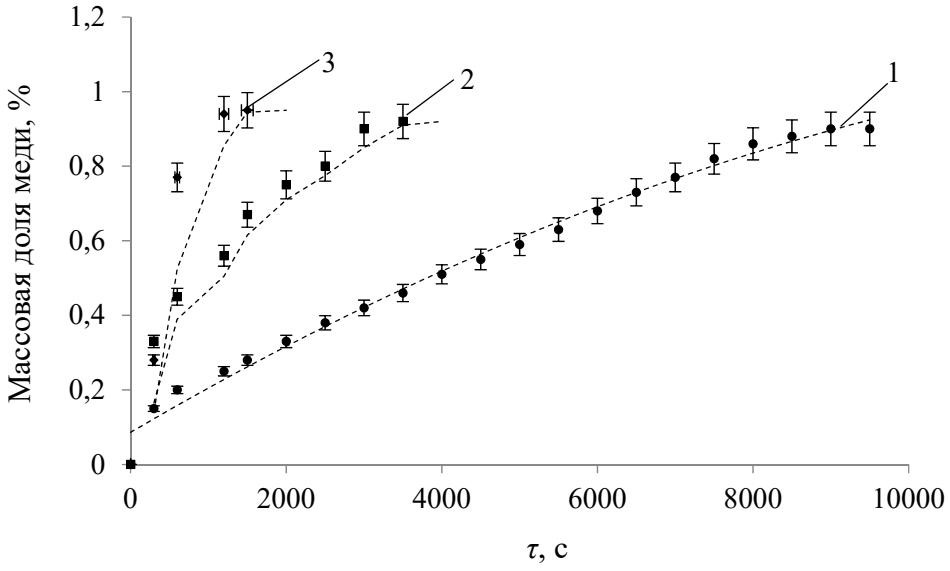
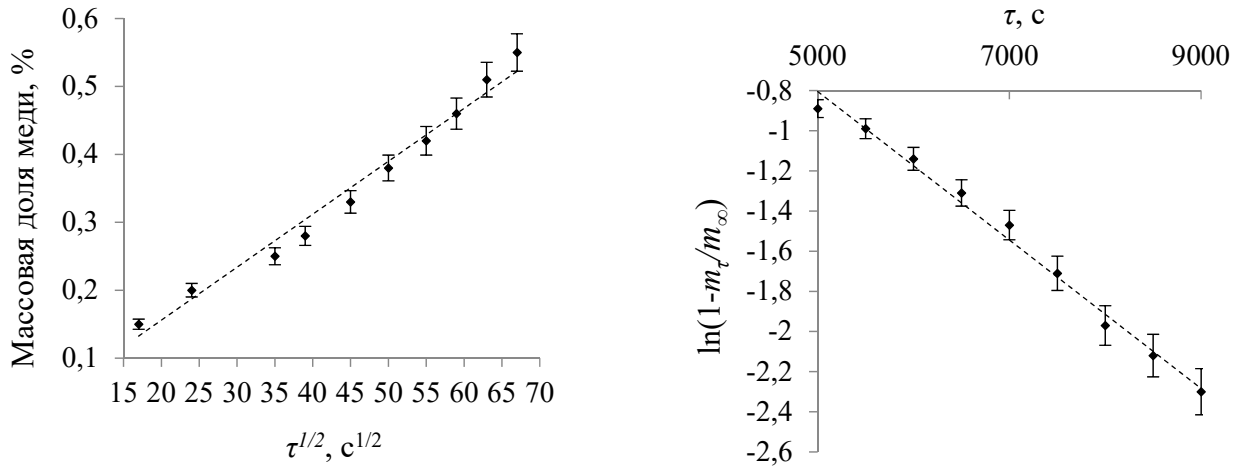


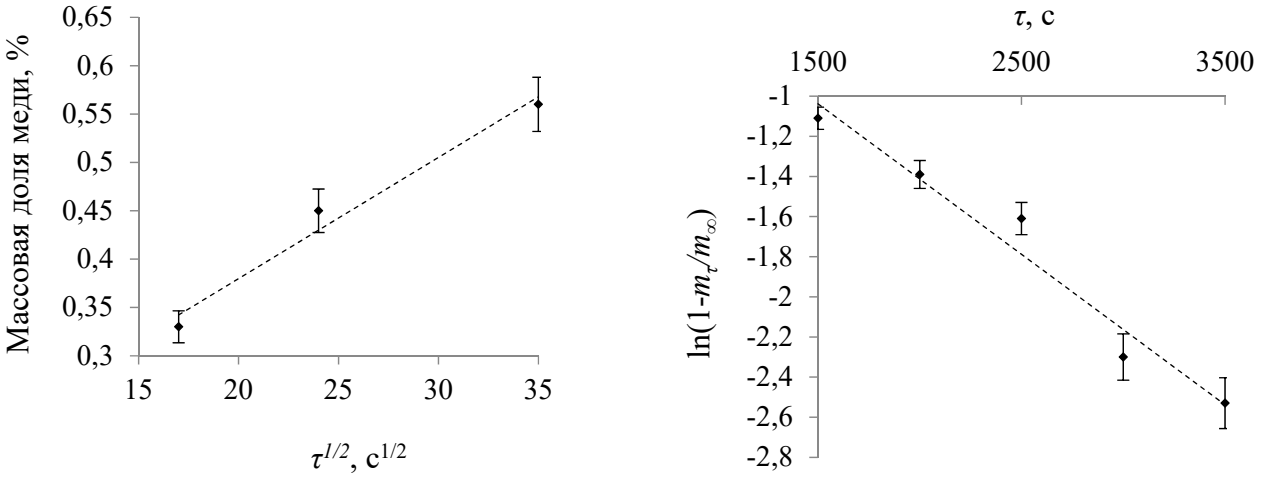
Рисунок 6.1.25 – Зависимость массовой доли (m_τ/m_∞) мигрировавших из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ наночастиц меди при 25 ºС от продолжительности (τ) в различные аналоги пищевых сред: 1 – среда B, 2 – среда C, 3 – среда D

Анализ рисунка 6.1.25 позволяет сделать вывод о том, что максимальная скорость миграции наноразмерной меди из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ при температуре 25 ºС характерна для модельной жиросодержащей среды D, а минимальная – для 3 %-ного раствора уксусной кислоты (среда B). Миграция меди в среду D достигает равновесия в момент времени 1200 с (20 мин), в среду B – 9000 с (150 мин), а в среду C – 3000 с (50 мин).



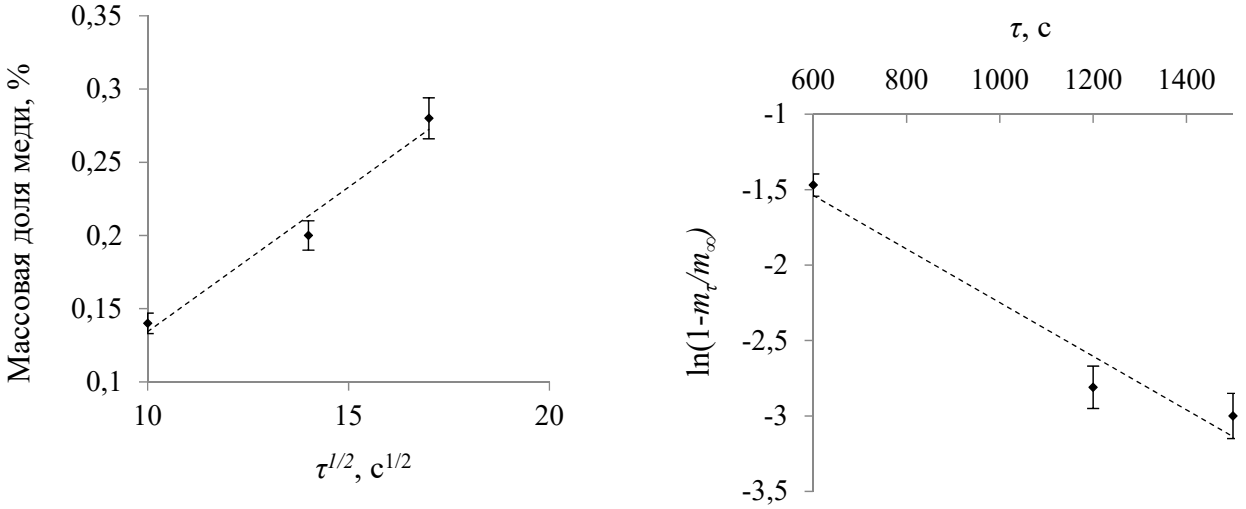
а б

Рисунок 6.1.26 – Зависимости показателей миграции частиц меди от продолжительности (τ) в модельную среду В из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ при температуре 25 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$



а б

Рисунок 6.1.27 – Зависимости показателей миграции частиц меди от продолжительности (τ) в модельную среду С из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ при температуре 25 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$



а б

Рисунок 6.1.28 – Зависимости показателей миграции частиц меди от продолжительности (τ) в модельную среду D из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ при температуре 25 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$

Линейность зависимостей, представленных на рисунках 6.1.26–6.1.28, свидетельствует о том, что данные адекватно описываются уравнением (2.4.4) для краткосрочной миграции и уравнением (2.4.5) для долгосрочной миграции наночастиц меди в рассматриваемые модельные среды.

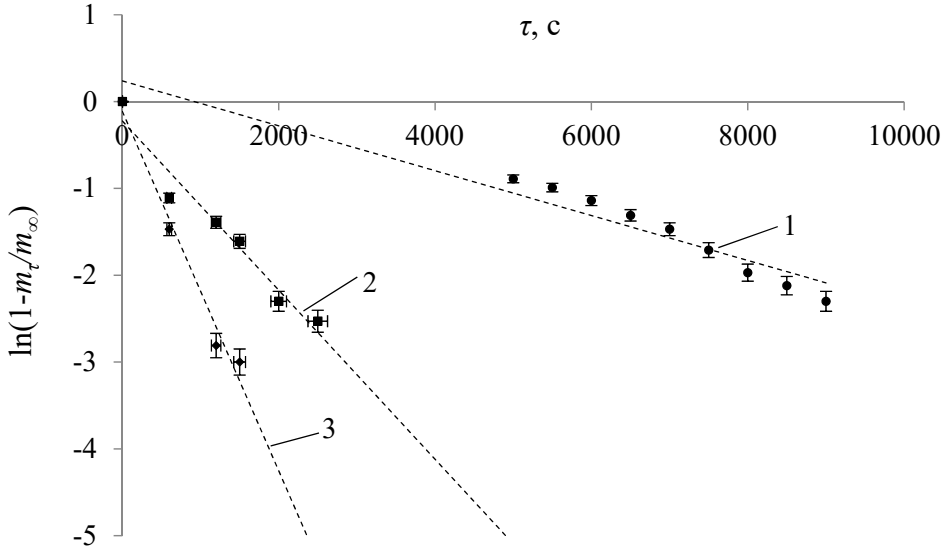


Рисунок 6.1.29 – Зависимость $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$ от продолжительности (τ) для меди, мигрировавшей из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ при температуре 25 ºС в: среду B (1), среду C (2), среду D (3)

Рисунок 6.1.29 свидетельствует о том, что миграция наночастиц меди из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ в тестируемые модельные среды при температуре 25°С описывается кинетикой первого порядка. Кроме того, из данного рисунка следует, что скорость высвобождения меди максимальна в случае модельной среды D, а минимальна – в случае модельной среды B.

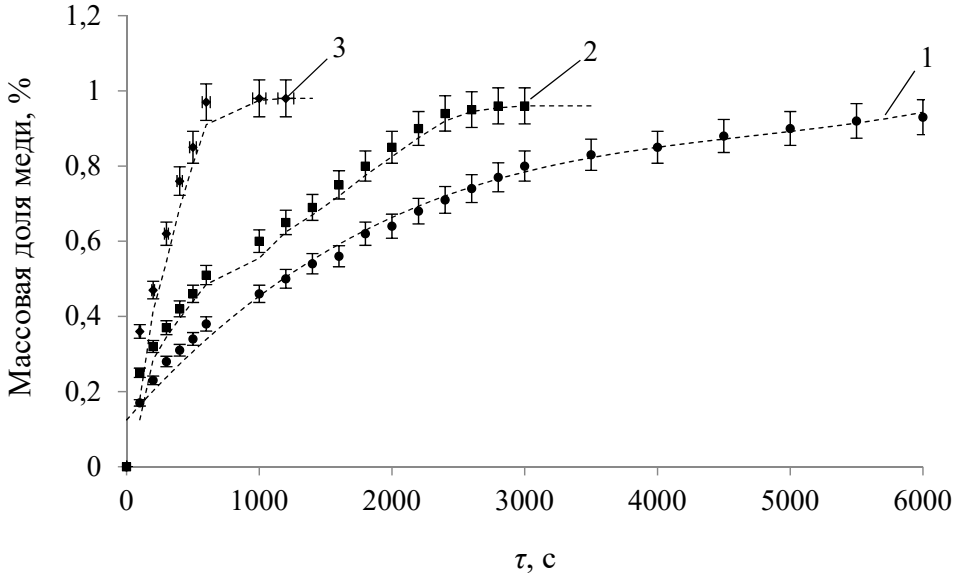
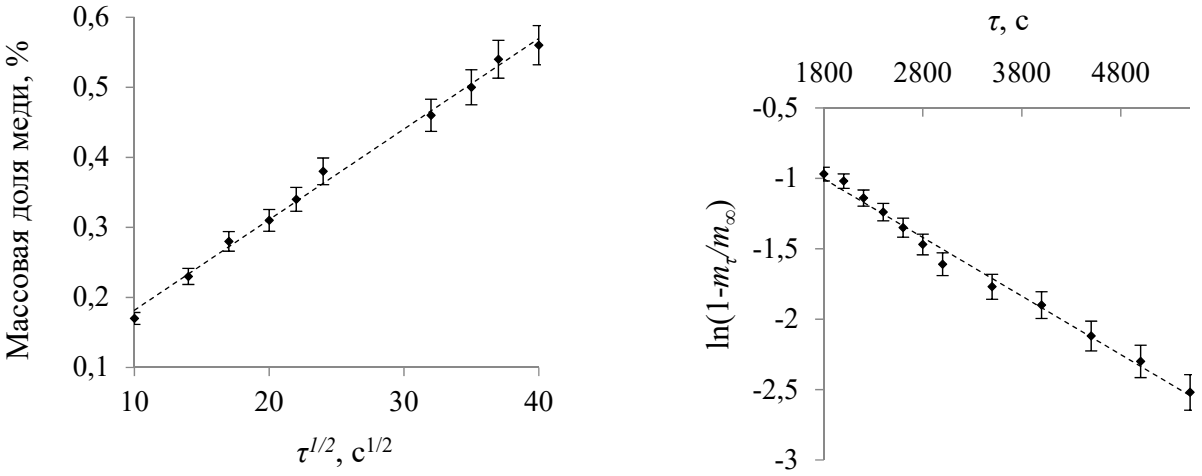
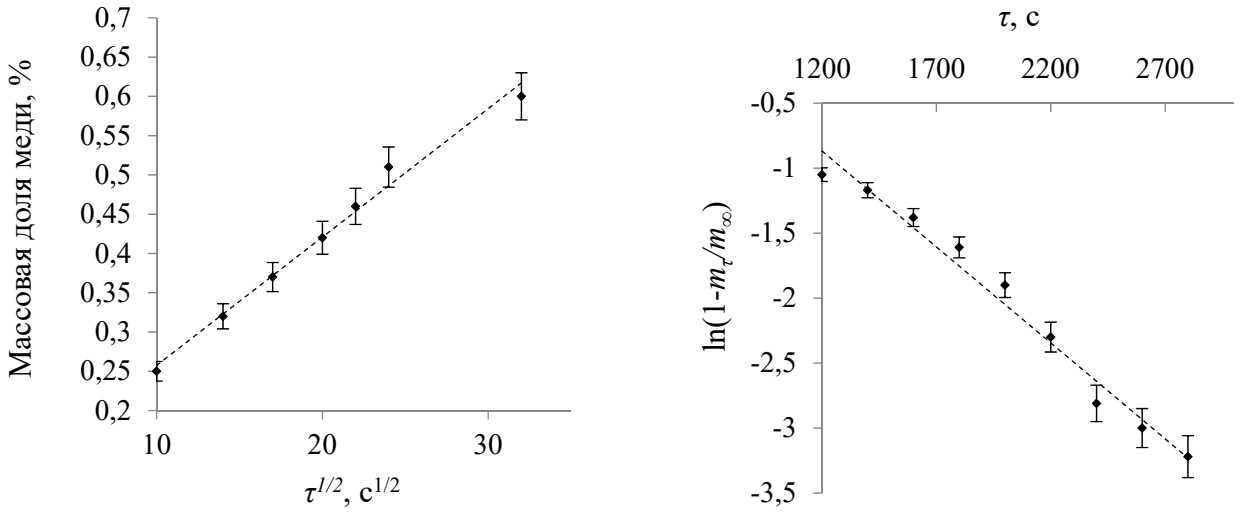


Рисунок 6.1.30 – Зависимость массовой доли (m_τ/m_∞) мигрировавших из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ наночастиц меди при 37 ºС от продолжительности (τ) в различные аналоги пищевых сред в: 1 – среда B, 2 – среда C, 3 – среда D



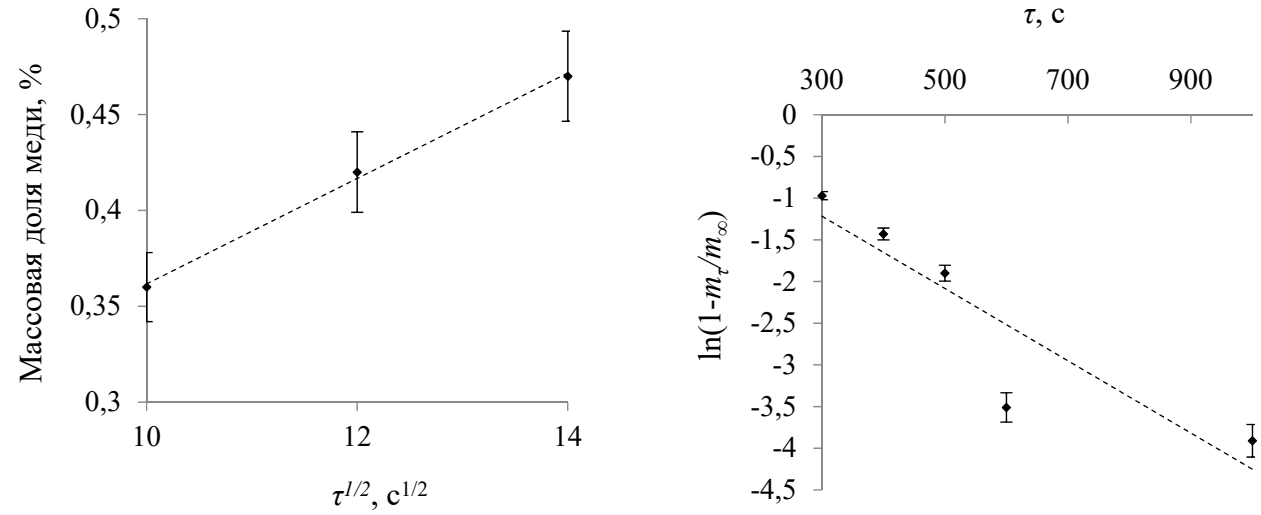
а б

Рисунок 6.1.31 – Зависимости показателей миграции частиц меди от продолжительности (τ) в модельную среду B из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ при температуре 37 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$



а б

Рисунок 6.1.32 – Зависимости показателей миграции частиц меди от продолжительности (τ) в модельную среду С из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ при температуре 37 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$



а б

Рисунок 6.1.33 – Зависимости показателей миграции частиц меди от продолжительности (τ) в модельную среду D из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ при температуре 37 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$

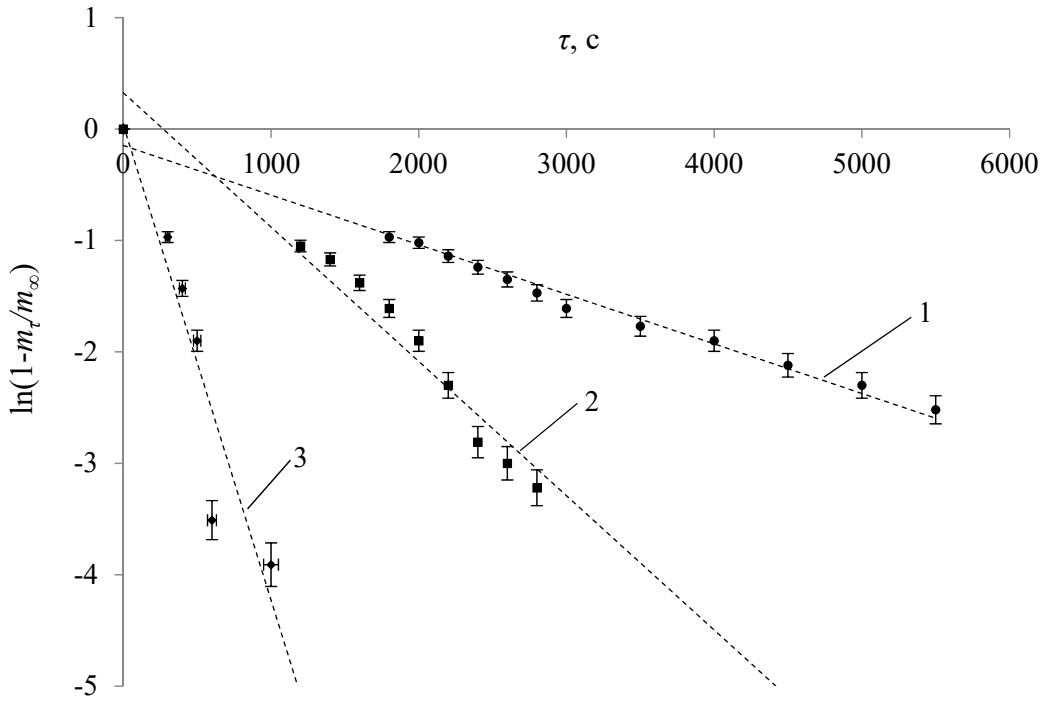


Рисунок 6.1.34 – Зависимость $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$ от продолжительности (τ) для меди, мигрировавшей из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ при температуре 37 ºС в: среду B (1), среду C (2), среду D (3)

Из рисунка 6.1.30 следует, что максимальная скорость миграции наночастиц меди из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ при температуре 37 ºС характерна для модельной жиросодержащей среды D, а минимальная – для 3 %-ного раствора уксусной кислоты (среда B). Миграция меди в среду D достигает равновесия в момент времени 600 с (10 мин), в среду B – 5400 с (90 мин), а в среду C – 2400 с (40 мин).

Линейность зависимостей, представленных на рисунках 6.1.31–6.1.33, свидетельствует о том, что данные адекватно описываются уравнением (2.4.4) для краткосрочной миграции и уравнением (2.4.5) для долгосрочной миграции наночастиц меди в рассматриваемые модельные среды.

Рисунок 6.1.34 свидетельствует о том, что миграция наночастиц меди из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ в тестируемые модельные среды при температуре 37 ºС описывается кинетикой первого порядка. Кроме того, из данного рисунка следует, что скорость высвобождения меди максимальна в случае модельной среды D, а минимальна – в случае модельной среды B.

В таблице 6.1.2 представлены коэффициенты диффузии, константы скорости и начальные скорости миграции, рассчитанные для образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ с использованием двух подходов: диффузионного и кинетического анализа.

Таблица 6.1.2 – 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	
	$D\cdot10^{-13}$, м$^2\cdot$с$^{-1}$	$k\cdot10^{-4}$, с$^{-1}$	$v_0\cdot10^{-5}$, г$\cdot$с$^{-1}$	$k\cdot10^{-5}$, с$^{-1}$
t=4 ºС				
D	11,0	14,0	12,90	13,7
C	1,89	3,0	2,37	2,6
B	1,66	2,0	1,58	1,8
t=25 ºС				
D	7,63	21,0	20,70	22,0
C	3,07	10,0	10,35	11,5
B	1,20	3,0	3,06	3,4
t=37 ºС				
D	14,9	43,0	42,87	44,2
C	5,22	12,0	12,78	13,6
B	3,27	4,0	4,32	4,7

Анализ данных, представленных в таблице 6.1.2, свидетельствует о том, что 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 ºС, 25 ºС и 37 ºС) закономерно снижаются в ряду модельных сред D > C > B. Полученные результаты согласуются с данными Рисунков 6.1.20, 6.1.25 и 6.1.30. Что касается влияния температуры на процесс диффузии, коэффициент диффузии в ряду t=25 ºС < t=4 ºС < t=37 ºС и константа скорости и начальная скорость реакции в ряду t=4 ºС < t=25 ºС < t=37 ºС увеличиваются.

Ниже представлены результаты изучения миграции антимикробного агента на примере образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$, в состав которого входит наноразмерный оксид цинка (третья серия экспериментов). График зависимости массовой доли мигрировавшего оксида цинка от продолжительности для образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ при температуре 4 ºС представлен на рисунке 6.1.35.

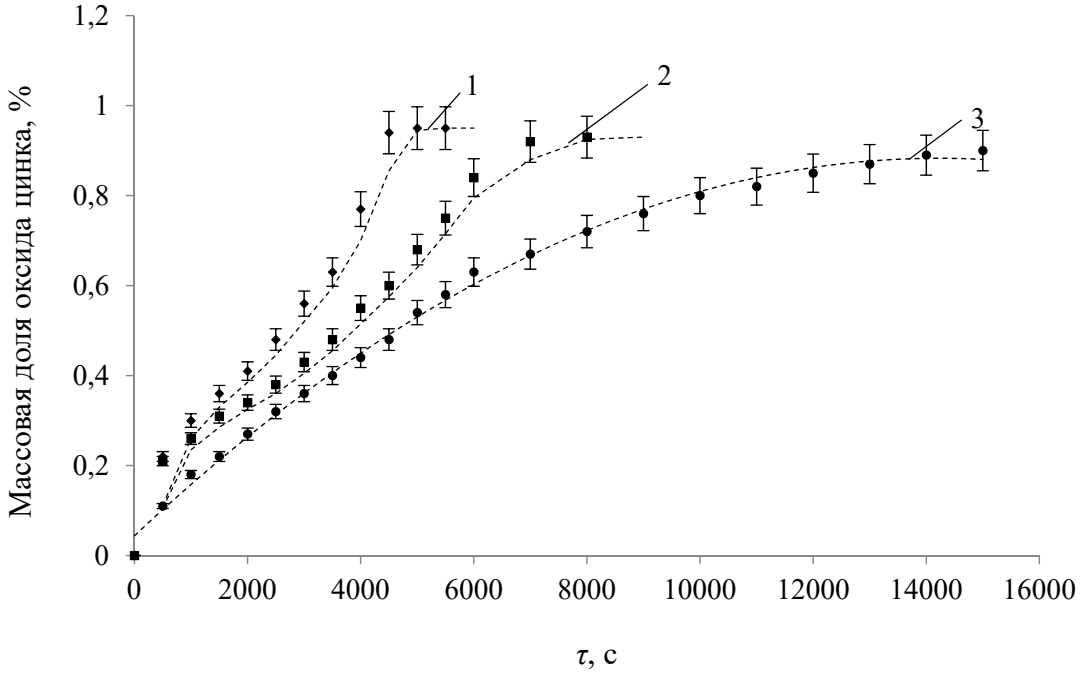
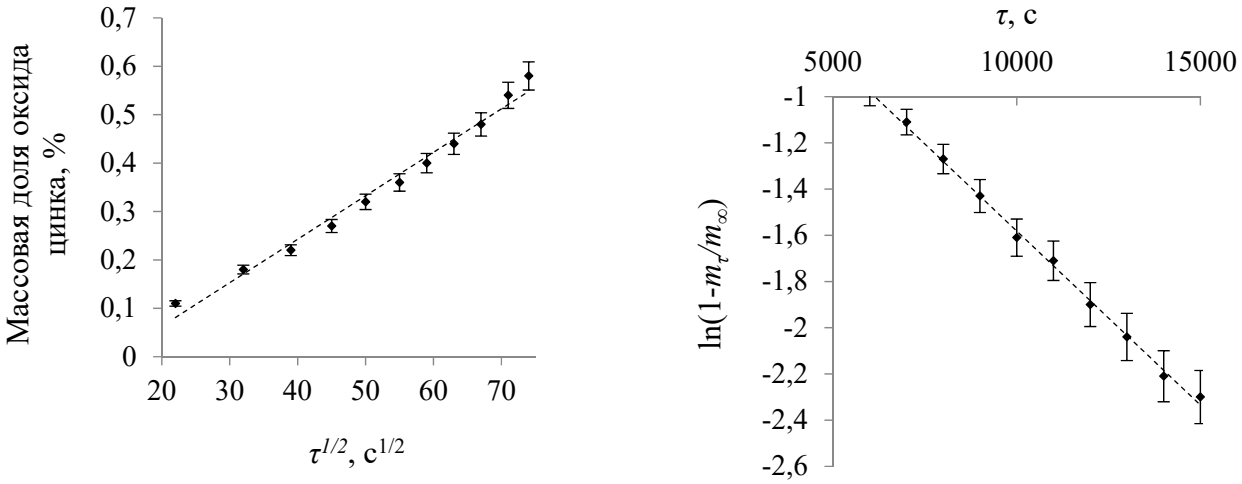


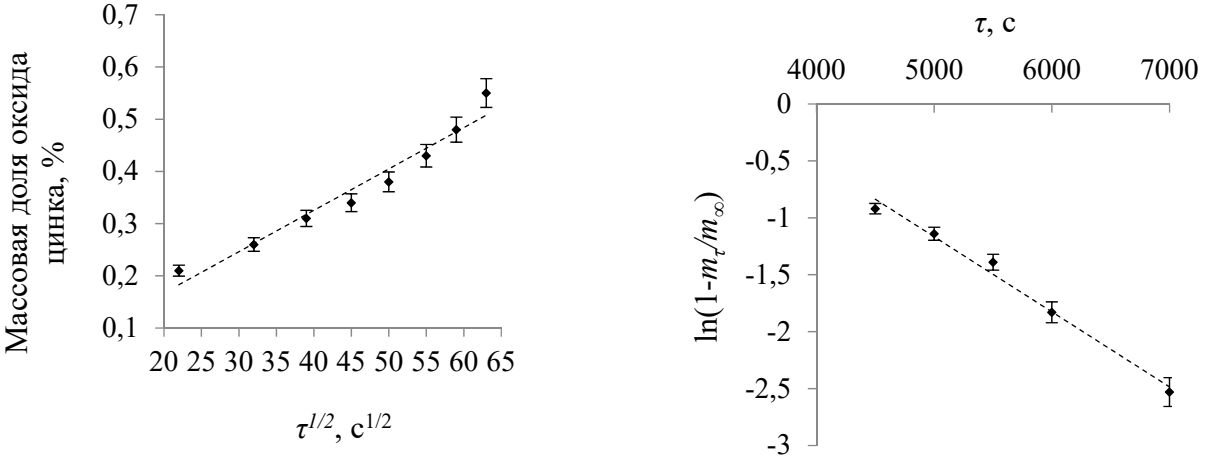
Рисунок 6.1.35 – Зависимость массовой доли (m_τ/m_∞) мигрировавших из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ наночастиц оксида цинка при 4 ºС от продолжительности (τ) в различные аналоги пищевых сред в: 1 – среда B, 2 – среда C, 3 – среда D



а б

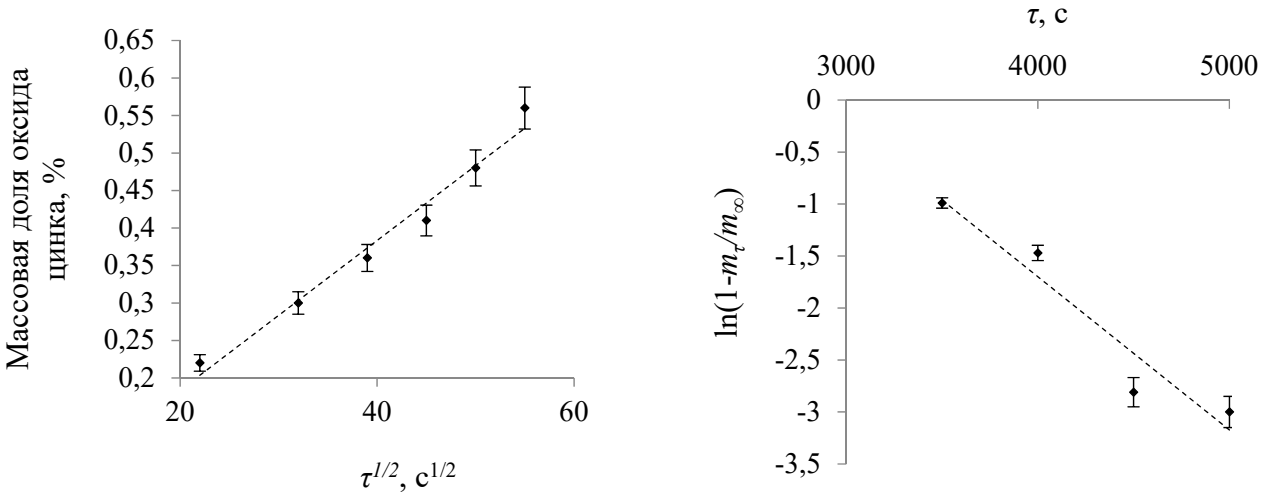
Рисунок 6.1.36 – Зависимости показателей миграции частиц оксида цинка от продолжительности (τ) в модельную среду D из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ при температуре 4 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$

Из рисунка 6.1.35 следует, что максимальная скорость миграции наноразмерного оксида цинка из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ при температуре 4 ºС характерна для 3 %-ного раствора уксусной кислоты (среда B), а минимальная – для жиросодержащей среды D. Миграция антимикробного агента в среду B достигает равновесия в момент времени 4500 с (75 мин), в среду D – 13200 с (220 мин), а в среду C – 7200 с (120 мин).



а б

Рисунок 6.1.37 – Зависимости показателей миграции частиц оксида цинка от продолжительности (τ) в модельную среду C из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ при температуре 4 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$



а б

Рисунок 6.1.38 – Зависимости показателей миграции частиц оксида цинка от продолжительности (τ) в модельную среду B из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ при температуре 4 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$

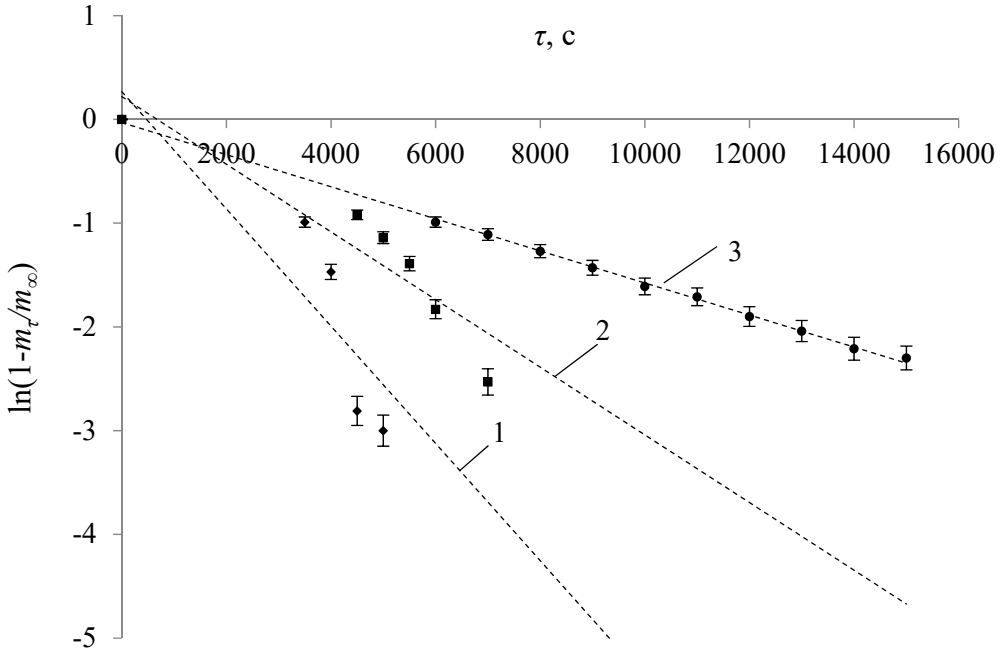


Рисунок 6.1.39 – Зависимость $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$ от τ для оксида цинка, мигрировавшего из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ при температуре 4 ºС в: среду B (1), среду C (2), среду D (3)

Линейность зависимостей, представленных на рисунках 6.1.36–6.1.38, свидетельствует о том, что данные адекватно описываются уравнением (2.4.4) для краткосрочной миграции и уравнением (2.4.5) для долгосрочной миграции наночастиц оксида цинка в рассматриваемые модельные среды.

Рисунок 6.1.39 свидетельствует о том, что миграция наночастиц оксида цинка из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ в тестируемые модельные среды описывается кинетикой первого порядка. Кроме того, из данного рисунка следует, что скорость высвобождения оксида цинка максимальна в случае модельной среды B, а минимальна – в случае модельной среды D.

Аналогичные зависимости для образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ получены при использовании температур 25 ºС и 37 ºС. График зависимостей массовой доли мигрировавшего оксида цинка от продолжительности для образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ при температуре 25 ºС представлен на рисунке 6.1.40, при температуре 37 ºС – на рисунке 6.1.45.

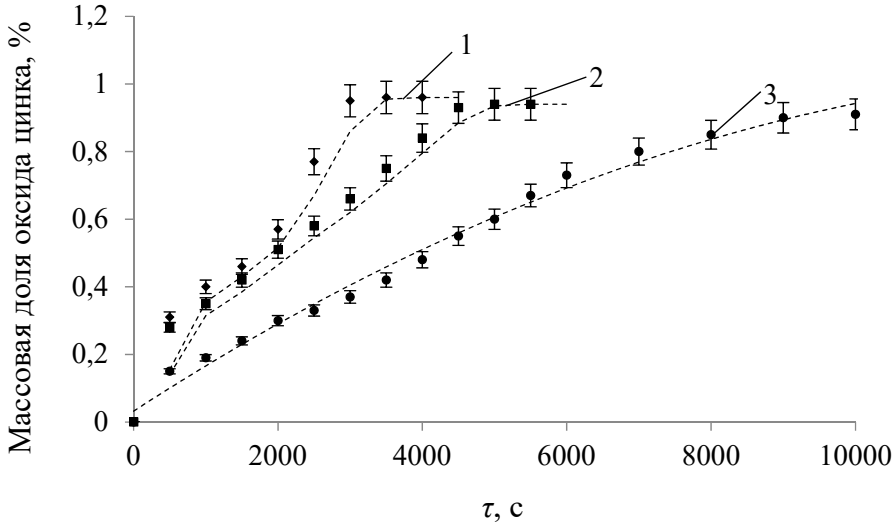
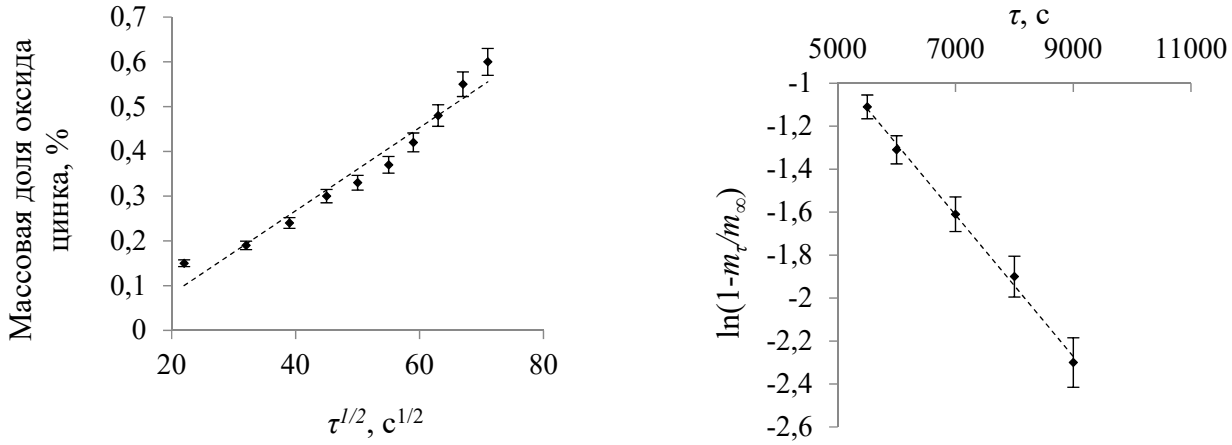


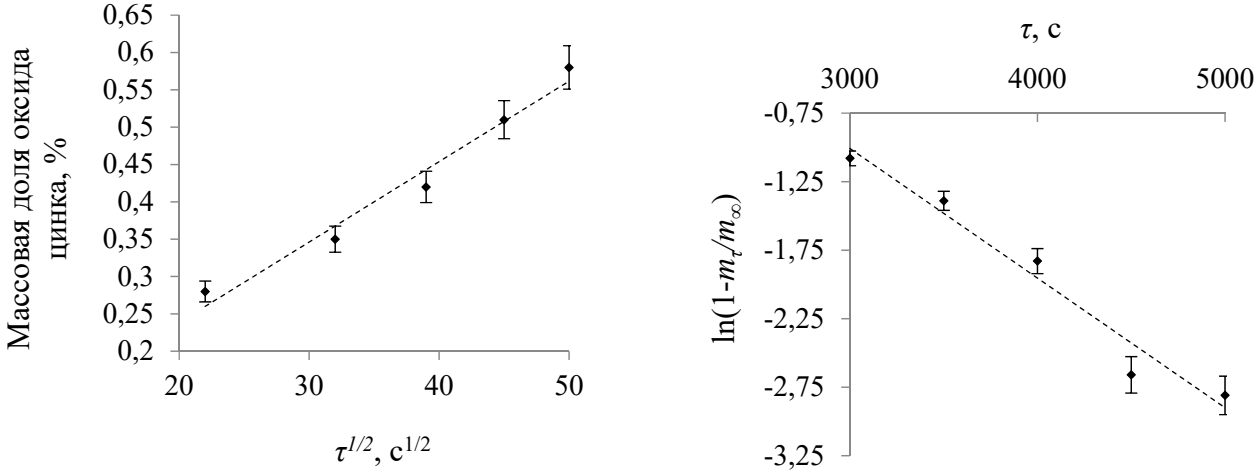
Рисунок 6.1.40 – Зависимость массовой доли (m_τ/m_∞) мигрировавших из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ наночастиц оксида цинка при 25 ºС от продолжительности (τ) в различные аналоги пищевых сред: 1 – среда B, 2 – среда C, 3 – среда D

Анализ рисунка 6.1.40 свидетельствует о том, что максимальная скорость миграции наноразмерного оксида цинка характерна для 3 %-ного раствора уксусной кислоты (среда B), а минимальная – для жиросодержащей среды D. Миграция оксида цинка в среду B достигает равновесия в момент времени 3000 с (50 мин), в среду D – 9000 с (150 мин), а в среду C – 4500 с (75 мин).



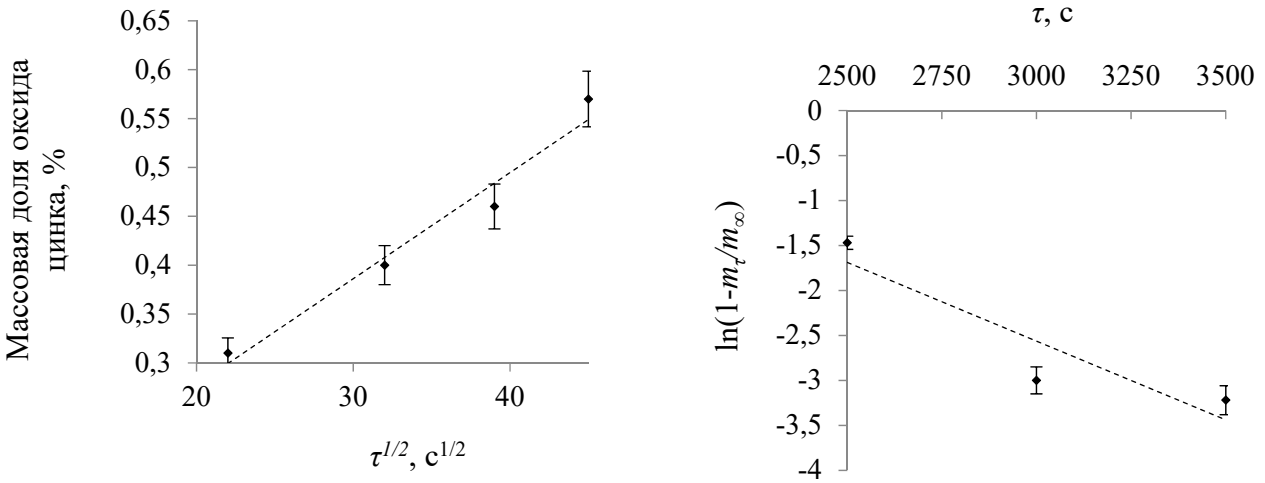
а б

Рисунок 6.1.41 – Зависимости показателей миграции частиц оксида цинка от продолжительности (τ) в модельную среду D из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ при температуре 25 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$



а б

Рисунок 6.1.42 – Зависимости показателей миграции частиц оксида цинка от продолжительности (τ) в модельную среду С из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ при температуре 25 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$



а б

Рисунок 6.1.43 – Зависимости показателей миграции частиц оксида цинка от продолжительности (τ) в модельную среду В из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ при температуре 25 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$

Линейность зависимостей, представленных на рисунках 6.1.41–6.1.43, свидетельствует о том, что данные адекватно описываются уравнением (2.4.4) для краткосрочной миграции и уравнением (2.4.5) для долгосрочной миграции наночастиц оксида цинка в рассматриваемые модельные среды.

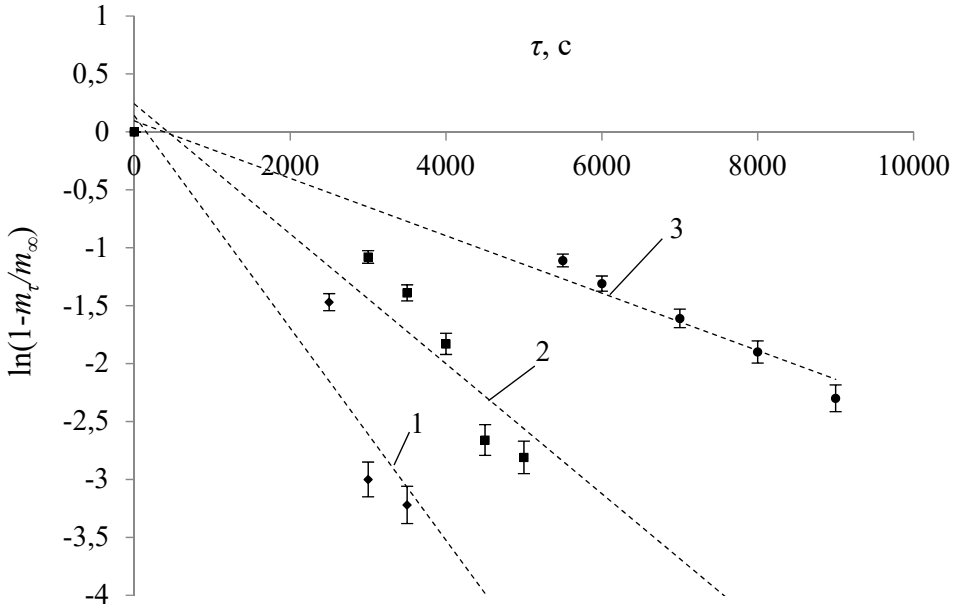


Рисунок 6.1.44 – Зависимость $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$ от продолжительности (τ) для оксида цинка, мигрировавшего из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ при температуре 25 ºС в: среду B (1), среду C (2), среду D (3)

Рисунок 6.1.44 свидетельствует о том, что миграция наночастиц оксида цинка из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ в тестируемые модельные среды описывается кинетикой первого порядка. Скорость высвобождения оксида цинка максимальна в случае модельной среды B, а минимальна – в случае модельной среды D.

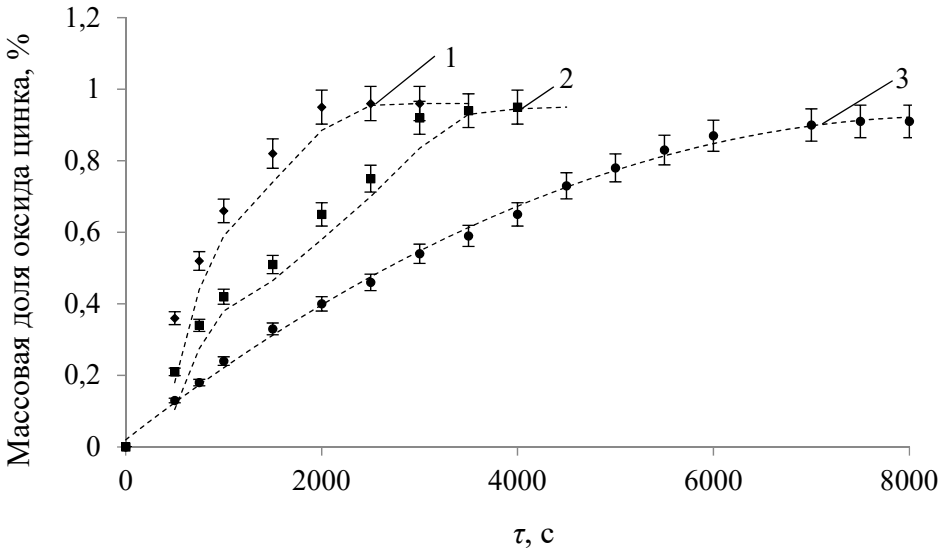
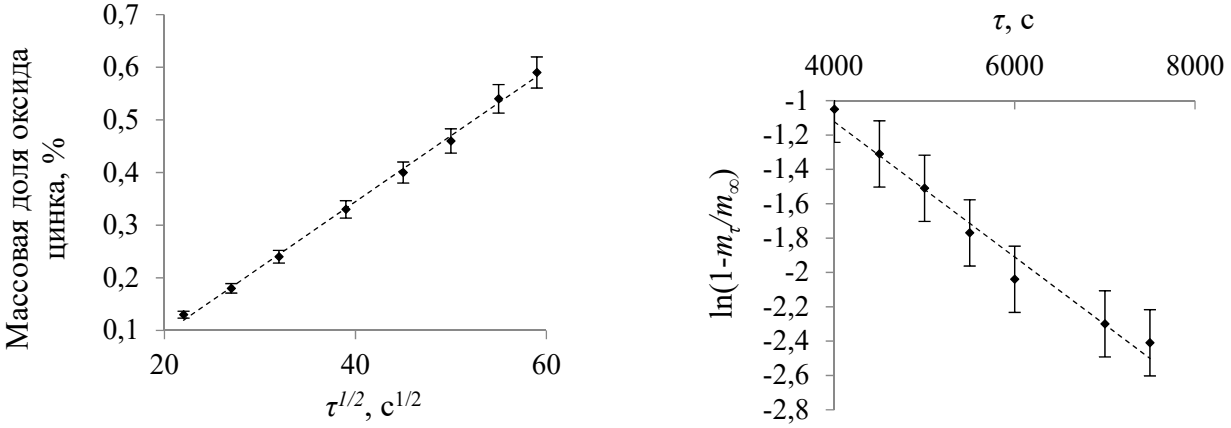


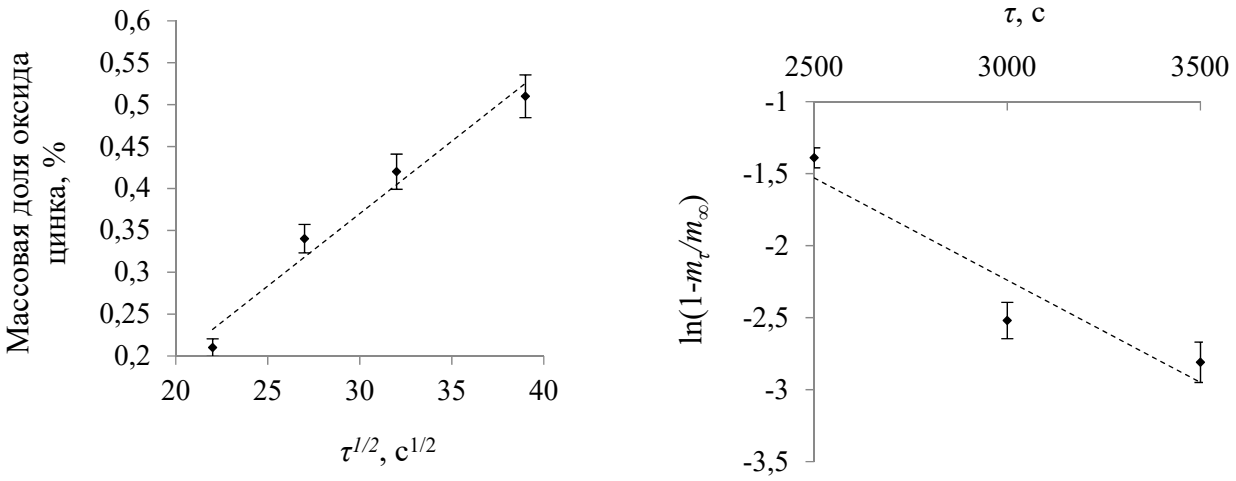
Рисунок 6.1.45 – Зависимость массовой доли (m_τ/m_∞) мигрировавших из образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ наночастиц оксида цинка при 37 ºС от продолжительности (τ) в различные аналоги пищевых сред: 1 – среда B, 2 – среда C, 3 – среда D

Максимальная скорость миграции наночастиц оксида цинка из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ при температуре 37 ºС характерна для 3 %-ного раствора уксусной кислоты (среда B), а минимальная – модельной жиросодержащей среды D. Миграция оксида цинка в среду B достигает равновесия в момент времени 2100 с (35 мин), в среду D – 7200 с (120 мин), а в среду C – 3600 с (60 мин).



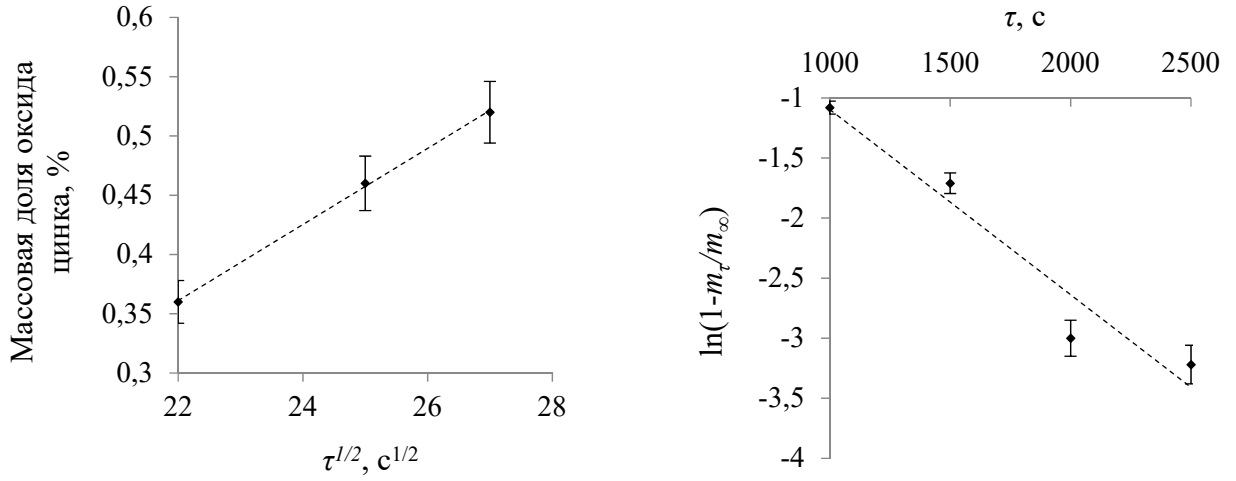
а б

Рисунок 6.1.46 – Зависимости показателей миграции частиц оксида цинка от продолжительности (τ) в модельную среду D из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ при температуре 37 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$



а б

Рисунок 6.1.47 – Зависимости показателей миграции частиц оксида цинка от продолжительности (τ) в модельную среду С из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ при температуре 37 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$



а б

Рисунок 6.1.48 – Зависимости показателей миграции частиц оксида цинка от продолжительности (τ) в модельную среду В из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ при температуре 37 ºС: а – m_τ/m_∞ от $\tau^{1/2}$; б – $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$

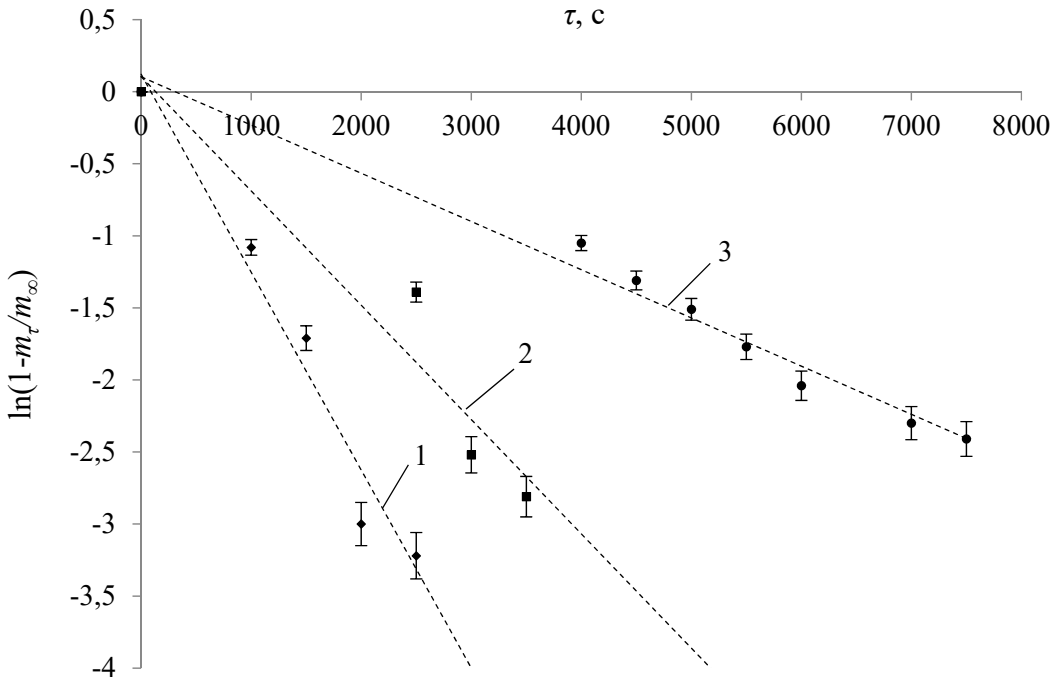


Рисунок 6.1.49 – Зависимость $\ln(1 - m_\tau/m_\infty)$ от продолжительности (τ) для оксида цинка, мигрировавшего из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ при температуре 37 ºС в: среду B (1), среду C (2), среду D (3)

Линейность зависимостей, представленных на рисунках 6.1.46–6.1.48, свидетельствует о том, что данные адекватно описываются уравнением (2.4.4) для краткосрочной миграции и уравнением (2.4.5) для долгосрочной миграции наночастиц оксида цинка в рассматриваемые модельные среды.

Миграция наночастиц оксида цинка из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ в тестируемые модельные среды описывается кинетикой первого порядка. Кроме того, из данного рисунка следует, что скорость высвобождения оксида цинка максимальна в случае модельной среды B, а минимальна – в случае модельной среды D.

В таблице 6.1.3 представлены коэффициенты диффузии, константы скорости и начальные скорости миграции, рассчитанные для образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ с использованием двух подходов: диффузионного и кинетического анализа.

Таблица 6.1.3 – 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	
	$D \cdot 10^{-11}$, м^2·с$^{-1}$	$k \cdot 10^{-4}$, с$^{-1}$	$v_0 \cdot 10^{-4}$, г·с$^{-1}$	$k \cdot 10^{-4}$, с$^{-1}$
t=4 ºС				
D	1,20	2,0	2,02	2,3
C	1,55	3,0	3,22	3,5
B	1,92	6,0	6,86	7,3
t=25 ºС				
D	1,66	2,0	1,98	2,1
C	2,23	6,0	6,51	7,0
B	2,28	9,0	9,50	10,0
t=37 ºС				
D	2,99	3,0	2,97	3,3
C	5,73	8,0	8,37	8,9
B	19,7	14,0	14,25	15,0

Анализ данных, представленных в таблице 6.1.3, демонстрирует, что 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 ºС, 25 ºС и 37 ºС) закономерно снижаются в ряду модельных сред B > C > D. Полученные результаты согласуются с данными Рисунков 6.1.35, 6.1.40 и 6.1.45. Что касается влияния температуры на процесс диффузии, коэффициент диффузии, константа скорости и начальная скорость реакции увеличиваются в ряду t=4 ºС < t=25 ºС < t=37 ºС.

Вывод. Результаты проведенных экспериментов по изучению закономерностей миграции наночастиц серебра, меди и оксида цинка из антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных в модельные среды *in vitro* позволяют сделать вывод о том, что на миграцию биоцидных агентов значительное влияние оказывают три основных фактора: химический состав биоразлагаемой матрицы, растворимость антимикробного агента и среда, с которой контактирует пленка. В результате низких скоростей высвобождения антимикробных агентов в водные модельные среды скорость их диффузии в продукты питания с высоким содержанием влаги также ожидается низкая, что может снизить возможность появления посторонних привкусов в упакованных пищевых продуктах.

6.2. Изучение закономерностей миграции наночастиц серебра, меди и оксида цинка из антимикробных пленок в различные пищевые продукты

Необходимость понимания закономерностей миграции антимикробных компонентов из пленок на основе полисахаридов и их производных в различные пищевые продукты, влияние биоцидного агента на полимерную матрицу и все компоненты пищевых продуктов в совокупности, то есть все, что невозможно учесть при использовании модельных сред, требуют дополнительных исследований.

Использовали пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ (таблица 4.2.1) и пищевые продукты: творог, сливочное масло, мороженое, куриное мясо, свежие томаты. Температурные режимы и продолжительность хранения тестируемых продуктов в антимикробной пленке варьировали в соответствии с требованиями к исследуемому продукту.

В связи с вариабельностью содержания наночастиц серебра, меди и оксида цинка в составе исследуемых пленок, а также различной миграцией антимикробных компонентов в разные пищевые продукты целесообразно изучить массовую долю биоцидного компонента, мигрировавшего в продукт относительно его общего содержания в образце пленки.

На рисунках 6.2.1–6.2.5 представлены результаты исследования миграции серебра из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ в различные виды пищевых продуктов, широко представленных в торговой сети.

Из рисунков 6.2.1–6.2.5 следует, что миграция наночастиц серебра закономерно снижается в ряду: сливочное масло > творог > томаты > мороженое > куриное мясо. Полученные данные коррелируются с результатами исследования закономерностей миграции наноразмерного серебра из антимикробных пленок в модельные среды *in vitro*: максимальная миграция бактерицидного агента отмечена для модельной жиросодержащей среды D. С повышением температуры миграция наночастиц серебра во все типы изучаемых продуктов возрастает.

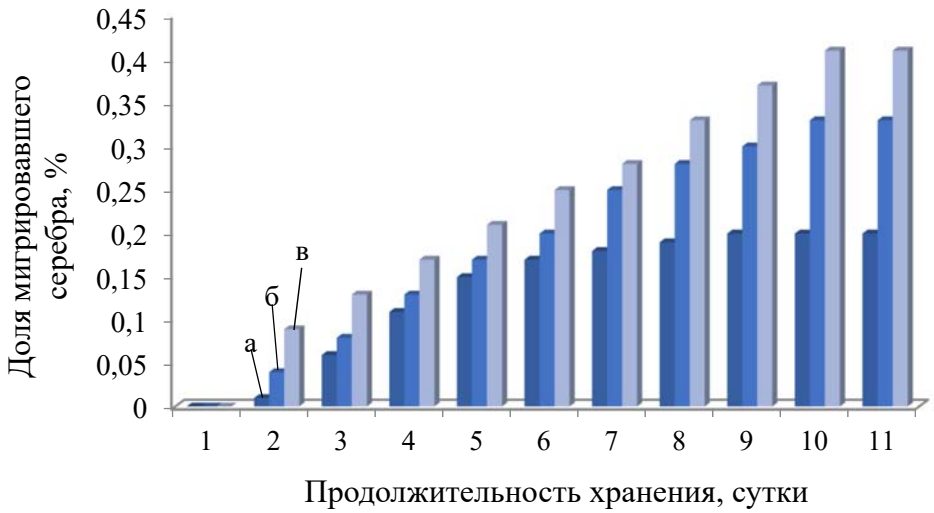


Рисунок 6.2.1 – Миграция серебра из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ в творог: а – температура –10 ºС, б – температура 0 ºС, в – температура 5 ºС; 1 – 0 сут, 2 – 2 сут, 3 – 4 сут, 4 – 6 сут, 5 – 8 сут, 6 – 10 сут, 7 – 12 сут, 8 – 14 сут, 9 – 16 сут, 10 – 18 сут, 11 – 20 сут

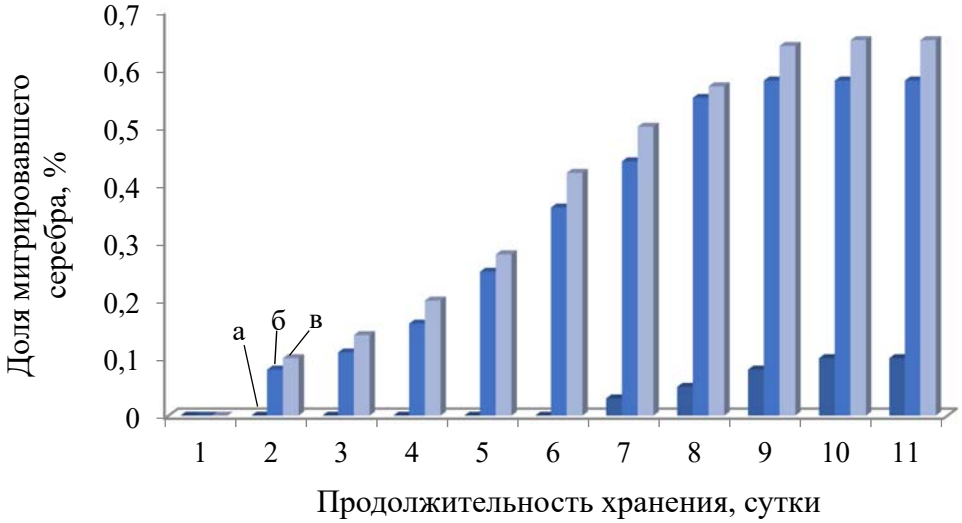


Рисунок 6.2.2 – Миграция серебра из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ в сливочное масло: а – температура –18 ºС, б – температура –10 ºС, в – температура 5 ºС; 1 – 0 сут, 2 – 4 сут, 3 – 8 сут, 4 – 12 сут, 5 – 16 сут, 6 – 20 сут, 7 – 24 сут, 8 – 28 сут, 9 – 32 сут, 10 – 36 сут, 11 – 40 сут

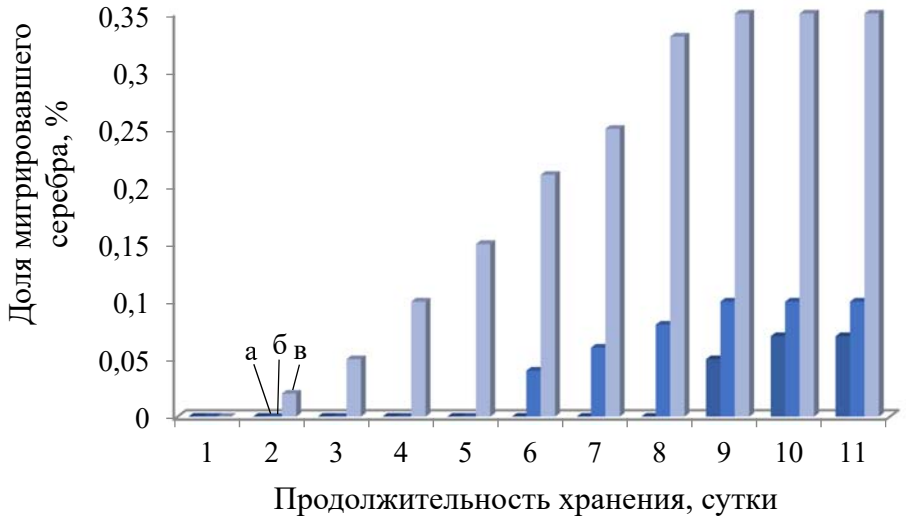


Рисунок 6.2.3 – Миграция серебра из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ в мороженое: а – температура –18 ºС, б – температура –10 ºС, в – температура 2 ºС; 1 – 0 сут, 2 – 1 сут, 3 – 2 сут, 4 – 3 сут, 5 – 4 сут, 6 – 5 сут, 7 – 6 сут, 8 – 7 сут, 9 – 8 сут, 10 – 9 сут, 11 – 10 сут

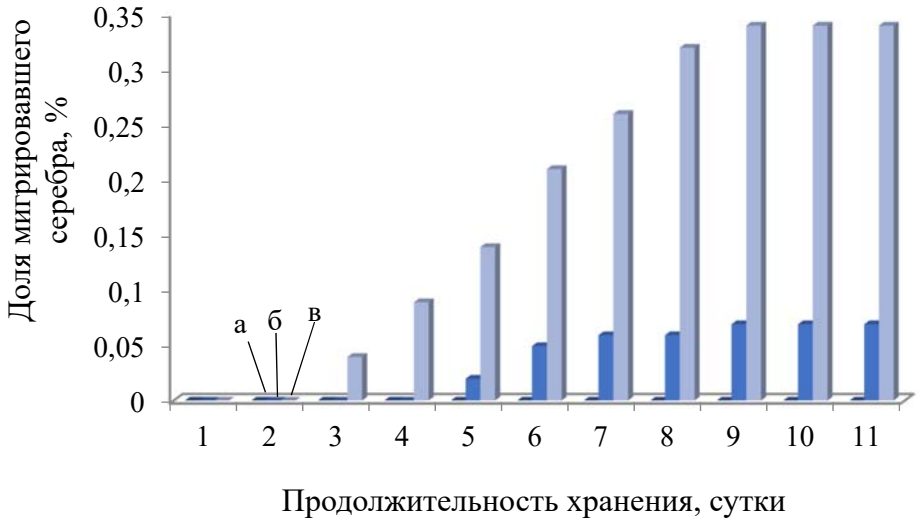


Рисунок 6.2.4 – Миграция серебра из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ в куриное мясо: а – температура –18 ºС, б – температура 0 ºС, в – температура 5 ºС; 1 – 0 сут, 2 – 1 сут, 3 – 2 сут, 4 – 3 сут, 5 – 4 сут, 6 – 5 сут, 7 – 6 сут, 8 – 7 сут, 9 – 8 сут, 10 – 9 сут, 11 – 10 сут

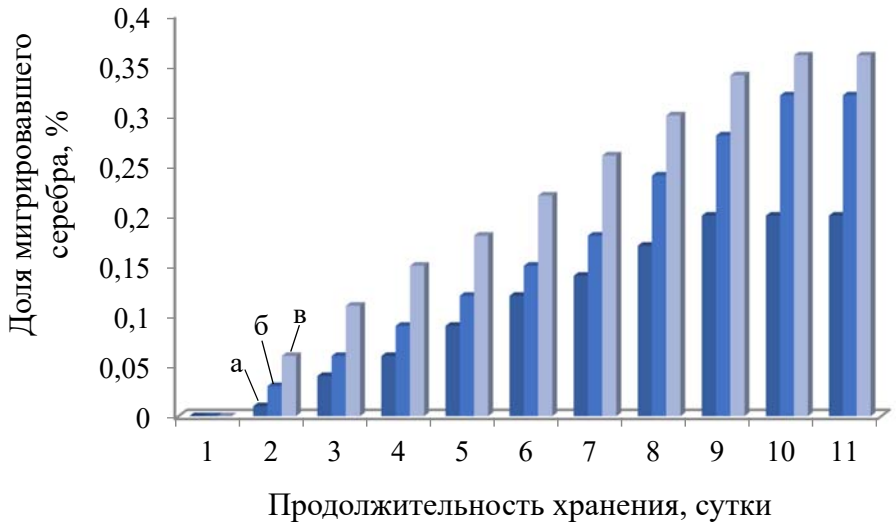


Рисунок 6.2.5 – Миграция серебра из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ в томаты:
а – температура 5 ºС, б – температура 18 ºС, в – температура 25 ºС;
1 – 0 сут, 2 – 2 сут, 3 – 4 сут, 4 – 6 сут, 5 – 8 сут, 6 – 10 сут, 7 – 12 сут,
8 – 14 сут, 9 – 16 сут, 10 – 18 сут, 11 – 20 сут

Результаты исследования миграции меди из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ в ранее отобранные пищевые продукты приведены на рисунках 6.2.6–6.2.10.

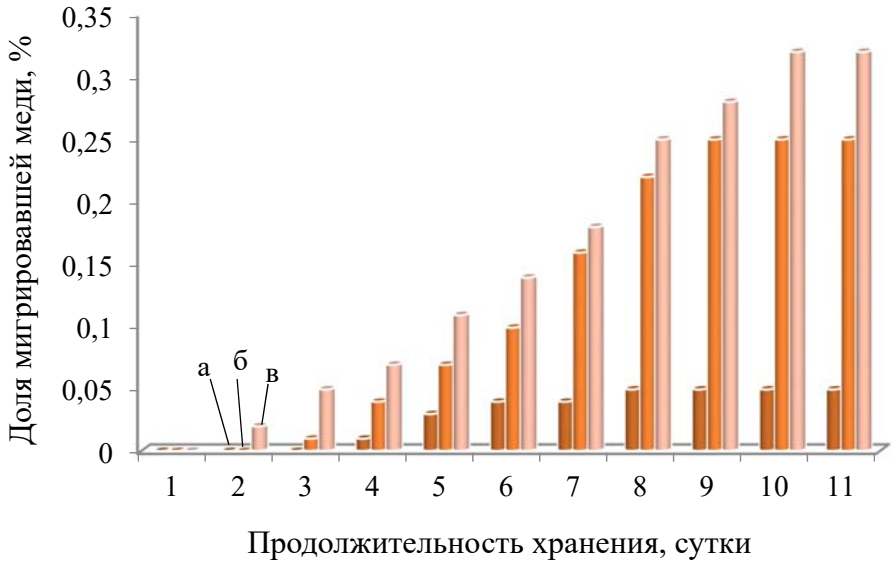


Рисунок 6.2.6 – Миграция меди из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ в творог:
а – температура –10 ºС, б – температура 0 ºС, в – температура 5 ºС;
1 – 0 сут, 2 – 2 сут, 3 – 4 сут, 4 – 6 сут, 5 – 8 сут, 6 – 10 сут, 7 – 12 сут,
8 – 14 сут, 9 – 16 сут, 10 – 18 сут, 11 – 20 сут

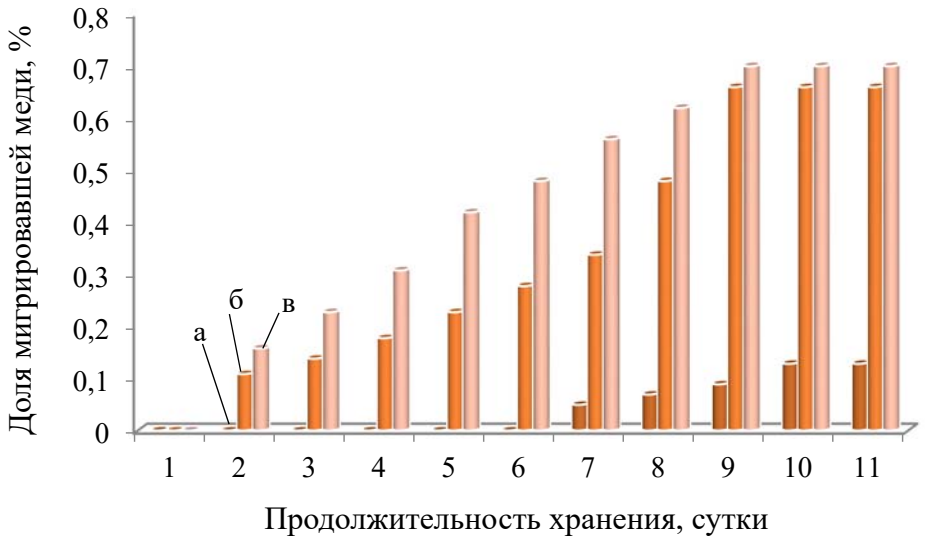


Рисунок 6.2.7 – Миграция меди из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ в сливочное масло: а – температура –18 ºС, б – температура –10 ºС, в – температура 5 ºС; 1 – 0 сут, 2 – 4 сут, 3 – 8 сут, 4 – 12 сут, 5 – 16 сут, 6 – 20 сут, 7 – 24 сут, 8 – 28 сут, 9 – 32 сут, 10 – 36 сут, 11 – 40 сут

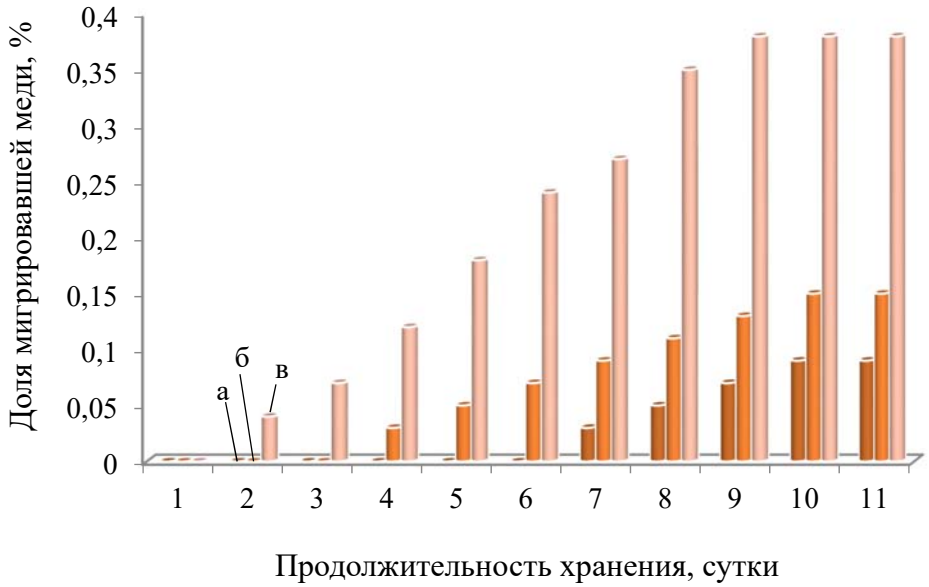


Рисунок 6.2.8 – Миграция меди из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ в мороженое: а – температура –18 ºС, б – температура –10 ºС, в – температура 2 ºС; 1 – 0 сут, 2 – 1 сут, 3 – 2 сут, 4 – 3 сут, 5 – 4 сут, 6 – 5 сут, 7 – 6 сут, 8 – 7 сут, 9 – 8 сут, 10 – 9 сут, 11 – 10 сут

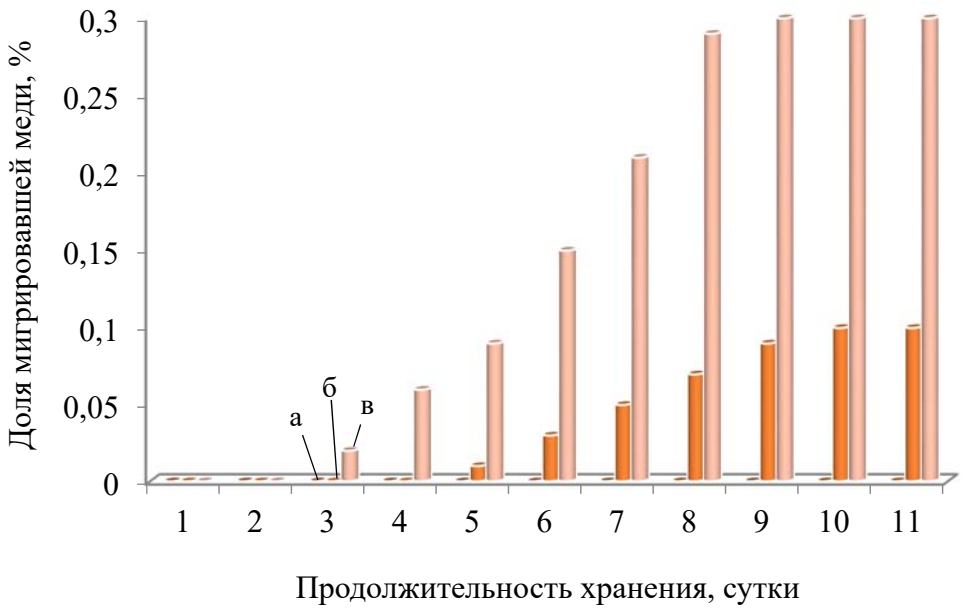


Рисунок 6.2.9 – Миграция меди из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ в куриное мясо:
а – температура –18 ºС, б – температура 0 ºС, в – температура 5 ºС;
1 – 0 сут, 2 – 1 сут, 3 – 2 сут, 4 – 3 сут, 5 – 4 сут, 6 – 5 сут, 7 – 6 сут,
8 – 7 сут, 9 – 8 сут, 10 – 9 сут, 11 – 10 сут

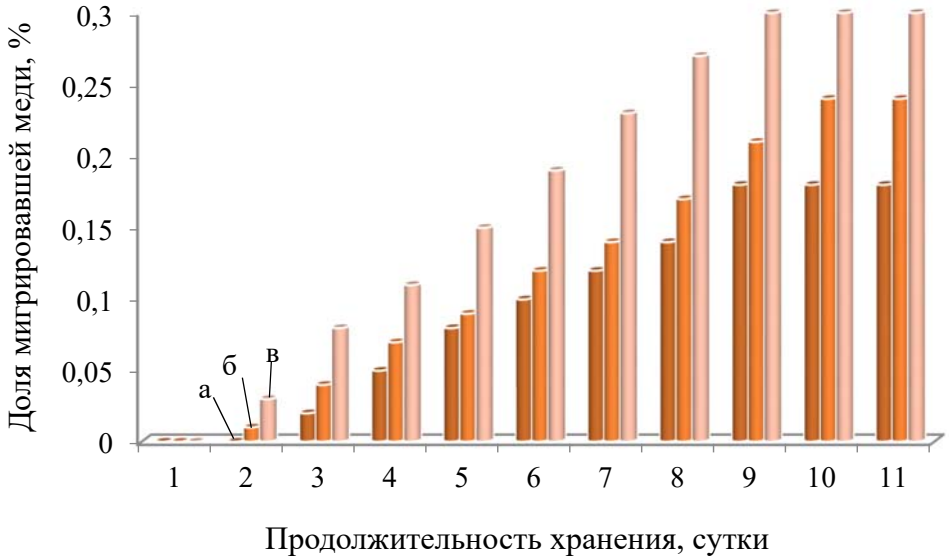


Рисунок 6.2.10 – Миграция меди из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ в томаты:
а – температура 5 ºС, б – температура 18 ºС, в – температура 25 ºС;
1 – 0 сут, 2 – 2 сут, 3 – 4 сут, 4 – 6 сут, 5 – 8 сут, 6 – 10 сут, 7 – 12 сут,
8 – 14 сут, 9 – 16 сут, 10 – 18 сут, 11 – 20 сут

На основании анализа данных (рисунки 6.2.6–6.2.10) миграция наноразмерной меди из антимикробной пленки закономерно снижается в ряду: сливочное масло > мороженое > творог > куриное мясо > томаты. Полученные результаты согласуются с данными экспериментов по изучению миграции наночастиц меди из антимикробных пленок в модельные среды *in vitro*: максимальная миграция антимикробного компонента наблюдалась в случае модельной жиросодержащей среды D. Аналогично предыдущей серии экспериментов повышение температуры приводит к увеличению миграции наноразмерной меди во все исследуемые пищевые продукты.

Результаты исследования миграции оксида цинка из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ в ранее отобранные пищевые продукты приведены на рисунках 6.2.11–6.2.15.

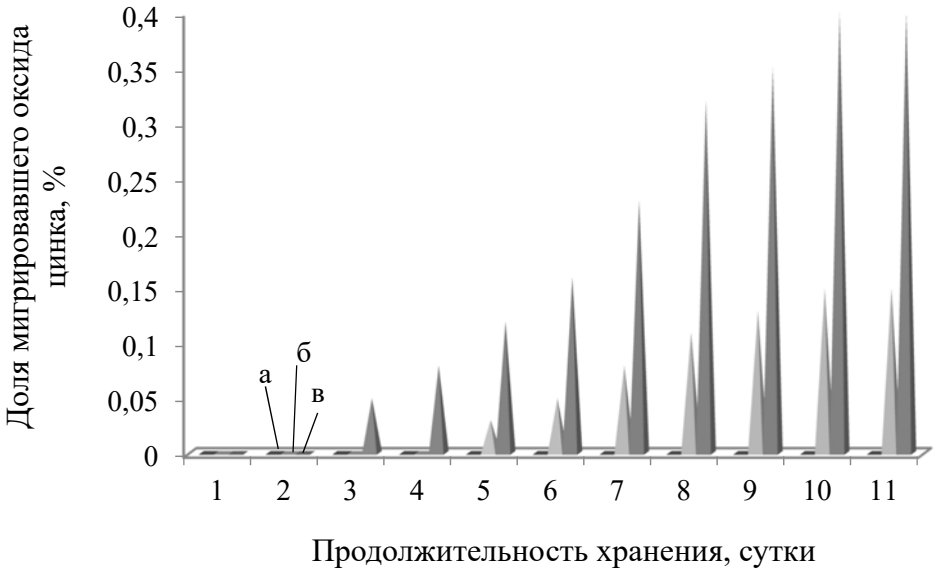


Рисунок 6.2.11 – Миграция оксида цинка из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ в творог: а – температура –10 ºС, б – температура 0 ºС, в – температура 5 ºС; 1 – 0 сут, 2 – 2 сут, 3 – 4 сут, 4 – 6 сут, 5 – 8 сут, 6 – 10 сут, 7 – 12 сут, 8 – 14 сут, 9 – 16 сут, 10 – 18 сут, 11 – 20 сут

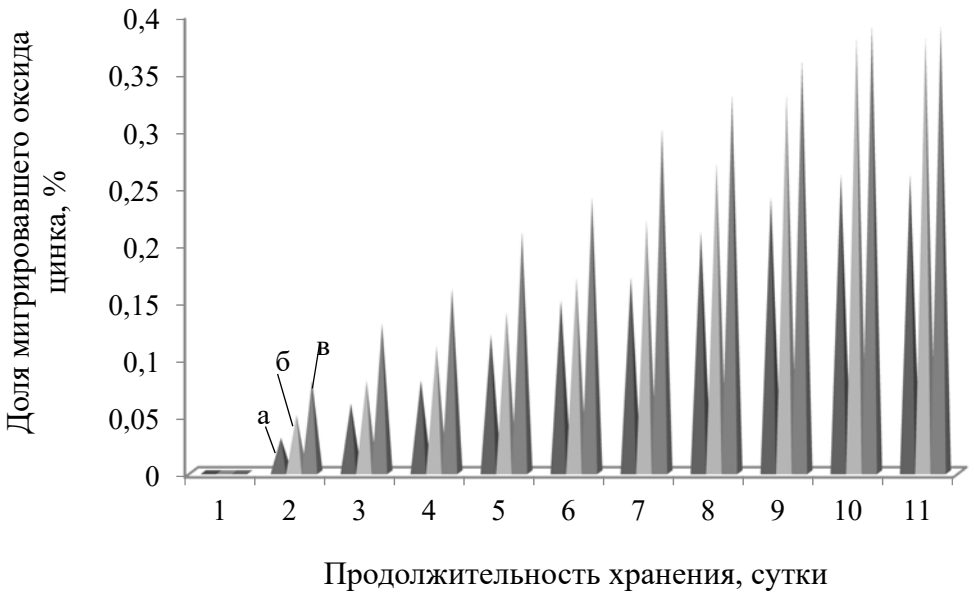


Рисунок 6.2.12 – Миграция оксида цинка из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ в сливочное масло: а – температура –18 ºС, б – температура –10 ºС, в – температура 5 ºС; 1 – 0 сут, 2 – 4 сут, 3 – 8 сут, 4 – 12 сут, 5 – 16 сут, 6 – 20 сут, 7 – 24 сут, 8 – 28 сут, 9 – 32 сут, 10 – 36 сут, 11 – 40 сут

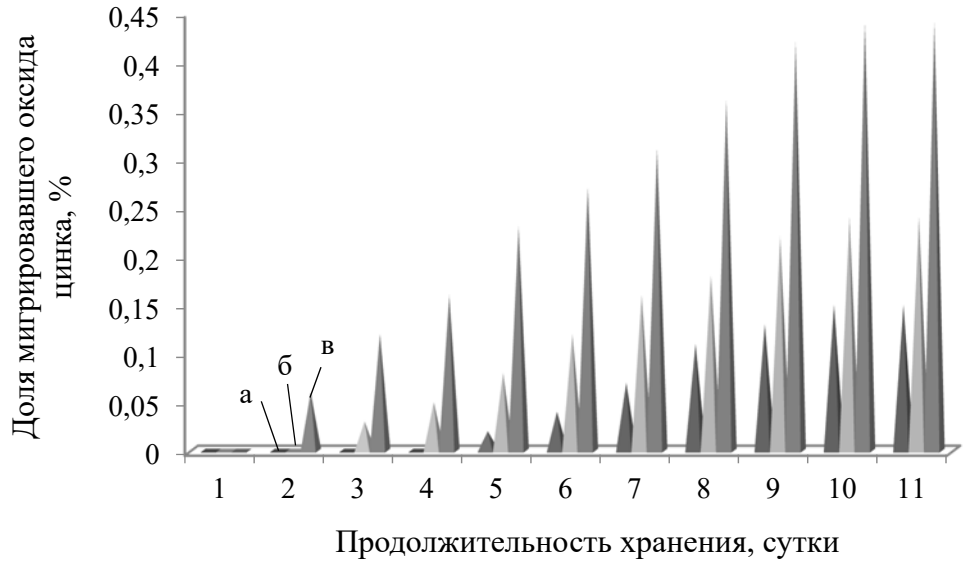


Рисунок 6.2.13 – Миграция оксида цинка из образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ в мороженое: а – температура –18 ºС, б – температура –10 ºС, в – температура 2 ºС; 1 – 0 сут, 2 – 1 сут, 3 – 2 сут, 4 – 3 сут, 5 – 4 сут, 6 – 5 сут, 7 – 6 сут, 8 – 7 сут, 9 – 8 сут, 10 – 9 сут, 11 – 10 сут

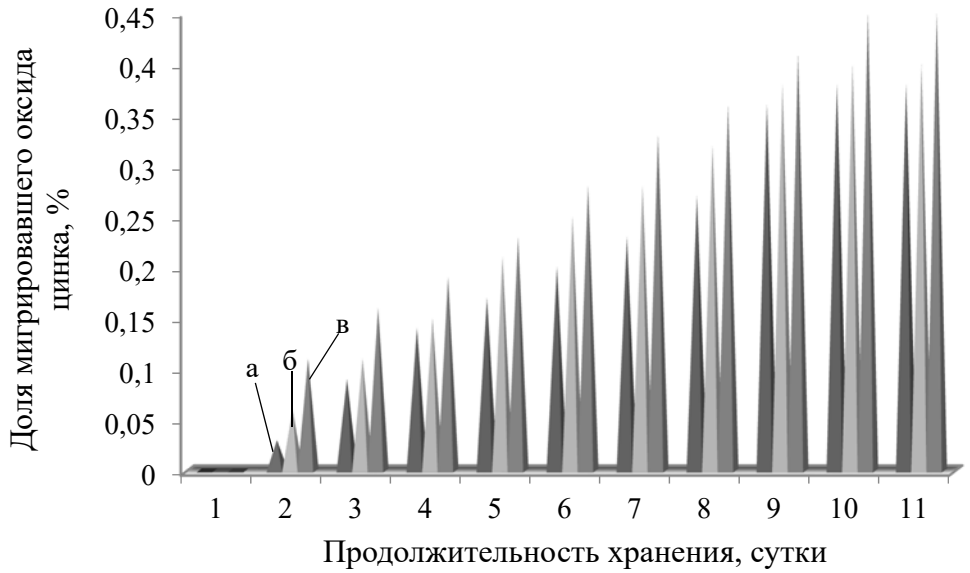


Рисунок 6.2.14 – Миграция оксида цинка из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ в куриное мясо: а – температура –18 ºС, б – температура 0 ºС, в – температура 5 ºС; 1 – 0 сут, 2 – 1 сут, 3 – 2 сут, 4 – 3 сут, 5 – 4 сут, 6 – 5 сут, 7 – 6 сут, 8 – 7 сут, 9 – 8 сут, 10 – 9 сут, 11 – 10 сут

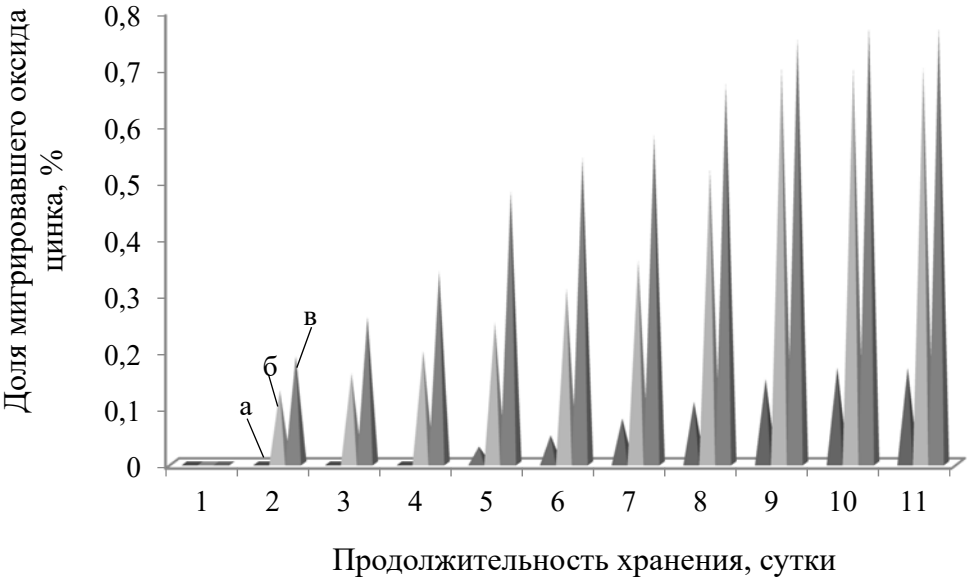


Рисунок 6.2.15 – Миграция оксида цинка из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ в томаты: а – температура 5 ºС, б – температура 18 ºС, в – температура 25 ºС; 1 – 0 сут, 2 – 2 сут, 3 – 4 сут, 4 – 6 сут, 5 – 8 сут, 6 – 10 сут, 7 – 12 сут, 8 – 14 сут, 9 – 16 сут, 10 – 18 сут, 11 – 20 сут

Из рисунков 6.2.11–6.21.15 следует, что увеличение миграции наночастиц оксида цинка из образцов антимикробной пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ наблюдается в ряду пищевых продуктов: томаты > куриное мясо > мороженое > творог > сливочное масло. Полученные данные согласуются с результатами экспериментов по изучению миграции наноразмерного оксида цинка из антимикробных пленок в модельные среды *in vitro*: минимальная миграция биоцидного компонента характерна для модельной жиросодержащей среды D, максимальная – для модельной среды B (CH_3COOH). Аналогично предыдущим сериям экспериментов повышение температуры – увеличение миграции наночастиц оксида цинка во все исследуемые пищевые продукты.

6.3. Анализ показателей безопасности антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных

В данной работе определяли безопасность образцов биоразлагаемых пленок на основе полисахаридов и их производных с антимикробными агентами в соответствии с требованиями МУ 1.2.2638-10. Результаты определения миграции наноразмерных компонентов (Ag, Cu и ZnO) из пленок на основе полисахаридов и их производных (образцы $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$) в различные модельные среды (B, C, D) представлены в таблице 6.3.1. Тестирование осуществляли при комнатной температуре, используя время экспонирования модельной средой 10 суток.

Таблица 6.3.1 – Миграция наночастиц из антимикробных пленок в различные модельные среды

Обозначение образца	Миграция антимикробного агента, мг/л, в модельную среду		
	B	C	D
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	0,04	0,01	0,08
$C_{20}G_{2,}5A_{2,5}Cu_{0,01}$	0,12	0,14	0,16
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	0,20	0,17	0,13

Расчет оценочной экспозиции Ê (по формуле (2.4.17), а также коэффициентов опасности H_{10} (по формуле (2.4.18) и H_{90} (по формуле (2.4.19) для каждого образца антимикробной пленки приведен в таблице 6.3.2.

Таблица 6.3.2 – Результаты расчета оценочной экспозиции Ê и коэффициентов опасности

Обозначение образца	Ê, мг/день	*H10*	*H90*
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	0,014	0,03	0,26
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	0,041	0,08	0,75
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	0,066	0,13	**1,21**

Вывод. Данные, представленные в таблице 6.3.3, свидетельствуют о том, что образцы пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ и $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ удовлетворяют требованиям безопасности, изложенным в МУ 1.2.2638-10 ($H_{90} < 1$). Для пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ требуется разработка 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).

6.4. Заключение по шестой главе

1. Изучены закономерности миграции наночастиц серебра, меди и оксида цинка из антимикробных пленок в модельные среды *in vitro*. Использовали образцы пленок: $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$, $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$. В качестве модельных сред использовали воду (среда A); 3 %-ный водный раствор (v/v) уксусной кислоты (среда B); 15 %-ный водный раствор (v/v) этанола (среда C) и синтетическую жиросодержащую модельную среду HB 307 (среда D). Эксперименты проводили для трех разных температур: 4 ºC, 25 ºC и 37 ºC. В ходе экспериментов установлено отсутствие миграции наночастиц серебра, меди и оксида цинка в среду A для всех образцов пленок при рассматриваемых температурных режимах.

2. Установлено, что максимальная скорость миграции наноразмерного серебра при 4 ºС 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). Показано, что миграция наночастиц серебра из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ в тестируемые модельные среды при 4 ºС описывается кинетикой первого порядка.

Максимальная скорость миграции наноразмерного серебра при температуре 25 ºС 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). Показано, что миграция наночастиц серебра из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ в тестируемые модельные среды при 25 ºС описывается кинетикой первого порядка.

Максимальная скорость миграции наноразмерного серебра при температуре 37 ºС 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). Показано, что миграция наночастиц серебра из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ в тестируемые модельные среды при 37 ºС описывается кинетикой первого порядка.

В результате расчета коэффициентов диффузии, констант скорости и начальных скоростей миграции наночастиц серебра из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ показано, что кинетические величины процесса миграции при всех исследованных температурных режимах (4 ºС, 25 ºС и 37 ºС) закономерно снижаются в ряду модельных сред D > B > C.

3. Установлено, что максимальная скорость миграции наночастиц меди из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ при 4 ºС наблюдается при использовании модельной жиросодержащей среды D, а минимальная – в случае 3 %-ного раствора уксусной кислоты (среда В). Миграция меди в среду D достигает равновесия в момент времени 1800 с (30 мин), в среду В – 10800 с (180 мин), а в среду С – 4500 с (75 мин). Показано,

что миграция наночастиц меди из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ в рассматриваемые модельные среды при 4 ºС описывается кинетикой первого порядка.

Максимальная скорость миграции наноразмерной меди из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ при температуре 25 ºС характерна для модельной жиросодержащей среды D, а минимальная – для 3 %-ного раствора уксусной кислоты (среда B). Миграция меди в среду D достигает равновесия в момент времени 1200 с (20 мин), в среду B – 9000 с (150 мин), а в среду C – 3000 с (50 мин). Показано, что миграция наночастиц меди из образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ в тестируемые модельные среды при температуре 25 ºС описывается кинетикой первого порядка.

Установлено, что максимальная скорость миграции наночастиц меди из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ при температуре 37 ºС характерна для модельной жиросодержащей среды D, а минимальная – для 3 %-ного раствора уксусной кислоты (среда B). Миграция меди в среду D достигает равновесия в момент времени 600 с (10 мин), в среду B – 5400 с (90 мин), а в среду C – 2400 с (40 мин). Показано, что миграция наночастиц меди из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ в тестируемые модельные среды при температуре 37 ºС описывается кинетикой первого порядка.

В результате расчета коэффициентов диффузии, констант скорости и начальных скоростей миграции наночастиц меди из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ показано, что кинетические величины процесса миграции наноразмерной меди из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ при всех исследованных температурных режимах (4 ºС, 25 ºС и 37 ºС) закономерно снижаются в ряду модельных сред D > C > B.

4. В ходе проведенных экспериментов установлено, что максимальная скорость миграции наноразмерного оксида цинка из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ при температуре 4 ºС характерна для 3 %-ного раствора уксусной кислоты (среда B), а минимальная – для жиросодержащей среды D. Миграция антимикробного агента в среду B достигает равновесия в момент времени 4500 с (75 мин), в среду D – 13200 с (220 мин), а в среду C – 7200 с (120 мин). Показано, что миграция наночастиц оксида цинка из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ в тестируемые модельные среды при 4 ºС описывается кинетикой первого порядка.

Максимальная скорость миграции наноразмерного оксида цинка из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ при 25 ºС характерна для 3 %-ного раствора уксусной кислоты (среда B), а минимальная – для жиросодержащей среды D. Миграция оксида цинка в среду B достигает равновесия в момент времени 3000 с (50 мин), в среду D – 9000 с (150 мин), а в среду C – 4500 с (75 мин). Показано, что миграция наночастиц оксида цинка из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ в тестируемые модельные среды при 25 ºС описывается кинетикой первого порядка.

Установлено, что максимальная скорость миграции наночастиц оксида цинка из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ при температуре 37 ºС характерна для 3 %-ного раствора уксусной кислоты (среда B), а минимальная – для модельной жиросодержащей среды D. Миграция оксида цинка в среду B достигает равновесия в момент времени 2100 с (35 мин), в среду D – 7200 с (120 мин), а в среду C – 3600 с (60 мин). Миграция наночастиц оксида цинка из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ в тестируемые модельные среды при 37 ºС описывается кинетикой первого порядка.

В результате расчета коэффициентов диффузии, констант скорости и начальных скоростей миграции наночастиц оксида цинка из образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ показано, что кинетические величины процесса миграции наночастиц оксида цинка из образца пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ при всех исследованных температурных режимах (4 ºС, 25 ºС и 37 ºС) закономерно снижаются в ряду модельных сред B > C > D.

В результате низких скоростей высвобождения антимикробных агентов в водные модельные среды скорость их диффузии в продукты питания с высоким содержанием влаги также ожидается низкая, что может снизить возможность появления посторонних привкусов в упакованных пищевых продуктах.

5. Изучены закономерности 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.

Показано, что миграция наночастиц серебра закономерно снижается в ряду: сливочное масло > творог > томаты > мороженое > куриное мясо. Эксперименты показали, что миграция наноразмерной меди из антимикробной пленки (образец

$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$) закономерно снижается в ряду: сливочное масло > мороженое > творог > куриное мясо > томаты; увеличение миграции наночастиц оксида цинка из образцов антимикробной пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ наблюдается в ряду пищевых продуктов: томаты > куриное мясо > мороженое > творог > сливочное масло. Полученные данные коррелируют с результатами исследования закономерностей миграции наноразмерного серебра, меди и оксида цинка из антимикробных пленок в модельные среды *in vitro*.

Проведена оценка безопасности антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных в соответствии с требованиями МУ 1.2.2638-10. В результате расчета оценочной экспозиции Ê и коэффициентов опасности H_{10} и H_{90} установлено, что образцы пленок $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ и $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ удовлетворяют требованиям безопасности, изложенным в МУ 1.2.2638-10 ($H_{90} < 1$). Для образцов пленки $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ требуется разработка комплекса мер по ограничению экспонирования населения наноматериалом данного вида.

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.

7.1. Принципиальная схема производства антимикробных пленок, расчет материальных потоков

По результатам исследований, направленных на разработку оптимальных составов биоразлагаемых полимеров на основе полисахаридов и их производных, разработку методологии конструирования пленок с антимикробными свойствами и оптимизацию технологического процесса получения антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных, предложены принципиальные схемы производства антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных для использования в пищевой промышленности.

Принципиальные схемы производства антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных (экструзия с раздувом и экструзия через щелевую фильеру) приведены на рисунках 7.1.1–7.1.2.

При проведении материальных расчетов разработанной технологии были использованы следующие экспериментальные данные:

1) синтез наночастиц серебра осуществляют при температуре 100 ºС;

2) растворы полисахаридов и их производных перед их смешиванием нагревают до 95 °С;

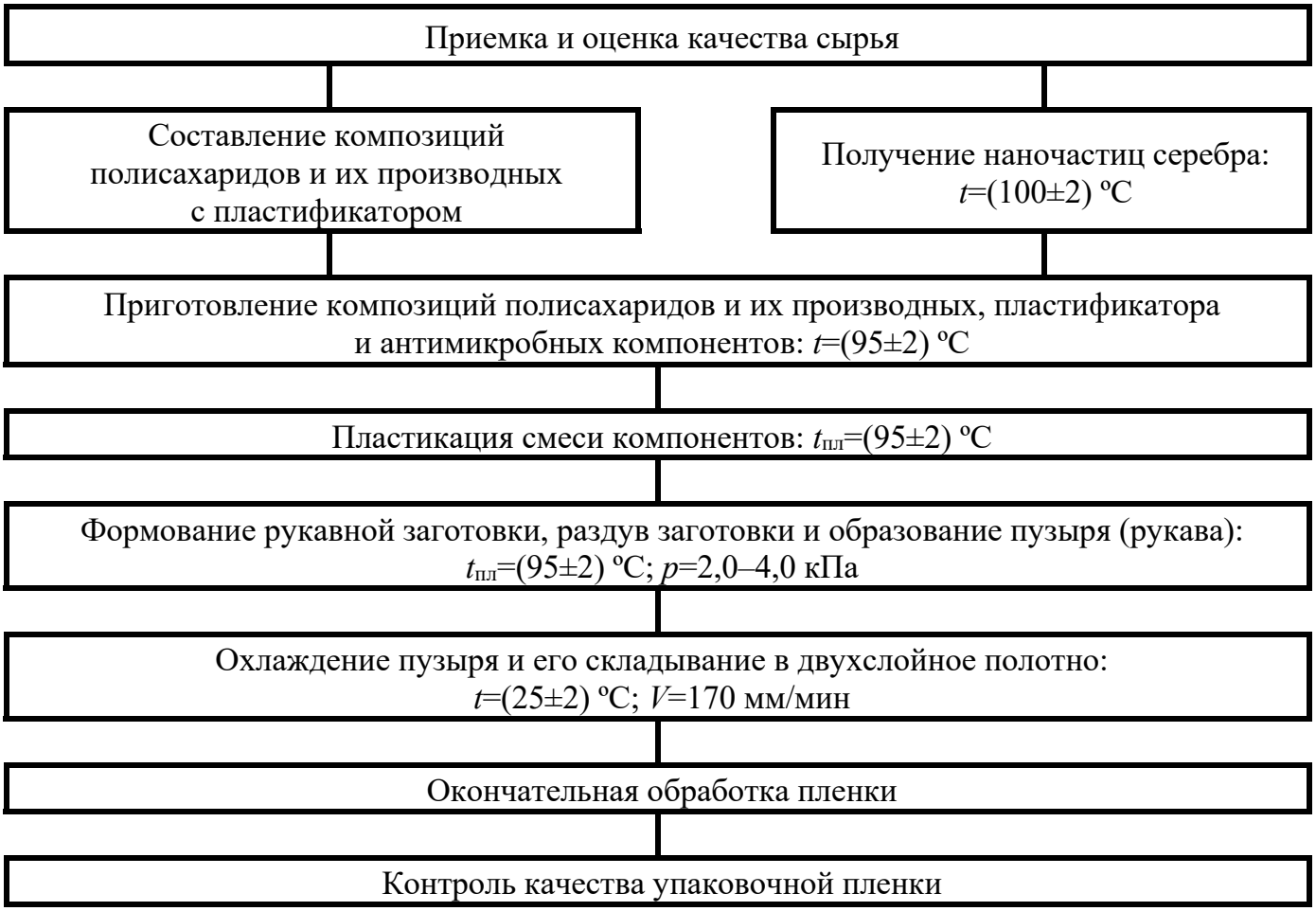


Рисунок 7.1.1 – Принципиальная схема производства антимикробных пленок для пищевой промышленности на основе полисахаридов и их производных методом экструзии с раздувом

3) смесь для получения пленки пластицируется при температуре 95 °С;

4) формование рукавной заготовки, раздув заготовки и образование пузыря происходит при давлении 2,0–4,0 кПа (в случае экструзии с раздувом);

5) охлаждение пузыря и его складывание в двухслойное полотно осуществляется при температуре 25 ºС (в случае экструзии с раздувом);

6) формование пленки (в случае экструзии через щелевую фильеру) осуществляется при температуре пластикации смеси компонентов 95 °С и при температуре водяного охлаждения 30 ºС.

Рисунок 7.1.2 – Принципиальная схема производства антимикробных пленок для пищевой промышленности на основе полисахаридов и их производных методом экструзии через щелевую фильеру

Расчет материальных потоков проводили для периодического процесса, распределение фонда времени на один цикл представлено в таблице 7.1.1.

Таблица 7.1.1 – Распределение фонда времени на один цикл технологического процесса

Наименование технологической операции	Продолжительность технологической операции, ч	Наименование технологии	
		Экструзия с раздувом	Экструзия через щелевую фильеру
Получение наночастиц серебра	0,5	да	да
Составление композиций полисахаридов и их производных с пластификатором	0,5	да	да
Приготовление композиций полисахаридов и их производных, пластификатора и антимикробных компонентов	0,5	да	да

Окончание таблицы 7.1.1

Наименование технологической операции	Продолжительность технологической операции, ч	Наименование технологии	
		Экструзия с раздувом	Экструзия через щелевую фильеру
Пластикация смеси компонентов	4,0	да	да
Формование рукавной заготовки, раздув заготовки и образование пузыря (рукава)	10,0	да	нет
Охлаждение пузыря и его складывание в двухслойное полотно	4,0	да	нет
Формование пленки	12,0	нет	да
Окончательная обработка пленки	2,0	да	да
	Итого	21,5 ч	19,5 ч

Общее число циклов в течение года составляет:

$N = \frac{365 \cdot 24}{21,5} = 407$ циклов – для технологии получения антимикробной пленки методом экструзии с раздувом;

$N = \frac{365 \cdot 24}{19,5} = 449$ циклов – для технологии получения антимикробной пленки методом экструзии через щелевую фильеру.

Согласно экспериментальным данным, массовые расходы компонентов антимикробной пленки, содержащей наночастицы серебра, составляют:

$G_{агар\text{-}агар}$ = 25,0 кг/цикл

$G_{каррагинан}$ – 200,0 кг/цикл

$G_{ГПМЦ}$ – 25,0 кг/цикл

$G_{глицерин}$ – 100,0 кг/цикл

$G_{наночастицы\ серебра}$ – 0,1 кг/цикл

$G_{вода}$ – 649,9 кг/цикл.

Для расчета материального баланса технологического процесса получения антимикробной пленки приняли потери компонентов согласно таблице 7.1.2.

Таблица 7.1.2 – Потери компонентов на стадиях технологического процесса получения антимикробной пленки

Стадия	Вещество	Потери, %
Получение наночастиц серебра	Нитрат серебра Цитрат натрия	5,0 5,0
Составление композиций полисахаридов и их производных с пластификатором	Агар-агар Каррагинан ГПМЦ Глицерин Вода	0,5 0,5 0,5 0,5 0,5
Приготовление композиций полисахаридов и их производных, пластификатора и антимикробных компонентов	Композиция полисахаридов с пластификатором Раствор наночастиц серебра	0,5 0,5
Пластикация смеси компонентов	Смесь компонентов для получения антимикробной пленки	1,25
Формование рукавной заготовки, раздув заготовки и образование пузыря (рукава)	Расплавленная смесь компонентов для получения антимикробной пленки	1,0
Охлаждение пузыря и его складывание в двухслойное полотно	Пленочный пузырь	0,5
Формование пленки	Расплавленная смесь компонентов для получения антимикробной пленки	0,8
Окончательная обработка пленки	Готовая антимикробная пленка	1,5

Расчет стадии получения наночастиц серебра:

$G_{\text{нитрат серебра}} = 0{,}014$ кг/цикл

$G_{\text{цитрат натрия}} = 0{,}091$ кг/цикл

Потери на стадии: $\Delta G_{\text{нитрат серебра}} = 0{,}05 \cdot 0{,}014 = 0{,}0007$ кг/цикл

$\Delta G_{\text{цитрат натрия}} = 0{,}05 \cdot 0{,}091 = 0{,}0045$ кг/цикл

$\Sigma\Delta G = 0{,}005$ кг/цикл

Расчет стадии составления композиций полисахаридов и их производных с пластификатором:

$G_{агар\text{-}агар}$ = 25,0 кг/цикл

$G_{каррагинан}$ = 200,0 кг/цикл

$G_{ГПМЦ}$ = 25,0 кг/цикл

$G_{глицерин}$ = 100,0 кг/цикл

$G_{вода}$ = 649,9 кг/цикл

Потери на стадии: $\Delta G_{агар\text{-}агар} = 0{,}005 \cdot 25{,}0 = 0{,}125$ кг/цикл

$\Delta G_{каррагинан} = 0{,}005 \cdot 200{,}0 = 1{,}00$ кг/цикл

$\Delta G_{ГПМЦ} = 0{,}005 \cdot 25{,}0 = 0{,}125$ кг/цикл

$\Delta G_{глицерин} = 0{,}005 \cdot 100{,}0 = 0{,}500$ кг/цикл

$\Delta G_{вода} = 0{,}005 \cdot 649{,}9 = 3{,}25$ кг/цикл

$\Sigma\Delta G$ = 5,00 кг/цикл

Расчет стадии приготовления композиций полисахаридов и их производных, пластификатора и антимикробных компонентов:

$G_{композиция\ полисахаридов\ с\ пластификатором}$ = 994,9 кг/цикл

$G_{раствор\ наночастиц\ серебра}$ = 0,1 кг/цикл

Потери на стадии: $\Delta G_{композиция\ полисахаридов\ с\ пластификатором} = 0{,}005 \cdot 994{,}9 = 4{,}98$ кг/цикл

$\Delta G_{раствор\ наночастиц\ серебра} = 0{,}005 \cdot 0{,}1 = 0{,}0005$ кг/цикл

$\Sigma\Delta G$ = 5,00 кг/цикл

Расчет стадии пластикации смеси компонентов:

$G_{смесь\ компонентов}$ = 990,0 кг/цикл

Потери на стадии: $\Delta G_{смесь\ компонентов} = 0{,}0125 \cdot 990{,}0 =$ **12,5 кг/цикл**

Расчет стадии формования рукавной заготовки, раздува заготовки и образования пузыря (рукава):

$G_{расплавленная\ смесь\ компонентов}$ = 977,5 кг/цикл

Потери на стадии: $\Delta G_{расплавленная\ смесь\ компонентов} = 0{,}01 \cdot 977{,}5 =$ **10,0 кг/цикл**

Расчет стадии охлаждения пузыря и его складывания в двухслойное полотно:

$G_{пленочный\ пузырь}$ = 967,5 кг/цикл

Потери на стадии: $\Delta G_{пленочный\ пузырь}$ = 0,005·967,5 = **5,00 кг/цикл**

Расчет стадии формования пленки (экструзия через щелевую фильеру):

$G_{расплавленная\ смесь\ компонентов}$ = 977,5 кг/цикл

Потери на стадии: $\Delta G_{расплавленная\ смесь\ компонентов}$ = 0,008·977,5 = **8,0 кг/цикл**

Расчет стадии окончательной обработки пленки:

для экструзии с раздувом:

$G_{двухслойное\ полотно}$ = 962,5 кг/цикл

Потери на стадии: $\Delta G_{двухслойное\ полотно}$ = 0,015·962,5 = **14,4 кг/цикл**

для экструзии через щелевую фильеру:

$G_{готовая\ антимикробная\ пленка}$ = 969,5 кг/цикл

Потери на стадии: $\Delta G_{готовая\ антимикробная\ пленка}$ = 0,015·969,5 = **14,5 кг/цикл**

Результаты материального расчета сведены в таблицах 7.1.3-7.1.4.

Таблица 7.1.3 – Сводная таблица материального баланса (для антимикробной пленки, содержащей наночастицы серебра, полученной методом экструзии с раздувом)

Вещество	Приход, кг/цикл	Вещество	Расход, кг/цикл
Стадия составления композиций полисахаридов и их производных с пластификатором			
Агар-агар Каррагинан ГПМЦ Глицерин Вода	25,0 200,0 25,0 100,0 649,9	Композиция полисахаридов с пластификатором Потери (отходы)	994,9 5,0
Итого	999,9	Итого	999,9
Стадия получения наночастиц серебра			
Нитрат серебра Цитрат натрия	0,014 0,091	Раствор наночастиц серебра Потери (отходы)	0,100 0,005
Итого	0,105	Итого	0,105
Стадия приготовления композиций полисахаридов и их производных, пластификатора и антимикробных компонентов			

Окончание таблицы 7.1.3

Вещество	Приход, кг/цикл	Вещество	Расход, кг/цикл
Композиция полисахаридов с пластификатором Раствор наночастиц серебра	994,9 0,1	Смесь компонентов для получения антимикробной пленки Потери (отходы)	990,0 5,0
Итого	995,0	Итого	995,0
Стадия пластикации смеси компонентов			
Смесь компонентов для получения антимикробной пленки	990,0	Расплавленная смесь компонентов для получения антимикробной пленки Потери (отходы)	977,5 12,5
Итого	990,0	Итого	990,0
Стадия формования рукавной заготовки, раздува заготовки и образования пузыря (рукава)			
Расплавленная смесь компонентов для получения антимикробной пленки	977,5	Пленочный пузырь Потери (отходы)	967,5 10,0
Итого	977,5	Итого	977,5
Стадия охлаждения пузыря и его складывания в двухслойное полотно			
Пленочный пузырь	967,5	Двухслойное полотно Потери (отходы)	962,5 5,0
Итого	967,5	Итого	967,5
Стадия окончательной обработки пленки			
Двухслойное полотно	962,5	Рулоны упакованной антимикробной пленки Потери (отходы)	948,1 14,4
Итого	962,5	Итого	962,5

Таблица 7.1.4 – Сводная таблица материального баланса (для антимикробной пленки, содержащей наночастицы серебра, полученной методом экструзии через щелевую фильеру)

Вещество	Приход, кг/цикл	Вещество	Расход, кг/цикл
Стадия составления композиций полисахаридов и их производных с пластификатором			
Агар-агар Каррагинан ГПМЦ Глицерин Вода	25,0 200,0 25,0 100,0 649,9	Композиция полисахаридов с пластификатором Потери (отходы)	994,9 5,0
Итого	999,9	Итого	999,9
Стадия получения наночастиц серебра			
Нитрат серебра Цитрат натрия	0,014 0,091	Раствор наночастиц серебра Потери (отходы)	0,100 0,005
Итого	0,105	Итого	0,105
Стадия приготовления композиций полисахаридов и их производных, пластификатора и антимикробных компонентов			
Композиция полисахаридов с пластификатором Раствор наночастиц серебра	994,9 0,1	Смесь компонентов для получения антимикробной пленки Потери (отходы)	990,0 5,0
Итого	995,0	Итого	995,0
Стадия пластикации смеси компонентов			
Смесь компонентов для получения антимикробной пленки	990,0	Расплавленная смесь компонентов для получения антимикробной пленки Потери (отходы)	977,5 12,5
Итого	990,0	Итого	990,0
Стадия формования пленки			
Расплавленная смесь компонентов для получения антимикробной пленки	977,5	Готовая антимикробная пленка Потери (отходы)	969,5 8,0
Итого	977,5	Итого	977,5
Ствдия окончательной обработки пленки			

Окончание таблицы 7.1.4

Вещество	Приход, кг/цикл	Вещество	Расход, кг/цикл
Готовая антимикробная пленка	969,5	Рулоны упакованной антимикробной пленки Потери (отходы)	955,0 14,5
Итого	969,5	Итого	969,5

7.2. Описание технологической схемы производства антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных, расчет энергетических затрат

Технологическая схема производства антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных методом экструзии с раздувом представлена на рисунке 7.2.1, методом экструзии через щелевую фильеру – на рисунке 7.2.2.

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. Исходным сырьем для получения упаковочной пленки являются полисахариды и их производные (агар-агар, каррагинан, гидроксипропилметилцеллюлоза – ГПМЦ), пластификатор глицерин и компоненты для получения антимикробных агентов – наночастиц серебра (нитрат серебра, цитрат натрия).

Оценивают соответствие показателей: а) качества (цвет; запах и вкус геля с массовой долей сухих веществ 0,85 %; наличие посторонних примесей; прочность геля с массовыми долями сухого агара 0,85 % и сахара 70 %; падение прочности геля с массовой долей сухого агара 0,85 % после нагревания раствора в течение 2 ч; температура плавления геля с массовой долей сухого агара 0,85 %; температура гелеобразования раствора агара с массовой долей сухого агара 0,85 %; температура гелеобразования раствора агара с массовыми долями сухого агара 0,85 % и сахара 70 %; массовая доля воды; массовая доля золы; наличие йода; массовая доля веществ, нерастворимых в горячей воде);

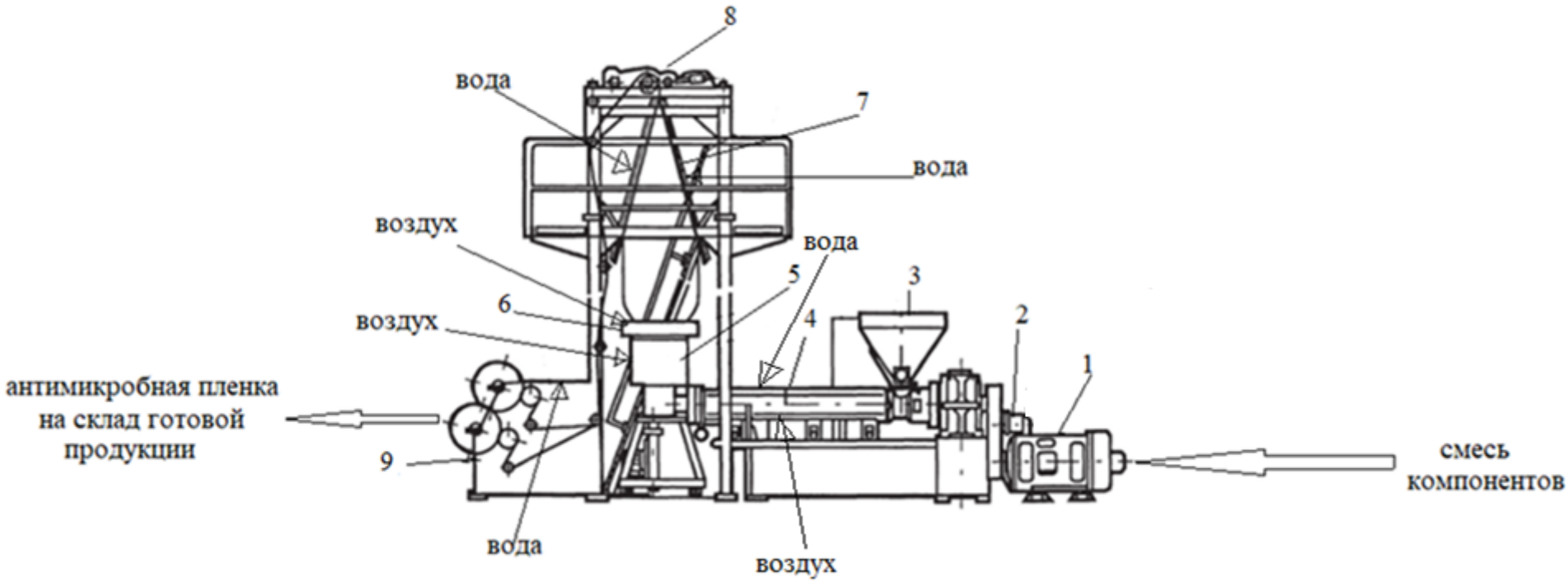


Рисунок 7.2.1 – Технологическая схема производства антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных методом экструзии с раздувом: 1 – напольный бункер, 2 – ленточный транспортер, 3 – бункер экструдера, 4 – экструдер (зона плавления), 5 – экструзионная головка, 6 – кольцо обдува, 7 – щеки складывающие, 8 – приемное устройство, 9 – устройство намотки

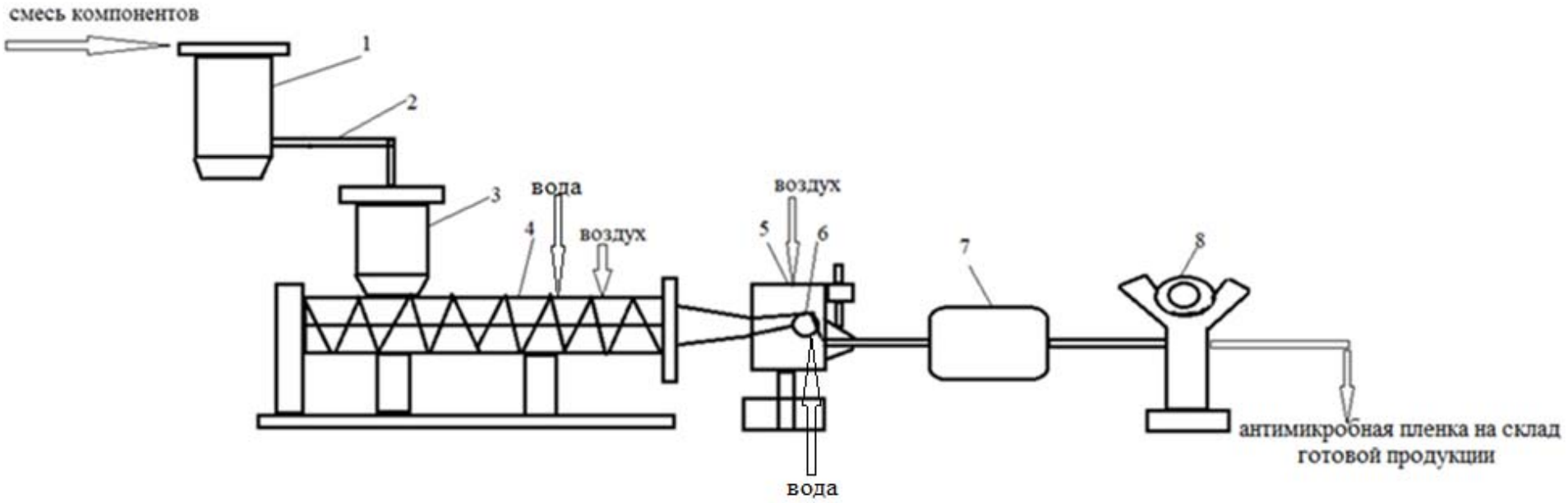


Рисунок 7.2.2 – Технологическая схема производства антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных методом экструзии через щелевую фильеру: 1 – напольный бункер, 2 – ленточный транспортер, 3 – бункер экструдера, 4 – экструдер (зона плавления), 5 – щелевая головка, 6 – охлаждающий барабан, 7 – приемное устройство, 8 – устройство намотки

б) безопасности (массовая концентрация свинца, кадмия, мышьяка, ртути; КМАФАнМ; колиформные бактерии; бактерии группы протея; патогенные микроорганизмы) агар-агара требованиям ГОСТ 16280-2002.

Оценивают соответствие показателей: а) качества (внешний вид и консистенция; запах, цвет, вкус; массовая доля влаги; pH суспензии 1:100; вязкость 1,5 %-ного раствора при 75 °С; массовая доля сульфатов; массовая доля золы; массовая доля вещества, не растворимого в кислоте; массовая доля растворителя);

б) безопасности (массовая концентрация свинца, кадмия, мышьяка, ртути; КМАФАнМ; патогенные микроорганизмы; колиформные бактерии) каррагинана требованиям CAS 11114-20-8.

Оценивают соответствие показателей: а) качества (внешний вид и консистенция; запах, цвет, вкус; массовая доля влаги; pH раствора 1:100; массовая доля сульфатированной золы);

б) безопасности (массовая концентрация свинца, кадмия, мышьяка, ртути; массовая концентрация пропилен хлоргидрина; КМАФАнМ; патогенные микроорганизмы; колиформные бактерии) ГПМЦ требованиям CAS 9004-65-3.

В технологии получения упаковочной пленки в качестве пластификатора используют глицерин марки ПК-94. Оценивают соответствие показателей качества (прозрачность; запах; цветное число; относительная плотность при 20 ºС по отношению к воде этой же температуры; плотность при 20 ºС; массовая доля чистого глицерина; массовая доля золы; коэффициент омыления; содержание хлоридов, сульфатов, углеводов) и безопасности (содержание акролеина и других восстанавливающих веществ; белковые вещества; железо, содержание свинца, мышьяка) глицерина требованиям ГОСТ 6824-96.

Нитрат серебра по показателям качества и безопасности должен соответствовать требованиям ГОСТ 1277-75, цитрат натрия – ГОСТ 31227-2004.

2. Приготовление композиций полисахаридов и их производных, пластификатора и антимикробных компонентов согласно рецептурам. Отдельно готовят композиции полисахаридов и их производных с пластификатором (согласно рецептурам) и растворы наночастиц серебра и меди.

Для получения кластерного серебра (1 %-ный раствор) используют цитратный метод, согласно которому берут 25 мл 0,001 М раствора азотнокислого серебра и доводят до кипения в химическом стакане объемом 200 мл, используя магнитную мешалку. Готовят 100 мл 0,001 М раствора $Na_3C_6H_5O_7$ (натрия лимоннокислого) в другом стакане такого же объема и при непрерывном помешивании по каплям (с помощью пипетки) добавляют его в кипящий раствор нитрата серебра (первый стакан). Раствор изменяет цвет от бесцветного до желтого. Продолжают нагревание в течение 15 мин, а затем охлаждают раствор до комнатной температуры.

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 7.2.1). Далее полученная композиция с помощью ленточного желобчатого транспортера ***2*** поступает в загрузочный бункер экструдера ***3***.

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

4. Формование рукавной заготовки, раздув заготовки и образование пузыря (рукава). Из формующей головки смесь полисахаридов и их производных, пластификатора и антимикробного агента выдавливается в виде рукавной заготовки, сечение которой определяется геометрией кольцевой щели головки. Внутрь 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 ºС) 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. При изготовлении пленки проводится периодический или непрерывный контроль ее толщины по ширине или длине полотна, а также внешний осмотр с целью обнаружения геликов, посторонних включений, непрозрачности и шероховатости. Контролируемыми показателями качества упаковочной пленки являются плотность, прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, модуль упругости, химическая устойчивость, газопроницаемость, водопоглощение.

Технические характеристики основного оборудования технологической линии производства антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных методом экструзии с раздувом представлены в таблице 7.2.1.

Таблица 7.2.1 – Спецификация на основное технологическое оборудование технологической линии производства антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных методом экструзии с раздувом

№ согласно схеме	Наименование оборудования	Количество	Материал	Технические характеристики
1	Напольный бункер	1	Сталь	Объем 150 дм^3.
2	Ленточный транспортер	1	Сталь, резина	Ширина ленты 500 мм, скорость ленты 1,0 м/с, форма ленты – желобчатая, производительность 200 кг/ч, мощность двигателя 3 кВт.
3	Бункер экструдера	1	Сталь	Объем 150 дм^3, шибер ручной.

Окончание таблицы 7.2.1

№ согласно схеме	Наименование оборудования	Количество	Материал	Технические характеристики
4	Экструдер (зона плавления)	1	Сталь	Диаметр шнека 60 мм, максимальная производительность по пленке 160 кг/ч, мощность привода 25 кВт, номинальное напряжение 220 В, частота вращения шнека 25 об/мин, расход воды 0,5 $м^3$/ч, диапазон регулирования температуры 100…400 °С, габаритные размеры, Д×Ш×В 2400х1300х1400 мм, масса 1300 кг.
5	Экструзионная головка	1	Сталь	Вход центральный. Ввод расплавов телескопический через упорный подшипниковый узел. Привод во вращение (осциллирующее) от асинхронного двигателя через редуктор. Угол поворота ±300°. Частота вращения 1 об/5 мин. Обогрев нагревателями сопротивления. Диаметр экструзионной головки 50 мм, зазор экструзионной головки 0,8 мм, мощность нагревателей 1,8 кВт.
6	Кольцо обдува	1	Сталь, алюминий	Мощность вентилятора 15 кВт, диаметр кольца 3200 мм.
7	Щеки складывающие	1	Дерево, сталь	Рабочая плоскость – дерево. Исполнение – с возможностью индивидуальной подстройки наклона каждой щеки щеки относительно рукава. Одна щека двигается вместе с зажимным валком. Мощность двигателя 5,5 кВт. Пневматический мехнизм открытия и закрытия входного ролика.
8	Приемное устройство	1	Сталь	Скорость вытягивания пленки 15 м/мин, сила вытягивания 20 Н, мощность двигателя 5,5 кВт.
9	Устройство намотки	1	Сталь	Зажимная тянущая группа с приводом постоянного тока. Намотка – рукав, полурукав, полотно, шириной до 1200 мм. Скорость намотки пленки 3-30 м/мин, максимальный диаметр намотки 400 мм, мощность 2,2 кВт.

Предлагаемая технология производства антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных методом экструзии через щелевую фильеру включает следующие технологические операции (рисунок 7.2.2).

1. Приемка и оценка качества сырья.

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

Технологические операции 1 и 2 осуществляются аналогично процессу получения пленки методом экструзии с раздувом.

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. Шелевые 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 ºС). 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.

Технологические операции 5 и 6 осуществляются аналогично процессу получения пленки методом экструзии с раздувом.

Технические характеристики основного оборудования технологической линии производства антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных методом экструзии через щелевую фильеру представлены в таблице 7.2.2.

Таблица 7.2.2 – Спецификация на основное технологическое оборудование технологической линии производства антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных методом экструзии через щелевую фильеру

№ согласно схеме	Наименование оборудования	Количество	Материал	Технические характеристики
1	Напольный бункер	1	Сталь	Объем 150 дм^3.
2	Ленточный транспортер	1	Сталь, резина	Ширина ленты 500 мм, скорость ленты 1,0 м/с, форма ленты – желобчатая. Производительность 200 кг/ч, мощность двигателя 3 кВт.
3	Бункер экструдера	1	Сталь	Объем 150 дм^3, шибер ручной.
4	Экструдер (зона плавления)	1	Сталь	Диаметр шнека 55 мм, максимальная производительность по пленке 50 кг/ч, мощность привода 15 кВт, номинальное напряжение 220 В, частота вращения шнека 25 об/мин, расход воды 0,5 м^3/ч, диапазон регулирования температуры 100…400 °С, 6 температурных зон, габаритные размеры, Д×Ш×В 4700х1700х2700 мм, масса 4000 кг.
5	Щелевая головка	1	Сталь, внутренняя камера: хромирование	Ширина фильеры 620 мм, 6 зон контроля температуры, мощность нагрева 21 кВт.
6	Охлаждающий барабан	1	Хромированная сталь	Водяное охлаждение, расход воды 0,5 м^3/ч, мощность 3 кВт.
7	Приемное устройство	1	Сталь	Скорость вытягивания пленки 15 м/мин, сила вытягивания 20 Н, мощность двигателя 5,5 кВт.
8	Устройство намотки	1	Сталь	Зажимная тянущая группа с приводом постоянного тока. Намотка – рукав, полурукав, полотно, шириной до 1200 мм. Скорость намотки пленки 3-30 м/мин, максимальный диаметр намотки 400 мм, ширина рабочего ролика 500 мм. Мощность 2,2 кВт.

Далее осуществляли расчет энергетических затрат на реализацию технологии производства антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных. Исходными данными для расчета потребления электроэнергии являлись: общая установленная мощность нагревателей и электродвигателей N, кВт, коэффициент загрузки электродвигателей η_1 = 0,7…0,8, коэффициент полезного действия электродвигателей η_2 = 0,85, эффективный фонд времени работы оборудования $T_{эф}$, ч.

Годовой расход электроэнергии $Q_{год}$, кВт/ч, определяют по формуле:

$$Q_{\text{год}} = \frac{\eta_1 T_{\text{эф}} N}{\eta_2}$$

Номинальный фонд работоспособности технологического оборудования экструзионной линии при 41 и 36-часовой рабочей неделе составляет 8570 ч, при этом потери на ремонт оборудования составляют 5,3 %, потери на технологические простои оборудования – 6,3 %, суммарные потери составляют 11,6 %. Отсюда технологическое оборудование используется на 100 % – 11,6 % = 88,4 %, следовательно, $T_{эф}$ = 8570·88,4 = 7570 ч.

Для технологии производства антимикробной пленки методом экструзии с раздувом:

$$Q_{\text{год, транспортер}} = \frac{0{,}75 \cdot 7570 \cdot 3}{0{,}85} = 20 \text{ кВт/ч}$$

$$Q_{\text{год, экструдер}} = \frac{0{,}75 \cdot 7570 \cdot 25}{0{,}85} = 167 \text{ кВт/ч}$$

$$Q_{\text{год, экструзионная головка}} = \frac{0{,}75 \cdot 7570 \cdot 15}{0{,}85} = 100 \text{ кВт/ч}$$

$$Q_{\text{год, кольцо обдува}} = \frac{0{,}75 \cdot 7570 \cdot 15}{0{,}85} = 100 \text{ кВт/ч}$$

$$Q_{\text{год, щеки складывающие}} = \frac{0{,}75 \cdot 7570 \cdot 5{,}5}{0{,}85} = 37 \text{ кВт/ч}$$

$$Q_{\text{год, приемное устройство}} = \frac{0{,}75 \cdot 7570 \cdot 5{,}5}{0{,}85} = 37 \text{ кВт/ч}$$

$$Q_{\text{год, устройство намотки}} = \frac{0{,}75 \cdot 7570 \cdot 2{,}2}{0{,}85} = 15 \text{ кВт/ч}$$

Для технологии производства антимикробной пленки методом экструзии через щелевую фильеру:

$$Q_{\text{год, транспортер}} = \frac{0{,}75 \cdot 7570 \cdot 3}{0{,}85} = 20 \text{ кВт/ч}$$

$$Q_{\text{год, экструдер}} = \frac{0{,}75 \cdot 7570 \cdot 15}{0{,}85} = 100 \text{ кВт/ч}$$

$$Q_{\text{год, щелевая головка}} = \frac{0{,}75 \cdot 7570 \cdot 21}{0{,}85} = 140 \text{ кВт/ч}$$

$$Q_{\text{год, охлаждающий барабан}} = \frac{0{,}75 \cdot 7570 \cdot 3}{0{,}85} = 20 \text{ кВт/ч}$$

$$Q_{\text{год, приемное устройство}} = \frac{0{,}75 \cdot 7570 \cdot 5{,}5}{0{,}85} = 37 \text{ кВт/ч}$$

$$Q_{\text{год, устройство намотки}} = \frac{0{,}75 \cdot 7570 \cdot 2{,}2}{0{,}85} = 15 \text{ кВт/ч}$$

Результаты проведенных расчетов свели в таблицу расхода электроэнергии на технологические нужды (таблица 7.2.3).

Таблица 7.2.3 – Энергозатраты технологического процесса получения антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных

Оборудование	Количество	Мощность, кВт	Эффективный фонд времени работы оборудования, ч	Годовой расход электроэнергии, кВт/ч
Экструзия с раздувом				
Ленточный транспортер	1	3	7570	20
Экструдер (зона плавления)	1	25	7570	167
Экструзионная головка	1	1,8	7570	12
Кольцо обдува	1	15	7570	100
Щеки складываюшие	1	5,5	7570	37
Приемное устройство	1	5,5	7570	37
Устройство намотки	1	2,2	7570	15
			Итого:	**388**
Экструзия через щелевую фильеру				
Ленточный транспортер	1	3	7570	20

Окончание таблицы 7.2.3

Оборудование	Количество	Мощность, кВт	Эффективный фонд времени работы оборудования, ч	Годовой расход электроэнергии, кВт/ч
Экструдер (зона плавления)	1	15	7570	100
Щелевая головка	1	21	7570	140
Охлаждающий барабан	1	3	7570	20
Приемное устройство	1	5,5	7570	37
Устройство намотки	1	2,2	7570	15
			Итого:	**332**

Таким образом, годовой расход электроэнергии на реализацию технологии производства антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных методом экструзии с раздувом составляет 388 кВт/ч, а методом экструзии через щелевую фильеру – 332 кВт/ч.

В резульате проведенных исследований 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), копии Ту и ТИ представлены в Приложении Ж.

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. Акты промышленной апробации представлены в Приложении К.

7.3. Анализ влияния разработанных антимикробных пленок на хранимоспособность различных групп пищевых продуктов

Основными потребителями упаковочных материалов с антимикробными свойствами являются предприятия пищевой и перерабатывающей промышленностей. Неправильно подобранные упаковочные материалы (сырье, добавки, комбинация слоев, технологические режимы производства) могут не обеспечить необходимых барьерных и прочностных свойств, что существенно снижает срок хранения пищевой продукции.

Интерес представляет исследование влияния разработанных антимикробных пленок на хранимоспособность различных групп пищевых продуктов. Объектами исследований являлись хлеб пшеничный формовой из муки высшего сорта, ватрушка сдобная с творогом, сыр голландский, петрушка свежая, мясо цыпленка (тушка), колбаса «Докторская». Данные пищевые продукты упаковывали в разработанную биоразлагаемую антимикробную пленку и исследовали динамику их органолептических, физико-химических и микробиологических показателей в процессе хранения.

Полученные результаты представлены в таблицах Г.1–Г.15 (Приложение Г).

На основании анализа данных, представленных в таблицах Г.1–Г.6, сформулирован вывод о том, что использование разработанной антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных для упаковки хлеба пшеничного формового из

муки высшего сорта и ватрушки сдобной с творогом позволяет увеличить срок хранения продуктов в 2,3 раза (с 3 суток до 7 суток) по сравнению с полиэтиленовой пленкой. Для сыра голландского, упакованного в антимикробную пленку, срок хранения увеличивается в 2,0 раза (с 30 суток до 60 суток) по сравнению с контролем – полиэтиленовая пленка по ГОСТ 10354 (таблицы Г.7–Г.9). Что касается петрушки свежей, ее упаковка в разработанный антимикробный материал способствует увеличению хранимоспособности продукта в 1,5 раза (с 20 суток до 30 суток) по сравнению с упаковкой в пленку из полиэтилена (таблица Г.10). Наконец, из таблиц Г.11–Г.15 следует, что хранимоспособность мяса цыпленка и колбасы «Докторской», упакованных в разработанную пленку, возрастает в 2,0 раза (с 5 суток до 10 суток) по сравнению с контролем. Полученные результаты являются подтверждением наличия у разработанной пленки на основе полисахаридов и их производных выраженных антимикробных свойств.

7.4. Оценка экономической эффективности внедрения предлагаемой технологии

На заключительном этапе работы провели технико-экономическую оценку предлагаемой технологии на примере производства антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных методом экструзии с раздувом.

Структура себестоимости антимикробной пленки представлена в таблице 7.4.1.

Таблица 7.4.1 – Структура себестоимости антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных (на 1 т пленки)

Статьи затрат	Удельный вес, %	Производственная себестоимость, руб.
Сырье и материалы	33,5	327 962,7
Энергия на технологические цели	16,4	160 554,9
Заработная плата и отчисления на социальное страхование	20,1	196 777,6

Окончание таблицы 7.4.1

Статьи затрат	Удельный вес, %	Производственная себестоимость, руб.
Расходы на подготовку и освоение производства	3,5	34 264,8
Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования	8,0	78 319,4
Цеховые расходы	5,5	53 844,6
Общепроизводственные расходы	9,5	93 004,3
Прочие производственные расходы	1,5	14 684,9
Накладные расходы	2,0	19 579,9
Итого	**100,0**	**978 993,1**

Смета затрат на сырье и основные материалы для производства антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных приведена в таблице 7.4.2.

Таблица 7.4.2 – Смета затрат на сырье и основные материалы для производства антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных

Наименование сырья и материалов	Цена за 1 кг, руб.	Нормы расхода на 1 тонну пленки, кг	Стоимость, руб.
Нитрат серебра	50 000,0	0,014	700,0
Цитрат натрия	140,0	0,091	12,7
Агар-агар	1 675,0	25,0	41 875,0
Каррагинан	1 185,0	200,0	237 000,0
ГПМЦ	255,0	25,0	6 375,0
Глицерин	420,0	100,0	42 000,0
		Итого	**327 962,7**

С целью оценки основных технико-экономических показателей разработанной технологии определили капитальные затраты *K* (таблица 7.4.3).

Таблица 7.4.3 – Капитальные затраты на разработку технологии производства антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных

Наименование	Стоимость основных фондов, руб.	Внеобъектные затраты, руб.	Капитальные затраты, руб.
Здания и сооружения	67 856,0	3 571,4	71 427,4
Оборудование	205 710,8	8 571,3	214 282,1
		Итого	285 709,5

Введем следующие обозначения:

$V_{год}$ – объем годового выпуска пленки, т

P – стоимость пленки, руб.

P_c – себестоимость пленки, руб.

$К_{уд}$ – удельные капительные затраты, руб./т

Pr – прибыль годовая, руб.

$Pr_{уд}$ – прибыль удельная, руб./т

$R_{пр-ва}$ – рентабельность производства, %

Pb – срок окупаемости, лет.

Примем $V_{год}$ = 345 т при 41 и 36-часовой рабочей неделе, P = 1272700,0 руб./т, тогда:

$$К_{уд} = \frac{К}{V_{год}} = \frac{285709,5}{345} = 828,1 \text{ руб./т}$$

$$Pr = (P - P_c) \cdot V_{год} = (1272700,0 - 978993,1) \cdot 345 = 101328,9 \text{ руб.}$$

$$Pr_{уд} = \frac{Pr}{V_{год}} = \frac{101328,9}{345} = 293,7 \text{ руб./т}$$

$$R_{пр-ва} = \frac{Pr}{K} \cdot 100 = \frac{101328,9}{285709,5} \cdot 100 = 35,5\%$$

$$Pb = \frac{K}{Pr} = \frac{285709,5}{101328,9} = 2,8 \text{ лет}$$

Основные технико-экономические показатели производства отражены в таблице 7.4.4.

Таблица 7.4.4 – 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.

7.5. Оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем

Сегодня на рынке полимерной упаковки можно наблюдать несколько основных тенденций, которые определяют его развитие в целом. На фоне существенного увеличения производительности сельского хозяйства, птицеводства, животноводства и других пищевых отраслей остро встает проблема снижения потерь продуктов питания, связанных с их порчей при хранении и транспортировке. Поэтому постоянно растет спрос на упаковку, способную эффективно обеспечивать сохранность качества продуктов, в том числе барьерные и антимикробные пленки.

Маркетинговые исследования показывают, что, в целом, выпуск пяти видов полимеров, таких как полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид с 2010 г. вырос почти на 55% и, по экспертной оценке, в 2017 г. превысил 5 млн. т. На сегодняшний день суммарные мощности производства перечисленных полимеров составляют 5,44 млн. т., при этом заметный профицит мощностей наблюдается в сегменте полипропилена, а дефицит – в производстве эмульсионного поливинилхлорида, полиэтилентерефталата и линейного полиэтилена (https://article.unipack.ru/69211/).

Если говорить об отдельных представителях полимеров, то рынок полиэтилена в период с 2016 по 2018 гг. наиболее очевидно демонстрирует позитивную динамику внутреннего производства и потребления. Если в 2014 г. производство полиэтилена в России составляло 432 801 тонн, в 2015 г. – 453 838 тонн, то в 2016 г. достигло 581 118 тонн, что на 34,2% больше по сравнению с 2015 годом. По оценкам участников

рынка, уровень производства полиэтилена в России к 2021 г. на 60 % превысит уровень 2016 г.

Столь же положительную динамику производства и потребления демонстрировал рынок полипропилена. Рост его производства к 2021 г. может составить 25 %, полимеров винилхлорида и стирола – 18 и 14 %, соответственно. Выпуск полиэтилентерефталата может вырасти к 2021 г. почти вдвое.

В настоящее время в России насчитывается около 1800 предприятий, выпускающих различные виды полимерных пленок. Порядка 25 компаний выпускают многослойные пленки, 9 из них – барьерные. Сегодня в числе важнейших предприятий по производству у многослойных полимерных материалов можно выделить такие как ООО «Группа Полипластик» (Москва), ООО «Биаксплен» (Нижегородская область), АО «ДКС» (Тверская область), «Дёке Экстружн» (Московская область), ООО «Камский завод полимерных материалов» (Нижнекамск), ООО «Смит – Ярцево» (Смоленская область), ООО «ЭМ-Пласт» (Саранск), «Waterfall Pro» (Ростовская область), ООО «СатурнПак» (Московская область) и др. (https://article.unipack.ru/69211/).

Маркетинговый анализ рынка свидетельствует о том, если раньше большинство высокотехнологичных, многофункциональных пленочных материалов, используемых для упаковки пищевых продуктов, производилось и закупалось за рубежом, то сегодня сложившаяся ситуация на сырьевом рынке и рынке производства полимерных пленок позволяет говорить об успешной реализации программы импортозамещения.

Анализ рынка биоразлагаемых пластиков (данные European Bioplastics, Institute for Bioplastics and Biocomposites, nova-Institute) показал, что с 2016 г. по 2019 г. мировой объем производства биоразлагаемых полимеров увеличился в 1,7 раза – с 762 тыс. тонн до 1287 тыс. тонн. Структура рынка биоразлагаемых полимеров представлена на рисунке 7.5.1.

Проведенный маркетинговый анализ позволяет сделать вывод о востребованности разработанных антимикробных упаковочных пленок на основе полисахаридов и их производных на российском рынке.

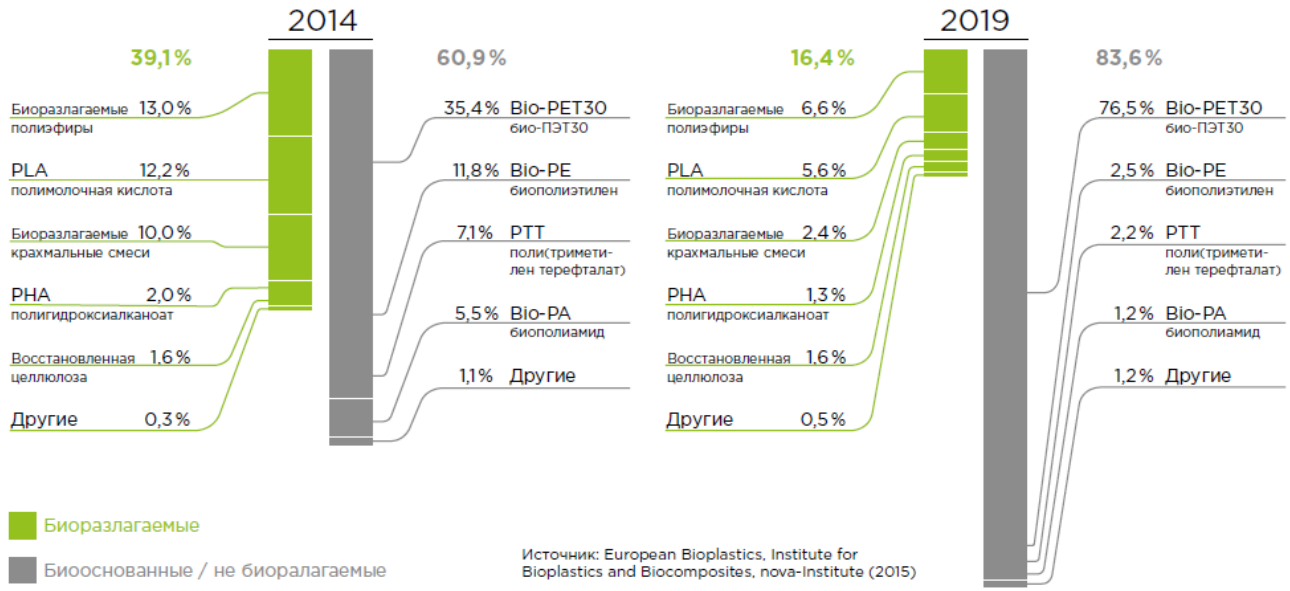


Рисунок 7.5.1 – Структура рынка биоразлагаемых полимеров

С целью выявления конкурентных преимуществ у разработанных антимикробных пленок провели сравнительный анализ с имеющимися на рынке аналогами, результаты которого представлены в таблице 7.5.1. Анализ таблицы 7.5.1 свидетельствует о том, что разработанная антимикробная пленка на основе полисахаридов и их производных характеризуется наличием конкурентоспособных преимуществ перед известными аналогами, таких как повышенные прочностные показатели, способность к биоразложению и значительному увеличению срока хранения пищевых продуктов. Все вышеизложенное – предпосылки успешного выхода созданной антимикробной пленки на российский рынок в краткосрочной перспективе и на мировой рынок – в долгосрочной.

Таблица 7.5.1 – Сравнение характеристик созданной антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных с известными аналогами

Характеристики материала	Упаковка для продления сроков хранения пищевых продуктов на основе пищевой добавки ПРАМ (Спектропласт, Россия)	Антибактериальная полимерная пленка Apex 3953 AM (AMPAC Packaging, Польша)	Пленка с антимикробной добавкой АМД-БАСКО™ (ООО «Барс-2», Россия)	Антибактериальные пленки PE, PP, PET, PS и нетканые материалы (ГК «Золотой шар», Россия)	Созданная пленка
Прочность при растяжении, МПа	Не более 45	Не более 50	Не более 40	Не более 55	Более 65
Антимикробный агент	Лмионная кислота, экстракты растений	Нет данных	Высокомолекулярные органические соединения	Наночастицы серебра	Наночастицы серебра / Наночастицы меди
Спектр антимикробного действия	Грамотрицательные и грамположительные бактерии, плесневые грибы	Грамотрицательные и грамположительные бактерии, плесневые грибы	Грамотрицательные и грамположительные бактерии, вирусы, плесневые грибы	Грамотрицательные и грамположительные бактерии, вирусы, плесневые грибы	Грамотрицательные и грамположительные бактерии, вирусы, плесневые грибы
Продление срока хранения пищевой продукции	15–30 %	25–50 %	30–60 %	25–75 %	50–130 %
Способность к биоразложению	Не биоразлагаемая	Не биоразлагаемая	Не биоразлагаемая	Не биоразлагаемая	Биоразлагаемая

7.6. Заключение по седьмой главе

1. Разработана принципиальная схема производства антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных методом экструзии с раздувом, включающая следующие технологические операции: приемка и оценка качества сырья; приготовление композиций полисахаридов и их производных, пластификатора и антимикробных компонентов согласно рецептурам; пластикация смеси компонентов; формование рукавной заготовки, раздув заготовки и образование пузыря (рукава); охлаждение пузыря и его складывание в двухслойное полотно; окончательная обработка пленки; контроль качества упаковочной пленки.

2. Разработана принципиальная схема производства антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных методом экструзии через щелевую фильеру, включающая следующие технологические операции: приемка и оценка качества сырья; приготовление композиций полисахаридов и их производных, пластификатора и антимикробных компонентов согласно рецептурам; пластикация смеси компонентов; формование пленки; окончательная обработка пленки; контроль качества упаковочной пленки. Проведен расчет материальных потоков технологического процесса производства антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных методами экструзии с раздувом и экструзии через щелевую фильеру.

3. Разработаны технологические схемы производства антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных методами экструзии с раздувом и экструзии через щелевую фильеру, подобрано необходимое технологическое оборудование. Осуществлен расчет энергетических затрат на реализацию технологии производства антимикробной пленки на основе полисахаридов и их производных.

4. Изучено влияние разработанных антимикробных пленок на хранимоспособность различных групп пищевых продуктов (хлеб пшеничный формовой из муки высшего сорта, ватрушка сдобная с творогом, сыр голландский, петрушка свежая, мясо цыпленка (тушка), колбаса «Докторская»). Использование разработанной антимикробной пленки для упаковки хлеба пшеничного формового из муки высшего сорта и

ватрушки сдобной с творогом позволило увеличить срок хранения продуктов в 2,3 раза (с 3 суток до 7 суток), для сыра голландского – в 2,0 раза (с 30 суток до 60 суток), для петрушки свежей – в 1,5 раза (с 20 суток до 30 суток), для мяса цыпленка и колбасы «Докторской» – в 2,0 раза (с 5 суток до 10 суток) по сравнению с контролем.

5. Проведена оценка экономической эффективности внедрения предлагаемой технологии производства антимикробных пленок на основе полисахаридов и их производных. Рассчитанная рентабельность производства составляет 35,5 %, срок окупаемости – 2,8 лет, что позволяет рекомендовать данное производство для внедрения на территории Российской Федерации.

6. Проведена оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем. Показано, что разработанная антимикробная пленка на основе полисахаридов и их производных характеризуется наличием конкурентоспособных преимуществ перед известными аналогами, таких как повышенные прочностные показатели, способность к биоразложению и значительному увеличению срока хранения пищевых продуктов. Все вышеизложенное – предпосылки успешного выхода созданной антимикробной пленки на российский рынок в краткосрочной перспективе и на мировой рынок – в долгосрочной.

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 нанокомпозитов 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/см^3, 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: $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$ – $t_{пл}$=50°C, V=160 мм/мин; $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$ – $t_{пл}$=85°C, V=155 мм/мин; $C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$ – $t_{пл}$ =80°C, V=160 мм/мин. Получены рациональные значения технологических параметров 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.

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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Abdou E. S., Sorour M. A. Preparation and characterization of starch/carrageenan edible films // International Food Research Journal. 2014. V. 21 (1). P. 189–193.
2. Ahvenainen R. Active and intelligent packaging. In: Novel Food Packaging Techniques, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, Ahvenainen, R. (Ed), 2003.
3. Alboofetileh M., Rezaei M., Hosseini H., Abdollahi M. Antimicrobial activity of alginate/clay nanocomposite films enriched with essential oils against three common foodborne pathogens // Food Control. 2014. V. 36. P. 1–7.
4. Alves V. D., Freitas F., Torres C. A. V., Cruz M., Marques R. Rheological and morphological characterization of the culture broth during exopolysaccharide production by *Enterobacter sp*. // Carbohydr. Polym. 2010. V. 81. P. 758–764.
5. Arroyo J. M., Olmos D., Orgaz B., Puga C. H., San Jose C., Gonzalez-Benito J. Effect of the presence of titania nanoparticles in the development of *Pseudomonas fluorescens* biofilms on LDPE // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 51451–51458.
6. Attwood G. T., Reilly K., Patel B. K. *Clostridium proteoclasticum sp. nov.*, a novel proteolytic bacterium from the bovine rumen // Int. J. Syst. Bacteriol. 1996. V. 46. P. 753–758.
7. Avila-Sosa R., Palou E., Munguia M. T. J., Nevarez-Moorillon G. V., Cruz A. R. N., Lopez-Malo A. Antifungal activity by vapor contact of essential oils added to amaranth, chitosan, or starch edible films // Int. J. Food Microbiol. 2012. V. 153. P. 66–72.
8. Balciunas E. M., CastilloMartinez F. A., Todorov S. D., Franco B. D. G. D. M., Converti A., Oliveira R. P. D. S. Novel biotechnological applications of bacteriocins: A review // Food Control. 2013. V. 32. №1. P. 134–142.
9. Barbiroli A., Bonomi F., Capretti G., Iametti S., Manzoni M., Piergiovanni L., Rollini M. Antimicrobial activity of lysozyme and lactoferrin incorporated in cellulose-based food packaging // Food Control. 2012. V. 26. P. 387–392.

10. Beck M. I., Tomka I., Waysek E. Physico-chemical characterization of zein as a film coating polymer: A direct comparison with ethyl cellulose // International Journal of Pharmaceutics. 1996. V. 141. P. 137–150.
11. Bednarski W., Walkovski A. Opakowania biodegradowalne, asperty technologiezne I ecologiczne // Przem. Spoz. 2007. № 2. P. 33–35.
12. Berthet M. A., Angellier-Coussy H., Chea V., Guillard V., Gastaldi E., Gontard N. Sustainable food packaging: valorising wheat straw fibres for tuning PHBVbased composites properties // Composites Part A. 2015. V. 72. P. 139–147.
13. Beverlya R. L., Janes M. E., Prinyawiwatkula W., No H. K. Edible chitosan films on ready-to-eat roast beef for the control of *Listeria monocytogenes* // Food Microbiol. 2008. V. 25 (3). P. 534–537.
14. Bittman B., Bouza R., Barral L., Diez J., Ramirez C. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/clay nanocomposites for replacement of mineral oil based materials // Polym Comp. 2013. V. 34. P. 1033–1040.
15. Bourtoom T., Chinnan M. S. Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film // LWT-Food Science and Technology. 2008. V. 41. P. 1633–1641.
16. Burt S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods: a review // Int. J. Food Microbiol. 2004. V. 94. P. 223–253.
17. Buzarovska A., Grozdanov A., Avella M., Gentile G., Errico M. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/titanium dioxide nanocomposites: a degradation study // J Appl Polym Sci. 2009. V. 114. P. 3118–3124.
18. Cagri A., Ustunol Z., Osburn W., Ryser E. T. Inhibition of *Listeria monocytogenes* on hot dogs using antimicrobial whey protein-based edible casings // J. Food Sci. 2003. V. 68 (1). P. 291–299.
19. Cagri A., Ustunol Z., Ryser E. Antimicrobial edible films and coatings // Review. J. Food Prot. 2004. V. 67 (4). P. 833–848.
20. Cañellas I., Roig S., Poblaciones M., Gea-lzquierdo G., Olea L. An approach to acorn production in Iberian dehesas // Agrofor. Syst. 2007. V. 70 (1). P. 3–9.

21. Cao T. L., Yang S. Y., Song K. B. Development of burdock root inulin/chitosan blend films containing oregano and thyme essential oils // Int. J. Mol. Sci. 2018. V. 19 (131). P. 1–12.
22. Carvalho A. J. F., Curvelo A. A. S., Agnelli J. A. M. A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin // Carbohydrate Polymers. 2001. V. 45 (2). P. 189–194.
23. Cerisuelo J. P., Muriel-Galet V., Bermudez J. M., Aucejo S., Catala R., Gavara R., Hernandez-Muñoz P. Mathematical model to describe the release of an antimicrobial agent from an active package constituted by carvacrol in a hydrophilic EVOH coating on a PP film // J. Food Eng. 2012. V. 110. P. 26–37.
24. Chang W. S., Chen H. H. Physical properties of bacterial cellulose composites for wound dressings // Food Hydrocolloids. 2016. V. 53. P. 75–83.
25. Chanprateep S. Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates // J. Biosci. Bioeng. 2010. V. 110. P. 621.
26. Chen G. H., Saby S., Djafer M. et al. New approaches to minimize excess sludge in activated sludge systems // Water Sci. Technol. 2001. V. 44. P. 203–208.
27. Chen G.-Q. Industrial production of PHA / Ed. By G.-Q. Chen, A. Steinbüchel. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. P. 121.
28. Chen L., Xie Z. G., Zhuang X. L., Chen X. S., Jing X. B. Controlled release of urea encapsulated by starchg-poly(L-lactide) // Carbohydrate Polymers. 2008. V. 72. P. 342–348.
29. Chen S., Niu L., Zhang Y. *Saccharofermentans acetigenes gen. nov., sp. nov*., an anaerobic bacterium isolated from sludge treating brewery wastewater // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 2010. V. 60. P. 2735–2738.
30. Chia K.-H., Ooi T.-F., Saika A., Tsuge T., Sudesh K. Biosynthesis and characterization of novel polyhydroxyalkanoate poly-mers with high elastic property by *Cupriavidus necator* PHB-4 transformant // Polymer Degradation and Stability. 2010. V. 95. P. 2226–2232.
31. Chiou B.-S., Avena-Bustillos R. J., Bechtel P. J., Jafri H., Narayan R., Imam S. H., Glenn G. M., Orts W. J. Cold water fish gelatin films: Effects of cross-linking

on thermal, mechanical, barrier, and biodegradation properties // Eur. Polym. J. 2008. V. 44. P. 3748–3753.

32. Cho S. Y., Rhee C. Mechanical properties and water vapor permeability of edible films made from fractionated soy proteins with ultrafiltration // Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie. 2004. V. 37. P. 833–839.
33. Choi J., Lee S. Y. Factors affecting the economics of polyhydroxyalkanoates production by bacterial fermentation // Applied Microbiology Biotechnology. 1999. V. 51. P. 13–21.
34. Choudhry M. S., Lox F., Beukens A., Decroly P. Evaluation of migrational behavior of plastic food-contact materials: a comparison of methods // Packaging Technology and Science. 1998. № 11. P. 275–283.
35. Cirne D. G., Bond P., Pratt S. et al. Microbial community analysis during continuous fermentation of thermally hydrolysed waste activated sludge // Water Sci. Technol. 2012. V. 65. P. 7–14.
36. Coma V. Bioactive packaging technologies for extended shelf life of meat-based products // Meat Science. 2008. V. 78. №1-2. P. 90–103.
37. Coma V. Polysaccharide-based biomaterials with antimicrobial and antioxidant properties // Polimeros-Ciencia E Tecnologia. 2013. V. 23. P. 287–297.
38. Conte A., Buonocore G. G., Sinigaglia M., Del Nobile M. A. Development of immobilized lysozyme based active film // Journal of Food Engineering. 2007. V. 78. P. 741–745.
39. Corradini C., Alfieri I., Cavazza A., Lantano C., Lorenzi A., Zucchetto N., Montenero A. Antimicrobial films containing lyso-zyme for active packaging obtained by sol–gel technique // Journal of Food Engineering. 2013. V. 119. P. 580-587.
40. Cuq B., Gontard N., Guilbert S. Proteins as agricultural polymers for packaging production // Cereal Chemistry. 1998. V. 75. P. 1–9.
41. Curvelo A. A. S., Carvalho A. J. F., Agnelli J. A. M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results // Carbohydrate Polymers. 2001. V. 45 (2). P. 183–188.

42. Cyras V. P., Commisso M. S., Vazquez A. Biocomposites based on renewable resource: acetylated and non-acetylated cellulose cardboard coated with polyhydroxybutyrate // Polymer. 2009. V. 50. №26. P. 6274–6280.
43. Czaja W. K., et al. The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications // Biom-acromolecules. 2007. V. 8. P. 1–12.
44. Dai Y., Yuan Z., Jack K., Keller J. Production of targeted poly(3-hydroxyalkanoates) copolymers by glycogen accumulating organisms using acetate as sole carbon source // Journal of Biotechnology. 2007. V. 129. P. 489–497.
45. Davidson P. M., Taylor T. M. Chemical preservatives and natural antimicrobial compounds. In: Doyle M. P., Beuchat L. R. (Eds.), Food Microbiology: Fundamentals and Frontiers, third ed. ASM Press, Washington, DC, 2007. P. 713–746.
46. Dawson P. L., Carl G. D., Acton J. C., Han I. Y. Efecto de películas a base de soya impregnadas con acido láurico y nisina sobre el crecimiento de *Listeria monocytogenes* en mortadela de pavo // Mundo Lácteo y Cárnico. 2007. V. 3. P. 13–21.
47. Day B. P. F. Active packaging. In: Coles R., McDowell D., Kirwan M. (Eds.) // Food Packaging Technologies. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2003. P. 282–302.
48. de Souza P. M., Fernandez A., Lopez-Carballo G., Gavara R., Hernandez-Muñoz P. Modified sodium caseinate films as releasing carriers of lysozyme // Food Hydrocolloids. 2009. V. 24. P. 300–306.
49. Demirel B., Scherer P. The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: a review // Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 2008. V. 7. P. 173–190.
50. Dhall R. K. Advances in edible coatings for fresh fruits and vegetables: a review // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2013. V. 53 (5). P. 435–450.

51. Dighe A. S., Shouche Y. S., Ranade D. R. *Selenornonas lipolytica sp. nov.*, an obligately anaerobic bacterium possessing lipolytic activity // Int. J. Syst. Bacteriol. 1998. V. 48. P. 783–791.
52. Doane W. M. USDA research on starch-based biodegradable plastics // Staerke. 1992. V. 44. P. 293–295.
53. Dong X., Xin Y., Jian W. et al. *Bifidobacterium thermacidophilum sp. nov.*, isolated from an anaerobic digester // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 2000. V. 50. P. 119–125.
54. Dopico M. S., Lopez-Vilarin J. M., Gonzalez-Rodriguesz M. V. Determination of antioxidant migration levels from low-density polyethylene film into food simulants // Journal of Chromatography. 2003. № 1018. P. 53–62.
55. Drakopoulos S. X., Karger-Kocsis J., Kmetty Á. et. al. Thermoplastic starch modified with microfibrillated cellulose and natural rubber latex: A broadband dielectric spectroscopy study // Carbohydrate Polymers. 2017. V. 157. P. 711–718.
56. Du J., Han Y., Linton R. H. Inactivation by chlorine dioxide gas (ClO_2) of *Listeria monocytogenes* spotted onto different apple surfaces // Food Microbiol. 2002. V. 19. P. 481–490.
57. Echegoyen Y., Nerin C. Performance of an active paper based on cinnamon essential oil in mushrooms quality // Food Chem. 2015. V. 170. P. 30–36.
58. Eswaranandam S., Hettiarachchy N. S., Johnson M. G. Antimicrobial activity of citric, lactic, malic, or tartaric acids and nisin-incorporated soy protein film against *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella gaminara* // J. Food Sci. 2004. V. 69. P. FMS79–FMS84.
59. Etchebehere C., Pavan M. E., Zorzopulos J. *Coprothermobacter platensis sp. nov.*, a new anaerobic proteolytic thermophilic bacterium isolated from an anaerobic mesophilic sludge // Int. J. Syst. Bacteriol. 1998. V. 48. P. 1297–1304.
60. Fakhouri F. M., Fontes L. C. B., Innocentini-Mei L. H., CollaresQueiroz F. P. Effect of fatty acid addition on the properties of biopolymer films based on lipophilic maize starch and gelatin. Starch/Stärke. 2009. V. 61. P. 528–536.

61. Feng J., et al. Antimicrobial activity of silver nanoparticles in situ growth on TEMPO-mediated oxidized bacterial cellulose // Cellulose. 2014. V. 21. P. 4557–4567.
62. Fernádez-Pérez M. Controlled release systems to prevent the agro-environmental pollution derived from pesticide use // J. Environ. Sci. Health. B. 2007. V. 42. P. 857.
63. Ferreira A. R. V., Torres C. A. V., Freitas F., Reis M. A. M., Alves V. D., Coelhoso I. M. Biodegradable films produced from the bacterial polysaccharide FucoPol // International Journal of Biological Macromolecules. 2014. V. 71. P. 111–116.
64. Gadang V. P., Hettiarachchy N. S., Johnson M. G., Owens C. Evaluation of antibacterial activity of whey protein isolate coating incorporated with nisin, grape seed extract, malic acid, and EDTA on a turkey frankfurter system // Journal of Food Science. 2008. V. 73. №8. P. 389–394.
65. Gallstedt M., Mattozzi A., Johansson E., Hedenqvist M. S. Transport and tensile properties of compression-molded wheat gluten films // Biomacromolecules. 2004. V. 5. P. 2020–2028.
66. Garcia M. A., Martino M. N., Zaritzky N. E. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings // Journal of Food Science. 2000. V. 65 (6). P. 941–947.
67. Garcia M. A., Pinotti A., Zaritzky N. E. Physicochemical, water vapor barrier and mechanical properties of corn starch and chitosan composite films // Starch-Starke. 2006. V. 58. P. 453–463.
68. Gemili S., Yemenicioglu A., Altınkaya S. A. Development of cellulose acetate based antimicrobial food packaging materials for controlled release of lysozyme // Journal of Food Engineering. 2009. V. 90. P. 453–462.
69. Gennadios A., Brandenburg A. H., Weller C. L., Testinr F. Effect of pH on properties of wheat gluten and soy protein isolate films // Journal of Agriculture and Food Chemistry. 1993. V. 41. P. 1835–1839.
70. Gennadios A., Weller C. L., Testin R. F. Modification of physical and barrier properties of edible wheat gluten-based films // Cereal Chemistry. 1993. V. 70. P. 426–429.

71. Ghanbarzadeh B., Almasi H., Entezami A. A. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films // Innovative Food Science & Emerging Technologies. 2010. V. 11. №4. P. 697–702.
72. Gokkurt T., Findık F., Unal H. Extension in shelf life of fresh food using nanomaterials food packages // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2012. V. 51 (7). P. 701–706.
73. Gomez-Guillen M. C., Gimenez B., Lopez-Caballero M. E., Montero M. P. Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review // Food Hydrocolloids. 2011. V. 25 (8). P. 1813–1827.
74. Gontrd N., Guilbert S., Cuq J. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film // Journal of Food Science. 1993. V. 58. P. 206–211.
75. Gonzalez A., Igarzabal C. I. A. Soy protein – Poly (lactic acid) bilayer films as biodegradable material for active food packaging // Food Hydrocolloids. 2013. V. 33. I. 2. P. 289–296.
76. Gu C. H., Wang J. J., Yu Y., Sun H., Shuai N., Wei B. Biodegradable multilayer barrier films based on alginate/polyethyleneimine and biaxially oriented poly(lactic acid) // Carbohydr. Polym. 2013. V. 92. P. 1579–1585.
77. Güçbilmez Ç. M., Yemeniciog˘lu A., Arslanog˘lu A. Antimicrobial and antioxidant activity of edible zein films incorporated with lysozyme, albumin proteins and disodium EDTA // Food Research International. 2007. V. 40. P. 80–91.
78. Gustavo V., Barbosa, C. Rheology for the food industry Gipsy Tabilo-Munizaga // Journal of Food Engineering. 2005. V. 67. P. 147–156.
79. Gutierrez L., Escudero A., Battle R., Nerin C. Effect of mixed antimicrobial agents and flavors in active packaging films // J. Agric. Food Chem. 2009. V. 57. P. 8564–8571.
80. Gutierrez T. J., Alvarez V. A. Properties of native and oxidized corn starch/polystyrene blends under conditions of reactive extrusion using zinc octanoate as a catalyst // React. Funct. Polym. 2017. V. 112. P. 33–44.
81. Han J. H. Antimicrobial food packaging. In: Ahvenainen R (ed) Novel food packaging techniques. CRC Press, Boca Raton, 2003. P. 50–65.

82. Han J. H. Antimicrobial packaging systems. In: Han, J. H. (Ed.), Innovations in Food Packaging. Elsevier Academic Press, Amsterdam, 2005. P. 81–107.
83. Han J. H. Novel food packaging techniques. In: Antimicrobial Food Packaging. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, Ahvenainen, R. (Ed), 2003.
84. Han Y., Floros J. D., Linton R. H., Nielson S. S., Nelson P. E. Response surface modeling for the inactivation of *Escherichia coli* O157:H7 on green peppers (*Capsicum annuum* L.) by chlorinedioxide gas treatments // J. Food Prot. 2001. V. 64. P. 1128–1133.
85. Hattori S. Syntrophic acetate-oxidizing microbes in methanogenic environments // Microbes Environ. 2008. V. 23. P. 118–127.
86. Hernandez-Eugenio G., Fardeau M.-L., Cayol J.-L. et al. *Sporanaerobacter acetigenes gen. nov., sp. nov*., a novel acetogenic, facultatively sulfurreducing bacterium // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 2002. V. 52. P. 1217–1223.
87. Hosono E., Fujihara S. Non-basic solution routes to prepare ZnO nanoparticles // J. of Sol-Gel Science and Technology. 2004. V. 29. P. 71–79.
88. Hsu H.-T., Tan H., Yao Y. L. Effect of excimer laser irradiation on crystallinity and chemical bonding of biodegradable polymer // Polymer. Degrad. Stab. 2012. V. 97. P. 88–97.
89. Huisman G. W., Madison L. L. Metabolic engineering of poly(3-hydroxyalkanoates): from DNA to plastic // Microbiology and Molecular Biology Reviews. 1999. V. 63. P. 21–53.
90. Jimenez A., Fabra M. J. Talens P., Chiralt A. Effect of recrystallization on tensile, optical and water vapour barrier properties of corn starch films containing fatty acids // Food Hydrocolloids. 2012. V. 26 (1). P. 302–310.
91. Jimenez A., Jose Fabra M., Talens P., Chiralt A. Edible and biodegradable starch films: A Review // Food Bioprocess Technol. 2012. V. 5. P. 2058–2076.
92. Jooyandeh H. Whey protein films and coating: a review. Pak. J. Nutr. 10 (3), 2011. P. 296–301.

93. Kallistova A. Yu., Goel G. et al. Microbial diversity of methanogenic communities in the systems for anaerobic treatment of organic waste // Microbiology. 2014. V. 5. P. 462–483.

94. Kanmani P., Rhim J.-W. Physical, mechanical and antimicrobial properties of gelatin based active nanocomposite films containing AgNPs and nanoclay // Food Hydrocolloids. 2014. V. 35. P. 644–652.

95. Kaster A.-K., Moll J., Parey K. et al. Coupling of ferredoxin and heterodisulfi de reduction via electron bifurcation in hydrogenotrophic methanogenic archaea // PNAS. 2011. V. 108. P. 2981–2986.

96. Khan A. W., Meek E., Sowden L. C. et al. Emendation of the genus *Acetivibrio* and description of *Acetivibrio cellulosolvens sp. nov.* a nonmotile cellulolytic mesophile // Int. J. Syst. Bacteriol. 1984. V. 34. P. 419–422.

97. Khan M. I., Adrees M. N., Tariq M. R., Sohaib M. Application of edible coating for improving meat quality: a review. Pak. J. Food Sci. 2013. V. 23 (2). P. 71–79.

98. Khwaldia K., Arab-Tehrany E., Desobry S. Biopolymer coatings on paper packaging materials // Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. 2010. V. 9. P. 82–91.

99. Khwaldia K., Perez C., Banon S., Desobry S., Hardy J. Milk protein for edible films and coatings // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 2004. V. 44. P. 239–251.

100. Kijchavengkul T., Auras R. Perspective compostability of polymers // Polymer International. 2008. V. 57. P. 793–804.

101. Kim S., Sessa D. J., Lawton J. W. Characterization of zein modified with a mild cross-linking agent // Industrial Crops and Products. 2004. V. 20. P. 291–300.

102. Kleen D., Padua G., Engeseth N. Stabilization of lipids in a biodegradable zein-oleate film by incorporation of antioxidants // Cereal Chemistry. 2002. V. 79. P. 687–694.

103. Kongjan P., O-Thong S., Angelidaki I. Performance and microbial community analysis of two-stage process with extreme thermophilic hydrogen and thermophilic methane production from hydrolysate in UASB reactors // Bioresour. Technol. 2011. V. 102. P. 4028–4025.

104. Kotsyurbenko O. R., Glagolev M. V., Nozhevnikova A. N. et al. Competition between homoacetogenic bacteria and methanogenic archaea for hydrogen at low temperature // FEMS Microbiol. Ecol. 2001. V. 38. P. 153–159.

105. Kristo E., Biliaderis C. G. Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan films // Carbohydrate Polymers. 2007. V. 68 (1). P. 146–158.

106. Krochta J. M., Baldwin E. A., Nisperos-Carriedo M. Edible coating and films to improve food quality // Lancaster, USA: Technomic Publishing Company, 1994. 379 p.

107. Krochta J. M., Mulder-Johnston C. D. Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities // Food Technology. 1997. V. 51. P. 61–74.

108. Kwak H., et al. Bacterial cellulose membrane produced by *Acetobacter sp.* A10 for burn wound dressing applications // Carbohydr. Polym. 2015. V. 122. P. 387–398.

109. Lau N.-S., Sudesh K. Revelation of the ability of *Burkholderia sp.* USM (JCM 15050) PHA synthase to polymerize 4-hydroxybutyrate monomer // AMB Express. 2012. V. 2. P. 41.

110. Lau N.-S., Tsuge T., Sudesh K. Formation of new polyhydroxyalkanoate containing 3-hydroxy-4-methylvalerate monomer in *Burkholderia sp.* // Applied Microbiology Biotechnology. 2011. V. 89. P. 1599–1609.

111. Ledwith A. Energy transfer, excimer and exciplex emission as probes for polymer miscibility // Pure & Appl. Chem. 1982. V. 54. № 2. P. 549.

112. Lee S. J., Umano K., Shibamoto T., Lee K. G. Identification of volatile components in basil (*Ocimum basilicum* L.) and thyme leaves (*Thymus vulgaris* L.) and their antioxidant properties // Food Chem. 2005. V. 91. P. 131–137.

113. Lee S. L., Lee M. S., Song K. B. Effect of gamma-irradiation on the physicochemical properties of gluten films // Food Chemistry. 2005. V. 92. P. 621–625.

114. Lee Y. S., Shin H. S., Han J. K., Lee M., Giacin J. R. Effectiveness of antioxidant-impregnated film in retarding lipid oxidation // J. Sci. Food Agric. 2004. V. 84. P. 993–1000.

115. Lens J. P., de Graaf L. A., Stevels W. M., Dietz C. H. J. T., Verhelst K. C. S., Vereijken J. M., Kolster P. Influence of processing and storage conditions on the mechanical and barrier properties of films cast from aqueous wheat gluten dispersions // Industrial Crops and Products. 2003. V. 17. P. 119–130.

116. Lettinga G. Anaerobic digestion and wastewater treatment systems // Antonie van Leeuwenhoek. 1995. V. 67. P. 3–28.

117. Li L., Shan H., Yue C. Y., Lam Y. C., Tam K. C., Hu X. Thermally induced association and dissociation of methylcellulose in aqueous solutions // Langmuir. 2002. V. 18 (20). P. 7291–7298.

118. Li X., Qiu C., Ji N., Sun C., Xiong L., Sun Q. Mechanical, barrier and morphological properties of starch nanocrystals-reinforced pea starch films // Carbohydr. Polym. 2015. V. 121. P. 155–162.

119. Li Y., Park S. Y., Zhu J. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste // Renewable and Sustainable En. Rev. 2011. V. 15. P. 821–826.

120. Lin L., Lv S., Li B. Angiotensin-I-converting enzyme (ACE)-inhibitory and antihypertensive properties of squid skin gelatin hydrolysates // Food Chem. 2012. V. 131. P. 225–230.

121. Liu H., Xie F., Yu L., Chen L., Li L. Thermal processing of starch-based polymers // Prog. Polym. Sci. 2009. V. 34 (12). P. 1348–1368.

122. Lopez de Dicastillo C., Rodriguez F., Guarda A., Galotto M. J. Antioxidant films based on cross-linked methyl cellulose and native Chilean berry for food packaging applications // Carbohydr. Polym. 2016. V. 136. P. 1052–1060.

123. Lopez O. V., Garcia M. A. Starch films from a novel (*Pachyrhizus ahipa*) and conventional sources: Development and characterization // Mater. Sci. Eng. 2012. V. C 32. P. 1931–1940.

124. Lopez P., Sanchez C., Batlle R., Nerin C. Development of flexible antimicrobial films using essential oils as active agents // J. Agric. Food Chem. 2007. V. 55. P. 8814–8824.

125. Lopez P., Sanchez C., Batlle R., Nerin C. Vapor phase activities of cinnamon, thyme and oregano essential oils and key constituents against food-borne microorganisms // J. Agric. Food Chem. 2007. V. 55. P. 4348–4356.

126. Lu D. R., Xiao C. M., Xu S. Starch-based completely biodegradable polymer materials // Polymer Letters. 2009. V. 3. №6. P. 366–375.

127. Lu Y., Zhang C., Zhao H. et al. Characteristics of hydrogen and methane production from cornstalks by an augmented two- or three-stage anaerobic fermentation process // Bioresour. Technol. 2009. V. 100. P. 2889–2895.

128. Lu Y., Zhang C., Zhao H., et al. Characteristics of hydrogen and methane production from cornstalks by an augmented two- or three-stage anaerobic fermentation process // Bioresour. Technol. 2009. V. 100.

129. Madera-Santana T. J., Misra M., Drzal L. T., Robledo D., Freile-Pelegrin Y. Preparation and characterization of biodegradable agar/poly(butylene adipate-co-terephatalate) composites // Polym. Eng. Sci. 2009. V. 49. P. 1117–1126.

130. Madera-Santana T. J., Robledo D., Azamar J. A., Rios-Soberanis C. R., Freile-Pelegrin Y. Preparation and characterization of low density polyethylene-agar biocomposites: Torque-rheological, mechanical, thermal and morphological properties // Polym. Eng. Sci. 2010. V. 50. P. 585–591.

131. Madera-Santana T., Robledo D., Freile-Pelegrin Y. Physicochemical properties of biodegradable polyvinyl alcohol–agar films from the red algae *Hydropuntia cornea* // Mar. Biotechnol. 2011. V. 13. P. 793–800.

132. Malmir S., Montero B., Rico M., Barral L., Bouza R. Morphology, thermal and barrier properties of biodegradable films of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) containing cellulose nanocrystals // Composites: Part A. 2017. V. 93. P. 41–48.

133. Mangavel C., Rossignol N., Perronnet A., Barbot J., Popineau Y., Gue´guen J. Properties and microstructure of thermo-pressed wheat gluten films: A comparison with cast films // Biomacromolecules. 2004. V. 5. P. 1596–1601.

134. Mani R., Bhattacharya M. Properties of injection moulded blends of starch and modified biodegradable polyesters // European Polymer Journal. 2001. V. 37. P. 515–526.

135. Manso S., Cacho-Nerin F., Becerril R., Nerin C. Combined analytical and microbiological tools to study the effect on *Aspergillus flavus* of cinnamon essential oil contained in food packaging // Food Control. 2013. V. 30. P. 370–378.

136. Manso S., Pezo D., Gomez-Lus R., Nerin C. Diminution of aflatoxin B1 production caused by an active packaging containing cinnamon essential oil // Food Control. 2014. V. 45. P. 101–108.

137. Mariniello L., Di Pierro P., Esposito C., Sorrentino A., Masi P., Porta, R. Preparation and mechanical properties of edible pectin-soy flour films obtained in the absence or presence of transglutaminase // Journal of Biotechnology. 2003. V. 102. P. 191–198.

138. Marvizadeh M. M., Oladzadabbasabadi N., Mohammadi N. A., Jokar M. Preparation and characterization of bionanocomposite film based on tapioca starch/bovine gelatin/nanorod zinc oxide // Int. J. Biol. Macromol. 2017. V. 99. P. 1–7.

139. Mastromatteo M., Lecce L., De Vietro N., Favia P., Del Nobile M. A. Plasma deposition processes from acrylic/methane on natural fibres to control the kinetic release of lysozyme from PVOH monolayer film // Journal of Food Engineering. 2011. V. 104. P. 373–379.

140. Mathew, A. P., Thielemans W., Dufresne A. Mechanical properties of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 109. № 6. P. 4065–4074.

141. McDonald J. E., Houghton J. N., Rooks D. J. et al. The microbial ecology of anaerobic cellulose degradation in municipal waste landfi ll sites: evidence of a role for fibrobacters // Environ. Microbiol. 2012. V. 14. P. 1077–1087.

142. McInerney M. J., Struchtemeyer C. G., Sieber J. et al. Physiology, ecology, phylogeny, and genomics of microorganisms capable of syntrophic metabolism // Ann. N. Y. Acad. Sci. 2008. V. 1125. P. 58–72.

143. Mecitog˘lu Ç., Yemeniciog˘lu A., Arslanog˘lu A., Seda Elmacı Z., Korel F., Emrah Çetin A. Incorporation of partially purified hen egg white lysozyme into zein films for antimicrobial food packaging // Food Research International. 2006. V. 39. P. 12–21.

144. Menes R. J., Muxi L. *Anaerobaculum mobile sp. nov*., a novel anaerobic, moderately thermophilic, peptide-fermenting bacterium that uses croton ate as an electron acceptor, and emended description of the genus Anaerobaculum // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 2002. V. 52. P. 157–164.

145. Min B. J., Han I. Y., Dawson P. L. Antimicrobial gelatin films reduce *Listeria monocytogenes* on turkey bologna // Poultry Science. 2010. V. 89. №6. P. 1307–1314.

146. Modified cellulose nanofiber membrane based on layer-by-layer self-assembly of lysozyme and silk protein based as well as preparation and application thereof: pat. 201310456538.9 CN. № 103536958; declared 29.01.2014; published 15.07.2015.

147. Mohammadi R., Mohammadifar M. A., Rouhi M., Mohaddeseh K., Amir M. M., Ehsan S., Sara H. Physico-mechanical and structural properties of eggshell membrane gelatin-chitosan blend edible films // Int. J. Biol. Macromol. 2017. V. 107. P. 406–412.

148. Moore C., Moore S. L., Leecaster M. K., Weisberg S. B. A comparison of plastic and plankton in the North Pacific Central Gyre // Marine Pollution Bulletin. 2001. V. 42. P. 1297–1300.

149. Nguyen V. T., Gidley M. J., Dykes G. A. Potential of a nisincontaining bacterial cellulose film to inhibit *Listeria monocytogenes* on processed meats // Food Microbiology. 2008. V. 25. №3. P. 471–478.

150. Nissila M. E., Tahti H. P., Rintala J. A. et al. Effects of heat treatment on hydrogen production potential and microbial community of thermophilic compost enrichment cultures // Bioresour. Technol. 2011. V. 102. P. 4501–4506.

151. Noronha C. M., De Carvalho S. M., Lino R. C., Barreto P. L. M. Characterization of antioxidant methylcellulose film incorporated with α-tocopherol nanocapsules // Food Chemistry. 2014. V. 159. P. 529–535.

152. Novak M., Synytsya A., Gedeon O., Slepicka P., Prochazka V., Synytsya A., Copikova J. Yeast β(1-3),(1-6)-D-glucan films: Preparation and characterisation of some structural and physical properties // Carbohydrate Polymers. 2012. V. 84. P. 2496–2504.

153. Nozhevnikova A. N., Simankova M. V., Parshina S. N. et al. Temperature characteristics of methanogenic archaea and acetogenic bacteria isolated from cold environments // Water. Sci. Technol. 2001. V. 44.

154. Nozhevnikova A. N., Simankova M. V., Parshina S. N. et al. Temperature characteristics of methanogenic archaea and acetogenic bacteria isolated from cold environments // Water. Sci. Technol. 2001. V. 44. P. 41–48.

155. Nur Hanani, Z. A., Roos Y. H., Kerry J. P. Use and application of gelatin as potential biodegradable packagingmaterials for food products // International Journal of Biological Macromolecules. 2014. V. 71. P. 94–102.

156. O'Sullivan C., Burrell P. C., Clarke W. P. et al. A survey of the relative abundance of specific groups of cellulose degrading bacteria in anaerobic environments using fluorescence *in situ* hybridization // Appl. Microbiol. 2007. V. P. 1332–1343.

157. Ogale A. A., Cunningham P., Dawson P. L., Acton J. C. Thermal, and microstructural characterization of soy protein isolate films // Journal of Food Science. 2000. V. 65. P. 672–679.

158. Olabarrieta I., Gallstedt M., Ispizua I., Sarasua J. R., Hedenqvistet M. S. Properties of aged montmorillionite-wheat gluten composite films // Journal of Agriculture and Food Chemistry. 2006. V. 54. P. 1283–1288.

159. Ollivier B. M., Mah R. A., Ferguson T. J. et al. Emendation of the genus Thermobacteroides: *Thermobacteroides proteolyticus sp. nov.* a proteolytic acetogen from a methanogenic enrichment // Int. J. Syst. Bacteriol. 1985. V. 35. P. 425–428.

160. Ortega-Toro R., Jimenez A., Talens P., Chiralt A. Properties of starch-hydroxypropylmethylcellulose based films obtained by compression molding // Carbohydr. Polym. 2014. V. 109. P. 155–165.

161. Ortiz-Zarama M. A., Jimenez-Aparicio A., Perea-Flores M. J. Barrier, mechanical and morpho-structural properties of gelatin films with carbon nanotubes addition // J. Solorza-Feria, J. Food Eng. 2014. V. 120. P. 223–232.

162. Otero V., Becerril R., Santos J., Rodriguez-Calleja J. M., Nerin C., Garcia-Lopez M. L. Evaluation of two antimicrobial packaging film against *Escherichia coli* O157:H7 strains *in vitro* and during storage of a spanish ripened sheep cheese (ZAMORANO) // Food Control. 2014. V. 42. P. 1–346.

163. Ouattara B., Simard R. E., Piette G., Bejin A., Holler R. A. Inhibition of surface spoilage bacteria in processed meats by application of antimicrobial films prepared with chitosan // Int. J. Food Microbiol. 2000. V. 62. P. 139–148.

164. Oussalah M., Caillet S., Salmieri S., Saucier L., Lacroix M. Antimicrobial effects of alginate-based film containing essential oils for the preservation of whole beef muscle // J. Food Prot. 2006. V. 69 (10). P. 2364–2369.

165. Parris N., David R. Coffin composition factors affecting the water vapor permeability and tensile properties of hydrophilic zein films // Journal of Agriculture and Food Chemistry. 1997. V. 45. P. 1596–1599.

166. Patel G. B., Khan A. W., Agnew B. J. et al. Isolation and characterization of an anaerobic, cellulolytic microorganism, *Acetiuibrio cellulolyticus gen. nov., sp. nov.* // Int. J. Syst. Bacteriol. 1980. V. 30. P. 179–185.

167. Pavlath A. E., Orts W. Edible films and coatings: why, what, and how? In: Embuscado M. E., Huber K. C. (Eds.), Edible Films and Coatings for Food Applications. Springer Science+Business Media, LLC, New York, NY, 2009. P. 1–24.

168. Pereira de Abreu D. A., Losada P., Paseiro Angulo I., Cruz J. M. Development of new polyolefin films with nanoclays for application in food packaging // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. P. 2229–2243.

169. Petersen K., Nielsen P. V., Bertelsen G., Lawther M., Olsen M. B., Nilsson N. H. Potential of biobased materials for food packaging // Trends in Food Science & Technology. 2009. V. 10. P. 52–68.

170. Phan The D., Debeaufort F., Voilley A., Luu D. Biopolymer interactions affect the functional properties of edible films based on agar, cassava starch and arobinoxylan blends // Journal of Food Engineering. 2009. V. 90. P. 548–558.

171. Pires A. D., Soares N. F., de Andrade N. J., da Silva L. M., Camilloto G. P., Bernardes P. C. Increased preservation of sliced mozzarella cheese by antimicrobial sachet incorporated with allyl isothiocyanate // Braz. J. Microbiol. 2009. V. 40. P. 1002–1008.

172. Pranoto Y., Lee C. M., Park H. J. Characterizations of fish gelatin films added with gellan and κ-carrageenan // LWT. 2007. V. 40. P. 766–774.

173. Pranoto Y., Rakshit S. K., Salokhe V. M. Enhancing antimicrobial activity of chitosan films incorporating garlic oil, potassium sorbate and nisin // Lebensm. Wiss. Technol. 2005. V. 38. P. 859–865.

174. Pranoto Y., Salokhe V. M., Rakshit S. K. Physical and antibacterial properties of alginate-based edible film incorporated with garlic oil // Food Res. Int. 2005. V. 38. P. 267–272.

175. Prasertsan P., O-Thong S., Birkeland N.-K. Optimization and microbial community analysis for production of biohydrogen from palm oil mill effluent by thermophilic fermentative process // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34287. P. 7448–7459.

176. Proctor V. A., Cunningham F. E. The chemistry of lysozyme and its use as a food preservative and a pharmaceutical // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 1988. V. 26. P. 359–395.

177. Psomiadou E., Arvanitoyannis I., Yamamoto N. Edible films made from natural resources; microcrystalline cellulose (MCC), methylcellulose (MC) and corn starch and polyols-Part 2 // Carbohydrate Polymer. 1996. V. 31. P. 193–204.

178. Quintavalla S., Vicini L. Antimicrobial food packaging in meat industry // Meat Sci. 2002. V. 62. P. 373–380.

179. Rakic S., Povrenovic D., TešEvic V., Simic M., Maletic R. Oak acorn, polyphenols and antioxidant activity in functional food // J. Food Eng. 2006. V. 74 (3). P. 416–423.

180. Rakotonirainy A. M., Padua G. W. Effect of lamination and coating with drying oils on tensile and barrier properties of zein films // Journal of Agricultute and Food Chemistry. 2001. V. 49. P. 2860–2863.

181. Ramos M., Beltran A., Valdes A., Peltzer M., Jimenez A., Garrigos M. C., Zaikov G. Active packaging for fresh food based on the release of carvacrol and thymol // Chem. Chem. Technol. 2013. V. 7. P. 295–303.

182. Ramos O. L., Pereira J. O., Silva S. I., Fernandes J. C., Franco M. I., Lopes-da-Silva J. A., Pintado M. E., Malcata F. X. Evaluation of antimicrobial edible coatings from a whey protein isolate base to improve the shelf life of cheese // J. Dairy Sci. 2012. V. 95 (11). P. 6282–6292.

183. Ratto J. A., Stenhouse P. J., Auerbach M., Mitchell J., Farrell R. Processing, performance and biodegradability of a thermo-plastic aliphatic polyester/starch system // Polymer. 1999. V. 40. P. 6777–6788.

184. Raybaudi-Massilia R. M., Mosqueda-Melgar J., Martin-Belloso O. Edible alginate-based coating as carrier of antimicrobials to improve shelf life and safety of fresh-cut melon // Int. J. Food Microbiol. 2008. V. 121. P. 313–327.

185. Raybaudi-Massilia R. M., Rojas-Graü M. A., Mosqueda-Melgar J., Martin-Belloso O. Comparative study on essential oils incorporated into an alginate-based edible coating to assure the safety and quality of fresh-cut Fuji apples // J. Food Prot. 2007. V. 71. P. 1150–1161.

186. Raybaudi-Massilia R., Tapia M. S., Mosqueda-Melgar J. Peliculas y recubrimientos comestibles con efecto antimicrobiano. In: Olivas-Orozco G. I., Gonzalez-Aguilar G. A., Martin-Belloso O., Soliva-Fortuny R. (Eds.), Peliculas y recubrimientos comestibles. Propiedades y aplicaciones en alimentos. CIAD, Mexico, 2012. P. 329–361.

187. Rayner M., Ciolfi V., Maves B., Stedman P., Mittal G. S. Development and application of soy-protein films to reduce fat in-take in deepfried foods // Journal of Science of Food & Agriculture. 2000. V. 80. P. 777–782.

188. Ren L., Yan X., Zhou J., Tong J., Su X. Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films // Int. J. Biol. Macromol. 2017. V. 105. P. 1636–1643.

189. Rezgui R., Maaroufi A., Fardeau M. L. et al. *Anaerosalibacter bizertensis gen. no*v., sp. nov., a new halotolerant bacterium isolated from sludge // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 2012. V. 62. P. 2469–2474.

190. Rhim J. W., Gennadios A., Fu D., Welle C. L., Milford A., Hanna M. A. Properties of ultraviolet irradiated protein films // Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie. 1999. V. 32. P. 129–133.

191. Rhim J. W., Gennadios A., Ha A., Handa A., Weller C. L., Hannaet M. A. Solubility, tensile, and color properties of modified soy protein isolate films // Journal of Agriculture Food Chemistry. 2000. V. 48. P. 4937–4941.

192. Rhim J. W., Gennadios A., Weller C. L., Hanna M. A. Sodium dodecyl sulfate treatment improves properties of cast films from soy protein isolate // Industrial Crops & Products. 2002. V. 15. P. 199–205.

193. Rhim J. W., Mohanty K. A., Singh S. P., Ng P. K. W. Preparation and properties of biodegradable multilayer films based on soy protein isolate and poly(lactide) // Industrial & Engineering Chemical Research. 2000. V. 45. P. 3059–3066.

194. Rhim J. W., Wu Y., Weller C. L., Schnepe M. Physical characteristics of a composite film of soy protein isolate and propyl-eneglycol alginate // Journal of Food Science. 1999. V. 64. P. 149–152.

195. Rodriguez A., Batlle R., Nerin C. The use of natural essential oils as antimicrobial solutions in paper packaging // Part II Prog. Org. Coat. 2007. V. 60. P. 33–38.

196. Rodriguez A., Nerin C., Batlle R. New cinnamon-based active paper packaging against *Rhizopus stolonifer* food spoilage // J. Agric. Food Chem. 2008. V. 56. P. 6364–6369.

197. Rojas-Graü M. A., Soliva-Fortuny R. C., Martin-Belloso O. Edible coatings to incorporate active ingredients to fresh-cut fruits: a review // Trends Food Sci. Technol. 2009. V. 20. P. 438–447.

198. Sa´nchez A. C., Popineau Y., Mangavel C., Larre´ C., Gue´guen J. Effect of different plasticizers on the mechanical and surface properties of wheat gliadin films // Journal of Agriculture and Food Chemistry. 1998. V. 46. P. 4539–4544.

199. Sabato S. F., Ouattara B., Yu H., D'Aprano G., Le Tien C., Mateescu M. A., Lacroix M. Mechanical and barrier properties of cross-linked soy and whey protein based films // Journal of Agriculture and Food Chemistry. 2001. V. 49. P. 1397–1403.

200. Saika A., Watanabe Y., Sudesh K., Abe H., Tsuge T. Enhanced incorporation of 3-hydroxy-4-methylvalerate unit into biosynthetic polyhydroxyalkanoate using leucine as a precursor // AMB Express. 2011. V. 1. P. 6.

201. Sakakibara H., Honda Y., Nakagowa S., Ashida H., Kanazawa K. Simultaneous determination of all polyphenols in vegeta-bles, fruits and teas // J. Agric. Food Chem. 2003. V. 51. P. 571–581.

202. Salmieri S., Lacroix M. Physicochemical properties of alginate/polycaprolactone-based films containing essential oils // J. Agric. Food Chem. 2006. V. 54. P. 10205–10214.

203. Santiago-Silva P., Soares N. F. F., N´obrega J. E., et al. Antimicrobial efficiency of film incorporated with pediocin (ALTA 2351) on preservation of sliced ham // Food Control. 2009. V. 20. №1. P. 85–89.

204. Saroja N., Shamala T. R., Tharanathan R. N. Biodegradation of starch-g-polyacrylonitrile, a packaging material by Bacillus cereus // Process Biochemistry. 2000. V. 36. P. 119–125.

205. Sasaki D., Hori T., Haruta S. et al. Methanogenic pathway and community structure in a thermophilic anaerobic digestion process of organic solid waste // Biosci. Bioeng. 2011. V. 111. P. 41–46.

206. Sasaki K., Morita M., Sasaki D. et al. Syntrophic degradation of protein-aceous materials by the thermophilic strains *Coprothermobacter proteolyticus* and *Methanothermobacter thermautotrophicus* // Biosci. Bioeng. 2011. V. 112. P. 469–472.

207. Saska S., Barud H. S., et al. Bacterial cellulose-hydroxyapatite nanocomposites for bone regeneration // Int. J. Biomater. 2011. V. 1.

208. Scott G. Degradable polymers. Principles and applications. Nederlands: Kluwer Academic Publ., 2002. 500 p.

209. Semrau J. D. Current knowledge of microbial community structures in landfills and its cover soils // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2011. V. 89. P. 961–969.

210. Shin F. F. Film-forming properties and edible films of plant proteins // Nahrung. 1998. V. 42. P. 254–256.

211. Shogren R. L., Fanta G. F., Doane W. M. Development of starch based plastics – a reexamination of selected polymer systems in historical perspective // Staerke. 1993. V. 45. P. 276–280.

212. Shukla R., Cheryan M. Zein: The industrial protein from corn // Industrial Crops and Products. 2001. V. 13. P. 171–192.

213. Si W., Gong J., Tsao R., Zhou T., Yu H., Poppe C., Johnson R., Du Z. Antimicrobial activity of essential oils and structurally related synthetic food additives towards selected pathogenic and beneficial gut bacteria // J. Appl. Microbiol. 2006. V. 100. P. 296–305.

214. Skandamis P. N., Nychas G. J. E. Preservation of fresh meat with active and modified atmosphere packaging conditions // Int. J. Food Microbiol. 2002. V. 79. P. 35–45.

215. Soares R. M. D., Scremin F. F., Soldi V. Thermal stability of biodegradable films based on soy protein and corn starch // Macromolecular Symposia. 2005. V. 229. P. 258–265.

216. Song X., Li R., Li H., Hu Z., Mustapha A., Lin M. Characterization and quantification of Zinc oxide and Titanium dioxide nanoparticles in foods // Food Bioprocess Technol. 2014. V. 7. P. 456–462.

217. Sridhar V., Lee I., Chun H. H., Park H. Graphene reinforced biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites // Polym Lett. 2013. V. 7 (4). P. 320–328.

218. Stams A. J. M., Plugge C. M. Electron transfer in syntrophic communities of anaerobic bacteria and archaea // Nat. Rev. Microbiol. 2009. V. 7. P. 568–577.

219. Stams A. J. M., Sousa D. Z., Kleerebezem R. et al. Role of syntrophic microbial communities in high-rate methanogenic bioreactors // Wat. Sci. Technol. 2012. V. 66. P. 352–362.

220. Stratford M., Eklund T. Organic acids and esters. In: Russell N. J., Gould G. W. (Eds.), Food Preservatives, second ed. Kluwer Academic/Plenum Publishers, London, UK, 2003. P. 48–84.

221. Sudesh K., Abe H., Doi Y. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters // Progress Polymer Science. 2000. V. 25. P. 1503.

222. Suppakul P. Study of antimicrobial films containing basil extracts, PhD Thesis, Polymer Packaging Research Unit, Victoria University, Melbourne, Australia, 2004.

223. Suppakul P., Miltz J., Sonneveld K., Bigger S. W. Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications // J Food Sci. 2003. V. 68 (2). P. 408–420.

224. Sureshkumar M., et al. Magnetic antimicrobial nanocomposite based on bacterial cellulose and silver nanoparticles // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 6948–6955.

225. Suvorova A. I., Tyukova I. S., Trufanova E. I. Biodegradable starch-based polymeric materials // Russian Chemical Reviews. 2000. V. 69. P. 451–459.

226. Swin S. N., Biswal S. M., Nanda P. K., Nayak P. L. Biodegradable soy-based plastics: opportunities and challenges // Journal of Polymers and Environment. 2004. V. 12. P. 35–42.

227. Tanadchangsaeng N., Kitagawa A., Yamamoto T., Abe H., Tsuge T. Identification, biosynthesis, and characterization of polyhydroxyalkanoate copolymer consisting of 3-hydroxybutyrate and 3-hydroxy-4-methylvalerate // Biomacromolecules. 2009. V. 10. P. 2866–2874.

228. Tanaka K., Nakamura K., Mikami E. Fermentation of cinnamate by a mesophilic strict anaerobe, *Acetivibrio multivorans sp. nov.* // Arch. Microbiol. 1991. V. 155. P. 120–124.

229. Tang H., Xiong H., Tang S., Zou P. A starch-based biodegradable film modified by nano silicon dioxide // Journal of Applied Polymer Science. V. 113 (1). P. 34–40.

230. Tarlera S., Muxi L., Soubes M. et al. *Caloramator proteoclasticus sp. nov.*, a new moderately thermophilic anaerobic proteolytic bacterium // Int. J. Syst. Bacteriol. 1997. V. 47. P. 651–656.

231. Tavera Quiroz M. J., Lecot J., Bertola N., Pinotti A. Stability of methylcellulose-based films after being subjected to different conservation and processing temperatures // Mater. Sci. Eng. 2013. V. C 33 (5).

232. Tavera-Quiroz M. J., Urriza M., Pinotti A., Bertola N. Plasticized methylcellulose coating for reducing oil uptake in potato chips // J. Sci. Food Agric. 2012. V. 92 (7).

233. Tharanathan R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future // Trends in Food Science & Technology. 2003. V. 14. P. 71–78.

234. Tharanathan R. N. Food derived carbohydrates – structural complexity and functional diversity // Critical Reviews in Biotechnology. 2002. V. 22. P. 65–84.

235. Torres C. A. V., Marques R., Antunes S., Alves V. D., Sousa I., Ramos A. M., Oliveira R., Freitas F., Reis M. A. M. Kinetics of production and characterization of the fucose-containing exopolysaccharide from *Enterobacter* A47J // Biotechnol. 2011. V. 156. P. 261–267.

236. Ueki A., Abe K., Ohtaki Y. et al. *Bacteroides paurosaccharolyticus sp. nov.*, isolated from a methanogenic reactor treating waste from cattle farms // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 2011. V. 61. P. 448–453.

237. Ullaha H., Wahid F., Santos H. A., et al. Advances in biomedical and pharmaceutical applications of functional bacterial cellulose-based nanocomposites // Carbohyd. Polym. 2016. V. 150. P. 330–352.

238. Volova T. G., Shishatskaya E. I., Sinskey A. J. Degradable Polymers: Production, Properties and Applications. New York: Nova Science Publ, 2013.

239. Volova T. G., Zhila N. O., Vinogradova O. N., Shumilova A. A., Prudnikova S. V., Shishatskaya E. I. Characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate films and pellets loaded with the fungicide tebuconazole // Environ. Sci. Pollut. Res. 2016.

240. Wang B., Li J., Zhang J., Li H., Chen P., Gu Q., et al. Thermo-mechanical properties of the composite made of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and acetylated chitin nanocrystals // Carbohyd Polym. 2013. V. 95. P. 100–106.

241. Wang H., Vuorela M., Keränen A.-L. et al. Development of microbial populations in the anaerobic hydrolysis of grass silage for methane production // FEMS Microbiol. Ecol. 2010. V. 72. P. 496–506.

242. Wang L., Auty M. A. E., Kerry J. F., Kerry J. P. Effect of pH and addition of corn oil on the properties of gelatin-based biopolymer films // J. Food Eng. 2009. V. 90. P. 11–19.

243. Wang Q., Crofts A. R., Pauda G. W. Protein–lipid interactions in zein films investigated by surface plasmon resonance // Journal of Agriculture and Food Chemistry. 2003. V. 51. P. 7439–7444.

244. Wang Q., Geil P., Padua G. Role of hydrophilic and hydrophobic interactions in structure development of zein films // Journal of Polymers & Environment. 2004. V. 12. P. 197–202.

245. Wang Q., Geil P., Padua G. Role of hydrophilic and hydrophobic interactions in structure development of zein films // Journal of Polymers & Environment. 2004. V. 12. P. 197–202.

246. Wang Q., Padua G. W. Properties of zein films coated with drying oils // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2005. V. 53. P. 3444–3448.

247. Wang X., Chen Z., Chen X., Pan J., Xu K. Miscibility, crystallization kinetics and mechanical properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)

(PHBV)/poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)(P3/4HB) blends // J Appl Polym Sci. 2010. V. 117. P. 838–848.

248. Wang Y., Filho F. L., Geil P., Selling G. W., Sessaa D. J., Palmquist D. E. Effect of water and tri(ethylene) glycol on the eheological properties of zein // Polymer. 2003. V. 45. P. 4249–4255.

249. Wang Y., Padua G. W. Water sorption properties of extruded zein film // Journal of Agriculture and Food Chemistry. 2004. V. 52. P. 3100–3105.

250. Wang Y., Rakotonirainy A. M., Padua G. W. Thermal behavior of zein-based biodegradable films // Starch. 2003. V. 55. P. 25–29.

251. Weiss A., Jérôme V., Freitag R. et al. Diversity of the resident microbiota in a thermophilic municipal biogas plant // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2008. V. 81. P. 163–173.

252. Weller C. L., Gennadios A., Saraiva R. A. Edible bilayer films from zein and grain sorghum wax or carnauba wax // Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie. 1998. V. 31. P. 279–285.

253. Were L., Hettiarachchy N. S., Coleman M. Properties of cysteine-added soy proteinwheat gluten films // Journal of Food Science. 1999. V. 64. P. 514–518.

254. Wihodo M., Moraru C.I. Physical and chemical methods used to enhance the structure and mechanical properties of protein films: A review // J. Food Eng. 2013. V. 114. P. 292–302.

255. Wu Y., Geng F., Chang P. R., Yu J., Ma X. Effect of agar on the microstructure and performance of potato starch film // Carbohydrate Polymers. 2009. V. 76. P. 299–304.

256. Xing D., Ren N., Li Q. et al. *Ethanoligenens harbinense gen. nov., sp. nov*., isolated from molasses waste water // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 2006. V. 56. P. 755–760.

257. Xu Q., Kennedy J. F., Liu L. J. An ionic liquid as reaction media in the ring opening graft polymerization of ε-caprolactone onto starch granules // Carbohydrate Polymers. 2008. V. 72. P. 113–121.

258. Yang G., et al. Hydrothermal synthesis of bacterial cellulose/AgNPs composite: A “green” route for antibacterial application // Carbohydr. Polym. 2012. V. 87. P. 2482–2487.

259. Yang J. H., Yu J. G., Ma X. F. A novel plasticizer for the preparation of thermoplastic starch // Chin. Chem. Lett. 2006. V. 17. № l. P. 133–136.

260. Yates M. R., Barlow C. Y. Life cycle assessments of biodegradable, commercial biopolymers – A critical review // Resources conservation and recycling. 2013. V. 78. P. 54–66.

261. Yu H. Y., Qin Z. Y., Liu L., Yang X. G., Zhou Y., Yao J. M. Comparison of the reinforcing effects for cellulose nanocrystals obtained by sulfuric and hydrochloric acid hydrolysis on the mechanical and thermal properties of bacterial polyester // Comp Sci Tech. 2013. V. 87. P. 22–28.

262. Yu H. Y., Qin Z. Y., Liu Y. N., Chen L., Liu N., Zhou Z. Simultaneous improvement of mechanical properties and thermal stability of bacterial polyester by cellulose nanocrystals // Carbohyd Polym. 2012. V. 89. P. 971–978.

263. Yu H. Y., Qin Z. Y., Zhou Z. Cellulose nanocrystals as green fillers to improve crystallization and hydrophilic property of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) // Prog Nat Sci: Mater Int. 2011. V. 21. P. 478–484.

264. Yu J., Yang J., Liu B., Ma X. Preparation and characterization of glycerol plasticized-pea starch/ZnO-carboxymethylcellulose sodium nanocomposites // Bioresource Technology. 2009. V. 100 (1). P. 2832–2841.

265. Yu L., Chen L. Polymers from renewable resources // In L. Yu (Ed.), Biodegradable polymer blends and composites from re-newable resources, 2009. New York: Wiley. P. 1–15.

266. Zellner G., Stackebrandt E., Nagel D. et al. *Anaerofilum pentosovorans gen. nov., sp. nov.*, and *Anaerofilum agile sp. nov.*, two new, strictly anaerobic, mesophilic, acidogenic bacteria from anaerobic bioreactors // Int. J. Syst. Bacteriol. 1996. V. 46. P. 871–875.

267. Zhang H., Mittal G. Biodegradable protein-based films from plant resources: a review // Environmental Progress & Sustainable Energy. 2010. V. 29. №2. P. 203–220.

268. Zhang Y. L., Guo S., Lu R. Gasfenzi cailiao kexue yu gong-cheng // Polym Mater. Sei. Technol. 2008. № 5. P. 14–18.

269. Zhou L. Y. Quantitative analysis of additives in low density polyethylene using on-line supercritical fluid extraction/supercritical fluid chromatography, Masters Thesis, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 1998.

270. Zhu X., Schaich K., Chen X., Yam K. Antioxidant effects of sesamol released from polymeric films on lipid oxidation in linoleic acid and oat cereal // Packag. Technol. Sci. 2013. V. 26. P. 31–38.

271. Абдуллин В. Ф. Технология и свойства биополимера хитозана из панциря речного рака // Саратов, 2016. С. 20.

272. Ананьев В. В., Баблюк Е. Б., Васильев И. Ю., Варепо Л. Г. Индикация скорости деградации полимерных композитных материалов с природными наполнителями // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 7-й международной научно-технической конференции, 2017. С. 179–180.

273. Ананьев В. В., Банникова О. А., Кирш И. А., Безнаева О. В. Получение комбинированного материала, обладающего повышенными адгезионными свойствами // Передовые пищевые технологии: состояние, тренды, точки роста: сборник научных трудов I научно-практической конференции с международным участием, 2018. С. 417–425.

274. Андриасян Ю. О., Овсянников Н. Я., Русакова Н. В., Сухарева К. В., Михайлов И. А., Монахова Т. В., Попов А. А. Изучение свойств резин на основе бутадиен-нитрильного (скн) и хлорсодержащего этилен-пропилен-диенового каучука (хэпдк-2), полученного по технологии механохимической галоидной модификации // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: доклады XXII научно-практической конференции, 2017. С. 104–106.

275. Антипин В. С. Антимикробная упаковка мясных продуктов // Все о мясе. 2008. № 1. С. 22–24.

276. Артиомов Л. И. Применение нанотехнологий в упаковке продуктов питания: преимущества и риски // Актуальные проблемы развития общественного питания и пищевой промышленности: материалы III международной научно-практической и научно-методической конференции, 2019. С. 27–37.

277. Бабушкина И. В., Бородулин В. Б., Коршунов Г. В., Пучиньян Д. М. Изучение антибактериального действия наночастиц меди и железа на клинические штаммы *Staphylococcus aureus* // Саратовский научно-медицинский журнал. 2010. Т. 6. № 1. С. 11–14.

278. Банникова О. А., Ананьев В. В. Изучение влияния ультразвуковой обработки на свойства комбинированного полимерного материала «полиэтилен-бумага» // Современное состояние и перспективы развития упаковки в пищевой промышленности: материалы Конференции с международным участием, 2018. С. 53–55.

279. Белых Д. А., Касьянов В. К., Аверина Ю. М. Производство эко-упаковок российскими компаниями для кондитерской, мясной и фруктово-овощной продукции. Технологии, инновации, проблемы // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. №14 (210). С. 49–51.

280. Бессмельцев В. П. Автоматизированная система нанесения тонких полимерных пленок // Автометрия. 2013. Т. 39. № 2. С. 48–56.

281. Биологически разрушаемая термопластичная композиция: пат. 2645677 Рос. Федерация. 2016151141; заяв. 26.12.2016; опубл. 27.02.2018., Бюл. № 6. 6 с.

282. Биоразлагаемые полимерные материалы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ref.unipack.ru (дата обращения: 12.03.2020).

283. Биотехнология и микробиология анаэробной переработки органических коммунальных отходов / под ред. А. Н. Ножевниковой. М.: Университетская книга, 2016. 320 с.

284. Бокерия Л. А., Бокерия О. Л., Новикова С. П., Салохединова Р. Р., Николашина Л. Н., Шустрова О. В., Сивцев В. С. Изучение свойств

пленочных композиций на основе желатина и колхицина // Клиническая физиология кровообращения. 2014. №3. С. 57–66.

285. Бокерия Л. А., Новикова С. П., Бокерия О. Л., Костров В. И., Салохединова Р. Р., Николашина Л. Н., Шустрова О. В., Сивцев В. С. Пленочные композиции на основе желатина, структурированные разными способами // Бюллетень НЦССХ им. А.Н. Бакулева РАМН. Сердечно-сосудистые заболевания. 2014. Т. 15. № 4. С. 60–72.
286. Букина Ю. А., Сергеева Е. А. Получение антибактериальных текстильных материалов на основе наночастиц серебра посредством модификации поверхности текстиля неравновесной низкотемпературной плазмой // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 7. С. 125–129.
287. Волова Т. Г. Разрушаемые микробные полигидроксиалканоаты в качестве технического аналога неразрушаемых полиолефинов // Journal of Siberian Federal University. Biology. 2015. V. 8. С. 131–151.
288. Волова Т. Г. Синтез биорезорбируемых полимеров. Структура и свойства // Известия высших учебных заведений. Физика. 2013. Т. 56. № 12–3. С. 27–32.
289. Волова Т. Г. Современные биоматериалы: мировые тренды, место и потенциал микробных полигидроксиалканоатов (пга) // Международная научно-практическая конференция «Биотехнология и качество жизни»: материалы конференции, 2014. С. 504–505.
290. Волова Т. Г., Жила Н. О., Киселев Е. Г., Шишацкая Е. И. Полигидроксиалканоаты – природные биоразрушаемые полимеры // Биотехнология: состояние и перспективы развития: материалы международного форума, 2018. С. 733–735.
291. Волова Т. Г., Шишацкая Е. И. Биотехнология новых полимерных материалов: синтез, свойства, применение // Очерки экологической биофизики: юбилейный сборник к 75-летию академика И.И. Гительзона. Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т биофизики. Новосибирск, 2003. С. 106–119.

292. Волова Т. Г., Шишацкий О. Н., Шишацкая Е. И. Разрушающийся пластик биопластотан: высокая технология – материал XXI века // Интеграл. 2007. № 4. С. 8–9.

293. Волостнова О. И, Исмаилова Р. Н, Селиванов А. В. Биоразлагаемые пластики – будующие упаковки // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 8. С. 478–480.

294. Воюцкий С. С., Зайончковский А. Д., Резникова Р. А. Пластификация поливинилхлорида бутадиеннитрилъным сополимером // Коллоидный журнал. 1956. Т. 18. № 3. С. 515.

295. Все о биоразлагаемых пластиках. Мировой рынок биополимеров – 2019 [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://ect-center.com/blog/biodegradable-polymers (дата обращения 15.01.2020).

296. Глазачева Е. Н., Дорофеева Е. М., Успенская М. В. Получение и исследование пленочных материалов на основе полигидроксибутирата и хитозана для биомедицинских применений // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2019. № 50 (76). С. 52–57.

297. Гумаргалиева К. З. Деструкция полимеров в биологически активных и модельных средах. Кинетические аспекты: дис. … д-ра хим. наук. М., 1997. 59 с.

298. Драчева Л. В. Биодеградируемая упаковка // Переработка молока. 2006. № 9. С. 49–51.

299. 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.

300. Дятлов Д. С., Гулемова Л. Р. Биопластики как замена стандартных полимерных материалов // Материалы и методы инновационных научно-практических исследований и разработок, 2019. С. 57–59.

301. Жила Н. О., Волова Т. Г., Калачева Г. С. Характеристика культуры *Cupriavidus eutrophus* B-10646, синтезирующей полигидроксиалканоаты при

росте на сахарах и липидных субстратах // Journal of Siberian Federal University. Biology. 2014. V. 7. С. 161–173.

302. Закирова А. Ш, Канарская З. А, Михайлова О. С, Василенко С. В. Биодеградируемые пленочные материалы на основе природных, искусственных и химически модифицированных полимеров // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 16. № 7. С. 164–167.
303. Закирова А. Ш., Канарская З. А., Михайлова О. С., Василенко С. В. Биодеградируемые пленочные материалы. Часть 2. Биодеградируемые пленочные материалы на основе природных, искусственных и химически модифицированных полимеров // Вестник Казанского технологического университета. 2014. № 10. С. 114–121.
304. Калюжный С. В., Данилович Д. А., Ножевникова А. Н. Анаэробная биологическая очистка сточных вод. Итоги науки и техники. М.: ВИНИТИ, 1991. 156 с.
305. Карпова С. Г., Иорданский А. Л., Ольхов А. А., Ломакин С. М., Мотякин М. В., Попов А. А., Заиков Г. Е. Ультратонкие волокна поли(3-гидроксибутирата) с хитозаном, полученные электроформованием // Вестник Технологического университета. 2015. Т. 18. № 13. С. 64–73.
306. Карпова С. Г., Иорданский А. Л., Ольхов А. А., Попов А. А., Ломакин С. М., Шилкина Н. С., Заиков Г. Е. Влияние прокатки на структуру волокнистых материалов на основе поли(3-гидроксибутирата) с хитозаном, полученных электроформованием // Вестник Технологического университета. 2015. Т. 18. № 6. С. 109–115.
307. Карпова С. Г., Иорданский А. Л., Попов А. А., Ломакин С. М., Шилкина Н. Г. Влияние температурного воздействия в водной среде на структуру и молекулярную динамику смесевой композиции пгб с хитозаном // Энциклопедия инженера-химика. 2015. № 2. С. 8–14.
308. Карпова С. Г., Наумова Ю. А., Люсова Л. Р., Попов А. А. Особенности структуры и молекулярной динамики в смесевых композициях полиуретана

и сополимера стирола с акрилонитрилом в разных растворителях // Энциклопедия инженера-химика. 2015. № 4. С. 2–7.

309. Карпова С. Г., Наумова Ю. А., Люсова Л. Р., Попов А. А. Сравнительный анализ влияния растворителя на структурно-динамические характеристики в пленочном и нетканом материалах на основе полиуретана и сополимера стирола с акрилонитрилом // Химическая физика. 2015. Т. 34. № 5. С. 88.

310. Карпова С. Г., Ольхов А. А., Иорданский А. Л., Ломакин С. М., Шилкина Н. С., Попов А. А. Структурно-динамические свойства нетканых смесевых композиций на основе ультратонких волокон поли(3-гидроксибутирата) с хитозаном // Химическая физика. 2016. Т. 35. № 8. С. 59–71.

311. Карпова С. Г., Ольхов А. А., Иорданский А. Л., Ломакин С. М., Шилкина Н. С., Попов А. А., Гумаргалиева К. З., Берлин А. А. Нетканые смесевые композиции на основе ультратонких волокон поли(3-гидроксибутирата) с хитозаном, полученные электроформованием // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2016. Т. 58. № 1. С. 61–72.

312. Карпова С. Г., Ольхов А. А., Шилкина Н. Г., Тюбаева П. М., Попов А. А., Иорданский А. Л. Изучение биоразлагаемых композиций ультратонких волокон поли-3-гидроксибутирата, модифицированных комплексом железа (III) с тетрафе-нилпорфирином // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2017. Т. 59. № 3. С. 262–272.

313. Касьянов Г. И. Технология биоразрушаемой упаковки для пищевых продуктов // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). 2015. №3. С. 165–184.

314. Коваленко О. В., Молодиченко М. Биоразложение: углеродный след упаковки // Тара и упаковка. 2011. № 4. С. 16–20.

315. Колесникова Н. Н., Королева А. В., Лихачев А. Н., Луканина Ю. К., Пантюхов П. В. и др. Биоразлагаемые композиционные материалы на основе полиэтилена и древесной муки // Вестник Казанского технологического университета. 2013. С. 164–167.

316. Контейнер для медицинских изделий и препаратов: пат. 132338 Рос. Федерация. № 2012130741/15; заявл. 19.07.2012; опубл. 20.09.2013.

317. Контейнер для отходов: пат. 128185 Рос. Федерация. № 2012145394/12; заявл. 25.10.2012; опубл. 20.05.2013.

318. Краус С. В., Пешехонова А. Л., Калугина Н. А. Методический подход к оценке биоразрушаемости полимерных материалов на основе крахмалсодержащего сырья // Хранение и переработка сельхозсырья. 2009. № 7. С. 59–61.

319. Крутяков Ю. А., Кудринский А. А., Оленин А. Ю., Лисичкин Г. В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. 2008. № 77 (3). С. 242–269.

320. Кудрякова Г. Х., Янковский С. А., Роева Н. Н., Воронич С. С., Зайцев Д. А. Экологически безопасная упаковка на основе белков // Экологические системы и приборы. 2018. № 9. С. 29–37.

321. Кузнецов Б. Н., Тарабанько В. Е. Субстраты для синтеза биоразрушаемых полимеров из непищевого природного сырья // Экология и промышленность России. 2010. № 5. С. 52–56.

322. Кузнецова Л. С., Шевченко Е. Г., Иванова Т. В., Кудрякова Г. Х. Биоразлагаемая упаковка в мясных технологиях // Мясные технологии. 2006. № 12. С. 4–9.

323. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 303 с.

324. Кулезнев В. Н., Шершнев В. А. Химия и физика полимеров: учебник для вузов. М.: КолосС, 2007. 367 с.

325. Кулиш Е. И., Чернова В. В., Володина В. П., Колесов С. В. Биодеградация пленочных полимерных покрытий на основе хитозана // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 1. С. 23–26.

326. Кюрегян Г. П. Пищевые пленкообразующие покрытия для мяса и мясных продуктов // Мясные технологии. 2011. № 6. С. 44–45.

327. Легонькова О. А. Биоразлагаемые полимеры, технология их получения и применение // Тара и упаковка. 2008. № 1. С. 25–26.

328. Ливанова Н. М., Карпова С. Г., Ковалева Л. А., Овсянников Н. Я., Попов А. А. Природа центров абсорбции низкомолекулярных соединений сополимерами бутадиена с акрилонитрилом // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2016. Т. 58. № 2. С. 121–130.

329. Лим Л. Т. Биоразлагаемая упаковка для пищевых продуктов // Масла и жиры. 2009. № 6. С. 24–28.

330. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 2007. 304 с.

331. Луканина Ю. К., Хватов А. В., Колесникова Н. Н., Попов А. А. Биокомпозиции пэнп – добавки, ускоряющие биодеструкцию // Биотехнология: состояние и перспективы развития: материалы VIII Московского Международного Конгресса. ЗАО «Экспо-биохим-технологии», РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. С. 369–370.

332. Луканина Ю. К., Хватов А. В., Колесникова Н. Н., Попов А. А. Оксоразлагающая добавка для полиэтилена // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии тезисы докладов в пяти томах. Уральское отделение Российской академии наук, 2016. С. 324.

333. Лыков И. Н., Логинов А. А. Эколого-экономические последствия микробной контаминации упаковок и упаковочных материалов // Проблемы региональной экологии. 2017. № 4. С. 35–37.

334. Макарова Н. В., Еремеева Н. Б., Быков Д. Е., Давыдова Я. В. Исследование органолептических, прочностных, физико-химических свойств многослойной съедобной пленки на основе яблочного сырья // Вестник Камчатского государственного технического университета, 2018. № 46. С. 35–46.

335. Макарова Н. В., Еремеева Н. Б., Елисеева Е. А. Исследование свойств съедобной упаковки на основе яблочного сырья с добавлением натуральных пластификаторов – семян чиа (*Salvia hispanica*) и семян льна (*Linum usitatisimum* L.) // Процессы и аппараты пищевых производств. 2019. №3 (41). С. 13–24.

336. Масталыгина Е. Е., Колесникова Н. Н., Попов А. А. Факторы, определяющие биоразлагаемость композиций на основе полиолефинов и целлюлозосодержащих наполнителей // Перспективные материалы. 2015. № 9. С. 39–52.

337. Масталыгина Е. Е., Шаталова О. В., Колесникова Н. Н., Попов А. А., Кривандин А. В. Модификация изотактического полипропилена добавками полиэтилена низкой плотности и порошковой целлюлозы // Материаловедение. 2015. № 7. С. 34–42.

338. Мерретт Н. Гороховый крахмал в биоразлагаемых упаковках // Мясные технологии. 2008. № 1. С. 27.

339. Микулович Л. С. Упаковка для пищевых продуктов. Минск: БГЭУ, 2006. 67 с.

340. Милинкова Е. А., Дмитриев А. С. Биоразлагаемые пластики из возобновляемых ресурсов и их применение. М., 2004. 80 с.

341. Музафаров А. М., Кузнецов А. А., Заремский М. Ю., Зеленецкий А. Н. Введение в химию высокомолекулярных соединений: учеб. пособие для студентов вузов. М., 2010. 47 с.

342. Мылтыгашев М. П., Бояндин А. Н., Капсаргин Ф. П., Шишацкая Е. И., Кириченко А. К., Шумилова А. А., Волова Т. Г. Сравнительный анализ эффективности использования полиуретанового и биодеградируемого стента на основе пга при пластике пиелоуретерального сегмента // Экспериментальная и клиническая урология. 2017. № 1. С. 16–21.

343. Николаева Н. С. Иванов В. В., Шубин А. А. Синтез высокодисперсных форм оксида цинка: химическое осаждение и термолиз // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2010. № 3. С. 153–173.

344. Никулина М. А. Изучение состояния равновесия между влажным воздухом и биоразлагаемым полимерным материалом // Иннов: электронный научный журнал. 2016. № 1 (26). С. 6.

345. Новое в технике и технологии производства пищевых продуктов экструзионными методами: обзорная информация. Информагротех, 2001. 56 с.

346. Пармухина Е. Л. Российский рынок биоразлагаемой упаковки // Экологический вестник России. 2011. № 2. С. 32–34.

347. Переработка пластиковых отходов [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://cleandex.ru (дата обращения: 04.07.2016).

348. Подзорова М. В., Тертышная Ю. В., Монахова Т. В., Попов А. А. Термоокисление и структура смесей на основе полилактида и полиэтилена // Химическая физика. 2016. Т. 35. № 9. С. 64–69.

349. Подзорова М. В., Тертышная Ю. В., Попов А. А. Биоразлагаемые материалы с применением вторичных полимеров // Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы»: сборник материалов, 2017. С. 504–506.

350. Подзорова М. В., Тертышная Ю. В., Попов А. А. Влияние факторов окружающей среды на деструкцию композиций полилактид-полиэтилен // Биохимическая физика труды XV ежегодной международной молодежной конференции ИБХФ РАН-ВУЗы, 2016. С. 117–122.

351. Подзорова М. В., Тертышная Ю. В., Попов А. А. Воздействие факторов окружающей среды на биоразлагаемые материалы на основе полилактида // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 8. С. 9–13.

352. Подкопаев Д. О. Разработка и потребительская оценка полимерных упаковочных материалов для продовольственных целей, полученных с применением нанотехнологий: дис. … канд. техн. наук. М., 2014. 173 с.

353. Попов А. А. Биоразлагаемые композиционные полимерные материалы // Биотехнология: состояние и перспективы развития: материалы IX международного конгресса, 2017. С. 50–51.

354. Потапов А. Г., Пармон В. Н. Биоразлагаемые полимеры – вперед в будущее // Экология и промышленность России. 2010. № 5. С. 4–8.

355. Просеков А. Ю., Дышлюк Л. С., Белова Д. Д. Биоразлагаемая антимикробная упаковка в сыроделии // Сыроделие и маслоделие. 2019. №3. С. 40–42.

356. Рачук А. В., Гапоненков И. А., Крамаренко Е. В., Мирошниченко Е. С. Исследование процесса разложения пластика и биопластика в условиях арктического региона // Известия высших учебных заведений. Арктический регион. 2016. №1. С. 55–60.

357. Роговина С. З., Алексанян К. В., Владимиров Л. В., Прут Э. В., Берлин А. А. Новые тройные биоразлагаемые композиции на основе полиэтилена и полисахаридов // Доклады Академии наук. 2015. Т. 465. №1. С. 58.

358. Рыбкина С. П., Пахаренко В. А., Шостак Т. С. Основные направления в области создания биоразлагаемых термопластов // Пластические массы. 2008. № 10. С. 47–50.

359. Сайкова С. В., Воробьев С. А., Михлин Ю. Л. Влияние реакционных условий на процесс образования наночастиц меди при восстановлении ионов меди (II) водными растворами боргидрида натрия // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2012. № 1. С. 61–72.

360. Седунов С. Г., Ступникова М. П., Демидов О. М. и др. Разработка способа получения наноразмерных коллоидных систем на основе диоксида кремния // Молекулярные технологии. 2011. № 5. С. 263–275.

361. Сидоренко С. А., Дудла И. А. Влияние упаковочных материалов на качество пищевой продукции // Известия вузов. Пищевая технология. 2004. № 1. С. 112–114.

362. Смиренный И. Н. Тенденции в упаковочной индустрии // Тара и упаковка. 2011. № 1. С. 4–5.

363. Смирнов В. Ф., Мочалова А. Е., Белышева И. В., Маркин А. В., Батенькин М. А., Смирнова Л. А. Получение биодеградируемых материалов на основе блок- и привитых сополимеров хитозана и метилакрилата // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2009. № 5. С. 95–102.

364. Смирнов О. М., Тулупов С. А. Производство изделий различного назначения из композитов на основе вторичных термопластов // Экология и промышленность России. 2011. № 4. С. 22–23.

365. Снежко А. Г. Тароупаковочные полимерные антимикробные материалы // Тара и упаковка. 2013. № 3. С. 4–6.

366. Степанова Н. Д. Исследование свойств биоразлагающихся упаковочных материалов (для пищевых продуктов), изготовленных из картофельного крахмала, полиэтилена, сополимера этиленакриловой кислоты и глицерина // Пищевая и перерабатывающая промышленность. 2003. № 3. С. 862.

367. Степанова Н. Д. Исследование функциональных свойств, использующихся для изготовления упаковки вспененных материалов из экструдированного ацетата крахмала с природными волокнами // Пищевая и перерабатывающая промышленность. 2006. № 4. С. 985.

368. Султанова Г. Какую упаковку предлагают российские производители // Russian Food Market Magazine. 2010. № 4. С. 17–19.

369. Тагер А. А. Физико-химия полимеров / 4-е изд., перераб. и доп. М.: Научный мир, 2007. 576 с.

370. Тагер А. А., Блинов В. С. Термодинамическая совместимость полимеров // Успехи химии. 1987. Т. 56. Вып. 1. № 6. С. 1004.

371. Татьянченко А. П. Тароупаковочная индустрия России: перспективы развития // Проблемы прогнозирования. 2004. С. 46–63.

372. Термопластическая экструзия: научные основы, технология, оборудование / под ред. Богатырева А.Н., Юрьева В. П. М., 2004. 200 с.

373. Тертышная Ю. В., Пантюхов П. В., Ольхов А. А., Попов А. А. Влияние биодеструкторов на деградацию пленок на основе полиэтилена // Пластические массы. 2012. № 5. С. 61–63.

374. Тертышная Ю. В., Подзорова М. В. Влияние ультрафиолетового излучения на структурно-динамические характеристики полилактида и его смесей с полиэтиленом // Химическая физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 57–65.

375. Тюрникова А. Полимерные пленки: упаковка нового времени // Тара и упаковка. 2005. № 1. С. 60–61.

376. Фахрутдинова Е. Д. Получение и исследование физико-химических свойств допированных фотокаталитических материалов на основе диоксида титана: дис. … канд. хим. наук. Томск, 2014. 106 с.

377. Федотова О. Б., Мяленко Д. М., Шалаева А. В. «Активная упаковка» из полимерных материалов // Пищевая промышленность. 2010. № 1. С. 22–23.

378. Фомин В. А., Гузеев В. В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования // Пластические массы. 2001. № 2. С. 42–46.

379. Фомин В. А., Завражнов С. А. Состояние и направления развития работ по получению биоразлагаемых полимеров из молочной кислоты // Пластические массы. 2011. № 5. С. 50–58.

380. Фомин В. А., Синеокий С. П., Завражнов С. А. и др. Разработка технологического процесса получения биоразлагаемых полимеров на основе молочной кислоты // Экология и промышленность России. 2010. С. 9–12.

381. Цавкелова Е. А., Нетрусов А. И. Получение биогаза из целлюлозосодержащих субстратов (обзор) // Прикладная биохимия и микробиология. 2012. № 5. С. 469.

382. Шамолина И. И. Перспективы использования микробного сырья при получении волокнистых и пленочных материалов // Химические волокна. 1997. С. 3–10. Смирнова Е. А. Термодинамика совместимости компонентов и реологические свойства смесей синтетических полимеров с полисахаридами: авторефер. дис. … канд. хим. наук. Екатеринбург, 2009. 24 с.

383. Шаскольский Б. Л. Биотехнология // Теоретический и научно-практический журнал. 2009. № 1. С. 71–80.

384. Шевченко В. Г. Основы физики полимерных композиционных материалов. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. 99 с.

385. Штейнберг Е. М., Зенитова Л. А. Биоразлагаемый материал на основе полиамида и натурального каучука // Молодой ученый. 2015. № 3 (83). С. 58–61.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1 – Антимикробная активность растворов наночастиц серебра, меди, оксида цинка, диоксида титана и диоксида кремния

Вид наночастиц и концентрация раствора	Экспозиция, ч	Концентрация микроорганизмов (lgN) для разных тест-штаммов							
		Escherichia coli B 4207	*Pseudomonas aeruginosa* B 6643	*Staphylococcus aureus* B 8171	*Enterococcus hirae* B 5099	*Bacillus subtilis* B 1448	*Salmonella enteridis* ATCC 13076	*Aspergillus niger* F 876	*Candida albicans* Y 2808
Наночастицы серебра, способ получения №1									
0,25%	0	6,55±0,46	7,25±0,51	6,99±0,49	6,42±0,45	7,12±0,50	6,68±0,47	7,08±0,50	6,75±0,47
	1	2,15±0,15	4,33±0,30	1,98±0,14	1,77±0,12	5,05±0,35	2,16±0,15	5,15±0,36	0,56±0,04
	2	3,85±0,27	4,33±0,30	3,11±0,22	2,96±0,21	5,05±0,35	4,55±0,32	5,15±0,36	2,13±0,15
	4	4,12±0,29	4,33±0,30	4,76±0,33	3,80±0,27	5,05±0,35	4,55±0,32	5,15±0,36	4,15±0,29
	24	4,48±0,31	4,33±0,30	5,16±0,36	4,20±0,29	5,05±0,35	4,55±0,32	5,15±0,36	4,15±0,29
0,10%	0	6,55±0,46	7,25±0,51	6,99±0,49	6,42±0,45	7,12±0,50	6,68±0,47	7,08±0,50	6,75±0,47
	1	2,15±0,15	4,33±0,30	1,98±0,14	1,77±0,12	3,90±0,27	2,16±0,15	5,15±0,36	0,55±0,04
	2	2,17±0,11	4,33±0,30	3,02±0,21	2,55±0,18	4,00±0,28	3,35±0,23	5,15±0,36	2,05±0,14
	4	2,80±0,20	4,33±0,30	4,15±0,29	3,61±0,25	5,05±0,35	4,12±0,29	5,15±0,36	3,00±0,21
	24	4,45±0,31	4,33±0,30	5,16±0,36	4,20±0,29	5,05±0,35	4,55±0,32	5,15±0,36	4,15±0,29
0,05%	0	6,55±0,46	7,25±0,51	6,99±0,49	6,42±0,45	7,12±0,50	6,68±0,47	7,08±0,50	6,75±0,47
	1	2,15±0,15	4,33±0,30	1,95±0,14	1,75±0,12	3,65±0,26	2,13±0,15	5,15±0,36	0,54±0,04
	2	2,17±0,11	4,33±0,30	2,56±0,18	2,34±0,16	3,87±0,27	3,25±0,23	5,15±0,36	0,54±0,04
	4	2,20±0,15	4,33±0,30	3,10±0,22	3,30±0,23	5,05±0,35	4,07±0,28	5,15±0,36	2,76±0,19
	24	4,15±0,29	4,33±0,30	5,16±0,36	4,20±0,29	5,05±0,35	4,55±0,32	5,15±0,36	4,10±0,29

Продолжение таблицы А.1

Вид наночастиц и концентрация раствора	Экспозиция, ч	Концентрация микроорганизмов (lgN) для разных тест-штаммов							
		Escherichia coli B 4207	*Pseudomonas aeruginosa* B 6643	*Staphylococcus aureus* B 8171	*Enterococcus hirae* B 5099	*Bacillus subtilis* B 1448	*Salmonella enteridis* ATCC 13076	*Aspergillus niger* F 876	*Candida albicans* Y 2808
0,01%	0	6,55±0,46	7,25±0,51	6,99±0,49	6,42±0,45	7,12±0,50	6,68±0,47	7,08±0,50	6,75±0,47
	1	2,15±0,15	4,33±0,30	1,95±0,14	1,75±0,12	3,10±0,22	1,98±0,14	5,15±0,36	0,50±0,04
	2	2,15±0,15	4,33±0,30	1,99±0,14	2,22±0,16	3,45±0,24	2,76±0,19	5,15±0,36	0,52±0,04
	4	2,15±0,15	4,33±0,30	2,47±0,17	3,11±0,22	5,05±0,35	3,86±0,27	5,15±0,36	2,56±0,18
	24	3,80±0,27	4,33±0,30	5,16±0,36	4,20±0,29	5,05±0,35	4,55±0,32	5,15±0,36	4,05±0,28
Наночастицы серебра, способ получения №2									
0,25%	0	7,03±0,49	7,09±0,49	6,87±0,48	6,66±0,47	7,19±0,50	6,92±0,48	6,95±0,49	6,84±0,48
	1	2,22±0,16	4,11±0,29	2,15±0,15	1,83±0,13	4,98±0,35	2,54±0,18	4,70±0,33	0,68±0,05
	2	3,90±0,27	4,11±0,29	3,66±0,26	3,12±0,22	4,98±0,35	3,48±0,24	4,70±0,33	3,09±0,22
	4	4,26±0,30	4,11±0,29	4,98±0,35	4,09±0,29	4,98±0,35	4,09±0,29	4,70±0,33	4,40±0,31
	24	4,55±0,32	4,11±0,29	5,05±0,35	4,17±0,29	4,98±0,35	4,66±0,33	4,70±0,33	4,40±0,31
0,10%	0	7,03±0,49	7,09±0,49	6,87±0,48	6,66±0,47	7,19±0,50	6,92±0,48	6,95±0,49	6,84±0,48
	1	2,22±0,16	4,11±0,29	2,13±0,15	1,80±0,13	3,65±0,26	2,30±0,16	4,70±0,33	0,65±0,05
	2	3,00±0,21	4,11±0,29	2,96±0,21	2,99±0,21	4,34±0,30	3,15±0,22	4,70±0,33	3,22±0,22
	4	3,95±0,28	4,11±0,29	3,34±0,23	4,05±0,28	4,98±0,35	3,87±0,27	4,70±0,33	3,89±0,27
	24	4,55±0,32	4,11±0,29	5,05±0,35	4,17±0,29	4,98±0,35	4,66±0,33	4,70±0,33	4,40±0,31
0,05%	0	7,03±0,49	7,09±0,49	6,87±0,48	6,66±0,47	7,19±0,50	6,92±0,48	6,95±0,49	6,84±0,48
	1	2,22±0,16	4,11±0,29	2,11±0,15	1,75±0,12	3,50±0,25	2,17±0,15	4,70±0,33	0,60±0,04
	2	2,75±0,19	4,11±0,29	2,60±0,18	2,73±0,19	4,25±0,30	3,55±0,25	4,70±0,33	0,85±0,06
	4	3,06±0,21	4,11±0,29	3,14±0,22	3,65±0,26	4,98±0,35	4,31±0,30	4,70±0,33	3,20±0,22
	24	4,39±0,31	4,11±0,29	5,05±0,35	4,17±0,29	4,98±0,35	4,66±0,33	4,70±0,33	4,40±0,31

Продолжение таблицы А.1

Вид наночастиц и концентрация раствора	Экспозиция, ч	Концентрация микроорганизмов (lgN) для разных тест-штаммов							
		Escherichia coli B 4207	*Pseudomonas aeruginosa* B 6643	*Staphylococcus aureus* B 8171	*Enterococcus hirae* B 5099	*Bacillus subtilis* B 1448	*Salmonella enteridis* ATCC 13076	*Aspergillus niger* F 876	*Candida albicans* Y 2808
0,01%	0	7,03±0,49	7,09±0,29	6,87±0,48	6,66±0,47	7,19±0,50	6,92±0,48	6,95±0,49	6,84±0,48
	1	2,22±0,16	4,11±0,29	2,10±0,15	1,71±0,12	3,31±0,23	1,67±0,12	4,70±0,33	0,58±0,04
	2	2,22±0,16	4,11±0,29	2,33±0,16	2,54±0,18	4,11±0,29	3,02±0,21	4,70±0,33	0,73±0,05
	4	2,25±0,16	4,11±0,29	2,88±0,20	3,40±0,24	4,98±0,35	4,10±2,88	4,70±0,33	2,96±0,21
	24	4,30±0,30	4,11±0,29	5,05±0,35	4,17±0,29	4,98±0,35	4,66±0,33	4,70±0,33	4,33±0,30
Наночастицы меди, способ получения №1									
0,25%	0	7,18±0,50	6,72±0,47	7,01±0,49	6,56±0,46	6,90±0,48	6,87±0,48	7,22±0,50	6,64±0,46
	1	3,98±0,28	3,40±0,24	3,11±0,22	5,21±0,37	4,43±0,31	3,05±0,21	2,80±0,20	3,45±0,24
	2	5,06±0,35	4,25±0,30	4,46±0,31	5,21±0,37	4,43±0,31	4,21±0,29	3,24±,23	4,21±0,29
	4	5,78±0,40	4,77±0,33	4,80±0,34	5,21±0,37	4,43±0,31	4,75±0,33	3,90±0,27	4,62±0,32
	24	5,90±0,41	5,55±0,39	4,80±0,34	5,21±0,37	4,43±0,31	4,75±0,33	4,45±0,31	4,62±0,32
0,10%	0	7,18±0,50	6,72±0,47	7,01±0,49	6,56±0,46	6,90±0,48	6,87±0,48	7,22±0,50	6,64±0,46
	1	3,76±0,26	3,24±0,23	2,96±0,21	5,21±0,37	4,43±0,31	2,96±0,21	2,66±0,19	3,26±0,23
	2	4,80±0,34	4,10±0,29	4,30±0,30	5,21±0,37	4,43±0,31	4,15±0,29	3,13±0,22	4,14±0,29
	4	5,12±0,36	4,56±0,32	4,80±0,34	5,21±0,37	4,43±0,31	4,32±0,30	3,76±0,26	4,32±0,30
	24	5,90±0,41	5,55±0,39	4,80±0,34	5,21±0,37	4,43±0,31	4,75±0,33	4,45±0,31	4,62±0,32
0,05%	0	7,18±0,50	6,72±0,47	7,01±0,49	6,56±0,46	6,90±0,48	6,87±0,48	7,22±0,50	6,64±0,46
	1	3,23±0,23	3,17±0,22	2,85±0,20	5,13±0,36	4,25±0,30	2,75±0,19	2,55±0,18	3,15±0,22
	2	4,54±0,32	3,99±0,28	3,14±0,22	5,13±0,36	4,25±0,30	3,99±0,28	3,02±0,21	3,99±0,28
	4	4,90±0,34	4,35±0,30	3,70±0,26	5,13±0,36	4,25±0,30	4,11±0,29	3,43±0,24	4,16±0,29
	24	5,85±0,41	5,55±0,39	4,80±0,34	5,13±0,36	4,25±0,30	4,75±0,33	4,45±0,31	4,62±0,32

Продолжение таблицы А.1

Вид наночастиц и концентрация раствора	Экспозиция, ч	Концентрация микроорганизмов (lgN) для разных тест-штаммов							
		Escherichia coli B 4207	*Pseudomonas aeruginosa* B 6643	*Staphylococcus aureus* B 8171	*Enterococcus hirae* B 5099	*Bacillus subtilis* B 1448	*Salmonella enteridis* ATCC 13076	*Aspergillus niger* F 876	*Candida albicans* Y 2808
0,01%	0	7,18±0,50	6,72±0,47	7,01±0,49	6,56±0,46	6,90±0,48	6,87±0,48	7,22±0,50	6,64±0,46
	1	2,99±0,21	2,85±0,20	2,70±0,19	5,13±0,36	4,18±0,29	2,54±0,18	2,30±0,16	3,00±0,21
	2	4,12±0,29	3,57±0,25	3,00±0,21	5,13±0,36	4,18±0,29	3,66±0,26	2,89±0,20	3,73±0,26
	4	4,42±0,31	3,76±0,26	3,08±0,22	5,13±0,36	4,18±0,29	3,86±0,27	3,15±0,22	3,95±0,28
	24	5,78±0,40	5,55±0,39	4,80±0,34	5,13±0,36	4,18±0,29	4,75±0,33	4,45±0,31	4,62±0,32
Наночастицы меди, способ получения №2									
0,25%	0	7,54±0,53	6,66±0,47	7,07±0,49	6,42±0,45	7,15±0,50	6,74±0,47	7,10±0,50	6,82±0,48
	1	2,12±0,15	3,17±0,22	4,12±0,29	4,97±0,35	5,25±0,37	3,15±0,22	3,43±0,24	3,05±0,21
	2	3,55±0,25	3,78±0,26	5,02±0,35	4,97±0,35	5,25±0,37	4,89±0,34	3,90±0,27	3,87±0,27
	4	5,08±0,36	4,80±0,34	5,02±0,35	4,97±0,35	5,25±0,37	4,89±0,34	4,07±0,28	4,56±0,32
	24	6,06±0,42	5,12±0,36	5,02±0,35	4,97±0,35	5,25±0,37	4,89±0,34	4,15±0,29	4,75±0,33
0,10%	0	7,54±0,53	6,66±0,47	7,07±0,49	6,42±0,45	7,15±0,50	6,74±0,47	7,10±0,50	6,82±0,48
	1	2,08±0,15	3,02±0,21	3,76±0,26	4,97±0,35	5,25±0,37	2,90±0,20	3,12±0,22	2,93±0,20
	2	3,30±0,23	3,40±0,24	4,00±0,28	4,97±0,35	5,25±0,37	3,76±0,26	3,85±0,27	3,55±0,25
	4	4,99±0,35	4,55±0,32	5,02±0,35	4,97±0,35	5,25±0,37	4,89±0,34	4,01±0,28	4,25±0,30
	24	6,06±0,42	5,12±0,36	5,02±0,35	4,97±0,35	5,25±0,37	4,89±0,34	4,15±0,29	4,75±0,33
0,05%	0	7,54±0,53	6,66±0,47	7,07±0,49	6,42±0,45	7,15±0,50	6,74±0,47	7,10±0,50	6,82±0,48
	1	1,97±0,14	2,85±0,20	3,15±0,22	4,97±0,35	5,25±0,37	2,75±0,19	2,96±0,21	2,70±0,19
	2	3,11±0,22	3,21±0,22	3,78±0,26	4,97±0,35	5,25±0,37	3,55±0,25	3,70±0,26	3,32±0,23
	4	4,44±0,31	4,23±0,30	4,10±0,28	4,97±0,35	5,25±0,37	4,02±0,28	3,89±0,27	4,18±0,30
	24	6,06±0,42	5,12±0,36	5,02±0,35	4,97±0,35	5,25±0,37	4,89±0,34	4,15±0,29	4,75±0,33

Продолжение таблицы А.1

Вид наночастиц и концентрация раствора	Экспозиция, ч	Концентрация микроорганизмов (lgN) для разных тест-штаммов							
		Escherichia coli B 4207	*Pseudomonas aeruginosa* B 6643	*Staphylococcus aureus* B 8171	*Enterococcus hirae* B 5099	*Bacillus subtilis* B 1448	*Salmonella enteridis* ATCC 13076	*Aspergillus niger* F 876	*Candida albicans* Y 2808
0,01%	0	7,54±0,53	6,66±0,47	7,07±0,49	6,42±0,45	7,15±0,50	6,74±0,47	7,10±0,50	6,82±0,48
	1	1,80±0,13	2,66±0,19	2,80±0,20	4,97±0,35	5,25±0,37	2,34±0,16	2,75±0,19	2,55±0,18
	2	2,87±0,20	3,04±0,21	3,23±0,23	4,97±0,35	5,25±0,37	3,32±0,23	3,54±0,25	3,15±0,22
	4	4,10±0,29	3,97±0,28	3,79±0,27	4,97±0,35	5,25±0,37	3,61±0,25	3,61±0,25	3,98±0,28
	24	5,96±0,42	5,12±0,36	5,02±0,35	4,97±0,35	5,25±0,37	4,89±0,34	4,15±0,29	4,75±0,33
Наночастицы оксида цинка, способ получения №1									
0,25%	0	6,90±0,48	6,54±0,46	7,18±0,50	6,77±0,47	7,08±0,50	7,54±0,53	7,32±0,51	6,65±0,47
	1	3,12±0,22	2,22±0,16	3,07±0,21	2,22±0,15	5,12±0,36	2,43±0,17	2,86±0,20	4,88±0,34
	2	3,80±0,27	3,33±0,23	3,78±0,26	2,90±0,20	5,12±0,36	2,90±0,20	3,45±0,24	4,88±0,34
	4	4,42±0,31	4,15±0,29	4,52±0,32	3,44±0,24	5,12±0,36	3,55±0,25	4,11±0,29	4,88±0,34
	24	4,75±0,33	4,44±0,31	4,98±0,35	4,18±0,29	5,12±0,36	3,98±0,28	4,20±0,29	4,88±0,34
0,10%	0	6,90±0,48	6,54±0,46	7,18±0,50	6,77±0,47	7,08±0,50	7,54±0,53	7,32±0,51	6,65±0,47
	1	3,01±0,21	2,22±0,16	2,95±0,21	2,18±0,15	5,12±0,36	2,22±0,15	2,68±0,19	4,88±0,34
	2	3,66±0,26	3,18±0,22	3,59±0,25	2,50±0,18	5,12±0,36	2,75±0,19	3,22±0,23	4,88±0,34
	4	4,23±0,30	4,09±0,29	4,27±0,30	3,30±0,23	5,12±0,36	3,27±0,23	3,94±0,28	4,88±0,34
	24	4,75±0,33	4,44±0,31	4,98±0,35	4,18±0,30	5,12±0,36	3,98±0,28	4,20±0,29	4,88±0,34
0,05%	0	6,90±0,48	6,54±0,46	7,18±0,50	6,77±0,47	7,08±0,50	7,54±0,53	7,32±0,51	6,65±0,47
	1	2,85±0,20	2,22±0,16	2,73±0,19	2,15±0,15	5,12±0,36	2,01±0,14	2,55±0,18	4,88±0,34
	2	3,33±0,23	2,22±0,16	3,37±0,24	2,15±0,15	5,12±0,36	2,53±0,18	3,01±0,21	4,88±0,34
	4	4,08±0,29	3,15±0,22	4,12±0,29	3,02±0,21	5,12±0,36	3,12±0,22	3,88±0,27	4,88±0,34

Продолжение таблицы А.1

Вид наночастиц и концентрация раствора	Экспозиция, ч	Концентрация микроорганизмов (lgN) для разных тест-штаммов							
		Escherichia coli B 4207	*Pseudomonas aeruginosa* B 6643	*Staphylococcus aureus* B 8171	*Enterococcus hirae* B 5099	*Bacillus subtilis* B 1448	*Salmonella enteridis* ATCC 13076	*Aspergillus niger* F 876	*Candida albicans* Y 2808
0,05%	24	4,70±0,33	4,44±0,31	4,98±0,35	4,18±0,30	5,12±0,36	3,98±0,28	4,20±0,29	4,88±0,34
0,01%	0	6,90±0,48	6,54±0,46	7,18±0,50	6,77±0,47	7,08±0,50	7,54±0,53	7,32±0,51	6,65±0,47
	1	2,74±0,19	2,22±0,16	2,50±0,18	2,06±0,14	5,12±0,36	1,78±0,12	2,31±0,16	4,88±0,34
	2	3,12±0,22	2,22±0,16	3,26±0,23	2,06±0,14	5,12±0,36	2,15±0,15	2,86±0,20	4,88±0,34
	4	3,87±0,27	2,22±0,16	3,79±0,27	2,06±0,14	5,12±0,36	2,96±0,21	3,42±0,24	4,88±0,34
	24	4,55±0,32	4,10±0,29	4,98±0,35	4,15±0,29	5,12±0,36	3,98±0,28	4,20±0,29	4,88±0,34
Наночастицы оксида цинка, способ получения №2									
0,25%	0	7,15±0,50	6,61±0,46	7,03±0,49	6,92±0,48	7,22±0,50	7,40±0,52	7,11±0,50	6,80±0,48
	1	3,34±0,23	2,87±0,20	2,70±0,19	2,64±0,18	5,35±0,37	3,15±0,22	2,02±0,14	4,92±0,34
	2	3,80±0,27	3,22±0,23	3,08±0,22	3,47±0,24	5,35±0,37	3,33±0,23	2,78±0,19	4,92±0,34
	4	4,58±0,32	4,16±0,29	4,32±0,30	4,12±0,29	5,35±0,37	3,90±0,27	3,59±0,25	4,92±0,34
	24	5,07±0,35	4,30±0,30	4,88±0,34	4,66±0,33	5,35±0,37	4,04±0,28	3,85±0,27	4,92±0,34
0,10%	0	7,15±0,50	6,61±0,46	7,03±0,49	6,92±0,48	7,22±0,50	7,40±0,52	7,11±0,50	6,80±0,48
	1	3,16±0,22	2,53±0,18	2,52±0,18	2,51±0,18	5,35±0,37	3,02±0,21	1,79±0,13	4,92±0,34
	2	3,62±0,25	3,08±0,22	2,90±0,20	3,23±0,23	5,35±0,37	3,14±0,22	2,65±0,19	4,92±0,34
	4	4,30±0,30	4,00±0,28	4,26±0,30	4,00±0,28	5,35±0,37	3,77±0,26	3,33±0,23	4,92±0,34
	24	5,07±0,35	4,30±0,30	4,88±0,34	4,66±0,33	5,35±0,37	4,04±0,28	3,85±0,27	4,92±0,34
0,05%	0	7,15±0,50	6,61±0,46	7,03±0,49	6,92±0,48	7,22±0,50	7,40±0,52	7,11±0,50	6,80±0,48
	1	3,03±0,21	2,30±0,16	2,34±0,16	2,35±0,16	5,35±0,37	2,84±0,20	1,54±0,11	4,92±0,34
	2	3,40±0,24	2,55±0,18	2,71±0,19	3,19±0,22	5,35±0,37	3,00±0,21	2,30±0,16	4,92±0,34
	4	4,15±0,29	2,99±0,21	4,14±0,29	3,87±0,27	5,35±0,37	3,52±0,25	3,14±0,22	4,92±0,34
	24	5,03±0,35	4,30±0,30	4,88±0,34	4,66±0,33	5,35±0,37	4,04±0,28	3,85±0,27	4,92±0,34

Продолжение таблицы А.1

Вид наночастиц и концентрация раствора	Экспозиция, ч	Концентрация микроорганизмов (lgN) для разных тест-штаммов							
		Escherichia coli B 4207	*Pseudomonas aeruginosa* B 6643	*Staphylococcus aureus* B 8171	*Enterococcus hirae* B 5099	*Bacillus subtilis* B 1448	*Salmonella enteridis* ATCC 13076	*Aspergillus niger* F 876	*Candida albicans* Y 2808
0,01%	0	7,15±0,50	6,61±0,46	7,03±0,49	6,92±0,48	7,22±0,50	7,40±0,52	7,11±0,50	6,80±0,48
	1	2,86±0,20	2,17±0,15	2,05±0,14	2,11±0,15	5,35±0,37	2,75±0,19	1,42±0,10	4,92±0,34
	2	3,10±0,22	2,46±0,17	2,58±0,18	2,88±0,20	5,35±0,37	2,90±0,20	2,11±0,15	4,92±0,34
	4	3,99±0,28	2,78±0,19	2,90±0,20	3,55±0,25	5,35±0,37	3,30±0,23	2,93±0,21	4,92±0,34
	24	5,00±0,35	4,30±0,30	4,88±0,34	4,66±0,33	5,35±0,37	4,04±0,28	3,85±0,27	4,92±0,34
Наночастицы диоксида титана, способ получения №1									
0,25%	0	7,10±0,50	6,68±0,47	7,23±0,51	7,54±0,53	6,97±0,49	7,06±0,49	6,55±0,46	6,82±0,48
	1	6,55±0,46	6,42±0,45	6,98±0,49	7,22±0,50	6,62±0,46	6,74±0,47	6,25±0,44	6,38±0,45
	2	6,68±0,47	6,47±0,45	7,05±0,49	7,34±0,51	6,74±0,47	6,80±0,48	6,31±0,44	6,49±0,45
	4	6,75±0,47	6,50±0,46	7,08±0,50	7,40±0,52	6,80±0,48	6,90±0,48	6,40±0,45	6,57±0,46
	24	6,88±0,48	6,55±0,46	7,11±0,50	7,42±0,52	6,85±0,48	6,95±0,49	6,43±0,45	6,66±0,47
0,10%	0	7,10±0,50	6,68±0,47	7,23±0,51	7,54±0,53	6,97±0,49	7,06±0,49	6,55±0,46	6,82±0,48
	1	7,05±0,49	6,62±0,46	7,18±0,50	7,50±0,53	6,94±0,49	7,01±0,49	6,50±0,46	6,77±0,47
	2	7,05±0,49	6,64±0,46	7,20±0,50	7,52±0,53	6,94±0,49	7,03±0,49	6,52±0,46	6,79±0,47
	4	7,05±0,49	6,65±0,46	7,22±0,50	7,54±0,53	6,97±0,49	7,05±0,49	6,53±0,46	6,80±0,48
	24	7,10±0,50	6,68±0,47	7,23±0,51	7,54±0,53	6,97±0,49	7,06±0,49	6,55±0,46	6,82±0,48
0,05%	0	7,10±0,50	6,68±0,47	7,23±0,51	7,54±0,53	6,97±0,49	7,06±0,49	6,55±0,46	6,82±0,48
	1	7,10±0,50	6,68±0,47	7,23±0,51	7,54±0,53	6,97±0,49	7,06±0,49	6,55±0,46	6,82±0,48
	2	7,10±0,50	6,68±0,47	7,23±0,51	7,54±0,53	6,97±0,49	7,06±0,49	6,55±0,46	6,82±0,48
	4	7,10±0,50	6,68±0,47	7,23±0,51	7,54±0,53	6,97±0,49	7,06±0,49	6,55±0,46	6,82±0,48
	24	7,10±0,50	6,68±0,47	7,23±0,51	7,54±0,53	6,97±0,49	7,06±0,49	6,55±0,46	6,82±0,48

Продолжение таблицы А.1

Вид наночастиц и концентрация раствора	Экспозиция, ч	Концентрация микроорганизмов (lgN) для разных тест-штаммов							
		Escherichia coli B 4207	*Pseudomonas aeruginosa* B 6643	*Staphylococcus aureus* B 8171	*Enterococcus hirae* B 5099	*Bacillus subtilis* B 1448	*Salmonella enteridis* ATCC 13076	*Aspergillus niger* F 876	*Candida albicans* Y 2808
0,01%	0	7,10±0,50	6,68±0,47	7,23±0,51	7,54±0,53	6,97±0,49	7,06±0,49	6,55±0,46	6,82±0,48
	1	7,10±0,50	6,68±0,47	7,23±0,51	7,54±0,53	6,97±0,49	7,06±0,49	6,55±0,46	6,82±0,48
	2	7,10±0,50	6,68±0,47	7,23±0,51	7,54±0,53	6,97±0,49	7,06±0,49	6,55±0,46	6,82±0,48
	4	7,10±0,50	6,68±0,47	7,23±0,51	7,54±0,53	6,97±0,49	7,06±0,49	6,55±0,46	6,82±0,48
	24	7,10±0,50	6,68±0,47	7,23±0,51	7,54±0,53	6,97±0,49	7,06±0,49	6,55±0,46	6,82±0,48
Наночастицы диоксида титана, способ получения №2									
0,25%	0	6,46±0,45	7,12±0,47	6,87±0,48	6,90±0,48	7,43±0,52	7,22±0,50	7,04±0,49	6,65±0,47
	1	6,13±0,43	6,66±0,47	6,43±0,45	6,55±0,46	7,15±0,50	6,88±0,48	6,60±0,46	6,20±0,43
	2	6,18±0,43	6,78±0,47	6,57±0,46	6,62±0,46	7,22±0,50	6,95±0,49	6,71±0,47	6,31±0,44
	4	6,24±0,44	6,83±0,47	6,62±0,46	6,70±0,47	7,30±0,51	7,01±0,49	6,80±0,48	6,39±0,45
	24	6,31±0,44	6,87±0,47	6,70±0,47	6,74±0,47	7,32±0,51	7,03±0,49	6,88±0,48	6,43±0,45
0,10%	0	6,46±0,45	7,12±0,47	6,87±0,48	6,90±0,48	7,43±0,52	7,22±0,50	7,04±0,49	6,65±0,47
	1	6,40±0,45	7,08±0,50	6,80±0,48	6,85±0,48	7,36±0,51	7,17±0,50	6,98±0,49	6,60±0,46
	2	6,43±0,45	7,10±0,50	6,84±0,48	6,87±0,48	7,38±0,51	7,20±0,50	7,02±0,49	6,62±0,46
	4	6,45±0,45	7,12±0,50	6,85±0,48	6,88±0,48	7,40±0,52	7,21±0,50	7,04±0,49	6,64±0,47
	24	6,46±0,45	7,12±0,50	6,87±0,48	6,90±0,48	7,43±0,52	7,22±0,50	7,04±0,49	6,65±0,47
0,05%	0	6,46±0,45	7,12±0,50	6,87±0,48	6,90±0,48	7,43±0,52	7,43±0,52	7,04±0,49	6,65±0,47
	1	6,46±0,45	7,12±0,50	6,87±0,48	6,90±0,48	7,43±0,52	7,43±0,52	7,04±0,49	6,65±0,47
	2	6,46±0,45	7,12±0,50	6,87±0,48	6,90±0,48	7,43±0,52	7,43±0,52	7,04±0,49	6,65±0,47
	4	6,46±0,45	7,12±0,50	6,87±0,48	6,90±0,48	7,43±0,52	7,43±0,52	7,04±0,49	6,65±0,47
	24	6,46±0,45	7,12±0,50	6,87±0,48	6,90±0,48	7,43±0,52	7,43±0,52	7,04±0,49	6,65±0,47

Продолжение таблицы А.1

Вид наночастиц и концентрация раствора	Экспозиция, ч	Концентрация микроорганизмов (lgN) для разных тест-штаммов							
		Escherichia coli В 4207	*Pseudomonas aeruginosa* В 6643	*Staphylococcus aureus* В 8171	*Enterococcus hirae* В 5099	*Bacillus subtilis* В 1448	*Salmonella enteridis* АТСС 13076	*Aspergillus niger* F 876	*Candida albicans* Y 2808
0,01%	0	6,46±0,45	7,12±0,50	6,87±0,48	6,90±0,48	7,43±0,52	7,22±0,52	7,04±0,49	6,65±0,47
	1	6,46±0,45	7,12±0,50	6,87±0,48	6,90±0,48	7,43±0,52	7,22±0,52	7,04±0,49	6,65±0,47
	2	6,46±0,45	7,12±0,50	6,87±0,48	6,90±0,48	7,43±0,52	7,22±0,52	7,04±0,49	6,65±0,47
	4	6,46±0,45	7,12±0,50	6,87±0,48	6,90±0,48	7,43±0,52	7,22±0,52	7,04±0,49	6,65±0,47
	24	6,46±0,45	7,12±0,50	6,87±0,48	6,90±0,48	7,43±0,52	7,22±0,52	7,04±0,49	6,65±0,47
Наночастицы диоксида кремния, способ получения №1									
0,25%	0	7,15±0,50	6,78±0,47	6,55±0,46	7,45±0,52	7,76±0,54	6,94±0,49	6,67±0,47	7,09±0,50
	1	7,04±0,49	6,70±0,47	6,43±0,45	7,35±0,51	7,65±0,54	6,81±0,48	6,55±0,46	6,94±0,48
	2	7,08±0,50	6,73±0,47	6,46±0,45	7,38±0,52	7,68±0,54	6,85±0,48	6,58±0,46	6,97±0,49
	4	7,10±0,50	6,74±0,47	6,49±0,45	7,40±0,52	7,70±0,54	6,87±0,48	6,60±0,46	7,02±0,49
	24	7,10±0,50	6,75±0,47	6,50±0,45	7,41±0,52	7,72±0,54	6,89±0,48	6,62±0,46	7,03±0,49
0,10%	0	7,15±0,50	6,78±0,47	6,55±0,46	7,45±0,52	7,76±0,54	6,94±0,49	6,67±0,47	7,09±0,50
	1	7,15±0,50	6,78±0,47	6,55±0,46	7,45±0,52	7,76±0,54	6,94±0,49	6,67±0,47	7,09±0,50
	2	7,15±0,50	6,78±0,47	6,55±0,46	7,45±0,52	7,76±0,54	6,94±0,49	6,67±0,47	7,09±0,50
	4	7,15±0,50	6,78±0,47	6,55±0,46	7,45±0,52	7,76±0,54	6,94±0,49	6,67±0,47	7,09±0,50
	24	7,15±0,50	6,78±0,47	6,55±0,46	7,45±0,52	7,76±0,54	6,94±0,49	6,67±0,47	7,09±0,50
0,05%	0	7,15±0,50	6,78±0,47	6,55±0,46	7,45±0,52	7,76±0,54	6,94±0,49	6,67±0,47	7,09±0,50
	1	7,15±0,50	6,78±0,47	6,55±0,46	7,45±0,52	7,76±0,54	6,94±0,49	6,67±0,47	7,09±0,50
	2	7,15±0,50	6,78±0,47	6,55±0,46	7,45±0,52	7,76±0,54	6,94±0,49	6,67±0,47	7,09±0,50
	4	7,15±0,50	6,78±0,47	6,55±0,46	7,45±0,52	7,76±0,54	6,94±0,49	6,67±0,47	7,09±0,50
	24	7,15±0,50	6,78±0,47	6,55±0,46	7,45±0,52	7,76±0,54	6,94±0,49	6,67±0,47	7,09±0,50

Продолжение таблицы А.1

Вид наночастиц и концентрация раствора	Экспозиция, ч	Концентрация микроорганизмов (lgN) для разных тест-штаммов							
		Escherichia coli B 4207	*Pseudomonas aeruginosa* B 6643	*Staphylococcus aureus* B 8171	*Enterococcus hirae* B 5099	*Bacillus subtilis* B 1448	*Salmonella enteridis* ATCC 13076	*Aspergillus niger* F 876	*Candida albicans* Y 2808
0,01%	0	7,15±0,50	6,78±0,47	6,55±0,46	7,45±0,52	7,76±0,54	6,94±0,49	6,67±0,47	7,09±0,50
	1	7,15±0,50	6,78±0,47	6,55±0,46	7,45±0,52	7,76±0,54	6,94±0,49	6,67±0,47	7,09±0,50
	2	7,15±0,50	6,78±0,47	6,55±0,46	7,45±0,52	7,76±0,54	6,94±0,49	6,67±0,47	7,09±0,50
	4	7,15±0,50	6,78±0,47	6,55±0,46	7,45±0,52	7,76±0,54	6,94±0,49	6,67±0,47	7,09±0,50
	24	7,15±0,50	6,78±0,47	6,55±0,46	7,45±0,52	7,76±0,54	6,94±0,49	6,67±0,47	7,09±0,50
Наночастицы диоксида кремния, способ получения №2									
0,25%	0	7,05±0,49	6,76±0,47	6,92±0,48	7,44±0,52	7,23±0,51	6,24±0,44	6,57±0,46	7,12±0,50
	1	6,86±0,48	6,38±0,45	6,55±0,46	7,20±0,50	7,02±0,49	6,02±0,42	6,31±0,44	6,76±0,47
	2	6,90±0,48	6,44±0,45	6,64±0,46	7,25±0,51	7,06±0,49	6,08±0,43	6,37±0,45	6,85±0,48
	4	6,95±0,49	6,47±0,45	6,70±0,47	7,28±0,51	7,10±0,50	6,10±0,43	6,40±0,45	6,87±0,48
	24	6,98±0,49	6,50±0,45	6,77±0,47	7,31±0,51	7,15±0,50	6,11±0,43	6,43±0,45	6,90±0,48
0,10%	0	7,05±0,49	6,76±0,47	6,92±0,48	7,44±0,52	7,23±0,51	6,24±0,44	6,57±0,46	7,12±0,50
	1	7,05±0,49	6,76±0,47	6,92±0,48	7,44±0,52	7,23±0,51	6,24±0,44	6,57±0,46	7,12±0,50
	2	7,05±0,49	6,76±0,47	6,92±0,48	7,44±0,52	7,23±0,51	6,24±0,44	6,57±0,46	7,12±0,50
	4	7,05±0,49	6,76±0,47	6,92±0,48	7,44±0,52	7,23±0,51	6,24±0,44	6,57±0,46	7,12±0,50
	24	7,05±0,49	6,76±0,47	6,92±0,48	7,44±0,52	7,23±0,51	6,24±0,44	6,57±0,46	7,12±0,50
0,05%	0	7,05±0,49	6,76±0,47	6,92±0,48	7,44±0,52	7,23±0,51	6,24±0,44	6,57±0,46	7,12±0,50
	1	7,05±0,49	6,76±0,47	6,92±0,48	7,44±0,52	7,23±0,51	6,24±0,44	6,57±0,46	7,12±0,50
	2	7,05±0,49	6,76±0,47	6,92±0,48	7,44±0,52	7,23±0,51	6,24±0,44	6,57±0,46	7,12±0,50
	4	7,05±0,49	6,76±0,47	6,92±0,48	7,44±0,52	7,23±0,51	6,24±0,44	6,57±0,46	7,12±0,50
	24	7,05±0,49	6,76±0,47	6,92±0,48	7,44±0,52	7,23±0,51	6,24±0,44	6,57±0,46	7,12±0,50

Продолжение таблицы А.1

Вид наночастиц и концентрация раствора	Экспозиция, ч	Концентрация микроорганизмов (lgN) для разных тест-штаммов							
		Escherichia coli B 4207	*Pseudomonas aeruginosa* B 6643	*Staphylococcus aureus* B 8171	*Enterococcus hirae* B 5099	*Bacillus subtilis* B 1448	*Salmonella enteridis* ATCC 13076	*Aspergillus niger* F 876	*Candida albicans* Y 2808
0,01%	0	7,05±0,49	6,76±0,47	6,92±0,48	7,44±0,52	7,23±0,51	6,24±0,44	6,57±0,46	7,12±0,50
	1	7,05±0,49	6,76±0,47	6,92±0,48	7,44±0,52	7,23±0,51	6,24±0,44	6,57±0,46	7,12±0,50
	2	7,05±0,49	6,76±0,47	6,92±0,48	7,44±0,52	7,23±0,51	6,24±0,44	6,57±0,46	7,12±0,50
	4	7,05±0,49	6,76±0,47	6,92±0,48	7,44±0,52	7,23±0,51	6,24±0,44	6,57±0,46	7,12±0,50
	24	7,05±0,49	6,76±0,47	6,92±0,48	7,44±0,52	7,23±0,51	6,24±0,44	6,57±0,46	7,12±0,50

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б.1 – Результаты исследования антибактериальных свойств образцов пленок на основе полисахаридов и их производных 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	
	E. coli B 4207	*S. aureus* B 8171	*E. coli* B 4207	*S. aureus* B 8171	*E. coli* B 4207	*S. aureus* B 8171	*E. coli* B 4207	*S. aureus* B 8171
Контроль (без наночастиц)	$0{,}35\cdot10^6$	$0{,}38\cdot10^6$	$0{,}26\cdot10^6$	$0{,}24\cdot10^6$	–	–	–	–
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	$0{,}18\cdot10^6$	$0{,}21\cdot10^6$	$0{,}15\cdot10^6$	$0{,}15\cdot10^6$	0,28±0,04	0,26±0,04	0,24±0,04	0,20±0,03
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	$0{,}14\cdot10^6$	$0{,}17\cdot10^6$	$0{,}10\cdot10^6$	$0{,}08\cdot10^6$	0,40±0,06	0,35±0,05	0,41±0,06	0,48±0,07
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	$0{,}22\cdot10^6$	$0{,}19\cdot10^6$	$0{,}20\cdot10^6$	$0{,}10\cdot10^6$	0,20±0,03	0,30±0,04	0,11±0,02	0,38±0,06
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	$0{,}30\cdot10^6$	$0{,}15\cdot10^6$	$0{,}17\cdot10^6$	$0{,}20\cdot10^6$	0,07±0,01	0,40±0,06	0,18±0,03	0,08±0,01
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,05}$	$0{,}24\cdot10^6$	$0{,}25\cdot10^6$	$0{,}16\cdot10^6$	$0{,}11\cdot10^6$	0,16±0,02	0,18±0,03	0,21±0,03	0,34±0,05
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,05}$	$0{,}20\cdot10^6$	$0{,}31\cdot10^6$	$0{,}14\cdot10^6$	$0{,}19\cdot10^6$	0,24±0,04	0,09±0,01	0,27±0,04	0,10±0,01
$G_5A_{2,5}Ag_{0,05}$	$0{,}27\cdot10^6$	$0{,}23\cdot10^6$	$0{,}19\cdot10^6$	$0{,}15\cdot10^6$	0,11±0,02	0,22±0,03	0,14±0,02	0,20±0,03
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,05}$	$0{,}27\cdot10^6$	$0{,}24\cdot10^6$	$0{,}09\cdot10^6$	$0{,}12\cdot10^6$	0,11±0,02	0,20±0,03	0,46±0,07	0,30±0,05
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,1}$	$0{,}11\cdot10^5$	$0{,}22\cdot10^6$	$0{,}07\cdot10^6$	$0{,}13\cdot10^6$	0,50±0,08	0,24±0,04	0,57±0,09	0,27±0,04
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,1}$	$0{,}15\cdot10^5$	$0{,}12\cdot10^6$	$0{,}11\cdot10^6$	$0{,}21\cdot10^6$	0,63±0,09	0,50±0,08	0,37±0,06	0,06±0,01
$G_5A_{2,5}Ag_{0,1}$	$0{,}21\cdot10^5$	$0{,}07\cdot10^6$	$0{,}13\cdot10^5$	$0{,}06\cdot10^6$	0,78±0,12	0,27±0,04	0,70±0,11	0,40±0,06
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,1}$	$0{,}10\cdot10^5$	$0{,}05\cdot10^5$	$0{,}12\cdot10^6$	$0{,}10\cdot10^5$	0,46±0,07	0,88±0,13	0,34±0,05	0,38±0,06
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	$0{,}27\cdot10^6$	$0{,}15\cdot10^6$	$0{,}19\cdot10^6$	$0{,}10\cdot10^6$	0,11±0,02	0,40±0,06	0,14±0,02	0,38±0,06
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	$0{,}18\cdot10^6$	$0{,}14\cdot10^6$	$0{,}16\cdot10^5$	$0{,}18\cdot10^5$	0,29±0,04	0,43±0,06	0,79±0,12	0,87±0,13
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	$0{,}22\cdot10^5$	$0{,}11\cdot10^6$	$0{,}20\cdot10^6$	$0{,}22\cdot10^6$	0,80±0,12	0,54±0,08	0,11±0,02	0,04±0,01
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	$0{,}17\cdot10^6$	$0{,}19\cdot10^6$	$0{,}13\cdot10^6$	$0{,}11\cdot10^6$	0,31±0,05	0,30±0,05	0,30±0,04	0,34±0,05
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,05}$	$0{,}16\cdot10^6$	$0{,}21\cdot10^6$	$0{,}03\cdot10^6$	$0{,}06\cdot10^6$	0,34±0,05	0,26±0,04	0,63±0,09	0,60±0,09
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,05}$	$0{,}22\cdot10^6$	$0{,}35\cdot10^5$	$0{,}11\cdot10^6$	$0{,}15\cdot10^6$	0,20±0,03	0,96±0,14	0,37±0,06	0,20±0,03

Окончание таблицы Б.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	
	E. coli В 4207	*S. aureus* В 8171	*E. coli* В 4207	*S. aureus* В 8171	*E. coli* В 4207	*S. aureus* В 8171	*E. coli* В 4207	*S. aureus* В 8171
$G_5A_{2,5}Cu_{0,05}$	$0,15\cdot10^5$	$0,11\cdot10^6$	$0,14\cdot10^6$	$0,17\cdot10^5$	0,63±0,09	0,54±0,08	0,27±0,04	0,85±0,13
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,05}$	$0,17\cdot10^6$	$0,23\cdot10^6$	$0,18\cdot10^6$	$0,04\cdot10^6$	0,31±0,05	0,22±0,03	0,16±0,02	0,78±0,12
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,1}$	$0,25\cdot10^6$	$0,09\cdot10^6$	$0,08\cdot10^6$	$0,21\cdot10^6$	0,15±0,02	0,62±0,10	0,51±0,08	0,06±0,01
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,1}$	$0,20\cdot10^6$	$0,16\cdot10^6$	$0,12\cdot10^6$	$0,07\cdot10^6$	0,24±0,04	0,38±0,06	0,22±0,03	0,54±0,08
$G_5A_{2,5}Cu_{0,1}$	$0,16\cdot10^6$	$0,10\cdot10^6$	$0,05\cdot10^6$	$0,13\cdot10^6$	0,34±0,05	0,58±0,09	0,72±0,11	0,27±0,04
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,1}$	$0,23\cdot10^6$	$0,14\cdot10^5$	$0,13\cdot10^5$	$0,11\cdot10^6$	0,18±0,03	0,57±0,09	0,70±0,11	0,34±0,05
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	$0,15\cdot10^6$	$0,13\cdot10^6$	$0,10\cdot10^6$	$0,09\cdot10^5$	0,63±0,09	0,46±0,07	0,41±0,06	0,42±0,06
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	$0,11\cdot10^6$	$0,18\cdot10^6$	$0,20\cdot10^6$	$0,14\cdot10^6$	0,50±0,08	0,32±0,05	0,11±0,02	0,23±0,03
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	$0,15\cdot10^6$	$0,22\cdot10^6$	$0,12\cdot10^6$	$0,06\cdot10^6$	0,37±0,06	0,24±0,03	0,34±0,05	0,60±0,09
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	$0,21\cdot10^6$	$0,13\cdot10^6$	$0,09\cdot10^6$	$0,11\cdot10^6$	0,22±0,03	0,47±0,07	0,46±0,07	0,34±0,05
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,05}$	$0,08\cdot10^6$	$0,17\cdot10^6$	$0,15\cdot10^6$	$0,18\cdot10^6$	0,64±0,10	0,35±0,05	0,24±0,04	0,12±0,02
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,05}$	$0,17\cdot10^6$	$0,23\cdot10^6$	$0,10\cdot10^6$	$0,05\cdot10^6$	0,31±0,05	0,22±0,03	0,42±0,06	0,68±0,10
$G_5A_{2,5}Zn_{0,05}$	$0,10\cdot10^6$	$0,07\cdot10^6$	$0,13\cdot10^6$	$0,08\cdot10^6$	0,54±0,80	0,73±0,11	0,30±0,05	0,48±0,07
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,05}$	$0,25\cdot10^6$	$0,26\cdot10^6$	$0,11\cdot10^6$	$0,13\cdot10^6$	0,15±0,02	0,16±0,02	0,37±0,06	0,27±0,04
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,1}$	$0,29\cdot10^6$	$0,14\cdot10^6$	$0,04\cdot10^6$	$0,12\cdot10^6$	0,08±0,01	0,43±0,06	0,81±0,12	0,30±0,05
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,1}$	$0,07\cdot10^6$	$0,15\cdot10^6$	$0,20\cdot10^6$	$0,12\cdot10^5$	0,70±0,01	0,40±0,06	0,11±0,02	0,70±0,10
$G_5A_{2,5}Zn_{0,1}$	$0,13\cdot10^6$	$0,11\cdot10^6$	$0,07\cdot10^6$	$0,10\cdot10^6$	0,43±0,06	0,54±0,08	0,57±0,09	0,38±0,06
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,1}$	$0,17\cdot10^6$	$0,10\cdot10^6$	$0,09\cdot10^6$	$0,15\cdot10^6$	0,31±0,05	0,58±0,09	0,46±0,07	0,20±0,03

Таблица Б.2 – Результаты исследования антибактериальных свойств образцов пленок на основе полисахаридов и их производных 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	
	E. coli B 4207	*S. aureus* B 8171	*E. coli* B 4207	*S. aureus* B 8171	*E. coli* B 4207	*S. aureus* B 8171	*E. coli* B 4207	*S. aureus* B 8171
Контроль (без наночастиц)	$0{,}40\cdot10^6$	$0{,}31\cdot10^6$	$0{,}34\cdot10^6$	$0{,}43\cdot10^6$	–	–	–	–
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	$0{,}11\cdot10^6$	$0{,}06\cdot10^6$	$0{,}04\cdot10^6$	$0{,}08\cdot10^6$	0,56±0,08	0,71±0,11	0,93±0,14	0,73±0,11
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	$0{,}45\cdot10^5$	$0{,}27\cdot10^5$	$0{,}32\cdot10^5$	$0{,}30\cdot10^5$	1,05±0,16	0,94±0,14	0,97±0,15	0,84±0,13
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	$0{,}36\cdot10^5$	$0{,}39\cdot10^5$	$0{,}27\cdot10^5$	$0{,}44\cdot10^5$	0,95±0,14	1,10±0,17	0,90±0,14	1,01±0,15
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	$0{,}27\cdot10^5$	$0{,}45\cdot10^5$	$0{,}41\cdot10^5$	$0{,}50\cdot10^5$	0,83±0,12	1,16±0,17	1,08±0,16	1,07±0,16
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,05}$	$0{,}22\cdot10^5$	$0{,}33\cdot10^5$	$0{,}32\cdot10^5$	$0{,}30\cdot10^5$	0,74±0,11	1,03±0,15	0,97±0,15	0,84±0,13
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,05}$	$0{,}18\cdot10^5$	$0{,}15\cdot10^5$	$0{,}24\cdot10^5$	$0{,}21\cdot10^5$	0,65±0,10	0,68±0,10	0,85±0,13	0,69±0,10
$G_5A_{2,5}Ag_{0,05}$	$0{,}32\cdot10^5$	$0{,}29\cdot10^5$	$0{,}50\cdot10^5$	$0{,}55\cdot10^5$	0,90±0,14	0,97±0,15	1,17±0,17	1,11±0,17
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,05}$	$0{,}49\cdot10^5$	$0{,}36\cdot10^5$	$0{,}38\cdot10^5$	$0{,}26\cdot10^5$	1,09±0,16	0,95±0,14	1,05±0,16	0,78±0,12
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,1}$	$0{,}57\cdot10^5$	$0{,}47\cdot10^5$	$0{,}21\cdot10^5$	$0{,}45\cdot10^5$	1,15±0,17	1,07±0,16	0,79±0,12	1,02±0,15
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,1}$	$0{,}42\cdot10^5$	$0{,}44\cdot10^5$	$0{,}53\cdot10^5$	$0{,}28\cdot10^5$	1,02±0,15	1,15±0,17	1,19±0,18	0,81±0,12
$G_5A_{2,5}Ag_{0,1}$	$0{,}65\cdot10^5$	$0{,}24\cdot10^5$	$0{,}37\cdot10^5$	$0{,}25\cdot10^5$	1,21±0,18	0,89±0,13	1,04±0,16	0,76±0,11
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,1}$	$0{,}48\cdot10^5$	$0{,}34\cdot10^5$	$0{,}28\cdot10^5$	$0{,}58\cdot10^5$	1,08±0,16	1,04±0,16	0,92±0,14	1,13±0,17
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	$0{,}51\cdot10^5$	$0{,}38\cdot10^5$	$0{,}46\cdot10^5$	$0{,}55\cdot10^5$	1,10±0,17	1,09±0,16	1,13±0,17	1,11±0,17
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	$0{,}45\cdot10^5$	$0{,}23\cdot10^5$	$0{,}35\cdot10^5$	$0{,}41\cdot10^5$	1,05±0,16	0,87±0,13	1,01±0,15	0,98±0,15
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	$0{,}33\cdot10^5$	$0{,}30\cdot10^5$	$0{,}39\cdot10^5$	$0{,}47\cdot10^5$	0,92±0,14	0,99±0,15	1,06±0,16	1,04±0,16
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	$0{,}39\cdot10^5$	$0{,}41\cdot10^5$	$0{,}52\cdot10^5$	$0{,}54\cdot10^5$	1,00±0,15	1,12±0,17	1,18±0,18	1,10±0,17
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,05}$	$0{,}62\cdot10^5$	$0{,}54\cdot10^5$	$0{,}36\cdot10^5$	$0{,}67\cdot10^5$	1,19±0,19	1,24±0,19	1,02±0,15	1,19±0,18
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,05}$	$0{,}58\cdot10^5$	$0{,}41\cdot10^5$	$0{,}39\cdot10^5$	$0{,}51\cdot10^5$	1,16±0,17	1,12±0,17	1,06±0,16	1,07±0,16
$G_5A_{2,5}Cu_{0,05}$	$0{,}44\cdot10^5$	$0{,}30\cdot10^5$	$0{,}45\cdot10^5$	$0{,}39\cdot10^5$	1,04±0,16	0,99±0,15	1,12±0,17	0,96±0,14
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,05}$	$0{,}38\cdot10^5$	$0{,}27\cdot10^5$	$0{,}51\cdot10^5$	$0{,}45\cdot10^5$	0,98±0,15	0,94±0,14	1,18±0,18	1,02±0,15

Окончание таблицы Б.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	
	E. coli B 4207	*S. aureus* B 8171	*E. coli* B 4207	*S. aureus* B 8171	*E. coli* B 4207	*S. aureus* B 8171	*E. coli* B 4207	*S. aureus* B 8171
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,1}$	$0,66\cdot10^5$	$0,50\cdot10^5$	$0,28\cdot10^5$	$0,44\cdot10^5$	1,22±0,18	1,21±0,18	0,92±0,14	1,01±0,15
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,1}$	$0,40\cdot10^5$	$0,47\cdot10^5$	$0,33\cdot10^5$	$0,53\cdot10^5$	1,00±0,15	1,18±0,18	0,99±0,15	1,09±0,16
$G_5A_{2,5}Cu_{0,1}$	$0,31\cdot10^5$	$0,29\cdot10^5$	$0,30\cdot10^5$	$0,58\cdot10^5$	0,89±0,13	0,97±0,15	0,95±0,14	1,13±0,17
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,1}$	$0,42\cdot10^5$	$0,38\cdot10^5$	$0,48\cdot10^5$	$0,33\cdot10^5$	1,02±0,15	1,09±0,16	1,15±0,17	0,89±0,13
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	$0,57\cdot10^5$	$0,51\cdot10^5$	$0,41\cdot10^5$	$0,38\cdot10^5$	1,15±0,17	1,22±0,18	1,08±0,17	0,95±0,14
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	$0,50\cdot10^5$	$0,43\cdot10^5$	$0,34\cdot10^5$	$0,35\cdot10^5$	1,07±0,16	1,14±0,17	1,00±0,15	0,91±0,14
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	$0,36\cdot10^5$	$0,26\cdot10^5$	$0,29\cdot10^5$	$0,39\cdot10^5$	0,95±0,14	0,92±0,14	0,93±0,14	0,96±0,14
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	$0,44\cdot10^5$	$0,45\cdot10^5$	$0,45\cdot10^5$	$0,54\cdot10^5$	1,04±0,16	1,16±0,17	1,12±0,17	1,10±0,17
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,05}$	$0,57\cdot10^5$	$0,51\cdot10^5$	$0,52\cdot10^5$	$0,45\cdot10^5$	1,15±0,17	1,22±0,18	1,18±0,18	1,02±0,15
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,05}$	$0,29\cdot10^5$	$0,32\cdot10^5$	$0,27\cdot10^5$	$0,48\cdot10^5$	0,86±0,13	1,01±0,15	0,90±0,14	1,05±0,16
$G_5A_{2,5}Zn_{0,05}$	$0,51\cdot10^5$	$0,37\cdot10^5$	$0,33\cdot10^5$	$0,37\cdot10^5$	1,10±0,17	1,08±0,17	0,99±0,15	0,93±0,14
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,05}$	$0,48\cdot10^5$	$0,48\cdot10^5$	$0,47\cdot10^5$	$0,51\cdot10^5$	1,08±0,17	1,19±0,18	1,14±0,17	1,07±0,17
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,1}$	$0,60\cdot10^5$	$0,32\cdot10^5$	$0,25\cdot10^5$	$0,35\cdot10^5$	1,18±0,18	1,01±0,15	0,87±0,13	0,91±0,14
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,1}$	$0,52\cdot10^5$	$0,40\cdot10^5$	$0,31\cdot10^5$	$0,43\cdot10^5$	1,11±0,17	1,11±0,17	0,96±0,14	1,00±0,15
$G_5A_{2,5}Zn_{0,1}$	$0,37\cdot10^5$	$0,36\cdot10^5$	$0,40\cdot10^5$	$0,56\cdot10^5$	0,97±0,15	1,06±0,16	1,07±0,16	1,11±0,17
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,1}$	$0,45\cdot10^5$	$0,42\cdot10^5$	$0,38\cdot10^5$	$0,49\cdot10^5$	1,05±0,16	1,13±0,17	1,05±0,16	1,06±0,16

Таблица Б.3 – Результаты исследования антибактериальных свойств образцов пленок на основе полисахаридов и их производных 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	
	E. coli B 4207	*S. aureus* B 8171	*E. coli* B 4207	*S. aureus* B 8171	*E. coli* B 4207	*S. aureus* B 8171	*E. coli* B 4207	*S. aureus* B 8171
Контроль (без наночастиц)	$0{,}55\cdot10^6$	$0{,}48\cdot10^6$	$0{,}42\cdot10^6$	$0{,}57\cdot10^6$	–	–	–	–
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	$0{,}65\cdot10^4$	$0{,}52\cdot10^4$	$0{,}58\cdot10^4$	$0{,}70\cdot10^4$	2,07±0,31	2,03±0,30	2,14±0,32	2,09±0,31
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	$0{,}59\cdot10^4$	$0{,}45\cdot10^4$	$0{,}46\cdot10^4$	$0{,}63\cdot10^4$	2,03±0,30	1,97±0,30	2,04±0,30	2,04±0,30
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	$0{,}52\cdot10^4$	$0{,}56\cdot10^4$	$0{,}50\cdot10^4$	$0{,}68\cdot10^4$	1,98±0,30	2,07±0,31	2,08±0,31	2,08±0,31
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	$0{,}61\cdot10^4$	$0{,}59\cdot10^4$	$0{,}43\cdot10^4$	$0{,}60\cdot10^4$	2,04±0,31	2,09±0,31	2,01±0,30	2,02±0,30
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,05}$	$0{,}55\cdot10^4$	$0{,}51\cdot10^4$	$0{,}48\cdot10^4$	$0{,}57\cdot10^4$	2,00±0,30	2,03±0,30	2,06±0,31	2,00±0,30
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,05}$	$0{,}68\cdot10^4$	$0{,}62\cdot10^4$	$0{,}54\cdot10^4$	$0{,}64\cdot10^4$	2,09±0,31	2,11±0,32	2,11±0,32	2,05±0,31
$G_5A_{2,5}Ag_{0,05}$	$0{,}44\cdot10^4$	$0{,}32\cdot10^4$	$0{,}33\cdot10^4$	$0{,}54\cdot10^4$	1,90±0,29	1,82±0,27	1,89±0,28	1,98±0,30
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,05}$	$0{,}35\cdot10^4$	$0{,}40\cdot10^4$	$0{,}38\cdot10^4$	$0{,}47\cdot10^4$	1,80±0,27	1,92±0,29	1,96±0,29	1,92±029
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,1}$	$0{,}47\cdot10^4$	$0{,}35\cdot10^4$	$0{,}47\cdot10^4$	$0{,}50\cdot10^4$	1,93±0,29	1,86±0,28	2,05±0,31	1,94±0,29
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,1}$	$0{,}63\cdot10^4$	$0{,}53\cdot10^4$	$0{,}40\cdot10^4$	$0{,}61\cdot10^4$	2,06±0,31	2,04±0,30	1,98±0,30	2,03±0,30
$G_5A_{2,5}Ag_{0,1}$	$0{,}56\cdot10^4$	$0{,}50\cdot10^4$	$0{,}50\cdot10^4$	$0{,}42\cdot10^4$	2,00±0,30	2,02±0,30	2,08±0,31	1,87±0,28
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,1}$	$0{,}40\cdot10^4$	$0{,}41\cdot10^4$	$0{,}48\cdot10^4$	$0{,}53\cdot10^4$	1,86±0,28	1,93±0,29	2,06±0,31	1,97±0,30
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	$0{,}32\cdot10^4$	$0{,}28\cdot10^4$	$0{,}25\cdot10^4$	$0{,}30\cdot10^4$	1,76±0,26	1,77±0,27	1,77±0,27	1,72±0,26
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	$0{,}20\cdot10^4$	$0{,}15\cdot10^4$	$0{,}11\cdot10^4$	$0{,}19\cdot10^4$	1,56±0,23	1,49±0,22	1,42±0,21	1,52±0,23
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	$0{,}26\cdot10^4$	$0{,}21\cdot10^4$	$0{,}15\cdot10^4$	$0{,}27\cdot10^4$	1,67±0,25	1,64±0,25	1,55±0,23	1,68±0,25
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	$0{,}30\cdot10^4$	$0{,}16\cdot10^4$	$0{,}21\cdot10^4$	$0{,}20\cdot10^4$	1,74±0,26	1,52±0,25	1,70±0,26	1,54±0,23
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,05}$	$0{,}18\cdot10^4$	$0{,}21\cdot10^4$	$0{,}10\cdot10^4$	$0{,}18\cdot10^4$	1,51±0,23	1,64±0,25	1,38±0,21	1,50±0,23
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,05}$	$0{,}24\cdot10^4$	$0{,}17\cdot10^4$	$0{,}16\cdot10^4$	$0{,}31\cdot10^4$	1,64±0,25	1,55±0,23	1,58±0,24	1,74±0,26

Окончание таблицы Б.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	
	E. coli B 4207	*S. aureus* B 8171	*E. coli* B 4207	*S. aureus* B 8171	*E. coli* B 4207	*S. aureus* B 8171	*E. coli* B 4207	*S. aureus* B 8171
$G_5A_{2,5}Cu_{0,05}$	$0,22\cdot10^4$	$0,19\cdot10^4$	$0,15\cdot10^4$	$0,22\cdot10^4$	1,60±0,24	1,60±0,24	1,55±0,23	1,59±0,24
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,05}$	$0,31\cdot10^4$	$0,25\cdot10^4$	$0,22\cdot10^4$	$0,26\cdot10^4$	1,75±0,26	1,72±0,26	1,72±0,26	1,66±0,25
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,1}$	$0,27\cdot10^4$	$0,18\cdot10^4$	$0,20\cdot10^4$	$0,20\cdot10^4$	1,69±0,25	1,57±0,24	1,68±0,25	1,54±0,23
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,1}$	$0,15\cdot10^4$	$0,20\cdot10^4$	$0,18\cdot10^4$	$0,19\cdot10^4$	1,43±0,21	1,62±0,24	1,63±0,24	1,52±0,23
$G_5A_{2,5}Cu_{0,1}$	$0,20\cdot10^4$	$0,24\cdot10^4$	$0,14\cdot10^4$	$0,17\cdot10^4$	1,56±0,23	1,70±0,26	1,52±0,23	1,47±0,22
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,1}$	$0,25\cdot10^4$	$0,15\cdot10^4$	$0,17\cdot10^4$	$0,29\cdot10^4$	1,66±0,25	1,49±0,22	1,61±0,24	1,71±0,26
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	$0,19\cdot10^4$	$0,19\cdot10^4$	$0,10\cdot10^4$	$0,21\cdot10^4$	1,54±0,23	1,60±0,24	1,38±0,21	1,57±0,24
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	$0,22\cdot10^4$	$0,21\cdot10^4$	$0,15\cdot10^4$	$0,16\cdot10^4$	1,60±0,24	1,64±0,25	1,55±0,23	1,45±0,22
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	$0,30\cdot10^4$	$0,16\cdot10^4$	$0,13\cdot10^4$	$0,26\cdot10^4$	1,74±0,26	1,52±0,23	1,49±0,22	1,66±0,25
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	$0,25\cdot10^4$	$0,20\cdot10^4$	$0,21\cdot10^4$	$0,20\cdot10^4$	1,66±0,25	1,62±0,24	1,70±0,26	1,54±0,23
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,05}$	$0,15\cdot10^4$	$0,23\cdot10^4$	$0,17\cdot10^4$	$0,17\cdot10^4$	1,44±0,22	1,68±0,25	1,61±0,24	1,47±0,22
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,05}$	$0,17\cdot10^4$	$0,28\cdot10^4$	$0,19\cdot10^4$	$0,19\cdot10^4$	1,49±0,22	1,77±0,27	1,66±0,25	1,52±0,23
$G_5A_{2,5}Zn_{0,05}$	$0,20\cdot10^4$	$0,19\cdot10^4$	$0,12\cdot10^4$	$0,23\cdot10^4$	1,56±0,23	1,60±0,24	1,46±0,22	1,60±0,24
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,05}$	$0,21\cdot10^4$	$0,14\cdot10^4$	$0,20\cdot10^4$	$0,25\cdot10^4$	1,58±0,24	1,46±0,22	1,68±0,25	1,64±0,24
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,1}$	$0,18\cdot10^4$	$0,25\cdot10^4$	$0,14\cdot10^4$	$0,16\cdot10^4$	1,51±0,23	1,72±0,26	1,52±0,23	1,45±0,22
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,1}$	$0,29\cdot10^4$	$0,22\cdot10^4$	$0,16\cdot10^4$	$0,28\cdot10^4$	1,72±0,26	1,66±0,25	1,58±0,24	1,69±0,25
$G_5A_{2,5}Zn_{0,1}$	$0,27\cdot10^4$	$0,31\cdot10^4$	$0,22\cdot10^4$	$0,25\cdot10^4$	1,69±0,25	1,81±0,27	1,72±0,26	1,64±0,25
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,1}$	$0,30\cdot10^4$	$0,34\cdot10^4$	$0,24\cdot10^4$	$0,24\cdot10^4$	1,74±0,26	1,85±0,28	1,76±0,27	1,62±0,24

Таблица Б.4 – Результаты исследования фунгицидных свойств образцов пленок на основе полисахаридов и их производных с добавками биоцидных агентов (способ введения бактерицидного агента №1)

Обозначение образца	Интенсивность развития плесневых грибов, балл			
	Aspergillus niger van Tieghem	*Chaetomium globosum Kunze*	*Penicillium chrysogenum Thorn*	*Trichoderma viride Pens. Ex Fr*
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	3	2	2	3
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	2	2	2	2
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	2	3	2	3
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	2	3	3	3
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,05}$	3	2	3	2
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,05}$	3	2	3	2
$G_5A_{2,5}Ag_{0,05}$	3	2	3	3
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,05}$	3	2	3	3
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,1}$	2	3	2	3
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,1}$	2	3	2	2
$G_5A_{2,5}Ag_{0,1}$	2	3	2	2
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,1}$	3	2	2	2
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	2	2	2	2
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	3	2	2	2
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	4	2	2	2
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	3	3	3	3
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,05}$	2	3	3	3
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,05}$	2	3	3	3
$G_5A_{2,5}Cu_{0,05}$	2	2	2	3
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,05}$	2	2	2	3
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,1}$	2	2	2	2
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,1}$	2	2	2	2
$G_5A_{2,5}Cu_{0,1}$	2	2	2	2
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,1}$	2	3	2	3
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	2	3	2	3
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	2	2	2	2
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	2	2	2	2
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	3	2	2	2
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,05}$	3	2	3	2
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,05}$	3	2	3	2
$G_5A_{2,5}Zn_{0,05}$	4	3	3	2
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,05}$	2	3	2	3
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,1}$	2	3	2	3
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,1}$	2	3	2	3
$G_5A_{2,5}Zn_{0,1}$	3	2	3	2
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,1}$	3	2	3	2

Таблица Б.5 – Результаты исследования фунгицидных свойств образцов пленок на основе полисахаридов и их производных с добавками биоцидных агентов (способ введения бактерицидного агента №2)

Обозначение образца	Интенсивность развития плесневых грибов, балл			
	Aspergillus niger van Tieghem	*Chaetomium globosum Kunze*	*Penicillium chrysogenum Thorn*	*Trichoderma viride Pens. Ex Fr*
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	2	3	2	1
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	1	1	2	2
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	2	1	2	2
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	1	2	2	1
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,05}$	1	2	1	1
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,05}$	2	1	1	1
$G_5A_{2,5}Ag_{0,05}$	2	1	1	1
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,05}$	2	1	1	1
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,1}$	2	3	1	1
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,1}$	2	2	1	2
$G_5A_{2,5}Ag_{0,1}$	3	1	3	2
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,1}$	1	1	1	1
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	2	1	2	1
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	1	1	2	1
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	2	2	1	1
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	1	2	1	1
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,05}$	1	2	1	1
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,05}$	1	2	1	1
$G_5A_{2,5}Cu_{0,05}$	1	1	1	2
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,05}$	2	1	1	2
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,1}$	2	1	1	1
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,1}$	2	1	1	1
$G_5A_{2,5}Cu_{0,1}$	1	2	1	1
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,1}$	1	1	1	1
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	1	1	1	1
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	1	1	2	1
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	1	1	1	1
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	1	1	1	1
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,05}$	1	2	1	2
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,05}$	2	3	2	2
$G_5A_{2,5}Zn_{0,05}$	1	1	1	2
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,05}$	2	1	1	1
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,1}$	1	1	1	1
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,1}$	1	2	1	1
$G_5A_{2,5}Zn_{0,1}$	1	2	1	1
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,1}$	1	1	1	2

Таблица Б.6 – Результаты исследования фунгицидных свойств образцов пленок на основе полисахаридов и их производных с добавками биоцидных агентов (способ введения бактерицидного агента №3)

Обозначение образца	Интенсивность развития плесневых грибов, балл			
	Aspergillus niger van Tieghem	*Chaetomium globosum Kunze*	*Penicillium chrysogenum Thorn*	*Trichoderma viride Pens. Ex Fr*
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	0	0	0	0
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	0	0	0	0
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	0	0	0	0
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	0	0	0	0
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,05}$	0	0	0	0
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,05}$	0	0	0	0
$G_5A_{2,5}Ag_{0,05}$	0	0	0	0
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,05}$	0	0	0	0
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,1}$	0	0	0	0
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,1}$	0	0	0	0
$G_5A_{2,5}Ag_{0,1}$	0	0	0	0
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,1}$	0	0	0	0
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	0	0	0	0
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	1	0	0	0
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	1	0	0	0
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	1	0	0	0
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,05}$	0	0	0	0
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,05}$	0	1	1	0
$G_5A_{2,5}Cu_{0,05}$	0	0	1	0
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,05}$	0	0	0	0
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,1}$	0	0	0	0
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,1}$	1	1	0	1
$G_5A_{2,5}Cu_{0,1}$	1	1	1	1
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,1}$	0	0	1	1
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	0	1	0	0
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	0	1	0	1
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	0	0	0	0
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	1	0	0	1
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,05}$	1	0	1	0
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,05}$	1	0	1	1
$G_5A_{2,5}Zn_{0,05}$	0	0	0	0
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,05}$	0	1	1	0
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,1}$	0	0	0	0
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,1}$	1	0	0	0
$G_5A_{2,5}Zn_{0,1}$	0	0	1	0

Таблица Б.7 – Результаты исследования антибактериальных свойств образцов пленок на основе полисахаридов и их производных с добавками бактериоцинов

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	
	E. coli B 4207	*S. aureus* B 8171	*E. coli* B 4207	*S. aureus* B 8171	*E. coli* B 4207	*S. aureus* B 8171	*E. coli* B 4207	*S. aureus* B 8171
Контроль (без бактериоцинов)	$0{,}35\cdot10^6$	$0{,}38\cdot10^6$	$0{,}26\cdot10^6$	$0{,}24\cdot10^6$	–	–	–	–
$C_{20}G_{2,5}Bs_{0,25}$	$0{,}14\cdot10^6$	$0{,}26\cdot10^6$	$0{,}12\cdot10^6$	$0{,}14\cdot10^6$	0,34±0,05	0,19±0,03	0,31±0,05	0,22±0,03
$C_{20}A_{2,5}Bs_{0,25}$	$0{,}27\cdot10^6$	$0{,}01\cdot10^6$	$0{,}21\cdot10^6$	$0{,}02\cdot10^6$	0,14±0,02	0,56±0,08	0,12±0,02	0,50±0,08
$G_5A_{2,5}Bs_{0,25}$	$0{,}28\cdot10^6$	$0{,}10\cdot10^6$	$0{,}21\cdot10^6$	$0{,}07\cdot10^6$	0,11±0,02	0,43±0,06	0,10±0,02	0,41±0,06
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Bs_{0,25}$	$0{,}01\cdot10^6$	$0{,}01\cdot10^6$	$0{,}02\cdot10^6$	$0{,}07\cdot10^5$	0,87±0,13	0,61±0,09	0,83±0,12	0,57±0,09
$C_{20}G_{2,5}Bs_{0,5}$	$0{,}22\cdot10^6$	$0{,}12\cdot10^6$	$0{,}18\cdot10^6$	$0{,}09\cdot10^6$	0,22±0,03	0,40±0,06	0,17±0,03	0,37±0,06
$C_{20}A_{2,5}Bs_{0,5}$	$0{,}01\cdot10^6$	$0{,}01\cdot10^6$	$0{,}02\cdot10^6$	$0{,}04\cdot10^5$	0,80±0,12	0,66±0,10	0,83±0,12	0,69±0,10
$G_5A_{2,5}Bs_{0,5}$	$0{,}25\cdot10^6$	$0{,}28\cdot10^6$	$0{,}16\cdot10^6$	$0{,}17\cdot10^6$	0,17±0,03	0,15±0,02	0,21±0,03	0,13±0,02
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Bs_{0,5}$	$0{,}14\cdot10^6$	$0{,}01\cdot10^6$	$0{,}09\cdot10^6$	$0{,}05\cdot10^5$	0,35±0,05	0,59±0,09	0,38±0,06	0,64±0,10
$C_{20}G_{2,5}Bc_{0,25}$	$0{,}02\cdot10^6$	$0{,}01\cdot10^6$	$0{,}04\cdot10^6$	$0{,}02\cdot10^5$	0,55±0,08	0,72±0,11	0,48±0,07	0,80±0,12
$C_{20}A_{2,5}Bc_{0,25}$	$0{,}15\cdot10^6$	$0{,}19\cdot10^6$	$0{,}12\cdot10^6$	$0{,}13\cdot10^6$	0,33±0,05	0,29±0,04	0,31±0,05	0,27±0,04
$G_5A_{2,5}Bc_{0,25}$	$0{,}05\cdot10^6$	$0{,}13\cdot10^6$	$0{,}02\cdot10^6$	$0{,}10\cdot10^6$	0,66±0,10	0,39±0,06	0,71±0,11	0,35±0,05
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Bc_{0,25}$	$0{,}01\cdot10^6$	$0{,}01\cdot10^6$	$0{,}01\cdot10^6$	$0{,}02\cdot10^5$	0,97±0,15	0,85±0,13	0,93±0,14	0,80±0,12
$C_{20}G_{2,5}Bc_{0,5}$	$0{,}17\cdot10^6$	$0{,}10\cdot10^6$	$0{,}11\cdot10^6$	$0{,}04\cdot10^6$	0,30±0,05	0,44±0,07	0,32±0,05	0,46±0,07
$C_{20}A_{2,5}Bc_{0,5}$	$0{,}22\cdot10^6$	$0{,}03\cdot10^6$	$0{,}14\cdot10^6$	$0{,}02\cdot10^6$	0,21±0,03	0,53±0,08	0,25±0,04	0,55±0,08
$G_5A_{2,5}Bc_{0,5}$	$0{,}29\cdot10^6$	$0{,}28\cdot10^6$	$0{,}21\cdot10^6$	$0{,}17\cdot10^6$	0,09±0,01	0,15±0,02	0,11±0,02	0,18±0,03
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Bc_{0,5}$	$0{,}25\cdot10^6$	$0{,}20\cdot10^6$	$0{,}17\cdot10^6$	$0{,}11\cdot10^6$	0,16±0,02	0,27±0,04	0,19±0,03	0,31±0,05
$C_{20}G_{2,5}Lp_{0,25}$	$0{,}02\cdot10^6$	$0{,}01\cdot10^6$	$0{,}03\cdot10^6$	$0{,}01\cdot10^6$	0,55±0,08	0,63±0,09	0,51±0,08	0,58±0,09
$C_{20}A_{2,5}Lp_{0,25}$	$0{,}02\cdot10^6$	$0{,}01\cdot10^6$	$0{,}02\cdot10^6$	$0{,}01\cdot10^6$	0,76±0,11	0,65±0,10	0,78±0,12	0,61±0,09
$G_5A_{2,5}Lp_{0,25}$	$0{,}06\cdot10^6$	$0{,}13\cdot10^6$	$0{,}05\cdot10^6$	$0{,}10\cdot10^6$	0,47±0,07	0,39±0,06	0,45±0,07	0,35±0,05
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Lp_{0,25}$	$0{,}30\cdot10^6$	$0{,}27\cdot10^6$	$0{,}21\cdot10^6$	$0{,}16\cdot10^6$	0,08±0,01	0,17±0,03	0,10±0,02	0,20±0,03
$C_{20}G_{2,5}Lp_{0,5}$	$0{,}17\cdot10^6$	$0{,}11\cdot10^6$	$0{,}11\cdot10^6$	$0{,}06\cdot10^6$	0,29±0,04	0,41±0,06	0,33±0,05	0,43±0,06

Окончание таблицы Б.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	
	E. coli B 4207	*S. aureus* B 8171	*E. coli* B 4207	*S. aureus* B 8171	*E. coli* B 4207	*S. aureus* B 8171	*E. coli* B 4207	*S. aureus* B 8171
$C_{20}A_{2,5}Lp_{0,5}$	$0,02\cdot10^6$	$0,13\cdot10^6$	$0,03\cdot10^6$	$0,10\cdot10^6$	0,54±0,08	0,39±0,06	0,51±0,08	0,35±0,05
$G_5A_{2,5}Lp_{0,5}$	$0,19\cdot10^6$	$0,15\cdot10^6$	$0,13\cdot10^6$	$0,07\cdot10^6$	0,26±0,04	0,35±0,05	0,29±0,04	0,42±0,06
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Lp_{0,5}$	$0,06\cdot10^6$	$0,02\cdot10^6$	$0,05\cdot10^6$	$0,02\cdot10^6$	0,47±0,07	0,58±0,09	0,45±0,07	0,55±0,08
$C_{20}G_{2,5}Pa_{0,25}$	$0,11\cdot10^6$	$0,10\cdot10^6$	$0,10\cdot10^6$	$0,04\cdot10^6$	0,38±0,06	0,44±0,07	0,34±0,05	0,49±0,07
$C_{20}A_{2,5}Pa_{0,25}$	$0,23\cdot10^6$	$0,20\cdot10^6$	$0,15\cdot10^6$	$0,10\cdot10^6$	0,19±0,03	0,28±0,04	0,23±0,03	0,34±0,05
$G_5A_{2,5}Pa_{0,25}$	$0,22\cdot10^6$	$0,18\cdot10^6$	$0,15\cdot10^6$	$0,10\cdot10^6$	0,21±0,03	0,30±0,05	0,24±0,04	0,35±0,05
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Pa_{0,25}$	$0,09\cdot10^6$	$0,01\cdot10^6$	$0,05\cdot10^6$	$0,02\cdot10^6$	0,43±0,06	0,54±0,08	0,45±0,07	0,50±0,07
$C_{20}G_{2,5}Pa_{0,5}$	$0,31\cdot10^6$	$0,28\cdot10^6$	$0,22\cdot10^6$	$0,17\cdot10^6$	0,07±0,01	0,15±0,02	0,09±0,01	0,18±0,03
$C_{20}A_{2,5}Pa_{0,5}$	$0,23\cdot10^6$	$0,20\cdot10^6$	$0,18\cdot10^6$	$0,11\cdot10^6$	0,20±0,03	0,28±0,04	0,18±0,03	0,31±0,05
$G_5A_{2,5}Pa_{0,5}$	$0,25\cdot10^6$	$0,21\cdot10^6$	$0,17\cdot10^6$	$0,12\cdot10^6$	0,17±0,03	0,26±0,04	0,20±0,03	0,29±0,05
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Pa_{0,5}$	$0,23\cdot10^6$	$0,17\cdot10^6$	$0,15\cdot10^6$	$0,10\cdot10^6$	0,19±0,03	0,32±0,05	0,23±0,03	0,35±0,05
$C_{20}G_{2,5}Lm_{0,25}$	$0,16\cdot10^6$	$0,06\cdot10^6$	$0,10\cdot10^6$	$0,02\cdot10^6$	0,32±0,05	0,49±0,07	0,36±0,05	0,51±0,07
$C_{20}A_{2,5}Lm_{0,25}$	$0,23\cdot10^6$	$0,10\cdot10^6$	$0,18\cdot10^6$	$0,05\cdot10^6$	0,20±0,03	0,42±0,06	0,17±0,03	0,46±0,07
$G_5A_{2,5}Lm_{0,25}$	$0,27\cdot10^6$	$0,21\cdot10^6$	$0,19\cdot10^6$	$0,12\cdot10^6$	0,13±0,02	0,26±0,04	0,16±0,02	0,29±0,04
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Lm_{0,25}$	$0,20\cdot10^6$	$0,03\cdot10^6$	$0,16\cdot10^6$	$0,01\cdot10^6$	0,25±0,04	0,54±0,08	0,22±0,03	0,60±0,09
$C_{20}G_{2,5}Lm_{0,5}$	$0,16\cdot10^6$	$0,12\cdot10^6$	$0,13\cdot10^6$	$0,07\cdot10^6$	0,31±0,05	0,40±0,06	0,29±0,04	0,43±0,06
$C_{20}A_{2,5}Lm_{0,5}$	$0,04\cdot10^6$	$0,01\cdot10^6$	$0,05\cdot10^6$	$0,01\cdot10^5$	0,67±0,10	0,89±0,13	0,69±0,10	0,94±0,14
$G_5A_{2,5}Lm_{0,5}$	$0,09\cdot10^6$	$0,03\cdot10^6$	$0,05\cdot10^6$	$0,01\cdot10^6$	0,43±0,06	0,56±0,08	0,45±0,07	0,63±0,09
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Lm_{0,5}$	$0,16\cdot10^6$	$0,26\cdot10^6$	$0,11\cdot10^6$	$0,14\cdot10^6$	0,32±0,05	0,19±0,03	0,33±0,05	0,25±0,04

Таблица Б.8 – Результаты исследования фунгицидных свойств образцов пленок на основе полисахаридов и их производных с добавками бактериоцинов

Обозначение образца	Интенсивность развития плесневых грибов, балл			
	Aspergillus niger van Tieghem	*Chaetomium globosum Kunze*	*Penicillium chrysogenum Thorn*	*Trichoderma viride Pens. Ex Fr*
$C_{20}G_{2,5}Bs_{0,25}$	3	2	4	3
$C_{20}A_{2,5}Bs_{0,25}$	4	3	4	3
$G_5A_{2,5}Bs_{0,25}$	2	2	2	3
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Bs_{0,25}$	3	2	2	2
$C_{20}G_{2,5}Bs_{0,5}$	3	2	3	2
$C_{20}A_{2,5}Bs_{0,5}$	2	4	3	2
$G_5A_{2,5}Bs_{0,5}$	2	3	3	4
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Bs_{0,5}$	4	3	3	4
$C_{20}G_{2,5}Bc_{0,25}$	3	4	3	2
$C_{20}A_{2,5}Bc_{0,25}$	3	4	2	4
$G_5A_{2,5}Bc_{0,25}$	3	4	3	3
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Bc_{0,25}$	3	3	2	3
$C_{20}G_{2,5}Bc_{0,5}$	4	3	4	3
$C_{20}A_{2,5}Bc_{0,5}$	2	3	2	2
$G_5A_{2,5}Bc_{0,5}$	3	2	3	3
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Bc_{0,5}$	2	3	2	2
$C_{20}G_{2,5}Lp_{0,25}$	3	2	2	2
$C_{20}A_{2,5}Lp_{0,25}$	2	2	3	2
$G_5A_{2,5}Lp_{0,25}$	2	2	3	2
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Lp_{0,25}$	3	3	3	3
$C_{20}G_{2,5}Lp_{0,5}$	4	4	2	3
$C_{20}A_{2,5}Lp_{0,5}$	2	2	3	3
$G_5A_{2,5}Lp_{0,5}$	2	2	3	2
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Lp_{0,5}$	2	3	4	2
$C_{20}G_{2,5}Pa_{0,25}$	3	3	3	3
$C_{20}A_{2,5}Pa_{0,25}$	2	3	2	4
$G_5A_{2,5}Pa_{0,25}$	3	2	4	2
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Pa_{0,25}$	2	3	3	2
$C_{20}G_{2,5}Pa_{0,5}$	2	4	3	2
$C_{20}A_{2,5}Pa_{0,5}$	2	2	3	3
$G_5A_{2,5}Pa_{0,5}$	3	2	3	3
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Pa_{0,5}$	3	3	4	3
$C_{20}G_{2,5}Lm_{0,25}$	2	3	2	3
$C_{20}A_{2,5}Lm_{0,25}$	2	3	3	2
$G_5A_{2,5}Lm_{0,25}$	2	4	2	3
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Lm_{0,25}$	2	2	2	4
$C_{20}G_{2,5}Lm_{0,5}$	3	2	2	3
$C_{20}A_{2,5}Lm_{0,5}$	3	2	2	3

Окончание таблицы Б.8

Обозначение образца	Интенсивность развития плесневых грибов, балл			
	Aspergillus niger van Tieghem	*Chaetomium globosum Kunze*	*Penicillium chrysogenum Thorn*	*Trichoderma viride Pens. Ex Fr*
$G_5A_{2,5}Lm_{0,5}$	2	3	3	2
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Lm_{0,5}$	2	3	2	3

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В.1 – Фенотипические свойства микроорганизмов, выделенных из отходов полигонов ТБО и почвогрунтов карьеров Кемеровской области

№	Название микроорганизма	Показатель						
		Характер контура края	Профиль	Поверхность	Цвет	Структура	Консистенция	Прозрачность
1	*Clostridium acetobutylicum*	Ровный	Выпуклый	Гладкая	Серовато-белый	Однородная	Плотная	Матовая
2	*Bacillus subtilis*	Зубчатый	Выпуклый	Гладкая	Белый	Однородная	Мягкая	Матовая
3	*Enterococcus faecalis*	Волнистый	Выпуклый	Гладкая	Белый	Однородная	Плотная	Прозрачная
4	*Clostridium butyricum*	Ровный	Выпуклый	Гладкая	Серовато-белый	Однородная	Плотная	Матовая
5	*Ruminococcus callidus*	Волнистый	Выпуклый	Гладкая	Белый	Однородная	Плотная	Матовая
6	*Clostridium aceticum*	Ровный	Выпуклый	Гладкая	Желтый	Однородная	Плотная	Матовая
7	*Bacillus coagulans*	Ровный	Выпуклый	Блестящая	Бесцветный	Однородная	Плотная	Прозрачная
8	*Bacteroides paurosaccharolyticus*	Волнистый	Выпуклый	Гладкая	Серый	Мелкозернистая	Мягкая	Полупрозрачная
9	*Clostridium difficile*	Ровный	Плоский	Гладкая	Белый	Однородная	Плотная	Матовая
10	*Butyrivibrio proteoclasticus*	Ровный	Плоский	Шероховатая	Кремовый	Мелкозернистая	Мягкая	Полупрозрачная
11	*Lactobacillus sakei*	Ровный	Плоский	Гладкая	Белый	Однородная	Плотная	Матовая
12	*Acetivibrio cellulosolvens*	Волнистый	Выпуклый	Гладкая	Кремовый	Неоднородная	Мягкая	Матовая
13	*Clostridium propionicum*	Ровный	Плоский	Гладкая	Белый	Однородная	Плотная	Матовая

Продолжение таблицы В.1

№	Название микроорганизма	Показатель						
		Характер контура края	Профиль	Поверхность	Цвет	Структура	Консистенция	Прозрачность
14	*Lactobacillus hammesii*	Ровный	Плоский	Гладкая	Белый	Однородная	Плотная	Матовая
15	*Bacteroides hypermegas*	Ровный	Выпуклый	Шероховатая	Серо-белый	Зернистая	Плотная	Матовая
16	*Acetobacter aceti*	Волнистый	Выпуклый	Шероховатая	Белый	Мелкозернистая	Плотная	Прозрачная
17	*Azotobacter vinelandii*	Ровный	Выпуклый	Гладкая	Бесцветный	Зернистая	Плотная	Полупрозрачная
18	*Bacteroides ruminicola*	Ровный	Выпуклый	Складчатая	Серо-белый	Однородная	Мягкая	Матовая
19	*Aspergillus flavus*	Волнистый	Выпуклый	Радиально-бороздчатая	Бесцветный	Однородная	Мягкая	Матовая
20	*Trichoderma harzianum*	Ровный	Выпуклый	Шероховатая	Бесцветный	Мелкозернистая	Плотная	Матовая
21	*Penicillium funiculosum*	Ровный	Выпуклый	Складчатая	Желтоватый	Однородная	Средней плотности	Матовая
22	*Trichoderma lignorum*	Ровный	Выпуклый	Бархатистая	Темно-зеленый	Однородная	Мягкая	Матовая
23	*Penicillium glabrum*	Ровный	Выпуклый	Бороздчатая	Серовато-зеленый	Неоднородная	Средней плотности	Матовая
24	*Aspergillus terreus*	Изрезанный	Вулкани-ческий	Шероховатая	Красный	Однородная	Плотная	Матовая
25	*Alternaria alternataii*	Волнистый	Выпуклый	Бархатистая	Темно-зеленый	Однородная	Плотная	Матовая
26	*Penicillium chrysogenum*	Ровный	Выпуклый	Радиально-складчатая	Белый	Неоднородная	Средней плотности	Матовая

Окончание таблицы В.1

№	Название микроорганизма	Показатель						
		Характер контура края	Профиль	Поверхность	Цвет	Структура	Консистенция	Прозрачность
27	*Aspergillus niger*	Ровный	Выпуклый	Мохнатая	Бежевый	Неоднородная	Плотная	Матовая
28	*Aureobasidium pullulans*	Опущенный	Выпуклый	Складчато-секторная	Черный	Неоднородная	Кожистая	Матовая
29	*Penicillium ochrochloron*	Неровный	Выпуклый	Складчатая	Серо-кремовый	Мелкозернистая	Плотная	Матовая
30	*Amycolatopsis sacchari*	Нитевидный	Выпуклый	Шероховатая	Желтый	Однородная	Мягкая	Матовая
31	*Streptomyces griseus*	Ровный	Выпуклый	Гладкая	Коричневый	Однородная	Плотная	Матовая
32	*Micromonospora fulviridis*	Нитевидный	Выпуклый	Гладкая	Оранжевый	Неоднородная	Мягкая	Матовая
33	*Streptomyces parvus*	Ровный	Выпуклый	Слабоскладчатая	Серый	Неоднородная	Кожистая	Матовая
34	*Micromonospora inyonensis*	Нитевидный	Выпуклый	Гладкая	Красный	Неоднородная	Мягкая	Матовая
35	*Streptomyces rimosus*	Ровный	Выпуклый	Слабоскладчатая	Серо-бежевый	Однородная	Плотная	Матовая
36	*Micromonospora citrea*	Нитевидный	Выпуклый	Гладкая	Серый	Неоднородная	Мягкая	Матовая
37	*Streptomyces avermitilis*	Бахромчатый	Плоский	Шероховатая	Кремовый	Однородная	Плотная	Матовая
38	*Micromonospora echinofusca*	Нитевидный	Выпуклый	Гладкая	Оранжевый	Неоднородная	Мягкая	Матовая

Таблица В.2 – Физиолого-биохимические свойства микроорганизмов, выделенных из отходов полигонов ТБО и почвогрунтов карьеров Кемеровской области

Вещество	Микроорганизмы																																									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38*
Контроль	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Глицерин	–	–	–	–	+	–	–	–	–	+	–	–	–	–	–	+	–	–	–	–	+	–	+	+	+	–	–	+	+	–	–	+	–	+	–	+	–	+
Эритритол	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
L-арабиноза	+	–	–	+	+	+	+	+	–	–	–	–	+	–	+	–	–	+	–	–	+	–	+	–	–	–	–	+	+	+	+	–	+	–	+	–	+	–

Продолжение таблицы В.2

Вещество	Микроорганизмы																																																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
D-рибоза	–	–	+	–	+	–	+	–	–	+	+	–	–	+	+	–	–	+	–	–	+	–	+	–	+	–	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–
D-ксилоза	–	–	–	–	+	+	–	+	+	+	–	–	–	–	+	–	–	+	–	–	+	–	+	–	–	+	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–	+	–
L-ксилоза	+	–	–	+	–	+	–	–	+	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Продолжение таблицы В.2

Вещество	Микроорганизмы																																																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
Метил-βD-ксилопиранозид	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
D-галактоза	+	–	+	+	+	+	–	–	+	–	+	–	+	+	–	–	+	–	–	–	–	–	+	–	–	–	–	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–
D-глюкоза	+	+	–	+	+	+	+	+	+	+	+	–	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	–	+	+	+	+	+	+	+

Продолжение таблицы В.2

Вещество	Микроорганизмы																																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
Инозит	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	+	+	–	–	–	–	–	–	–	+	–
D-фруктоза	+	–	–	+	–	+	+	–	+	+	+	–	+	+	–	–	+	–	–	–	–	–	–	+	+	–	–	–	–	+	–	–	+	–	+	–	+	–
D-манноза	+	–	–	+	–	+	+	+	–	–	–	–	+	–	+	–	–	+	–	–	+	–	+	–	–	–	–	+	+	–	–	+	–	+	–	+	+	+
L-сорбоза	–	–	–	–	+	–	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	+	–	–	–	–	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Продолжение таблицы В.2

Вещество	Микроорганизмы																																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
L-рамноза	–	–	–	–	–	+	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	+	–	–	–	–	–	–	+	–	–	+	–	+	–	+	–
Дульцитол	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–
D-маннит	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–	+	+	+	+	+	–	–	+	–	+	–	–	+	–	+	+	+	–	–	+	–	+	–	+	–
D-сорбит	–	–	–	–	+	–	–	–	–	+	–	–	–	–	–	+	–	–	–	–	+	–	+	–	+	–	–	+	+	–	–	–	+	–	+	–	–	–

Продолжение таблицы В.2

Вещество	Микроорганизмы																																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
Метил-αD-маннопиранозид	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Ксилит	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Продолжение таблицы В.2

N-ацетилглюкозамин	Метил-αD-глюкопиранозид	Вещество	
		1	Микроорганизмы
		2	
+	+	3	
		4	
		5	
		6	
		7	
		8	
		9	
	+	10	
		11	
		12	
		13	
		14	
		15	
		16	
		17	
		18	
		19	
		20	
		21	
		22	
		23	
		24	
		25	
		26	
		27	
	+	28	
	+	29	
		30	
		31	
		32	
		33	
		34	
		35	
		36	
		37	
		38	

Продолжение таблицы В.2

Вещество	Микроорганизмы																																							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
Арбутин	–	–	–	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Амигдалин	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Эскулин	–	–	–	–	+	–	+	+	–	–	–	+	–	–	+	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Салицин	–	–	+	–	–	–	–	–	–	+	–	+	–	–	+	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Продолжение таблицы В.2

Вещество	Микроорганизмы																																															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
D-целлобиоза	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–
D-мальтоза	+	+	+	+	+	+	–	+	+	+	+	–	+	+	+	–	+	+	+	–	–	–	–	+	+	+	+	+	+	+	+	–	+	–	+	–	+	–
D-лактоза	+	+	+	+	–	+	–	–	+	–	+	–	+	+	–	–	–	–	–	+	+	+	+	–	+	+	–	+	+	+	–	–	+	–	+	–	+	–
D-мелибиоза	–	–	–	–	–	+	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Продолжение таблицы В.2

Вещество	Микроорганизмы																																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
D-сахароза	+	+	+	+	+	+	–	–	+	–	+	–	+	+	+	–	+	+	+	+	–	+	–	+	+	+	+	+	+	+	–	+	+	+	+	+	+	+
D-трегалоза	–	–	+	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	+	–	–	–	–	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Инулин	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
D-мелецитоза	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Продолжение таблицы В.2

Вещество	Микроорганизмы																																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
D-раффиноза	–	–	+	–	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Крахмал	+	+	–	+	–	+	–	+	+	–	–	–	+	–	+	–	+	+	–	+	–	+	–	–	+	–	+	+	+	–	+	+	+	+	+	+	–	+
Гликоген	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	+	–	+	–	+
L-арабит	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Продолжение таблицы В.2

Вещество	Микроорганизмы																																							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
Гентиобиоза	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
D-тураноза	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
D-ликсоза	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
D-тагатоза	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Продолжение таблицы В.2

Вещество	Микроорганизмы																																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
D-фукоза	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
L-фукоза	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Калия глюконат	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Окончание таблицы В.2

Вещество	Микроорганизмы																																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
Калия 2-кетоглюконат	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

*соответствует номеру микроорганизма в Таблице В.1

Обозначения: «+» положительный результат; «–» отрицательный результат

Таблица В.3 – Степень биоразложения пленок на основе полисахаридов и их производных с добавками антимикробных агентов, определенная в разных модельных условиях

Обозначение образца	Доля потери массы, %					
	1 месяц	2 месяца	3 месяца	4 месяца	5 месяцев	6 месяцев
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
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	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
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	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
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	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
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	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
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	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
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	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
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	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
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	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
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	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						

Продолжение таблицы В.3

Обозначение образца	Доля потери массы, %					
	1 месяц	2 месяца	3 месяца	4 месяца	5 месяцев	6 месяцев
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	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
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	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
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	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
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	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
Комбинация микроорганизмов №2, температура 0°С						
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	0	3,5±0,2	5,2±0,3	7,8±0,4	9,3±0,5	11,0±0,6
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	0	3,7±0,2	5,5±0,3	7,5±0,4	9,0±0,5	10,9±0,6
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	0	4,0±0,2	6,0±0,3	8,0±0,4	9,7±0,5	11,7±0,6
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	0	2,7±0,1	5,1±0,3	6,9±0,3	9,5±0,5	11,6±0,6
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	0	3,0±0,2	5,4±0,3	7,1±0,4	8,7±0,4	12,0±0,6
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	0	2,9±0,1	6,2±0,3	7,3±0,4	9,4±0,5	10,8±0,5
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	0	4,2±0,2	5,0±0,3	7,9±0,4	9,9±0,5	11,5±0,6
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	0	3,2±0,2	6,3±0,3	7,6±0,4	8,9±0,4	12,2±0,6
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	0	3,8±0,2	5,8±0,3	7,0±0,4	9,0±0,4	11,4±0,6
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	0	2,8±0,1	5,6±0,3	8,1±0,4	9,5±0,5	11,3±0,6
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	0	3,1±0,1	6,1±0,3	7,4±0,4	8,8±0,4	12,0±0,6
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	0	4,4±0,2	5,9±0,3	7,0±0,4	9,1±0,5	11,8±0,6
Комбинация микроорганизмов №2, температура 5°С						
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	3,9±0,2	6,2±0,3	7,8±0,4	10,1±0,5	11,8±0,6	15,1±0,8
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	4,3±0,2	5,8±0,3	8,1±0,4	9,5±0,5	11,5±0,6	14,7±0,7
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	3,5±0,2	6,0±0,3	7,5±0,4	10,0±0,5	12,3±0,6	14,5±0,7
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	3,7±0,2	5,7±0,3	7,7±0,4	9,6±0,5	12,0±0,6	15,0±0,8
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	4,0±0,2	5,9±0,3	7,4±0,4	9,3±0,5	12,5±0,6	14,9±0,8
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	4,5±0,2	6,1±0,3	8,0±0,4	10,2±0,5	12,1±0,6	14,2±0,7
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	4,2±0,2	6,5±0,3	8,2±0,4	9,7±0,5	11,4±0,6	15,3±0,8
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	4,1±0,2	5,5±0,3	7,7±0,4	9,0±0,5	11,9±0,6	15,5±0,8
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	3,4±0,2	5,7±0,3	7,9±0,4	10,4±0,5	11,3±0,6	14,8±0,7
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	3,6±0,2	6,1±0,3	7,6±0,4	9,8±0,5	12,4±0,6	15,0±0,8
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	4,1±0,2	6,0±0,3	8,4±0,4	9,6±0,5	12,2±0,6	14,5±0,7
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	4,0±0,2	6,3±0,3	7,5±0,4	10,2±0,5	12,0±0,6	14,0±0,7
Комбинация микроорганизмов №2, температура 10°С						
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	6,7±0,3	9,5±0,5	13,6±0,7	22,0±1,1	30,1±1,5	44,5±2,2
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	7,5±0,4	10,2±0,5	13,7±0,7	21,6±1,1	32,0±1,6	45,6±2,3
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	6,9±0,3	9,8±0,5	14,6±0,7	22,4±1,1	30,9±1,5	45,0±2,3
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	7,0±0,4	9,9±0,5	14,2±0,7	21,0±1,1	31,4±1,6	44,9±2,2
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	6,5±0,3	10,0±0,5	14,0±0,7	21,9±1,1	31,0±1,5	45,2±2,3

Продолжение таблицы В.3

Обозначение образца	Доля потери массы, %					
	1 месяц	2 месяца	3 месяца	4 месяца	5 месяцев	6 месяцев
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	7,4±0,4	9,0±0,5	13,4±0,7	22,5±1,1	31,9±1,6	45,8±2,3
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	7,3±0,4	9,4±0,5	13,0±0,7	22,9±1,1	31,5±1,5	44,2±2,2
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	7,1±0,4	10,3±0,5	13,2±0,7	23,0±1,2	30,8±1,5	44,7±2,2
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	7,7±0,4	10,5±0,5	13,9±0,7	21,7±1,1	32,4±1,6	45,7±2,3
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	6,9±0,3	9,4±0,5	14,9±0,7	22,6±1,1	30,9±1,5	45,1±2,3
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	6,4±0,3	10,0±0,5	15,0±0,8	21,5±1,1	31,6±1,5	44,9±2,2
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	7,6±0,4	10,3±0,5	14,2±0,7	22,0±1,1	31,7±1,6	45,5±2,3
Комбинация микроорганизмов №2, температура 25°С						
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	14,5±0,7	21,5±1,1	25,7±1,3	56,0±2,8	78,9±3,9	95,4±4,8
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	13,9±0,7	21,2±1,1	25,2±1,3	56,8±2,8	80,4±4,0	94,9±4,7
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	14,0±0,7	22,7±1,1	26,0±1,3	55,9±2,8	79,2±4,0	95,0±4,8
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	13,7±0,7	22,0±1,1	26,8±1,3	56,5±2,8	79,5±4,0	94,6±4,8
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	14,4±0,7	21,0±1,1	26,2±1,3	55,0±2,8	80,0±4,0	95,3±4,8
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	14,8±0,7	21,6±1,1	25,8±1,3	55,7±2,8	78,7±3,9	95,5±4,8
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	14,6±0,7	21,2±1,1	25,5±1,3	55,3±2,8	79,1±4,0	93,8±4,7
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	14,1±0,7	22,3±1,1	26,5±1,3	57,0±2,9	78,5±3,9	95,1±4,8
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	13,5±0,7	22,9±1,1	25,9±1,3	57,2±2,9	80,0±4,0	94,0±4,7
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	13,6±0,7	21,8±1,1	26,3±1,3	56,4±2,8	79,6±4,0	95,2±4,8
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	14,2±0,7	21,4±1,1	27,0±1,4	56,0±2,8	78,8±3,9	93,7±4,7
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	13,7±0,7	23,0±1,1	25,4±1,3	55,3±2,8	79,3±4,0	94,4±4,7
Комбинация микроорганизмов №3, температура 0°С						
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	0	2,5±0,1	3,3±0,2	5,7±0,3	7,0±0,4	8,5±0,4
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	0	2,1±0,1	3,7±0,2	6,0±0,3	7,4±0,4	8,0±0,4
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	0	2,3±0,1	2,9±0,1	6,5±0,3	6,6±0,3	7,9±0,4
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	0	2,4±0,1	3,5±0,2	5,8±0,3	8,0±0,4	8,7±0,4
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	0	2,8±0,1	3,0±0,2	5,5±0,3	7,3±0,4	8,2±0,4
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	0	2,6±0,1	4,2±0,2	6,3±0,3	7,8±0,4	9,1±0,5
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	0	2,4±0,1	3,6±0,2	5,4±0,3	6,9±0,4	8,8±0,4
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	0	2,0±0,1	3,3±0,2	5,9±0,3	7,2±0,4	8,6±0,4
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	0	2,3±0,1	3,1±0,2	6,2±0,3	6,5±0,3	8,4±0,4
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	0	1,8±0,1	2,8±0,1	6,1±0,3	7,6±0,4	8,3±0,4
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	0	2,7±0,1	2,7±0,1	5,3±0,3	8,1±0,4	8,1±0,4
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	0	1,9±0,1	3,2±0,2	6,5±0,3	7,7±0,4	7,8±0,4
Комбинация микроорганизмов №3, температура 5°С						
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	3,1±0,2	3,4±0,2	4,8±0,2	6,6±0,3	9,0±0,5	10,5±0,5
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	2,8±0,1	3,0±0,2	5,5±0,3	6,0±0,3	8,6±0,4	11,3±0,6
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	3,5±0,2	3,8±0,2	4,3±0,2	6,4±0,3	9,4±0,5	10,7±0,5
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	3,3±0,2	3,5±0,2	4,6±0,2	5,8±0,3	8,7±0,4	10,9±0,5
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	2,4±0,1	3,3±0,2	5,0±0,3	6,8±0,3	8,9±0,5	11,5±0,6
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	3,6±0,2	4,0±0,2	5,2±0,3	7,0±0,3	9,5±0,5	11,7±0,6
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	3,4±0,2	3,6±0,2	4,7±0,2	6,5±0,3	8,5±0,4	10,8±0,5
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	3,2±0,2	3,5±0,2	4,5±0,2	7,1±0,4	9,2±0,5	11,0±0,5
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	3,0±0,2	3,8±0,2	5,1±0,3	6,6±0,3	8,8±0,5	11,4±0,5
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	2,7±0,1	4,1±0,2	4,9±0,3	6,7±0,3	8,3±0,4	10,5±0,5

Продолжение таблицы В.3

Обозначение образца	Доля потери массы, %					
	1 месяц	2 месяца	3 месяца	4 месяца	5 месяцев	6 месяцев
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	2,5±0,1	3,5±0,2	4,6±0,2	7,0±0,4	9,3±0,5	11,2±0,6
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	2,9±0,1	3,9±0,2	5,0±0,3	6,9±0,4	8,0±0,4	11,1±0,6
Комбинация микроорганизмов №3, температура 10°С						
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	6,2±0,3	8,3±0,4	10,5±0,5	19,3±1,0	27,5±1,4	39,4±2,0
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	5,9±0,3	7,7±0,4	11,4±0,6	20,4±1,0	28,2±1,4	39,0±2,0
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	6,5±0,3	8,7±0,4	10,2±0,5	19,5±1,0	27,7±1,4	40,1±2,0
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	6,8±0,3	8,5±0,4	11,0±0,6	19,8±1,0	28,5±1,4	39,5±2,0
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	5,7±0,3	7,5±0,4	10,7±0,5	20,1±1,0	29,0±1,5	40,0±2,0
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	6,0±0,3	8,0±0,4	10,9±0,5	20,3±1,0	28,0±1,4	39,7±2,0
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	5,5±0,3	8,6±0,4	11,7±0,6	19,9±1,0	27,9±1,4	41,0±2,1
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	5,4±0,2	7,9±0,4	11,8±0,6	21,1±1,1	28,4±1,4	40,7±2,0
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	6,1±0,3	8,2±0,4	10,9±0,5	19,0±1,0	28,8±1,4	40,5±2,0
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	5,7±0,3	8,4±0,4	11,3±0,6	20,8±1,0	29,3±1,5	41,3±2,1
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	6,2±0,3	7,3±0,4	10,5±0,5	20,5±1,0	27,9±1,4	39,1±2,0
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	5,9±0,3	7,9±0,4	10,6±0,5	20,2±1,0	28,4±1,4	40,0±2,0
Комбинация микроорганизмов №3, температура 25°С						
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	12,2±0,6	19,5±1,0	24,3±1,2	53,7±2,7	71,1±3,6	85,6±4,3
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	12,0±0,6	20,7±1,0	25,2±1,3	55,0±2,8	72,0±3,6	86,4±4,3
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	11,6±0,6	19,7±1,0	24,9±1,3	54,6±2,8	71,5±3,6	86,0±4,3
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	11,2±0,6	20,0±1,0	25,5±1,3	53,9±2,7	71,7±3,6	85,2±4,3
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	12,3±0,6	19,8±1,0	25,0±1,3	54,0±2,7	72,5±3,6	85,4±4,3
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	11,8±0,6	21,1±1,1	24,4±1,2	54,2±2,7	71,7±3,6	86,2±4,3
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	11,7±0,6	22,0±1,1	24,7±1,2	54,7±2,7	72,0±3,6	85,8±4,3
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	13,0±0,7	19,9±1,0	25,1±1,3	53,8±2,7	72,6±3,6	86,1±4,3
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	12,9±0,7	20,5±1,1	26,0±1,3	54,1±2,7	73,0±3,7	85,2±4,3
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	11,4±0,6	20,8±1,1	25,4±1,3	53,6±2,7	71,9±3,6	84,9±4,3
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	11,0±0,6	21,4±1,1	23,9±1,2	54,0±2,7	72,3±3,6	86,3±4,3
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	11,5±0,6	21,3±1,1	24,9±1,2	53,7±2,7	73,1±3,7	86,6±4,3
Комбинация микроорганизмов №4, температура 0°С						
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	0	4,2±0,2	5,6±0,3	8,3±0,4	10,1±0,5	12,0±0,6
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	0	3,7±0,2	5,2±0,3	7,7±0,4	9,5±0,5	12,8±0,6
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	0	4,0±0,2	6,3±0,3	8,0±0,4	10,0±0,5	12,2±0,6
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	0	3,5±0,2	5,5±0,3	7,5±0,4	9,8±0,5	12,5±0,6
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	0	4,4±0,2	5,7±0,3	8,2±0,4	9,7±0,5	13,0±0,7
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	0	4,5±0,2	6,0±0,3	7,4±0,4	10,3±0,5	12,1±0,6
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	0	3,8±0,2	5,3±0,3	8,1±0,4	9,9±0,5	12,7±0,6
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	0	3,9±0,2	5,4±0,3	7,9±0,4	10,2±0,5	12,9±0,6
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	0	4,0±0,2	6,1±0,3	8,5±0,4	9,6±0,5	13,1±0,7
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	0	4,1±0,2	6,4±0,3	8,2±0,4	10,0±0,5	12,6±0,6
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	0	3,6±0,2	6,0±0,3	7,7±0,4	9,7±0,5	12,4±0,6
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	0	3,9±0,2	5,8±0,3	7,5±0,4	9,8±0,5	12,8±0,6
Комбинация микроорганизмов №4, температура 5°С						
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	4,5±0,2	7,1±0,4	8,6±0,4	10,5±0,5	12,3±0,6	15,7±0,8
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	4,0±0,2	6,8±0,3	9,5±0,5	9,7±0,5	13,0±0,7	16,4±0,8

Продолжение таблицы В.3

Обозначение образца	Доля потери массы, %					
	1 месяц	2 месяца	3 месяца	4 месяца	5 месяцев	6 месяцев
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	4,7±0,2	7,7±0,4	8,8±0,4	10,8±0,5	12,1±0,6	15,3±0,8
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	5,2±0,3	7,5±0,4	8,7±0,4	11,3±0,6	13,4±0,7	16,0±0,8
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	5,0±0,3	7,0±0,4	9,1±0,5	11,0±0,6	12,8±0,6	16,5±0,8
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	4,8±0,2	6,6±0,3	9,0±0,5	10,9±0,6	12,7±0,6	15,9±0,8
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	4,4±0,2	6,9±0,3	8,2±0,4	10,4±0,5	12,5±0,6	16,4±0,8
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	4,2±0,2	7,4±0,4	8,0±0,4	11,7±0,6	13,3±0,7	15,8±0,8
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	4,9±0,2	7,2±0,4	8,4±0,4	11,5±0,6	13,8±0,7	16,1±0,8
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	5,3±0,3	6,3±0,3	8,9±0,4	11,2±0,6	12,9±0,6	16,3±0,8
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	5,1±0,3	7,1±0,4	9,3±0,5	10,6±0,5	13,6±0,7	17,0±0,9
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	4,7±0,2	7,5±0,4	8,4±0,4	11,4±0,6	13,5±0,7	16,6±0,8
Комбинация микроорганизмов №4, температура 10°С						
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	7,4±0,4	10,2±0,5	14,4±0,7	22,7±1,1	31,4±1,6	45,6±2,3
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	7,7±0,4	9,8±0,5	14,7±0,7	22,4±1,1	32,2±1,6	47,0±2,4
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	8,3±0,4	10,6±0,5	14,0±0,7	23,2±1,2	31,7±1,6	46,3±2,3
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	7,0±0,4	10,5±0,5	13,8±0,7	23,5±1,2	32,0±1,6	46,0±2,3
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	7,2±0,4	9,7±0,5	14,2±0,7	22,9±1,1	31,9±1,6	45,8±2,3
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	8,4±0,4	10,0±0,5	13,6±0,7	22,5±1,1	32,5±1,6	46,5±2,3
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	7,8±0,4	9,9±0,5	13,5±0,7	23,0±1,2	31,8±1,6	46,7±2,3
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	7,5±0,4	10,4±0,5	14,2±0,7	23,7±1,2	32,7±1,6	46,2±2,3
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	8,0±0,4	10,8±0,5	13,9±0,7	23,6±1,2	33,0±1,7	45,9±2,3
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	7,4±0,4	9,5±0,5	14,1±0,7	22,8±1,1	32,5±1,6	46,8±2,4
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	8,2±0,4	9,8±0,5	14,3±0,7	23,1±1,2	31,9±1,6	47,1±2,4
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	7,9±0,4	10,0±0,5	14,5±0,7	24,0±1,2	33,1±1,7	45,6±2,3
Комбинация микроорганизмов №4, температура 25°С						
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	13,7±0,7	18,5±0,9	23,6±1,2	54,0±2,7	76,3±3,8	92,4±4,6
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	12,3±0,6	19,3±1,0	25,0±1,3	53,6±2,7	77,0±3,9	90,8±4,5
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	13,0±0,7	19,0±1,0	24,3±1,2	55,7±2,8	76,8±3,9	91,5±4,6
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	12,8±0,6	18,1±0,9	24,7±1,2	54,8±2,7	77,5±3,9	92,0±4,6
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	13,4±0,7	18,4±0,9	23,9±1,2	53,5±2,7	76,5±3,8	91,4±4,6
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	13,3±0,7	19,6±1,0	25,1±1,3	55,2±2,8	76,9±3,9	92,2±4,6
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	12,9±0,6	19,2±1,0	24,5±1,2	55,0±2,8	75,8±3,8	90,9±4,5
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	13,1±0,7	18,2±0,9	24,9±1,3	53,9±2,7	76,7±3,8	91,0±4,6
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	12,4±0,6	19,6±1,0	23,7±1,2	54,4±2,7	77,1±3,9	91,7±4,6
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	13,5±0,7	18,8±0,9	24,1±1,2	55,5±2,8	75,9±3,8	92,5±4,6
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	13,2±0,7	19,2±1,0	24,6±1,2	54,8±2,7	76,0±3,8	91,3±4,6
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	12,7±0,6	18,6±0,9	23,9±1,2	54,2±2,7	76,5±3,8	91,6±4,6
Комбинация микроорганизмов №5, температура 0°С						
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	0	2,5±0,1	3,4±0,2	6,1±0,3	7,5±0,4	8,7±0,4
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	0	2,1±0,1	3,6±0,2	6,6±0,3	6,4±0,3	8,5±0,4
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	0	2,3±0,1	3,0±0,2	5,7±0,3	7,0±0,4	9,4±0,5
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	0	2,2±0,1	3,8±0,2	5,5±0,3	7,7±0,4	8,3±0,4
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	0	3,0±0,2	2,7±0,1	5,9±0,3	6,9±0,3	8,6±0,4
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	0	2,7±0,1	2,9±0,1	6,0±0,3	7,2±0,4	8,8±0,4
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	0	2,6±0,1	3,1±0,2	6,3±0,3	7,4±0,4	9,0±0,5

Продолжение таблицы В.3

Обозначение образца	Доля потери массы, %					
	1 месяц	2 месяца	3 месяца	4 месяца	5 месяцев	6 месяцев
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	0	2,8±0,1	3,3±0,2	6,5±0,3	6,7±0,3	9,3±0,5
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	0	2,4±0,1	3,5±0,2	5,4±0,3	7,1±0,4	8,0±0,4
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	0	2,9±0,1	4,0±0,2	5,6±0,3	6,5±0,3	9,1±0,5
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	0	2,2±0,1	3,7±0,2	6,1±0,3	7,3±0,4	8,7±0,4
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	0	2,5±0,1	3,9±0,2	6,4±0,3	6,8±0,3	8,8±0,4
Комбинация микроорганизмов №5, температура 5°С						
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	2,9±0,1	4,5±0,2	5,8±0,3	7,6±0,4	10,3±0,5	12,4±0,6
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	3,3±0,2	3,7±0,2	6,4±0,3	7,2±0,4	9,5±0,5	11,6±0,6
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	3,5±0,2	4,0±0,2	5,9±0,3	6,9±0,3	10,9±0,5	12,1±0,6
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	3,0±0,2	4,2±0,2	6,0±0,3	7,5±0,4	10,4±0,5	11,8±0,6
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	2,7±0,1	3,5±0,2	6,2±0,3	6,6±0,3	9,8±0,5	12,2±0,6
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	3,2±0,2	4,1±0,2	6,6±0,3	6,4±0,3	10,0±0,5	13,0±0,7
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	3,4±0,2	4,3±0,2	5,5±0,3	7,0±0,4	9,8±0,5	11,9±0,6
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	3,1±0,2	3,9±0,2	5,7±0,3	6,8±0,3	10,2±0,5	12,5±0,6
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	2,5±0,1	3,4±0,2	6,1±0,3	7,3±0,4	9,9±0,5	11,7±0,6
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	2,8±0,1	4,7±0,2	6,3±0,3	7,5±0,4	10,1±0,5	13,1±0,7
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	3,6±0,2	4,4±0,2	6,7±0,3	6,6±0,3	9,5±0,5	12,3±0,6
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	3,3±0,2	4,6±0,2	6,0±0,3	6,7±0,3	9,7±0,5	12,0±0,6
Комбинация микроорганизмов №5, температура 10°С						
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	6,4±0,3	8,1±0,4	11,7±0,6	17,8±0,9	25,6±1,3	39,8±2,0
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	6,9±0,3	7,6±0,4	12,0±0,6	18,4±0,9	26,8±1,3	40,2±2,0
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	7,5±0,4	8,0±0,4	11,2±0,6	17,6±0,9	25,5±1,3	38,5±1,9
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	6,2±0,3	8,4±0,4	11,5±0,6	17,3±0,9	25,9±1,3	40,0±2,0
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	7,0±0,4	7,7±0,4	12,3±0,6	18,1±0,9	26,3±1,3	38,8±1,9
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	6,6±0,3	7,5±0,4	11,0±0,6	18,2±0,9	26,6±1,3	39,5±2,0
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	7,1±0,4	8,3±0,4	12,5±0,6	17,7±0,9	25,2±1,3	38,3±1,9
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	6,3±0,3	7,9±0,4	11,8±0,6	17,0±0,9	27,0±1,4	39,2±2,0
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	6,5±0,3	7,0±0,4	12,2±0,6	18,6±0,9	26,4±1,3	38,0±1,9
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	7,4±0,4	8,5±0,4	11,8±0,6	17,5±0,9	26,1±1,3	39,4±2,0
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	7,7±0,4	8,7±0,4	11,4±0,6	18,5±0,9	25,9±1,3	38,7±1,9
Комбинация микроорганизмов №5, температура 25°С						
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	10,9±0,5	18,5±0,9	22,4±1,1	54,0±2,7	73,2±3,7	88,7±4,4
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	11,5±0,6	17,7±0,9	23,0±1,2	55,6±2,8	74,8±3,7	89,5±4,5
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	10,6±0,5	18,0±0,9	22,6±1,1	54,7±2,7	73,5±3,7	89,1±4,4
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	10,7±0,5	18,9±0,9	23,2±1,2	55,1±2,8	75,0±3,8	89,0±4,4
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	11,8±0,6	19,1±1,0	22,5±1,1	55,8±2,8	74,3±3,7	88,5±4,4
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	11,2±0,6	17,9±0,9	22,1±1,1	55,0±2,8	73,9±3,7	89,6±4,5
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	11,0±0,6	18,5±0,9	22,8±1,1	54,3±2,7	73,7±3,7	88,4±4,4
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	9,8±0,5	19,0±1,0	23,5±1,2	54,5±2,7	74,5±3,7	89,8±4,5
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	11,9±0,6	17,8±0,9	22,9±1,1	53,9±2,7	74,0±3,7	87,8±4,4
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	11,3±0,6	18,4±0,9	23,1±1,2	56,0±2,8	74,2±3,7	88,2±4,4
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	10,7±0,5	18,2±0,9	23,4±1,2	55,2±2,8	73,6±3,7	88,7±4,4
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	10,4±0,5	18,8±0,9	23,7±1,2	55,5±2,8	74,2±3,7	88,0±4,4
Комбинация микроорганизмов №6, температура 0°С						

Продолжение таблицы В.3

Обозначение образца	Доля потери массы, %					
	1 месяц	2 месяца	3 месяца	4 месяца	5 месяцев	6 месяцев
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	0	3,6±0,2	5,4±0,3	7,6±0,4	8,7±0,4	10,9±0,5
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	0	3,2±0,2	4,6±0,2	7,2±0,4	8,3±0,4	12,1±0,6
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	0	3,5±0,2	5,2±0,3	8,1±0,4	9,4±0,5	11,5±0,6
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	0	3,0±0,2	5,5±0,3	7,4±0,4	8,5±0,4	11,2±0,6
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	0	2,9±0,1	5,0±0,3	7,0±0,4	8,6±0,4	12,0±0,6
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	0	4,0±0,2	4,8±0,2	8,0±0,4	8,2±0,4	11,4±0,6
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	0	3,3±0,2	4,5±0,2	7,7±0,4	9,0±0,5	11,7±0,6
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	0	2,8±0,1	4,7±0,2	8,2±0,4	9,1±0,5	12,4±0,6
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	0	3,4±0,2	4,0±0,2	7,5±0,4	8,1±0,4	11,0±0,6
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	0	3,1±0,2	4,4±0,2	7,3±0,4	9,5±0,5	11,4±0,6
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	0	3,7±0,2	4,2±0,2	7,1±0,4	8,8±0,4	11,9±0,6
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	0	3,5±0,2	4,3±0,2	7,4±0,4	8,3±0,4	11,6±0,6
Комбинация микроорганизмов №6, температура 5°С						
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	4,3±0,2	5,0±0,3	6,4±0,3	7,1±0,4	9,8±0,5	12,3±0,6
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	4,7±0,2	5,5±0,3	6,8±0,3	6,4±0,3	10,5±0,5	11,6±0,6
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	5,2±0,3	4,8±0,3	6,1±0,3	7,0±0,4	9,6±0,5	12,1±0,6
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	4,0±0,2	5,2±0,3	7,0±0,4	6,6±0,3	10,0±0,5	12,5±0,6
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	3,8±0,2	5,7±0,3	6,5±0,3	6,0±0,3	10,2±0,5	11,8±0,6
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	4,1±0,2	5,6±0,3	6,7±0,3	6,2±0,3	9,9±0,5	12,0±0,6
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	3,7±0,2	5,3±0,3	6,2±0,3	7,4±0,4	8,9±0,4	11,7±0,6
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	3,5±0,2	4,9±0,3	7,2±0,4	7,1±0,4	10,4±0,5	11,0±0,6
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	3,3±0,2	6,0±0,3	6,9±0,3	6,9±0,4	9,5±0,5	12,3±0,6
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	4,5±0,2	5,9±0,3	6,5±0,3	6,5±0,3	9,3±0,5	11,3±0,6
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	4,0±0,2	5,7±0,3	6,8±0,3	7,3±0,4	10,1±0,5	11,7±0,6
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	3,9±0,2	5,1±0,3	6,6±0,3	6,7±0,3	9,7±0,5	12,4±0,6
Комбинация микроорганизмов №6, температура 10°С						
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	6,0±0,3	8,2±0,4	10,4±0,5	21,3±1,1	27,7±1,4	41,4±2,1
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	7,3±0,4	7,7±0,4	9,9±0,5	22,7±1,1	28,5±1,4	40,6±2,0
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	6,5±0,3	7,4±0,4	10,1±0,5	21,9±1,1	27,9±1,4	41,0±2,1
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	6,2±0,3	8,8±0,4	9,6±0,5	21,5±1,1	28,0±1,4	40,9±2,0
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	7,0±0,4	8,3±0,4	9,3±0,5	22,0±1,1	27,4±1,4	42,1±2,1
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	6,8±0,3	7,9±0,4	10,3±0,5	21,7±1,1	28,3±1,4	41,5±2,1
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	6,4±0,3	8,0±0,4	10,0±0,5	21,8±1,1	27,5±1,4	40,8±2,0
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	6,1±0,3	7,1±0,4	9,5±0,5	22,4±1,1	28,1±1,4	41,3±2,1
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	6,5±0,3	7,6±0,4	9,2±0,5	22,2±1,1	27,8±1,4	40,0±2,0
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	6,9±0,3	7,5±0,4	10,5±0,5	22,5±1,1	29,0±1,5	40,5±2,0
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	6,7±0,3	8,2±0,4	10,2±0,5	21,0±1,1	28,2±1,4	40,3±2,0
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	7,2±0,4	8,4±0,4	9,8±0,5	21,6±1,1	28,0±1,4	41,6±2,1
Комбинация микроорганизмов №6, температура 25°С						
$C_{20}G_{2,5}Ag_{0,01}$	13,7±0,7	19,6±1,0	25,2±1,3	53,5±2,7	74,1±3,7	86,0±4,3
$C_{20}A_{2,5}Ag_{0,01}$	12,8±0,6	20,3±1,0	26,3±1,3	54,2±2,7	75,6±3,8	84,8±4,2
$G_5A_{2,5}Ag_{0,01}$	13,3±0,7	19,4±1,0	25,7±1,3	53,7±2,7	74,8±3,7	85,6±4,3
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Ag_{0,01}$	14,1±0,7	19,9±1,0	26,0±1,3	53,1±2,7	75,0±3,8	85,0±4,3
$C_{20}G_{2,5}Cu_{0,01}$	13,5±0,7	21,2±1,1	25,0±1,3	53,3±2,7	74,5±3,7	85,2±4,3

Окончание таблицы В.3

Обозначение образца	Доля потери массы, %					
	1 месяц	2 месяца	3 месяца	4 месяца	5 месяцев	6 месяцев
$C_{20}A_{2,5}Cu_{0,01}$	12,7±0,6	20,8±1,0	25,5±1,3	54,6±2,7	75,3±3,8	85,3±4,3
$G_5A_{2,5}Cu_{0,01}$	13,0±0,7	20,5±1,0	26,4±1,3	54,0±2,7	74,9±3,7	84,9±4,3
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Cu_{0,01}$	13,2±0,7	21,5±1,1	25,9±1,3	53,6±2,7	73,8±3,7	84,7±4,2
$C_{20}G_{2,5}Zn_{0,01}$	14,0±0,7	19,8±1,0	26,7±1,3	53,9±2,7	75,1±3,8	85,5±4,3
$C_{20}A_{2,5}Zn_{0,01}$	12,9±0,6	20,7±1,0	26,8±1,3	55,0±2,8	75,4±3,8	83,9±4,2
$G_5A_{2,5}Zn_{0,01}$	13,4±0,7	20,6±1,0	27,0±1,4	54,4±2,7	73,9±3,7	84,6±4,2
$C_{20}G_{2,5}A_{2,5}Zn_{0,01}$	13,1±0,7	21,7±1,1	25,4±1,3	54,1±2,7	74,4±3,7	84,3±4,2

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Таблица Г.1 – Динамика органолептических показателей хлеба пшеничного формового из муки высшего сорта, упакованного в антимикробную пленку, в процессе хранения

Продолжительность хранения, сут	Органолептические свойства							
	Внешний вид		Состояние мякиша		Цвет		Запах и вкус	
	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль
0 (фон)	Поверхность гладкая, без крупных трещин и разрывов	Поверхность гладкая, без крупных трещин и разрывов	Пропеченный, не влажный на ощупь, эластичный, без комочков и следов непромеса	Пропеченный, не влажный на ощупь, эластичный, без комочков и следов непромеса	Светло-желтый	Светло-желтый	Свойственные данному виду изделия, без посторонних привкусов и запахов	Свойственные данному виду изделия, без посторонних привкусов и запахов
1	Поверхность гладкая, без крупных трещин и разрывов	Поверхность гладкая, без крупных трещин и разрывов	Пропеченный, не влажный на ощупь, эластичный, без комочков и следов непромеса	Пропеченный, не влажный на ощупь, эластичный, без комочков и следов непромеса	Светло-желтый	Светло-желтый	Свойственные данному виду изделия, без посторонних привкусов и запахов	Свойственные данному виду изделия, без посторонних привкусов и запахов
2	Поверхность гладкая, без крупных трещин и разрывов	Поверхность гладкая, без крупных трещин и разрывов	Пропеченный, не влажный на ощупь, эластичный, без комочков и следов непромеса	Пропеченный, не влажный на ощупь, эластичный, без комочков и следов непромеса	Светло-желтый	Светло-желтый	Свойственные данному виду изделия, без посторонних привкусов и запахов	Свойственные данному виду изделия, без посторонних привкусов и запахов

Продолжение таблицы Г.1

Продолжительность хранения, сут	Органолептические свойства							
	Внешний вид		Состояние мякиша		Цвет		Запах и вкус	
	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль
3	Поверхность гладкая, без крупных трещин и разрывов	Поверхность гладкая, без крупных трещин и разрывов	Пропеченный, не влажный на ощупь, эластичный, без комочков и следов непромеса	Пропеченный, не влажный на ощупь, эластичный, без комочков и следов непромеса	Светло-желтый	Светло-желтый	Свойственные данному виду изделия, без посторонних привкусов и запахов	Свойственные данному виду изделия, без посторонних привкусов и запахов
4	Поверхность гладкая, без крупных трещин и разрывов	Поверхность гладкая, без крупных трещин и разрывов	Пропеченный, не влажный на ощупь, эластичный, без комочков и следов непромеса	Пропеченный, не влажный на ощупь, эластичный, без комочков и следов непромеса	Светло-желтый	Темно-желтый	Свойственные данному виду изделия, без посторонних привкусов и запахов	Наличие посторонних привкусов и запахов
5	Поверхность гладкая, без крупных трещин и разрывов	Поверхность гладкая, без крупных трещин и разрывов	Пропеченный, не влажный на ощупь, эластичный, без комочков и следов непромеса	Пропеченный, влажный на ощупь, не эластичный, без комочков и следов непромеса	Светло-желтый	Желто-бурый	Свойственные данному виду изделия, без посторонних привкусов и запахов	Наличие посторонних привкусов и запахов

Окончание таблицы Г.1

Продолжительность хранения, сут	Органолептические свойства							
	Внешний вид		Состояние мякиша		Цвет		Запах и вкус	
	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль
6	Поверхность гладкая, без крупных трещин и разрывов	Поверхность гладкая, без крупных трещин и разрывов	Пропеченный, не влажный на ощупь, эластичный, без комочков и следов непромеса	Пропеченный, влажный на ощупь, не эластичный, без комочков и следов непромеса	Светло-желтый	Желто-бурый	Свойственные данному виду изделия, без посторонних привкусов и запахов	Наличие посторонних привкусов и запахов
7	Поверхность гладкая, без крупных трещин и разрывов	Поверхность гладкая, без крупных трещин и разрывов	Пропеченный, не влажный на ощупь, эластичный, без комочков и следов непромеса	Пропеченный, влажный на ощупь, не эластичный, без комочков и следов непромеса	Светло-желтый	Коричневый	Свойственные данному виду изделия, без посторонних привкусов и запахов	Наличие посторонних привкусов и запахов (гнилостных)

Таблица Г.2 – Динамика физико-химических показателей хлеба пшеничного формового из муки высшего сорта, упакованного в антимикробную пленку, в процессе хранения

Продолжительность хранения, сут	Физико-химические свойства					
	Влажность мякиша, %		Кислотность мякиша, °		Пористость мякиша, %	
	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль
0 (фон)	45,5±2,3	45,5±2,3	5,4±0,3	5,4±0,3	57,8±5,8	57,8±5,8
1	45,8±2,3	46,4±2,3	5,6±0,3	5,9±0,3	57,4±5,7	57,0±5,7
2	46,1±2,3	47,0±2,4	5,9±0,3	6,7±0,3	57,2±5,7	56,2±5,6
3	46,6±2,3	47,5±2,4	6,0±0,3	7,1±0,4	57,0±5,7	55,6±5,6
4	46,5±2,3	**48,5±2,4**	6,4±0,3	**7,5±0,4**	57,1±5,7	**53,1±5,3**
5	46,9±2,3	49,0±2,5	6,5±0,3	8,2±0,4	56,9±5,7	52,7±5,3
6	47,3±2,4	49,6±2,5	6,8±0,3	8,8±0,4	56,4±5,6	50,4±5,0
7	47,5±2,4	51,0±2,6	6,9±0,3	10,3±0,5	56,0±5,6	49,5±5,0

Таблица Г.3 – Динамика микробиологических показателей хлеба пшеничного формового из муки высшего сорта, упакованного в антимикробную пленку, в процессе хранения

Продолжительность хранения, сут	Микробиологические свойства									
	КМАФАнМ, КОЕ/г		БГКП (колиформы), масса (г), в которой не обнаружены		*S. aureus*, масса (г), в которой не обнаружены		Дрожжи, КОЕ/г		Плесени, КОЕ/г	
	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль
0 (фон)	$1{,}5\cdot10^2$	$1{,}5\cdot10^2$	1,0	1,0	1,0	1,0	0	0	0	0
1	$1{,}9\cdot10^2$	$1{,}7\cdot10^2$	1,0	1,0	1,0	1,0	3,0	7,0	2,0	5,0
2	$2{,}2\cdot10^2$	$2{,}3\cdot10^2$	1,0	1,0	1,0	1,0	4,0	20,0	4,0	14,0
3	$2{,}5\cdot10^2$	$3{,}6\cdot10^2$	1,0	1,0	1,0	1,0	20,0	75,0	10,0	25,0
4	$4{,}7\cdot10^2$	$\mathbf{1{,}7\cdot10^5}$	1,0	1,0	1,0	1,0	45,0	**112,0**	15,0	**55,0**
5	$2{,}5\cdot10^3$	$3{,}4\cdot10^5$	1,0	1,0	1,0	1,0	60,0	120,0	18,0	70,0
6	$3{,}6\cdot10^3$	$5{,}5\cdot10^5$	1,0	1,0	1,0	1,0	75,0	135,0	30,0	77,0
7	$7{,}7\cdot10^3$	$4{,}8\cdot10^6$	1,0	1,0	1,0	1,0	90,0	150,0	38,0	92,0

Таблица Г.4 – Динамика органолептических показателей ватрушки сдобной с творогом, упакованной в антимикробную пленку, в процессе хранения

Продолжительность хранения, сут	Органолептические свойства							
	Внешний вид		Состояние мякиша		Цвет		Запах и вкус	
	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль
0 (фон)	Форма округлая, крученая. Поверхность – с открытой творожной начинкой.	Форма округлая, крученая. Поверхность – с открытой творожной начинкой.	Пропеченный, не влажный на ощупь. Поверхность развитая, без пустот и уплотнений.	Пропеченный, не влажный на ощупь. Поверхность развитая, без пустот и уплотнений.	Светло-коричневый	Светло-коричневый	Сдобные, сладкие, с легким запахом ванилина	Сдобные, сладкие, с легким запахом ванилина
1	Форма округлая, крученая. Поверхность – с открытой творожной начинкой.	Форма округлая, крученая. Поверхность – с открытой творожной начинкой.	Пропеченный, не влажный на ощупь. Поверхность развитая, без пустот и уплотнений.	Пропеченный, не влажный на ощупь. Поверхность развитая, без пустот и уплотнений.	Светло-коричневый	Светло-коричневый	Сдобные, сладкие, с легким запахом ванилина	Сдобные, сладкие, с легким запахом ванилина
2	Форма округлая, крученая. Поверхность – с открытой творожной начинкой.	Форма округлая, крученая. Поверхность – с открытой творожной начинкой.	Пропеченный, не влажный на ощупь. Поверхность развитая, без пустот и уплотнений.	Пропеченный, не влажный на ощупь. Поверхность развитая, без пустот и уплотнений.	Светло-коричневый	Светло-коричневый	Сдобные, сладкие, с легким запахом ванилина	Сдобные, сладкие, с легким запахом ванилина

Продолжение таблицы Г.4

Продолжительность хранения, сут	Органолептические свойства							
	Внешний вид		Состояние мякиша		Цвет		Запах и вкус	
	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль
3	Форма округлая, крученая. Поверхность – с открытой творожной начинкой.	Форма округлая, крученая. Поверхность – с открытой творожной начинкой.	Пропеченный, не влажный на ощупь. Поверхность развитая, без пустот и уплотнений.	Пропеченный, не влажный на ощупь. Поверхность развитая, без пустот и уплотнений.	Светло-коричневый	Светло-коричневый	Сдобные, сладкие, с легким запахом ванилина	Сдобные, сладкие, с легким запахом ванилина
4	Форма округлая, крученая. Поверхность – с открытой творожной начинкой.	Форма округлая, крученая. Поверхность – с открытой творожной начинкой.	Пропеченный, не влажный на ощупь. Поверхность развитая, без пустот и уплотнений.	Пропеченный, влажный на ощупь. Поверхность развитая, без пустот и уплотнений.	Светло-коричневый	Светло-коричневый	Сдобные, сладкие, с легким запахом ванилина	Сдобные, сладкие, с посторонними запахами
5	Форма округлая, крученая. Поверхность – с открытой творожной начинкой.	Форма округлая, крученая. Поверхность – с открытой творожной начинкой.	Пропеченный, не влажный на ощупь. Поверхность развитая, без пустот и уплотнений.	Пропеченный, влажный на ощупь. Появление пустот в мякише.	Светло-коричневый	Темно-коричневый	Сдобные, сладкие, с легким запахом ванилина	Сдобные, сладкие, с посторонними запахами

Окончание таблицы Г.4

Продолжительность хранения, сут	Органолептические свойства							
	Внешний вид		Состояние мякиша		Цвет		Запах и вкус	
	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль
6	Форма округлая, крученая. Поверхность – с открытой творожной начинкой.	Форма округлая, крученая. Поверхность – с открытой творожной начинкой.	Пропеченный, не влажный на ощупь. Поверхность развитая, без пустот и уплотнений.	Пропеченный, влажный на ощупь. Появление пустот в мякише.	Светло-коричневый	Темно-коричневый	Сдобные, сладкие, с легким запахом ванилина	Появление запаха гнили
7	Форма округлая, крученая. Поверхность – с открытой творожной начинкой.	Форма округлая, крученая. Поверхность – с открытой творожной начинкой.	Пропеченный, не влажный на ощупь. Поверхность развитая, без пустот и уплотнений.	Пропеченный, влажный на ощупь. Появление пустот в мякише.	Светло-коричневый	Темно-коричневый	Сдобные, сладкие, с легким запахом ванилина	Появление запаха гнили

Таблица Г.5 – Динамика физико-химических показателей ватрушки сдобной с творогом, упакованной в антимикробную пленку, в процессе хранения

Продолжительность хранения, сут	Физико-химические свойства					
	Влажность мякиша, %		Массовая доля сахара, %		Массовая доля жира, %	
	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль
0 (фон)	26,7±1,3	26,7±1,3	17,8±1,4	17,8±1,4	15,0±0,8	15,0±0,8
1	26,9±1,3	27,9±1,4	17,5±1,4	18,2±1,4	15,5±0,8	14,7±0,8
2	27,4±1,4	28,6±1,4	18,0±1,4	17,9±1,4	14,8±0,8	15,6±0,8
3	27,7±1,4	29,5±1,5	17,7±1,4	17,5±1,4	15,3±0,8	15,2±0,8
4	28,5±1,4	**30,5±1,5**	17,6±1,4	18,5±1,5	14,5±0,8	14,5±0,8
5	28,8±1,4	32,4±1,6	18,1±1,4	18,3±1,5	14,9±0,8	14,8±0,8
6	28,9±1,4	33,7±1,7	18,0±1,4	18,0±1,4	15,1±0,8	15,1±0,8
7	28,8±1,4	35,0±1,8	17,6±1,4	17,6±1,4	15,3±0,8	15,3±0,8

Таблица Г.6 – Динамика микробиологических показателей ватрушки сдобной с творогом, упакованной в антимикробную пленку, в процессе хранения

Продолжительность хранения, сут	Микробиологические свойства									
	КМАФАнМ, КОЕ/г		БГКП (колиформы), масса (г), в которой не обнаружены		*S. aureus*, масса (г), в которой не обнаружены		Дрожжи, КОЕ/г		Плесени, КОЕ/г	
	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль
0 (фон)	$1{,}1\cdot10^{2}$	$1{,}1\cdot10^{2}$	1,0	1,0	1,0	1,0	0	0	0	0
1	$1{,}8\cdot10^{2}$	$5{,}0\cdot10^{3}$	1,0	1,0	1,0	1,0	0	10,0	0	7,0
2	$2{,}3\cdot10^{2}$	$8{,}2\cdot10^{4}$	1,0	1,0	1,0	1,0	4,0	18,0	2,0	23,0
3	$1{,}4\cdot10^{3}$	$9{,}5\cdot10^{4}$	1,0	1,0	1,0	1,0	10,0	44,0	5,0	38,0
4	$5{,}4\cdot10^{3}$	$\mathbf{3{,}4\cdot10^{5}}$	1,0	1,0	1,0	1,0	24,0	**108,0**	8,0	**60,0**
5	$6{,}0\cdot10^{3}$	$6{,}6\cdot10^{5}$	1,0	1,0	1,0	1,0	35,0	125,0	15,0	75,0
6	$8{,}8\cdot10^{3}$	$8{,}9\cdot10^{5}$	1,0	1,0	1,0	1,0	48,0	140,0	20,0	88,0
7	$3{,}2\cdot10^{4}$	$2{,}7\cdot10^{6}$	1,0	1,0	1,0	1,0	55,0	165,0	24,0	100,0

Таблица Г.7 – Динамика органолептических показателей сыра голландского, упакованного в антимикробную пленку, в процессе хранения

Продолжительность хранения, сут	Органолептические свойства							
	Внешний вид		Консистенция		Запах и вкус		Цвет	
	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль
0 (фон)	Корка ровная, тонкая, без повреждений	Корка ровная, тонкая, без повреждений	Эластичная, однородная по всей массе	Эластичная, однородная по всей массе	Выраженный сырный, с наличием остроты и легкой островатости	Выраженный сырный, с наличием остроты и легкой островатости	Желтый, равномерный по всей массе	Желтый, равномерный по всей массе
10	Корка ровная, тонкая, без повреждений	Корка ровная, тонкая, без повреждений	Эластичная, однородная по всей массе	Эластичная, однородная по всей массе	Выраженный сырный, с наличием остроты и легкой островатости	Выраженный сырный, с наличием остроты и легкой островатости	Желтый, равномерный по всей массе	Желтый, равномерный по всей массе
20	Корка ровная, тонкая, без повреждений	Корка ровная, тонкая, без повреждений	Эластичная, однородная по всей массе	Эластичная, однородная по всей массе	Выраженный сырный, с наличием остроты и легкой островатости	Выраженный сырный, с наличием остроты и легкой островатости	Желтый, равномерный по всей массе	Желтый, равномерный по всей массе
30	Корка ровная, тонкая, без повреждений	Корка ровная, тонкая, без повреждений	Эластичная, однородная по всей массе	Эластичная, однородная по всей массе	Выраженный сырный, с наличием остроты и легкой островатости	Выраженный сырный, с наличием остроты и легкой островатости	Желтый, равномерный по всей массе	Желтый, равномерный по всей массе

Продолжение таблицы Г.7

Продолжительность хранения, сут	Органолептические свойства							
	Внешний вид		Консистенция		Запах и вкус		Цвет	
	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль
40	Корка ровная, тонкая, без повреждений	Корка ровная, тонкая, без повреждений	Эластичная, однородная по всей массе	Эластичная, однородная по всей массе	Выраженный сырный, с наличием остроты и легкой островатости	Выраженный сырный, появление посторонних привкусов и запахов	Желтый, равномерный по всей массе	Желтый, равномерный по всей массе
50	Корка ровная, тонкая, без повреждений	Корка ровная, тонкая, без повреждений	Эластичная, однородная по всей массе	Не эластичная, не однородная по всей массе	Выраженный сырный, с наличием остроты и легкой островатости	Появление выраженных посторонних привкусов и запахов	Желтый, равномерный по всей массе	Светло-желтый, не равномерный по всей массе
60	Корка ровная, тонкая, без повреждений	Корка ровная, тонкая, без повреждений	Эластичная, однородная по всей массе	Не эластичная, не однородная по всей массе	Выраженный сырный, с наличием остроты и легкой островатости	Появление выраженных посторонних привкусов и запахов	Желтый, равномерный по всей массе	Белый, не равномерный по всей массе

Таблица Г.8 – Динамика физико-химических показателей сыра голландского, упакованного в антимикробную пленку, в процессе хранения

Продолжительность хранения, сут	Физико-химические свойства							
	Массовая доля жира, %		Массовая доля влаги, %		Массовая доля хлористого натрия, %		Активная кислотность, pH	
	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль
0 (фон)	44,2±2,2	44,7±2,2	41,7±2,1	41,7±2,1	2,2±0,1	2,2±0,1	5,27±0,05	5,27±0,05
10	44,0±2,2	43,7±2,2	42,2±2,1	42,5±2,1	2,0±0,1	2,1±0,1	5,29±0,05	5,33±0,05
20	44,6±2,2	44,0±2,2	42,7±2,1	43,0±2,2	2,1±0,1	2,3±0,1	5,31±0,05	5,40±0,05
30	43,7±2,2	44,4±2,2	43,4±2,2	43,5±2,2	2,3±0,1	2,0±0,1	5,35±0,05	5,44±0,05
40	43,9±2,2	44,5±2,2	43,7±2,2	**45,3±2,3**	2,1±0,1	1,9±0,1	5,38±0,05	**5,56±0,06**
50	44,1±2,2	43,8±2,2	43,9±2,2	46,0±2,3	2,0±0,1	2,2±0,1	5,40±0,05	5,68±0,06
60	44,5±2,2	43,6±2,2	44,2±2,2	47,6±2,4	1,9±0,1	2,1±0,1	5,42±0,05	5,75±0,06

Таблица Г.9 – Динамика микробиологических показателей сыра голландского, упакованного в антимикробную пленку, в процессе хранения

Продолжительность хранения, сут	Микробиологические свойства									
	БГКП (колиформы), масса (г), в которой не обнаружены		Патогенные, в том числе сальмонеллы, масса (г), в которой не обнаружены		*S. aureus*, масса (г), в которой не обнаружены		Листерии *L. monocytogenes*, масса (г), в которой не обнаружены		Дрожжи и плесени в сумме, КОЕ/г	
	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль
0 (фон)	0,01	0,01	25,0	25,0	0,01	0,01	25,0	25,0	0	0
10	0,01	0,01	25,0	25,0	0,01	0,01	25,0	25,0	3,0	12,0
20	0,01	0,01	25,0	25,0	0,01	0,01	25,0	25,0	7,0	25,0
30	0,01	0,01	25,0	25,0	0,01	0,01	25,0	25,0	10,0	65,0
40	0,01	0,01	25,0	25,0	0,01	0,01	25,0	25,0	18,0	**115,0**
50	0,01	0,01	25,0	25,0	0,01	0,01	25,0	25,0	27,0	130,0
60	0,01	0,01	25,0	25,0	0,01	0,01	25,0	25,0	35,0	138,0

Таблица Г.10 – Динамика микробиологических показателей петрушки свежей, упакованной в антимикробную пленку, в процессе хранения

Продолжительность хранения, сут	Микробиологические свойства									
	КМАФАнМ, КОЕ/г		БГКП (колиформы), масса (г), в которой не обнаружены		Патогенные, в том числе сальмонеллы, масса (г), в которой не обнаружены		Дрожжи, КОЕ/г		Плесени, КОЕ/г	
	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль
0 (фон)	$3{,}5\cdot10^{1}$	$8{,}0\cdot10^{1}$	1,0	1,0	25,0	25,0	0	0	0	0
5	$4{,}7\cdot10^{2}$	$6{,}6\cdot10^{2}$	1,0	1,0	25,0	25,0	25,0	75,0	15,0	85,0
10	$5{,}5\cdot10^{2}$	$8{,}2\cdot10^{2}$	1,0	1,0	25,0	25,0	40,0	150,0	38,0	175,0
15	$4{,}0\cdot10^{3}$	$6{,}0\cdot10^{3}$	1,0	1,0	25,0	25,0	65,0	210,0	55,0	220,0
20	$7{,}7\cdot10^{3}$	$9{,}5\cdot10^{3}$	1,0	1,0	25,0	25,0	95,0	350,0	75,0	420,0
25	$1{,}8\cdot10^{4}$	**$2{,}4\cdot10^{5}$**	1,0	1,0	25,0	25,0	125,0	**500,0**	110,0	**510,0**
30	$2{,}2\cdot10^{4}$	$5{,}0\cdot10^{5}$	1,0	1,0	25,0	25,0	140,0	525,0	125,0	540,0

Таблица Г.11 – Динамика органолептических показателей мяса цыпленка, упакованного в антимикробную пленку, в процессе хранения

Продолжительность хранения, сут	Органолептические свойства							
	Запах		Цвет мышечной ткани		Состояние кожи		Состояние костной системы	
	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль
0 (фон)	Свойственный свежему мясу данного вида птицы	Свойственный свежему мясу данного вида птицы	Бледно-розовый	Бледно-розовый	Кожа чистая, без разрывов, царапин, пятен, ссадин	Кожа чистая, без разрывов, царапин, пятен, ссадин	Костная система без переломов и деформаций	Костная система без переломов и деформаций
2	Свойственный свежему мясу данного вида птицы	Свойственный свежему мясу данного вида птицы	Бледно-розовый	Бледно-розовый	Кожа чистая, без разрывов, царапин, пятен, ссадин	Кожа чистая, без разрывов, царапин, пятен, ссадин	Костная система без переломов и деформаций	Костная система без переломов и деформаций
4	Свойственный свежему мясу данного вида птицы	Свойственный свежему мясу данного вида птицы	Бледно-розовый	Бледно-розовый	Кожа чистая, без разрывов, царапин, пятен, ссадин	Кожа чистая, без разрывов, царапин, пятен, ссадин	Костная система без переломов и деформаций	Костная система без переломов и деформаций

Окончание таблицы Г.11

Продолжительность хранения, сут	Органолептические свойства							
	Запах		Цвет мышечной ткани		Состояние кожи		Состояние костной системы	
	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль
6	Свойственный свежему мясу данного вида птицы	Свойственный мясу данного вида птицы, появление постороннего запаха аммиака	Бледно-розовый	Сероватый	Кожа чистая, без разрывов, царапин, пятен, ссадин	Кожа чистая, без разрывов, царапин, пятен, ссадин	Костная система без переломов и деформаций	Костная система без переломов и деформаций
8	Свойственный свежему мясу данного вида птицы	Выраженный запах аммиака	Бледно-розовый	Серый	Кожа чистая, без разрывов, царапин, пятен, ссадин	Кожа чистая, без разрывов, царапин, пятен, ссадин, покрыта скользкой пленкой	Костная система без переломов и деформаций	Костная система без переломов и деформаций
10	Свойственный свежему мясу данного вида птицы	Резкий запах аммиака	Бледно-розовый	Серый	Кожа чистая, без разрывов, царапин, пятен, ссадин	Кожа чистая, без разрывов, царапин, по-крыта скользкой пленкой	Костная система без переломов и деформаций	Костная система без переломов и деформаций

Таблица Г.12 – Динамика микробиологических показателей мяса цыпленка, упакованного в антимикробную пленку, в процессе хранения

Продолжительность хранения, сут	Микробиологические свойства					
	КМАФАнМ, КОЕ/г		БГКП (колиформы), масса (г), в которой не обнаружены		Бактерии рода *Proteus*, масса (г), в которой не обнаружены	
	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль
0 (фон)	$1{,}2 \cdot 10^1$	$1{,}2 \cdot 10^1$	0,1	0,1	0,1	0,1
2	$1{,}8 \cdot 10^1$	$2{,}5 \cdot 10^2$	0,1	0,1	0,1	0,1
4	$7{,}7 \cdot 10^1$	$5{,}8 \cdot 10^2$	0,1	0,1	0,1	0,1
6	$1{,}5 \cdot 10^2$	$\mathbf{1{,}5 \cdot 10^3}$	0,1	0,1	0,1	0,1
8	$3{,}3 \cdot 10^2$	$7{,}0 \cdot 10^3$	0,1	0,1	0,1	0,1
10	$5{,}6 \cdot 10^2$	$9{,}5 \cdot 10^3$	0,1	0,1	0,1	0,1

Таблица Г.13 – Динамика органолептических показателей колбасы «Докторской», упакованной в антимикробную пленку, в процессе хранения

Продолжительность хранения, сут	Органолептические свойства							
	Внешний вид		Консистенция		Цвет и вид на разрезе		Запах и вкус	
	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль
0 (фон)	Батон с чистой, сухой поверхностью	Батон с чистой, сухой поверхностью	Упругая	Упругая	Светло-розовый	Светло-розовый	Свойственный данному виду продукта, без посторонних привкусов и запахов, с ароматом пряностей, в меру соленый	Свойственный данному виду продукта, без посторонних привкусов и запахов, с ароматом пряностей, в меру соленый

Продолжение таблицы Г.13

Продолжительность хранения, сут	Органолептические свойства							
	Внешний вид		Консистенция		Цвет и вид на разрезе		Запах и вкус	
	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль
2	Батон с чистой, сухой поверхностью	Батон с чистой, сухой поверхностью	Упругая	Упругая	Светло-розовый	Светло-розовый	Свойственный данному виду продукта, без посторонних привкусов и запахов, с ароматом пряностей, в меру соленый	Свойственный данному виду продукта, без посторонних привкусов и запахов, с ароматом пряностей, в меру соленый
4	Батон с чистой, сухой поверхностью	Батон с чистой, сухой поверхностью	Упругая	Упругая	Светло-розовый	Светло-розовый	Свойственный данному виду продукта, без посторонних привкусов и запахов, с ароматом пряностей, в меру соленый	Свойственный данному виду продукта, без посторонних привкусов и запахов, с ароматом пряностей, в меру соленый
6	Батон с чистой, сухой поверхностью	Батон с липкой поверхностью, покрытой скользкой пленкой	Упругая	Упругая	Светло-розовый	Светло-зеленый	Свойственный данному виду продукта, без посторонних привкусов и запахов, с ароматом пряностей, в меру соленый	Неприятный запах, кисловатый вкус

Окончание таблицы Г.13

Продолжительность хранения, сут	Органолептические свойства							
	Внешний вид		Консистенция		Цвет и вид на разрезе		Запах и вкус	
	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль
8	Батон с чистой, сухой поверхностью	Батон с липкой поверхностью, покрытой скользкой пленкой	Упругая	Упругая	Светло-розовый	Зеленый	Свойственный данному виду продукта, без посторонних привкусов и запахов, с ароматом пряностей, в меру соленый	Неприятный запах, кисловатый вкус
10	Батон с чистой, сухой поверхностью	Батон с липкой поверхностью, покрытой скользкой пленкой	Упругая	Упругая	Светло-розовый	Зеленый	Свойственный данному виду продукта, без посторонних привкусов и запахов, с ароматом пряностей, в меру соленый	Неприятный ярко выраженный запах, кислый вкус

Таблица Г.14 – Динамика физико-химических показателей колбасы «Докторской», упакованной в антимикробную пленку, в процессе хранения

Продолжительность хранения, сут	Физико-химические свойства							
	Массовая доля жира, %		Массовая доля белка, %		Массовая доля хлористого натрия, %		Остаточная активность кислой фосфатазы, %	
	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль
0 (фон)	18,5±0,9	18,8±0,9	13,2±0,7	13,0±0,7	1,8±0,1	2,0±0,1	0,0040±0,0004	0,0040±0,0004
2	18,3±0,9	19,0±1,0	13,3±0,7	12,6±0,6	1,7±0,1	1,9±0,1	0,0046±0,0005	0,0048±0,0005
4	19,4±1,0	18,5±0,9	13,0±0,7	12,0±0,6	1,9±0,1	1,8±0,1	0,0047±0,0005	0,0054±0,0005
6	18,7±0,9	18,4±0,9	12,9±0,6	**11,5±0,6**	1,9±0,1	1,7±0,1	0,0049±0,0005	**0,0065±0,0007**
8	19,0±1,0	19,5±1,0	12,7±0,6	10,9±0,5	1,7±0,1	1,8±0,1	0,0050±0,0005	0,0070±0,0007
10	18,2±0,9	19,1±1,0	12,5±0,6	10,2±0,5	1,8±0,1	1,9±0,1	0,0054±0,0005	0,0082±0,0008

Таблица Г.15 – Динамика микробиологических показателей колбасы «Докторской», упакованной в антимикробную пленку, в процессе хранения

Продолжительность хранения, сут	Микробиологические свойства							
	КМАФАнМ, КОЕ/г		БГКП (колиформы), масса (г), в которой не обнаружены		*S. aureus*, масса (г), в которой не обнаружены		Сульфитредуцирующие клостридии, масса (г), в которой не обнаружены	
	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль	Тест	Контроль
0 (фон)	$6{,}5\cdot10^{1}$	$6{,}5\cdot10^{1}$	1,0	1,0	1,0	1,0	0,1	0,1
2	$9{,}5\cdot10^{1}$	$4{,}0\cdot10^{2}$	1,0	1,0	1,0	1,0	0,1	0,1
4	$1{,}6\cdot10^{2}$	$8{,}5\cdot10^{2}$	1,0	1,0	1,0	1,0	0,1	0,1
6	$3{,}2\cdot10^{2}$	$\mathbf{3{,}5\cdot10^{3}}$	1,0	1,0	1,0	1,0	0,1	0,1
8	$4{,}4\cdot10^{2}$	$8{,}8\cdot10^{3}$	1,0	1,0	1,0	1,0	0,1	0,1
10	$5{,}0\cdot10^{2}$	$5{,}2\cdot10^{4}$	1,0	1,0	1,0	1,0	0,1	0,1

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Копии государственных контрактов и соглашений на выполнение научно-исследовательских работ

Договор № 02.G25.31.0011
между Обществом с ограниченной ответственностью «Артлайф» и Министерством образования и науки Российской Федерации об условиях предоставления и использования субсидии на реализацию комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства, выполняемого с участием Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности».

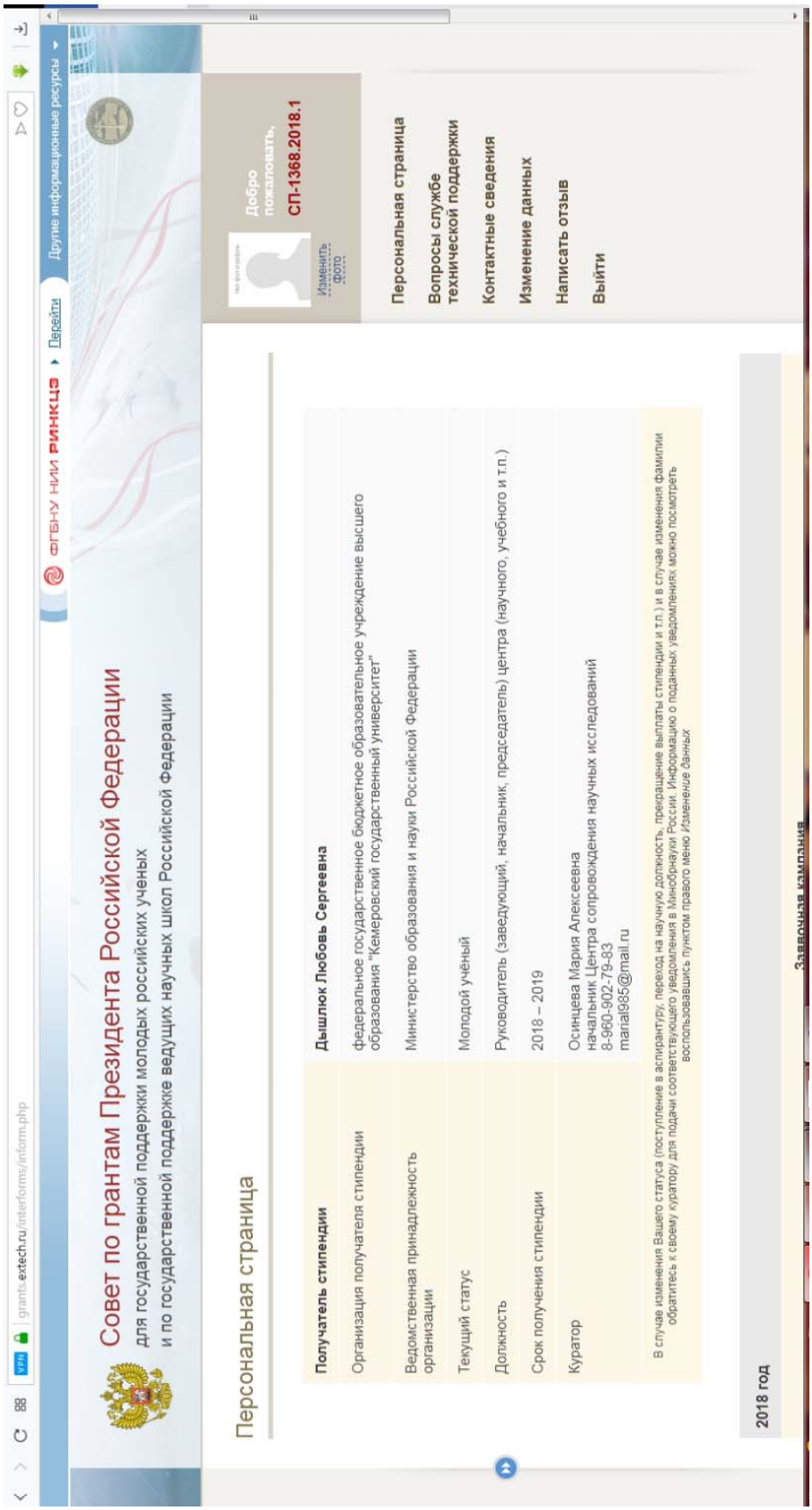
г. Москва «12» февраля 2013 г.

Министерство образования и науки Российской Федерации, именуемое в дальнейшем «Минобрнауки России», зарегистрированное в Министерстве Российской Федерации по налогам и сборам (межрайонной инспекцией МНС России № 46 по г. Москве) 23 апреля 2004 г. за основным государственным регистрационным номером 1047796287440, в лице Повалко Александра Борисовича, действующего на основании Доверенности от 20 декабря 2012 года № ДЛ-250, с одной стороны, и Общество с ограниченной ответственностью «Артлайф», именуемое в дальнейшем «Получатель», зарегистрированное в Муниципальном управлении «Томская регистрационная палата» 3 октября 1997 г. за основным государственным регистрационным номером 1027000890960, в лице директора Австриевских Александра Николаевича, действующего на основании Устава, с другой стороны, именуемые в дальнейшем Стороны, в соответствии с пунктом 5 Правил предоставления субсидий на государственную поддержку кооперации российских высших учебных заведений, государственных научных учреждений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства, утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 218 (Собрание законодательства Российской Федерации, 2010, № 16, ст. 1905; 2011, № 22, ст. 3180; 2012, № 42, ст. 5727) и на основании решения конкурсной комиссии по отбору организаций на право получения субсидий на реализацию комплексных проектов по созданию высокотехнологичного производства (протокол от 24.12.2012 г.), заключили настоящий договор о нижеследующем:

1. Предмет договора

1.1. Предметом настоящего договора является предоставление Минобрнауки России субсидии из федерального бюджета Получателю с целью реализации комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства «Разработка технологии и организация высокотехнологичного промышленного производства фармацевтического желатина для капсул и его аналогов» шифр 2012-218-03-3727 (далее – комплексный проект), осуществляемого Получателем в кооперации с Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности» (далее – Головной исполнитель).

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ Д



Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ Д

З А Д А Н И Е № 11.1597.2017/ПЧ

на выполнение проекта по теме «Разработка инновационных подходов к технологиям защиты от микробиологических повреждений промышленных, гражданских сооружений и конструкций»

г. Москва «31» мая 2017 г.

Министерство образования и науки Российской Федерации в лице директора Департамента науки и технологий Матвеева Сергея Юрьевича, действующего на основании доверенности от «31» мая 2017 г. № 08-365/14, с одной стороны и Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет)", именуемое в дальнейшем «Исполнитель», в лице и.о. ректора Кирсанова Михаила Павловича, действующего на основании устава, с другой стороны, именуемые в дальнейшем «Стороны», в соответствии с Положением о конкурсном отборе научных проектов, выполняемых научными коллективами исследовательских центров и (или) научных лабораторий образовательных организаций высшего образования, подведомственных Министерству образования и науки Российской Федерации, утвержденном заместителем Министра Повалко А.Б. (далее - Положение), решением Комиссии по конкурентному отбору научных проектов, выполняемых коллективами исследовательских центров и научных лабораторий образовательных организаций высшего образования, подведомственных Министерству образования и науки Российской Федерации (протокол от «9» января 2017 г. № Д14-5/14пр), заключили настоящее задание о нижеследующем:

1. Предмет Задания

1.1. Минобрнауки России обеспечивает предоставление Исполнителю бюджетных средств финансовой поддержки на выполнение в 2017-2019 годах проекта по теме «Разработка инновационных подходов к технологиям защиты от микробиологических повреждений промышленных, гражданских сооружений и конструкций», проводимого в соответствии с техническим заданием, приведенным в приложении 1 к настоящему Заданию (далее соответственно – средства финансовой поддержки, проект, Техническое задание) в размере 30 000 000,00 (тридцать миллионов) рублей,

в том числе:
в 2017 году 10 000 000,00 рублей;
в 2018 году 10 000 000,00 рублей;
в 2019 году 10 000 000,00 рублей.

1.2. Предоставление бюджетных средств финансовой поддержки Проекта осуществляется за счет средств субсидии на выполнение государственного задания.

1.3. Исполнитель обеспечивает привлечение внебюджетных средств на финансирование проекта в размере не менее 30 (тридцати) процентов общего объема финансирования проекта.

2. Права и обязанности Сторон

2.1. Минобрнауки России обязано:

2.1.1. Осуществлять контроль за соблюдением Исполнителем условий, установленных в Задании.

2.2. Минобрнауки России вправе:

2.2.1. Вносить изменения в Задание и изменять размер средств финансовой поддержки проекта в случаях нарушения Исполнителем условий Положения, невыполнения Задания, непредставления отчетов о выполнении Задания и изменений действующего законодательства.

2.3. Исполнитель обязан:

2.3.1. Выполнить проект в соответствии с Техническим заданием.

2.3.2. Привлечь исследовательский коллектив проекта к его исполнению.

2.3.3. Обеспечить исследовательский коллектив ресурсами, достаточными для решения проектных задач.

2.3.4. Обеспечить достижение показателей выполнения проекта.

2.3.5. Ежегодно представлять в Минобрнауки России отчет о выполнении Задания и использовании выделенных бюджетных средств в соответствии с требованиями Минобрнауки России.

2.3.6. Предоставлять по запросу Минобрнауки России информацию и документы, необходимые для проведения промежуточных проверок исполнения Задания, и соответствия представленных Исполнителем отчетов фактическому

состоянию, а также устранять в установленный срок выявленные в ходе таких проверок замечания.

2.3.7. Обеспечить закрепление прав на охраноспособные результаты интеллектуальной деятельности, полученные в результате выполнения Задания и прав на конфиденциальную информацию о результатах научно-технической деятельности.

2.3.8. Предоставить Минобрнауки России или указанному Минобрнауки России лицу безвозмездно простую (неисключительную) лицензию на использование для государственных нужд результатов интеллектуальной деятельности, полученных при выполнении проекта.

2.3.9. В пятидневный срок уведомлять Минобрнауки России о наступлении обстоятельств, влияющих или способных повлиять на надлежащее исполнение Исполнителем своих обязательств по настоящему Заданию.

2.3.10. Обеспечить государственный учет проекта в соответствии с нормами постановления Правительства Российской Федерации от 12 апреля 2013 г. № 327 «О единой государственной информационной системе учета научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ гражданского назначения», в том числе учет сведений о полученных в ходе выполнения проекта результатах интеллектуальной деятельности и об их использовании.

3. Ответственность Сторон

3.1. Сторона, не исполнившая свои обязательства по настоящему Заданию или исполнившая такие обязательства ненадлежащим образом, несет за это ответственность в соответствии с законодательством Российской Федерации, если не докажет, что надлежащее исполнение обязательств по Заданию оказалось невозможным вследствие обстоятельств непреодолимой силы.

3.2. Организация несет ответственность за нецелевое использование средств финансовой поддержки Проекта, непредоставление или несвоевременное предоставление отчета о выполнении Задания, за реализацию мероприятий и достижение показателей выполнения Проекта.

4. Дополнительные условия

4.1. При выполнении настоящего Задания Стороны, при необходимости, определяют перечень сведений, признаваемых конфиденциальными.

4.2. Изменение настоящего Задания осуществляется по инициативе Сторон в письменной форме в виде дополнений к настоящему Заданию, которые являются его неотъемлемой частью.

4.3. В случае опубликования в научных изданиях, средствах массовой информации и размещения в информационно-телекоммуникационной сети Интернет статей и иных материалов о достигнутых в ходе выполнения Проекта промежуточных или итоговых результатов, а также в случае публичной демонстрации указанных результатов обязательно наличие указания (ссылки), что соответствующие результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России.

5. Срок действия, условия и порядок расторжения Задания

5.1. Задание вступает в силу с 1 января 2017 года и действует до 31 декабря 2019 года.

5.2. Настоящее Задание может быть прекращено досрочно по взаимному соглашению Сторон.

5.3. Настоящее Задание расторгается в одностороннем порядке по требованию Минобрнауки России при письменном извещении о расторжении с указанием причины расторжения настоящего Задания в случае невозможности достижения результатов, предусмотренных Техническим заданием, вследствие обстоятельств, не зависящих от Исполнителя.

5.4. В случае расторжения настоящего Задания остаток неиспользованных средств финансовой поддержки проекта Организация вправе использовать на цели выполнения установленного ему государственного задания и/или на деятельность по выполнению работ, оказанию услуг, относящихся к его основным видам деятельности, предусмотренных его учредительным документом.

5.5. Настоящее Задание составлено в 2 (двух) экземплярах, имеющих одинаковую юридическую силу, по одному экземпляру – Минобрнауки России и Исполнителю.

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ Д

Приложения
1. Техническое задание на выполнение проекта.

6. Подписи Сторон

Директор Департамента науки и технологий

_____ / С.Ю. Матвеев
М.П.

И.о. ректора федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет)»

_____ / М.П. Кирсанов
М.П.

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ Д

Приложение 1
к Заданию
№ 11.1597.2017/ПЧ от 31 мая 2017 г.

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ

1. НАЗВАНИЕ ПРОЕКТА

Разработка инновационных подходов к технологиям защиты от микробиологических повреждений промышленных, гражданских сооружений и конструкций

2. ШИФР ПРОЕКТА

11.1597.2017/ПЧ

3. ГРУППА ПРОЕКТА

Развитие компетенций

4. ХАРАКТЕР ИССЛЕДОВАНИЙ

Прикладные

5. КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА И СЛОВОСОЧЕТАНИЯ

Строительные материалы, лакокрасочные материалы, промышленные сооружения, биоповреждения, биоциды, наносеребро, бактерицидные и фунгицидные свойства

6. ОБЛАСТЬ ЗНАНИЯ

Технологии материалов

7. КОД ТЕМЫ ПО РУБРИКАТОРУ ГРНТИ

62.99.29, 81.33.41, 81.33.35, 81.33.29, 75.29.31, 31.19.15, 87.15.21, 76.33.33

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ Д

8. ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Бурное развитие техники, освоение необжитых территорий, активное градостроительство, создание новых материалов сделали проблему биоповреждений одной из наиболее актуальных научно-практических проблем современного строительного материаловедения.

Мишенью биоповреждающего действия стали кирпичные и каменные здания, строительные сооружения, древесина и разнообразные изделия из нее, металл и металлические изделия, бумага, документы, фотоархивы, библиотечные фонды, музейные ценности, краски, клеи, кожи, шерсть, одежда, обувь, стекло, силикаты, оптика, разнообразные пластмассы, полимеры, резины, радиоаппаратура и электрооборудование, дорожные покрытия, транспорт и многое другое. Негативные последствия биоповреждений строительных материалов, изделий и конструкций можно разделить на следующие группы:

1) снижение физико-механических показателей строительных материалов, изделий и конструкций;

2) увеличение риска развития легочно-дыхательных и сердечно-сосудистых заболеваний людей. продукты жизнедеятельности и споры многих микробов, живущих в стенах и перекрытиях помещений, воздуховодах и в других конструкциях зданий, вызывают аллергические реакции, связанная с наличием биоповреждений зданий: микогенная бронхиальная астма, микогенные конъюктивиты, риниты, назофа-рингиты и т.д.

3) увеличение финансовых вложений на восстановление пораженных частей зданий (ежегодный экономический ущерб от биоповреждений в мире оценивается в 40 млрд. долларов).

Проблемы защиты от биоповреждений требуют системного подхода уже на этапе конструирования и разработки гражданских или промышленных сооружений. Их решение позволит, во-первых, повысить ресурсы эксплуатируемой техники, изделий, промышленных сооружений, памятников культуры; во-вторых, сэкономить материалы и сырье, в-третьих, сохранить здоровье населения.

9. ЦЕЛЬ ПРОЕКТА

Целью проекта является разработка инновационных подходов к технологии получения строительных материалов с бактерицидными свойствами на основе наноразмерного серебра.

10. ЦЕЛЕВАЯ ГРУППА ПРОЕКТА

Строительные компании, производители строительных материалов и покрытий, медицинские и детские учреждения, а также и физические лица, занимающиеся строительством и ценящие здоровье и безопасность членов своей семьи

11. ОПИСАНИЕ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

В рамках проекта планируется, на основании анализа закономерностей микробиологических повреждений бактериями и микроскопическими грибами гражданских и промышленных сооружений, механизмов воздействия структурного наноразмерного серебра разработать мероприятия по целенаправленной и планомерной защите от биоповреждений конструкций.

12. ОПИСАНИЕ НАУЧНЫХ ПОДХОДОВ

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ Д

Работа над проектом будет вестись на научно-теоретическом, методологическом и экспериментально-практическом уровнях, потребует использования методов из разных областей знаний, в их числе: фотометрический метод определения серебра, цитратный метод (метод Туркевича) получения наночастиц серебра, боргидридный метод синтеза наночастиц серебра, метод синтеза наночастиц серебра в обратных мицеллах, метод просвечивающей электронной микроскопии, микробиологический метод изучения антимикробной активности наночастиц серебра на тест-культурах грамотрицательных бактерий - Escherihia coli. Стойкость лакокрасочных материалов к воздействию плесневых грибов определим в соответствии с ГОСТ 9.049-91, объемную долю нелетучих веществ в составе лакокрасочных материалов - в соответствии с ГОСТ Р 50535-93, время высыхания лакокрасочных материалов - в соответствии с ГОСТ 19007-73, прочность пленки при ударе - в соответствии с ГОСТ 18299-72.

13. РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Отчет о научно-исследовательской работе в соответствии ГОСТ 7.32-2001;
2. Отчет о патентных исследованиях в соответствии ГОСТ Р 15.011-96;
3. Копия статьи в научных журналах, индексируемых в базе данных Web of Science;
4. Копия статьи в научных журналах, индексируемых в базе данных Scopus;
5. Иная отчетная документация в соответствии с требованиями Заказчика.
6. Программа и методики получения коллоидного серебра, пригодного для применения в технологии лакокрасочных материалов
7. Новый метод, оптимального для синтеза коллоидного серебра, пригодного для применения в технологии строительных материалов.
8. Анализ морфологии наночастиц серебра.
9. Анализ физико-химических свойств наночастиц серебра.
10. Анализ бактерицидных и фунгицидных свойств наночастиц серебра.
11. Программа и методика исследовательских испытаний экспериментальных образцов лакокрасочных материалов с бактерицидными и фунгицидными свойствами.
12. Оптимальный состав лакокрасочных материалов по показателям фунгицидности и бактерицидности.
13. Оптимальный состав лакокрасочных материалов по структурно-механическим и эксплуатационным показателям.
14. Данные производственных испытаний лакокрасочных материалов с бактерицидными свойствами.
15. Лабораторный регламент производства лакокрасочных материалов с бактерицидными свойствами.
16. Проект технических условий на рецептуру биостойких лакокрасочных материалов.
17. Рекомендации и предложения по использованию результатов поисковой НИР в реальном секторе экономики, а также в дальнейших исследованиях и разработках.
18. Проект технического задания на проведение прикладных НИР.

14. НАЗНАЧЕНИЕ И ПРЕДПОЛАГАЕМОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПРОЕКТА

Лакокрасочные материалы, обладающие биоцидными и фунгицидными свойствами, будут использоваться для нанесения на защищаемый материал, что позволит получить экологически безопасное покрытие для использования в медицинских, детских и др. учреждениях, а также в быту для подавления роста и развития болезнетворных бактерий.

15. УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОЕКТА

Разработка новых технологий получения биоцидных строительных материалов направлена на расширение характеристик и продолжительности воздействия, уменьшение себестоимости биоцидных компонентов. Результаты научных исследований, разработанные методики и рекомендации могут быть использованы в смежных областях сохранения технических и технологических материалов широкого спектра применения.

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ Д

16. ПЛАН РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЕКТА

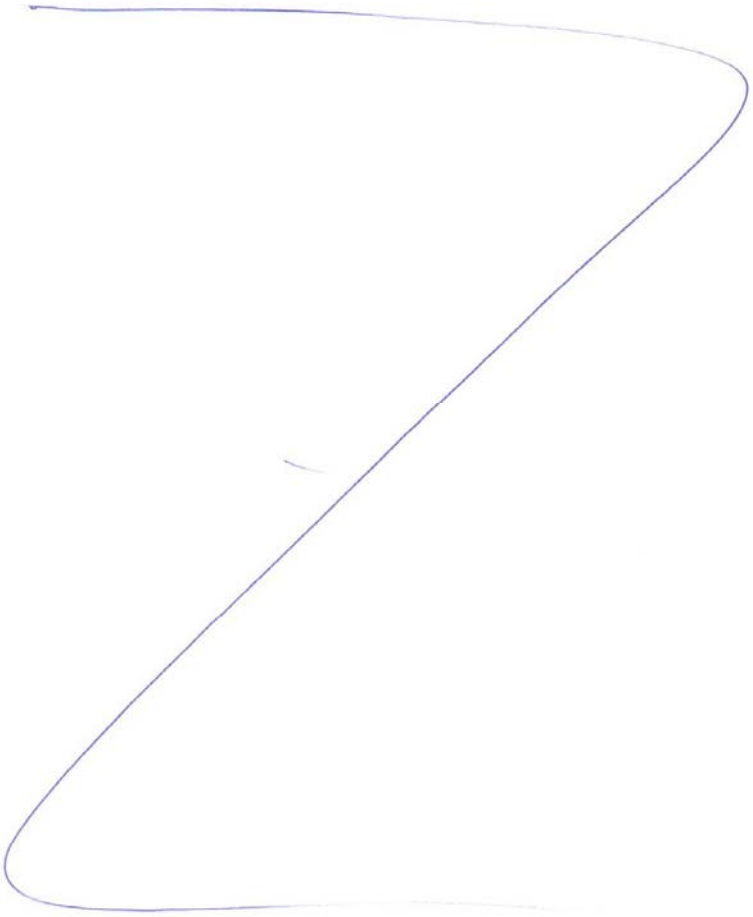
Год	Содержание выполняемых работ	Ожидаемые результаты	Перечень документов, разрабатываемых на этапе
2017	1. Аналитический обзор современной научно-технической, нормативной, методической литературы, затрагивающей научно-техническую проблему, исследуемую в рамках НИР. 2. Проведение патентных исследований в соответствии с ГОСТ Р 15.011-96. 3. Выбор и обоснование направления исследований. 4. Комплексное исследование закономерностей микробиологических повреждений бактериями и микроскопическими грибами гражданских и промышленных сооружений с учетом условий их эксплуатации и специфики производств. 5. Разработка мероприятий по целенаправленной и планомерной защите гражданских и промышленных сооружений. 6. Обоснование выбора в качестве биоцидной присадки для получения бактерицидных строительных материалов наноразмерного серебра.	1. Анализ научно-технической литературы, нормативно-технической документации и других материалов, относящихся к разрабатываемой теме. 2. Отчет о патентных исследованиях по ГОСТ 15.011-96. 3. Анализ закономерностей микробиологических повреждений бактериями и микроскопическими грибами гражданских и промышленных сооружений с учетом условий их эксплуатации и специфики производств. 4. Перечень мероприятий по целенаправленной и планомерной защите гражданских и промышленных сооружений. 5. Выбор биоцидной присадки (наноразмерного серебра) для получения бактерицидных строительных материалов.	1. Отчет о научно-исследовательской работе в соответствии ГОСТ 7.32-2001; 2. Отчет о патентных исследованиях в соответствии ГОСТ Р 15.011-96; 3. Копия статьи в научных журналах, индексируемых в базе данных Scopus; 4. Иная отчетная документация в соответствии с требованиями Заказчика.
2018	1. Разработка программы и методик получения коллоидного серебра, пригодного для применения в технологии лакокрасочных материалов: 2. Выбор метода, оптимального для синтеза коллоидного серебра, пригодного для применения в технологии строительных материалов. 3. Исследование морфологии и физико-химических свойств, синтезированных наночастиц серебра. 4. Исследование бактерицидных и фунгицидных свойств, синтезированных наночастиц серебра в отношении бактерий (Flavobacterium marium, Pseudomonas и др.) и микроскопических грибов (Alternaria, Aspergillus, Cladosporium, Penicillium, Trichoderma, Aureobasidium, Fusarium и др.), наиболее часто поражающих строительные материалы.	1. Программа и методики получения коллоидного серебра, пригодного для применения в технологии лакокрасочных материалов 2. Новый метод, оптимального для синтеза коллоидного серебра, пригодного для применения в технологии строительных материалов. 3. Анализ морфологии наночастиц серебра. 4. Анализ физико-химических свойств наночастиц серебра. 5. Анализ бактерицидных и фунгицидных свойств наночастиц серебра.	1. Отчет о научно-исследовательской работе в соответствии ГОСТ 7.32-2001; 2. Протоколы исследовательских испытаний свойств коллоидного серебра, пригодного для применения в технологии строительных материалов; 3. Копия статьи в научных журналах, индексируемых в базе данных Web of Science; 4. Копия статьи в научных журналах, индексируемых в базе данных Scopus; 5. Иная

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ Д

Год	Содержание выполняемых работ	Ожидаемые результаты	Перечень документов, разрабатываемых на этапе
			отчетная документация в соответствии с требованиями Заказчика.
2019	1. Разработка программы и методик исследовательских испытаний экспериментальных образцов лакокрасочных материалов с бактерицидными свойствами: 2. Оптимизация состава лакокрасочных материалов по показателям фунгицидности и бактерицидности. 3. Оптимизация состава лакокрасочных материалов по структурно-механическим и эксплуатационным показателям. 4. Наработка экспериментальных образцов лакокрасочных материалов, обладающих устойчивостью к действию микроорганизмов-деструкторов, и проведение производственных испытаний. 5. Разработка лабораторного регламента производства лакокрасочных материалов с бактерицидными свойствами. 6. Разработка проекта ТУ на рецептуру биостойких лакокрасочных материалов. 7. Разработка рекомендаций и предложений по использованию результатов поисковой НИР в реальном секторе экономики, а также в дальнейших исследованиях и разработках. 8. Разработка проекта технического задания на проведение прикладных НИР по теме: «Разработка новых теоретических подходов к технологии получения строительных материалов с бактерицидными свойствами на основе наноразмерного серебра».	1. Программа и методика исследовательских испытаний экспериментальных образцов лакокрасочных материалов с бактерицидными свойствами. 2. Оптимальный состав лакокрасочных материалов по показателям фунгицидности и бактерицидности. 3. Оптимальный состав лакокрасочных материалов по структурно-механическим и эксплуатационным показателям. 4. Данные производственных испытаний лакокрасочных материалов с бактерицидными свойствами. 5. Лабораторный регламент производства лакокрасочных материалов с бактерицидными свойствами. 6. Проект технических условий на рецептуру биостойких лакокрасочных материалов. 7. Рекомендации и предложения по использованию результатов поисковой НИР в реальном секторе экономики, а также в дальнейших исследованиях и разработках. 8. Проект технического задания на проведение прикладных НИР.	1. Отчет о научно-исследовательской работе в соответствии ГОСТ 7.32-2001; 2. Протоколы исследовательских испытаний свойств лакокрасочных материалов с бактерицидными свойствами; 3. Протоколы производственных испытаний лакокрасочных материалов с бактерицидными свойствами; 4. Копия статьи в научных журналах, индексируемых в базе данных Web of Science; 5. Копия статьи в научных журналах, индексируемых в базе данных Scopus; 6. Лабораторный регламент производства лакокрасочных материалов с бактерицидными свойствами; 7. ТУ на рецептуру биостойких лакокрасочных материалов; 8. ТЗ на проведение прикладных НИР; 9. Иная отчетная документация в соответствии с

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ Д

Год	Содержание выполняемых работ	Ожидаемые результаты	Перечень документов, разрабатываемых на этапе
			требованиями Заказчика.



Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ Д

17. ПОКАЗАТЕЛИ ВЫПОЛНЕНИЯ ПРОЕКТА

№ п/п	Наименование показателя	Год		
		2017	2018	2019
	Основные показатели			
1	Количество созданных в рамках реализации проекта результатов интеллектуальной деятельности, имеющих государственную регистрацию и (или) правовую охрану в Российской Федерации, ед.	0	0	1
2	Количество лицензионных соглашений, заключенных с вузом на право использования полученных в рамках проекта результатов интеллектуальной деятельности, ед.	0	1	0
3	Объем софинансирования со стороны организации-партнера, млн. рублей	3.0	3.0	3.0
4	Количество статей в научных журналах, индексируемых в базе данных Web of Science, ед.	1	1	2
	в том числе статей в научных журналах, входящих в первую и вторую квартили (WoS), ед.	0	1	1
5	Количество статей в научных журналах, индексируемых в базе данных Scopus, ед.	1	1	2
	в том числе статей в научных журналах, входящих в первую и вторую квартили (Scopus), ед.	0	1	1
	Дополнительные показатели			
6	Количество диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, защищенных исполнителями проекта, ед.	0	1	0

Директор Департамента науки и технологий

_____ / С.Ю. Матвеев

М.П.

И.о. ректора федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет)»

_____ / М.П. Кирсанов

М.П.

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Патенты на изобретения

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 454 458** (13) **C1**

(51) МПК
C12M 1/40 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)
G01N 27/26 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2011111257/10, 24.03.2011**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.03.2011

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **24.03.2011**

(45) Опубликовано: **27.06.2012** Бюл. № 18

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 66815 U1, 27.09.2007. РИХТЕР М. и др. Избранные методы исследования крахмала. Пер. с нем. - М.: «Пищевая промышленность», 1975, с.122-123. US 2010/0304399 A1, 02.12.2010.**

Адрес для переписки:
650056, г.Кемерово, б-р Строителей, 47, ГОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, Л.И. Гориславской

(72) Автор(ы):
Бабич Ольга Олеговна (RU),
Солдатова Любовь Сергеевна (RU),
Просеков Александр Юрьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Кемеровский технологический институт пищевой промышленности" (RU)

RU 2454458 C1

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИОСЕНСОРНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОНО- И ПОЛИСАХАРИДОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области биотехнологии и пищевой промышленности, в частности к способу получения аналитического устройства - биосенсорного электрода, который может быть использован для определения содержания моно- и полисахаридов в углеводсодержащем растительном сырье и промежуточных продуктах на разных стадиях технологического процесса. Биосенсорный электрод изготавливают из платины на основе полипиррола с медиатором. В качестве медиатора используют производное пиррола, содержащее ферроцен. В качестве биорецептора используют фермент, иммобилизованный на магнитных наночастицах Fe_3O_4. с поверхностными карбоксильными группами кросс-сшивкой с карбомидом, причем биосенсорный электрод с биорецептором размещают в корпусе из полупроводникового материала с возможностью подключения к цифроаналоговому преобразователю.

Изобретение позволяет получить компактные устройства с малым временем отклика и высокой чувствительностью определения. 3 табл.

RU 2454458 C1

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ Е

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 425 879** (13) **C1**

(51) МПК
C12N 11/14 (2006.01)
C07B 43/04 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2010105590/10, 16.02.2010**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.02.2010

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **16.02.2010**

(45) Опубликовано: **10.08.2011** Бюл. № **22**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2321574 C2, 10.04.2008. SU 1518373 A1, 10.10.1989. WANG TZU-HSIEN ET AL. Immobilization of proteins on magnetic nanoparticles. - Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2003, v. 8, pp.263-267. LIAO M-H. ET AL. Immobilization of yeast alcohol dehydrogenase on magnetic nanoparticles for improving its stability. - Biotechnology Letters, v. 23,** (см. прод.)

Адрес для переписки:
650056, г.Кемерово, б-р Строителей, 47, ГОУ ВПО Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, Л.И. Гориславской

(72) Автор(ы):
Просеков Александр Юрьевич (RU),
Солдатова Любовь Сергеевна (RU),
Бабич Ольга Олеговна (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Кемеровский технологический институт пищевой промышленности" (RU)

RU 2425879 C1

RU 2425879 C1

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области биотехнологии. Предложен способ получения поверхностно-модифицированных наночастиц для иммобилизации биологических веществ. Способ заключается в модификации содержащих сложноэфирные группы наночастиц Fe_3O_4. Затем полученные частицы обрабатывают аминопропилтриэтоксисиланом. Далее суспензию наночастиц инкубируют с конденсирующим агентом и осуществляют иммобилизацию фермента. Способ позволяет получать иммобилизованные препараты с удельной активностью фермента более 70%. 3 табл.

(56) (продолжение):
№20, October 2001, pp.1723-1727. KOUASSI GILLES K. ET AL. Examination of Cholesterol oxidase attachment to magnetic nanoparticles. - Journal of Nanobiotechnology 2005, 3:1. US 4206286 A, 03.06.1980.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 570 905** (13) **C1**

(51) МПК
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 3/02 (2006.01)
C08L 101/16 (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2014126140/04, 26.06.2014**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.06.2014

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **26.06.2014**

(45) Опубликовано: **20.12.2015** Бюл. № **35**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **EP 0327505 A2, 09.08.1989. RU 2042423 C1, 27.08.1995. RU 2418014 C1, 10.05.2011. RU 2073037 C1, 10.02.1997.**

Адрес для переписки:
650056, г.Кемерово, б-р Строителей, 47, ООО "Биотек", директор Карчин К.В.

(72) Автор(ы):
Дышлюк Любовь Сергеевна (RU),
Белова Дарья Дмитриевна (RU),
Бабич Ольга Олеговна (RU),
Просеков Александр Юрьевич (RU),
Карчин Константин Валерьевич (RU),
Асякина Людмила Константиновна (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Общество с ограниченной ответственностью "Биотек" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИОДЕГРАДИРУЕМОЙ ТЕРМОПЛАСТИЧНОЙ КОМПОЗИЦИИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к производству биоразлагаемых композиций, предназначенных для создания пленок и различных тароупаковочных изделий, способных к биодеградации под воздействием природных факторов. При производстве композиции смешивают полиэтилен, крахмал и технологические добавки, в качестве которых используют гидроксипропилметилцеллюлозу и глицерин. Сочетание компонентов в определенном соотношении обеспечивает высокую биоразлагаемость композиции, обладающую высокими деформационно-прочностными характеристиками и термостабилизационными свойствами, высокой водостойкостью и пониженной миграцией пластификатора из изделия в процессе эксплуатации. 2 табл., 3 пр.

RU 2570905 C1

RU 2570905 C1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 651 034**(13) **C1**

(51) МПК
C08L 3/04 (2006.01)
C08L 5/06 (2006.01)
C08L 1/10 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
B65D 65/46 (2006.01)
B65D 81/34 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C08L 3/04 (2006.01); C08L 5/06 (2006.01); C08L 1/10 (2006.01); C08J 5/18 (2006.01); B65D 65/466 (2006.01)

(21)(22) Заявка: **2017117368, 19.05.2017**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.05.2017

Дата регистрации:
18.04.2018

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **19.05.2017**

(45) Опубликовано: **18.04.2018** Бюл. № **11**

Адрес для переписки:
650000, Кемеровская обл., г. Кемерово, б-р Строителей, 47, Асякина Л.К.

(72) Автор(ы):
Карчин Константин Валерьевич (RU),
Дышлюк Любовь Сергеевна (RU),
Белова Дарья Дмитриевна (RU),
Каширских Егор Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Общество с ограниченной ответственностью "Биотек" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2542558 C2, 20.02.2015. RU 2026321 C1, 09.01.1995. RU 2606990 C2, 10.01.2017. CN 102532569 A, 04.07.2012. WO 03/051980 A1, 26.06.2003. US 6146573 A, 14.11.2000.**

(54) БИОРАЗЛАГАЕМАЯ ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ИЗ ВТОРИЧНОГО КРАХМАЛСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к полимерным композициям для создания изделий, способных подвергаться биоразложению в природных условиях, в частности упаковочной пленки для продуктов. Состав содержит компоненты при следующем соотношении, мас. %: смесь картофельно-крахмальной мезги и пластификатора сорбитола (10) или смесь клеточного сока картофеля и пластификатора дибутилсебацината (5); пектин (10), карбоксиметилцеллюлоза (10); альгинат натрия (10); вода остальное до 100. Обеспечивается повышение прочности и степени разложения полимерных композиций. 3 табл., 2 пр.

RU 2651034 C1

RU 2651034 C1

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ Е

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 693 776**(13) **C1**

(51) МПК
C08L 1/32 (2006.01)
C08L 101/16 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08L 5/12 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C08L 1/32 (2019.02); C08L 5/12 (2019.02); C08L 101/16 (2019.02); C08J 5/18 (2019.02)

(21)(22) Заявка: **2018133758, 24.09.2018**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.09.2018

Дата регистрации:
04.07.2019

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **24.09.2018**

(45) Опубликовано: **04.07.2019** Бюл. № 19

Адрес для переписки:
650000, г. Кемерово, ул. Красная, 6, КемГУ, Центр сопровождения НИ

(72) Автор(ы):
Дышлюк Любовь Сергеевна (RU),
Долганюк Вячеслав Федорович (RU),
Асякина Людмила Константиновна (RU),
Просеков Александр Юрьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кемеровский государственный университет" (КемГУ) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2604223 C1, 10.12.2016. RU 2223653 C2, 20.02.2004. EP 1580228 A1, 28.09.2005. RU 2649981 C1, 06.04.2018. RU 2375877 C2, 20.12.2009. EP 3109272 A1, 28.12.2016.**

(54) СОСТАВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к созданию биоразлагаемой полимерной пленки для использования в пищевой промышленности, в частности в молочной промышленности, для упаковывания таких продуктов, как творог, мягкие сыры и сливочное масло. Состав содержит желатин, каррагинан, агар-агар и/или гидроксипропилметилцеллюлозу и воду. Изобретение обеспечивает получение биоразлагаемой полимерной пленки с высокой прочностью и высокой степенью разложения (не более 1-2 месяцев) для упаковки пищевых продуктов и продления их сроков хранения. 3 з.п. ф-лы, 8 табл., 3 пр.

RU 2693776 C1

RU 2693776 C1

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

Нормативные документы

СОГЛАСОВАНО
Санитарно-эпидемиологическое заключение №_____
«_____»_____2018 г.
Территориальное управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Кемеровской области

УТВЕРЖДАЮ
Ректор КемГУ, доктор технических наук, профессор
_____А.Ю. Просеков
«20» 08 2018 г.

АНТИМИКРОБНЫЕ ПЛЕНКИ ДЛЯ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Технические условия
ТУ 9283-251-020683315-2018

Дата введения в действие «20» 08. 2018 г.

РАЗРАБОТАНО
Доцент кафедры
«Бионанотехнология»
_____Л.С. Дышлюк
Аспирант кафедры
«Бионанотехнология»
_____Д.Д. Белова

Кемерово 2018

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ Ж

УТВЕРЖДАЮ
Ректор КемГУ, доктор технических наук, профессор
_____ А.Ю. Просеков
«20» 08. 2018 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ ПО ПРОИЗВОДСТВУ АНТИМИКРОБНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ТИ 9283-251-020683315-2018

Дата введения в действие «20» 08. 2018 г.

РАЗРАБОТАНО
Доцент кафедры
«Бионанотехнология»
_____ Л.С. Дышлюк
Аспирант кафедры
«Бионанотехнология»
_____ Д.Д. Белова

Кемерово 2018

ПРИЛОЖЕНИЕ И

Отчеты о научно-исследовательской работе

Министерство образования и науки РФ

ФГБОУ ВПО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности»

(КемТИПП)

УТВЕРЖДАЮ	СОГЛАСОВАНО
Ректор	Директор
ФГБОУ ВПО «КемТИПП»	ООО «Артлайф»
_____Просеков А.Ю.	_____Австриевских А.Н.
«___»_____2013 г.	«___»_____2013 г.

Технический проект технологического процесса производства растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него

ВФАР-2013-218-03-3727

Кемерово, 2013

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ И

Министерство образования и науки РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«Кемеровский технологический институт пищевой промышленности»

(ФГБОУ ВПО «КемТИПП»)

СОГЛАСОВАНО

Директор ООО «АРТЛАЙФ»

_____А.Н. Австриевских

«30» октября 2013 г

М.п.

УТВЕРЖДАЮ

Ректор ФГБОУ ВПО «КемТИПП»

_____А.Ю. Просеков

«__» октября 2013 г.

М.п.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

технологического процесса производства растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него

Срок действия регламента до «31» декабря 2015 г.

Кемерово
2013 г.

РАЗДЕЛ 16. СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы: доктор технических наук, профессор	подпись, дата	Е.В. Ульрих
Исполнители:		
Директор НИИБ	подпись, дата	О.О. Бабич
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	С.А. Сухих
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	И.С. Милентьева
Начальник ЦСНИ	подпись, дата	М.А. Осинцева
Старший научный сотрудник	подпись, дата	А.И. Лосева
Начальник ЦППиК	подпись, дата	А.В. Поздпякова
Руководитель НОЦ	подпись, дата	Л.С. Дышлюк
Начальник ОАиД	подпись, дата	О.В. Козлова
Научный сотрудник	подпись, дата	Е.В. Дмитриева
Доцент	подпись, дата	Е.А. Жидкова
Аспирант	подпись, дата	П.В. Митрохин
Ведущий инженер	подпись, дата	Н.В. Изгарышева
Магистрант	подпись, дата	О.О. Шишко
Магистрант	подпись, дата	Л.К. Асякина

Министерство образования и науки РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«Кемеровский технологический институт пищевой промышленности»

(ФГБОУ ВПО «КемТИПП»)

СОГЛАСОВАНО	УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «АРТЛАЙФ»	Ректор ФГБОУ ВПО «КемТИПП»
_____ А.Н. Австриевских	_____ А.Ю. Просеков
«___» _____ 2014 г	«28» 05 2014 г.
М.п.	М.п.

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА РАСТИТЕЛЬНОГО АНАЛОГА ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ЖЕЛАТИНА И КАПСУЛ ИЗ НЕГО

ВФАР-2014-218-03-3727-08ОПТР

Срок действия регламента до «31» декабря 2015 г.

Кемерово
2014 г.

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ И

РАЗДЕЛ 16. СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы: доктор технических наук, профессор	подпись, дата	Е.В. Ульрих
Исполнители: Директор НИИБ	подпись, дата	О.О. Бабич
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	С.А. Сухих
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	И.С. Милентьева
Начальник ЦППиК	подпись, дата	А.В. Позднякова
Руководитель НОЦ	подпись, дата	Л.С. Дышлюк
Доцент	подпись, дата	Е.А. Жидкова
Ведущий инженер	подпись, дата	Т.Е. Сидорин
Ведущий инженер	подпись, дата	Д.Д. Белова
Ведущий инженер	подпись, дата	Н.О. Краснокутская
Аспирант	подпись, дата	А.Е. Стефанкии
Аспирант	подпись, дата	А.И. Пискаева
Аспирант	подпись, дата	М.И. Зимина
Магистрант	подпись, дата	Л.К. Асякина
Магистрант	подпись, дата	А.В. Ичанская
Магистрант	подпись, дата	Л.А. Астахова
Студент	подпись, дата	Р.Р. Хаятов
Аспирант	подпись, дата	В.Ф. Долганюк

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Кемеровский технологический институт пищевой промышленности»
(ФГБОУ ВПО «КемТИПП»)

СОГЛАСОВАНО	УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «АРТЛАЙФ»	Ректор ФГБОУ ВПО «КемТИПП»
_____А.Н. Австриевских	_____А.Ю. Просеков
_____2014 г	«28» 05 2014 г.
М.п.	М.п.

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОПЕРАЦИИ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ РАБОТЫ
(ТО1)

ВФАР-2014-218-03-3727-01ОПТР

Срок действия регламента до «31» декабря 2015 г.

Кемерово
2014 г.

РАЗДЕЛ 16. СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы: доктор технических наук, профессор	подпись, дата	Е.В. Ульрих
Исполнители: Директор НИИБ	подпись, дата	О.О. Бабич
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	С.А. Сухих
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	И.С. Милентьева
Начальник ЦППиК	подпись, дата	А.В. Позднякова
Руководитель НОЦ	подпись, дата	Л.С. Дышлюк
Доцент	подпись, дата	Е.А. Жидкова
Ведущий инженер	подпись, дата	Т.Е. Сидорин
Ведущий инженер	подпись, дата	Д.Д. Белова
Ведущий инженер	подпись, дата	Н.О. Краснокутская
Аспирант	подпись, дата	А.Е. Стефанкин
Аспирант	подпись, дата	А.И. Пискаева
Аспирант	подпись, дата	М.И. Зимина
Магистрант	подпись, дата	Л.К. Асякина
Магистрант	подпись, дата	А.В. Ичанская
Магистрант	подпись, дата	Л.А. Астахова
Студент	подпись, дата	Р.Р. Хаятов
Аспирант	подпись, дата	В.Ф. Долганюк

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ И

Министерство образования и науки РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«Кемеровский технологический институт пищевой промышленности»

(ФГБОУ ВПО «КемТИПП»)

СОГЛАСОВАНО	УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «АРТЛАЙФ»	Ректор ФГБОУ ВПО «КемТИПП»
_____А.Н. Австриевских	_____А.Ю. Просеков
«__»_____2014 г	«23» 05 2014 г.
М.п.	М.п.

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОПЕРАЦИИ ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫЕ РАБОТЫ (ТО2)

ВФАР-2014-218-03-3727-02ОПТР

Срок действия регламента до «31» декабря 2015 г.

Кемерово
2014 г.

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ И

РАЗДЕЛ 16. СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы: доктор технических наук, профессор	подпись, дата	Е.В. Ульрих
Исполнители: Директор НИИБ	подпись, дата	О.О. Бабич
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	С.А. Сухих
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	И.С. Милентьева
Начальник ЦППиК	подпись, дата	А.В. Позднякова
Руководитель НОЦ	подпись, дата	Л.С. Дышлюк
Доцент	подпись, дата	Е.А. Жидкова
Ведущий инженер	подпись, дата	Т.Е. Сидорин
Ведущий инженер	подпись, дата	Д.Д. Белова
Ведущий инженер	подпись, дата	Н.О. Краснокутская
Аспирант	подпись, дата	А.Е. Стефанкин
Аспирант	подпись, дата	А.И. Пискаева
Аспирант	подпись, дата	М.И. Зимина
Магистрант	подпись, дата	Л.К. Асякина
Магистрант	подпись, дата	А.В. Ичанская
Магистрант	подпись, дата	Л.А. Астахова
Студент	подпись, дата	Р.Р. Хаятов
Аспирант	подпись, дата	В.Ф. Долганюк

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ И

Министерство образования и науки РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«Кемеровский технологический институт пищевой промышленности»

(ФГБОУ ВПО «КемТИПП»)

СОГЛАСОВАНО

Директор ООО «АРТЛАЙФ»

_____А.Н. Австриевских

«___»_____2014 г

М.п.

УТВЕРЖДАЮ

Ректор ФГБОУ ВПО «КемТИПП»

_____А.Ю. Просеков

«18» 05 2014 г.

М.п.

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОПЕРАЦИИ ПОДГОТОВКА ВОДЫ
(ТО3)

ВФАР-2014-218-03-3727-03ОПТР

Срок действия регламента до «31» декабря 2015 г.

Кемерово
2014 г.

РАЗДЕЛ 16. СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы: доктор технических наук, профессор	подпись, дата	Е.В. Ульрих
Исполнители: Директор НИИБ	подпись, дата	О.О. Бабич
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	С.А. Сухих
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	И.С. Милентьева
Начальник ЦППиК	подпись, дата	А.В. Позднякова
Руководитель НОЦ	подпись, дата	Л.С. Дышлюк
Доцент	подпись, дата	Е.А. Жидкова
Ведущий инженер	подпись, дата	Т.Е. Сидорин
Ведущий инженер	подпись, дата	Д.Д. Белова
Ведущий инженер	подпись, дата	Н.О. Краснокутская
Аспирант	подпись, дата	А.Е. Стефанкин
Аспирант	подпись, дата	А.И. Пискаева
Аспирант	подпись, дата	М.И. Зимина
Магистрант	подпись, дата	Л.К. Асякина
Магистрант	подпись, дата	А.В. Ичанская
Магистрант	подпись, дата	Л.А. Астахова
Студент	подпись, дата	Р.Р. Хаятов
Аспирант	подпись, дата	В.Ф. Долганюк

Министерство образования и науки РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«Кемеровский технологический институт пищевой промышленности»

(ФГБОУ ВПО «КемТИПП»)

СОГЛАСОВАНО	УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «АРТЛАЙФ»	Ректор ФГБОУ ВПО «КемТИПП»
_____А.Н. Австриевских	_____А.Ю. Просеков
«___» _____2014 г	«___» _____2014 г.
	М.п.

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОПЕРАЦИИ ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАПСУЛ
(ТО4)

ВФАР-2014-218-03-3727-04ОПТР

Срок действия регламента до «31» декабря 2015 г.

Кемерово
2014 г.

РАЗДЕЛ 16. СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы: доктор технических наук, профессор	подпись, дата	Е.В. Ульрих
Исполнители: Директор НИИБ	подпись, дата	О.О. Бабич
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	С.А. Сухих
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	И.С. Милентьева
Начальник ЦППиК	подпись, дата	А.В. Позднякова
Руководитель НОЦ	подпись, дата	Л.С. Дышлюк
Доцент	подпись, дата	Е.А. Жидкова
Ведущий инженер	подпись, дата	Т.Е. Сидорин
Ведущий инженер	подпись, дата	Д.Д. Белова
Ведущий инженер	подпись, дата	Н.О. Краснокутская
Аспирант	подпись, дата	А.Е. Стефанкин
Аспирант	подпись, дата	А.И. Пискаева
Аспирант	подпись, дата	М.И. Зимина
Магистрант	подпись, дата	Л.К. Асякина
Магистрант	подпись, дата	А.В. Ичанская
Магистрант	подпись, дата	Л.А. Астахова
Студент	подпись, дата	Р.Р. Хаятов
Аспирант	подпись, дата	В.Ф. Долганюк

Министерство образования и науки РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«Кемеровский технологический институт пищевой промышленности»

(ФГБОУ ВПО «КемТИПП»)

СОГЛАСОВАНО

Директор ООО «АРТЛАЙФ»

_____ А.Н. Австриевских

«___» _____ 2014 г

М.П.

УТВЕРЖДАЮ

Ректор ФГБОУ ВПО «КемТИПП»

_____ А.Ю. Просеков

«28» 05 2014 г.

М.П.

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОПЕРАЦИИ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ (ТО5)

ВФАР-2014-218-03-3727-05ОПТР

Срок действия регламента до «31» декабря 2015 г.

Кемерово
2014 г.

РАЗДЕЛ 16. СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы: доктор технических наук, профессор	подпись, дата	Е.В. Ульрих
Исполнители: Директор НИИБ	подпись, дата	О.О. Бабич
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	С.А. Сухих
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	И.С. Милентьева
Начальник ЦППиК	подпись, дата	А.В. Позднякова
Руководитель НОЦ	подпись, дата	Л.С. Дышлюк
Доцент	подпись, дата	Е.А. Жидкова
Ведущий инженер	подпись, дата	Т.Е. Сидорин
Ведущий инженер	подпись, дата	Д.Д. Белова
Ведущий инженер	подпись, дата	Н.О. Краснокутская
Аспирант	подпись, дата	А.Е. Стефанкин
Аспирант	подпись, дата	А.И. Пискаева
Аспирант	подпись, дата	М.И. Зимина
Магистрант	подпись, дата	Л.К. Асякина
Магистрант	подпись, дата	А.В. Ичанская
Магистрант	подпись, дата	Л.А. Астахова
Студент	подпись, дата	Р.Р. Хаятов
Аспирант	подпись, дата	В.Ф. Долганюк

Министерство образования и науки РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«Кемеровский технологический институт пищевой промышленности»

(ФГБОУ ВПО «КемТИПП»)

СОГЛАСОВАНО

Директор ООО «АРТЛАЙФ»

_____А.Н. Австриевских

_____2014 г

М.п.

УТВЕРЖДАЮ

Ректор ФГБОУ ВПО «КемТИПП»

_____А.Ю. Просеков

«25» 05 2014 г.

М.п.

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОПЕРАЦИИ ПЕРЕРАБОТКА ИЛИ УТИЛИЗАЦИЯ НЕКОНДИЦИИ
(ТО6)

ВФАР-2014-218-03-3727-06ОПТР

Срок действия регламента до «31» декабря 2015 г.

Кемерово
2014 г.

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ И

РАЗДЕЛ 16. СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы: доктор технических наук, профессор	подпись, дата	Е.В. Ульрих
Исполнители: Директор НИИБ	подпись, дата	О.О. Бабич
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	С.А. Сухих
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	И.С. Милентьева
Начальник ЦППиК	подпись, дата	А.В. Позднякова
Руководитель НОЦ	подпись, дата	Л.С. Дышлюк
Доцент	подпись, дата	Е.А. Жидкова
Ведущий инженер	подпись, дата	Т.Е. Сидорин
Ведущий инженер	подпись, дата	Д.Д. Белова
Ведущий инженер	подпись, дата	Н.О. Краснокутская
Аспирант	подпись, дата	А.Е. Стефанкин
Аспирант	подпись, дата	А.И. Пискаева
Аспирант	подпись, дата	М.И. Зимина
Магистрант	подпись, дата	Л.К. Асякина
Магистрант	подпись, дата	А.В. Ичанская
Магистрант	подпись, дата	Л.А. Астахова
Студент	подпись, дата	Р.Р. Хаятов
Аспирант	подпись, дата	В.Ф. Долганюк

Министерство образования и науки РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«Кемеровский технологический институт пищевой промышленности»

(ФГБОУ ВПО «КемТИПП»)

СОГЛАСОВАНО	УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «АРТЛАЙФ»	Ректор ФГБОУ ВПО «КемТИПП»
_____ М.Н. Австриевских	_____ А.Ю. Просеков
«___» _____ 2014 г	«05» 05 _____ 2014 г.
М.П.	М.П.

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОПЕРАЦИИ ПОЛУЧЕНИЕ ГОТОВОГО ПРОДУКТА (ТО7)

ВФАР-2014-218-03-3727-07ОПТР

Срок действия регламента до «31» декабря 2015 г.

Кемерово
2014 г.

РАЗДЕЛ 16. СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы: доктор технических наук, профессор	подпись, дата	Е.В. Ульрих
Исполнители: Директор НИИБ	подпись, дата	О.О. Бабич
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	С.А. Сухих
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	И.С. Милентьева
Начальник ЦППиК	подпись, дата	А.В. Позднякова
Руководитель НОЦ	подпись, дата	Л.С. Дышлюк
Доцент	подпись, дата	Е.А. Жидкова
Ведущий инженер	подпись, дата	Т.Е. Сидорин
Ведущий инженер	подпись, дата	Д.Д. Белова
Ведущий инженер	подпись, дата	Н.О. Краснокутская
Аспирант	подпись, дата	А.Е. Стефанкин
Аспирант	подпись, дата	А.И. Пискаева
Аспирант	подпись, дата	М.И. Зимина
Магистрант	подпись, дата	Л.К. Асякина
Магистрант	подпись, дата	А.В. Ичанская
Магистрант	подпись, дата	Л.А. Астахова
Студент	подпись, дата	Р.Р. Хаятов
Аспирант	подпись, дата	В.Ф. Долганюк

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ И

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ БИОХИМИИ им. А.Н. БАХА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИНБИ РАН)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
КЕМЕРОВСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «АРТЛАЙФ»

СОГЛАСОВАНО:

Ректор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности»

А.Ю. Просеков

«__» октября 2014 г.

УТВЕРЖДАЮ:

Директор ООО «Артлайф»

А.Н. Австриевских

«13» октября 2014 г.

АКТ

по договору № 02.G25.31.0011 от «12» февраля 2013 г

предварительных испытаний

процесса производства растительного аналога фармацевтического желатина из пектина, карбоксиметилцеллюлозы, гидроксипропилметилцеллюлозы и капсул из них

«13» октября 2014 г. г. Томск

Комиссия в составе:

Председатель:

Заместитель директора ИНБИ РАН им. А.Н. Баха, проф., д.х.н.- Б.Б. Дзантиев

Члены комиссии:

Зав. лабораторией Биотехнологии ферментов

ИНБИ РАН им. А.Н. Баха, проф., д.х.н. – А.П. Синицын

Зав. лабораторией Молекулярных основ

биотрансформаций ИНБИ РАН им. А.Н. Баха, проф., д.б.н. – О.В. Королева

Комиссия провела испытания технологического процесса производства растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него на территории ООО «Артлайф» 634034, г. Томск, ул. Нахимова,8/2 по Программе и методикам предварительных испытаний ПМ 02.

Министерство образования и науки РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«Кемеровский технологический институт пищевой промышленности»

(ФГБОУ ВПО «КемТИПП»)

СОГЛАСОВАНО

Директор ООО «АРТЛАЙФ»

_____А.Н. Австриевских

«___»_____2014 г

УТВЕРЖДАЮ

Ректор ФГБОУ ВПО «КемТИПП»

_____М.Ю. Просеков

«___»_____2014 г.

м.п.

ОТЧЕТ

о результатах предварительных исследований технологического процесса производства растительного аналога фармацевтического желатина

в рамках государственного контракта по договору №1 от 01.01.2013 и дополнительному соглашению №1 от 13.02.2013 на выполнение опытно-технологических работ по теме: «Разработка технологии и организация высокотехнологичного промышленного производства фармацевтического желатина для капсул и его аналогов» по постановлению Правительства РФ №218, 3 очередь.

шифр «02.G25.31.0011»

Научный руководитель

д.т.н. _____ Ульрих Е.В.

подпись, дата

Нормоконтролер,

Директор НИИ Биотехнологии _____ Бабич О.О.

подпись, дата

Кемерово, 2014

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ И

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы: доктор технических наук, профессор	подпись, дата	Е.В. Ульрих
Исполнители: Директор НИИБ	подпись, дата	О.О. Бабич
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	С.А. Сухих
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	И.С. Милентьева
Начальник ЦСНИ	подпись, дата	М.А. Осинцева
Начальник ЦППиК	подпись, дата	А.В. Позднякова
Руководитель НОЦ	подпись, дата	Л.С. Дышлюк
Начальник ОАиД	подпись, дата	О.В. Козлова
Доцент	подпись, дата	Е.А. Жидкова
Ведущий инженер	подпись, дата	Н.В. Изгарышева
Научный сотрудник	подпись, дата	А.А. Горохов
Ассистент	подпись, дата	А.Е. Тимофеев
Магистрант	подпись, дата	Л.К. Асякина
Магистрант	подпись, дата	А.В. Ичанская
Магистрант	подпись, дата	Л.А. Астахова
Студент	подпись, дата	Р.Р. Хаятов
Аспирант	подпись, дата	В.Ф. Долганюк
Аспирант	подпись, дата	А.Е. Стефанкин
Аспирант	подпись, дата	М.И. Зимина
Аспирант	подпись, дата	А.И. Пискаева
Ведущий инженер	подпись, дата	Д.Д. Белова
Ведущий инженер	подпись, дата	Н.О. Краснокутская
Ведущий инженер	подпись, дата	Т.Е. Сидорин
Ассистент	подпись, дата	Г.В. Борисова

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ И

СОГЛАСОВАНО	**УТВЕРЖДАЮ**
Директор ООО «Артлайф»	Ректор ФГБОУ ВО «КемТИПП»
А.Н. Австриевских	А.Ю. Просеков
_____	_____
_____2015 г.	_____2015 г.

АКТ

по договору № 02.G25.31.0011 от «12» февраля 2013 г

наработки пробных партий растительного аналога фармацевтического желатина из смеси кукурузного крахмала и каррагинана (в количестве 150 кг) и капсул из него (в количестве 4000 шт. (1,2 г содержимого) и 8000 шт. (0,6 г содержимого)) на экспериментальных установках и в соответствии с опытно-промышленным регламентом ВФАР-2014-218-03-3727-08 ОПТР для проведения исследовательских испытаний по п. 5.2 ПГ

«_16_» _марта_ 2015 г. г. Томск

Разработчики: Л.С. Дышлюк, Н.С. Величкович, Н.В. Изгарышева, А.И. Линник, С.Ю. Носкова, К.И. Шевякова, В.Ф. Долганюк, Л.К. Асякина

Приказом ректора ФГБОУ ВО «КемТИПП» Просекова А.Ю. от 04 марта 2015 г. № 332 была назначена комиссия в составе:

Председатель: Руководитель темы, доктор технических наук, профессор ФГБОУ ВО «КемТИПП» - Е.В. Ульрих

Члены комиссии:

Директор НИИБ ФГБОУ ВО «КемТИПП» - О.О. Бабич

Старший научный сотрудник НОЦ ФГБОУ ВО «КемТИПП» - С.А. Сухих

Старший научный сотрудник НОЦ ФГБОУ ВО «КемТИПП» - И.С. Милентьева

Составила акт о нижеследующем:

1 Комиссии представлены:

1.1 Пробная партия растительного аналога фармацевтического желатина из смеси кукурузного крахмала и каррагинана массой 150 кг.

1.2 Пробная партия капсул из растительного аналога фармацевтического желатина из смеси кукурузного крахмала и каррагинана в количестве 4000 (1,2г содержимого) шт., 8000 (0,6 г содержимого) шт, не менее.

1.3 В процессе наработки пробных партий растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него варьировали массовую долю влаги для растительного аналога фармацевтического желатина.

2 В результате проверки установлено:

2.1 Растительный аналог фармацевтического желатина и капсулы из него наработаны на ООО «Артлайф» в период с 4 марта по 16 марта в соответствии с опытно-промышленным технологическим регламентом на технологические операции производства растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него №ВФАР-2014-218-03-3727-08ОПТР.

2.2 Физико-химические и микробиологические показатели наработанного растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него представлены в приложении А.

2.3 Физико-химические показатели наработанного растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него в результате варьирования массовой доли влаги растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него практически не изменились (приложение Б).

3 Вывод

Наработка пробных партий растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него при варьировании условий проведения технологического процесса показало, что растительный аналог фармацевтического желатина, полученный из смеси кукурузного крахмала и каррагинана с представленными органолептическими, физико-химическими и микробиологическими показателями, имеет оптимальные параметры и пригоден для получения капсул из него с влажностью от 9 до 20 %.. Этот факт был доказан следующим образом: изменяли влажность, поместив растительные аналоги желатина в эксикатор, в котором меняли массовую долю влаги. В эксикаторе можно задать различную долю влаги. Меняли массовую долю влаги от 5 до 21%. Данный показатель влияет на микробиологические показатели растительного аналога и капсул и на пластичность и прочность оболочек капсул. Чем меньше влага, тем, соответственно, меньше содержание вредной микрофлоры, чем меньше влага, тем микробиологические показатели лучше (меньше патогенной микрофлоры). Однако из каждой партии растительного аналога получали капсулы. Оптимальная пластичность и прочность оболочек капсул получилась при влажности растительного аналога желатина 13%. Микробиологические показатели всех образцов с разной влажностью определяли обязательно, а токсичные элементы выборочно из нескольких повторяемых опытов. На

исследовательские испытания отправлялись образцы с оптимальной долей влаги 13%, т.к. именно при данной влажности получались прочные и в то же время пластичные мягкие капсулы, наиболее близкие по внешнему виду и по показателям к мягким желатиновым капсулам, на которые ориентировались в результате получения растительного аналога фармацевтического желатина и капсул.

Растительный аналог фармацевтического желатина и капсулы из него соответствуют технологической документации (технологическая инструкция на процесс производства растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него, технические условия на процесс производства растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него ТУ 9317-001-02068315-14, ВФАР-2014-218-03-3727-08ОПТР). Пробные партии растительного аналога фармацевтического желатина и капсулы из него, изготовленные с помощью данного технологического процесса наработаны на экспериментальных установках и в соответствии с опытно-промышленным регламентом и пригодны для проведения исследовательских испытаний по п. 5.2 ПГ.

Разработчики:

Л.С. Дышлюк
Н.С. Величкович
Н.В. Изгарышева
А.И. Линник
С.Ю. Носкова
К.И. Шевякова
В.Ф. Долганюк
Л.К. Асякина

Председатель: Е.В. Ульрих

Члены комиссии: О.О. Бабич
С.А. Сухих
И.С. Милентьева

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ И

СОГЛАСОВАНО
Директор ООО «Артлайф»
А.Н. Австрийских
«16» марта 2015 г.

УТВЕРЖДАЮ
Ректор ФГБОУ ВО «КемТИПП»
А.Ю. Просеков
«16» марта 2015 г.

АКТ
по договору № 02.G25.31.0011 от «12» февраля 2013 г
наработки опытных партий растительного аналога фармацевтического желатина из смеси кукурузного крахмала и каррагинана с массовой долей влаги 13% (в количестве 150 кг) и капсул из него (в количестве 4000 шт. (1,2 г содержимого) и 8000 шт. (0,6 г содержимого)) на экспериментальных установках и в соответствии с опытно-промышленным регламентом ВФАР-2014-218-03-3727-08 ОПТР для проведения сертификационных испытаний по п. 5.4 ПГ

«16» марта 2015 г. г. Томск

Разработчики: А.В. Кожухова, Ю.А. Баклыкова, Н.А. Башкирцева, В.В. Соловьева, Е.О. Симакова, Д.И. Ухалкина, Н.О. Краснокутская, Д.Д. Белова, С.Ю. Гармашов, И.В. Бондарев.
Приказом ректора ФГБОУ ВО «КемТИПП» Просекова А.Ю. от 04 марта 2015 г. № 332 была назначена комиссия в составе:
Председатель: Руководитель темы, доктор технических наук, профессор ФГБОУ ВО «КемТИПП» - Е.В. Ульрих
Члены комиссии:
Директор НИИБ ФГБОУ ВО «КемТИПП» - О.О. Бабич
Старший научный сотрудник НОЦ ФГБОУ ВО «КемТИПП» - С.А. Сухих
Старший научный сотрудник НОЦ ФГБОУ ВО «КемТИПП» - И.С. Милентьева
Составила акт о нижеследующем.

1 Комиссии представлены:
1.1 Растительный аналог фармацевтического желатина из смеси кукурузного крахмала и каррагинана массой 150 кг.
1.2 Капсулы из растительного аналога фармацевтического желатина в количестве 4000 шт. (1,2 г содержимого), 8000 шт. (0,6 г содержимого), не менее.
1.3 Опытно-промышленный технологический регламент технологического процесса производства растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него № ВФАР-2014-218-03-3727-08ОПТР.
1.4 В процессе наработки опытных партий растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него варьировали массовую долю влаги для растительного аналога фармацевтического желатина
2 В результате проверки установлено:
2.1 Растительный аналог фармацевтического желатина и капсулы из него наработаны в ООО «Артлайф» в период с 4 марта по 16 марта в соответствии с опытно-промышленным технологическим регламентом на технологические операции производства растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него № ВФАР-2014-218-03-3727-08ОПТР.
2.2 Физико-химические и микробиологические показатели наработанного растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него представлены в приложении А.
2.3 Физико-химические показатели наработанного растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него в результате варьирования массовой доли влаги растительного

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ И

аналога фармацевтического желатина и капсул из него практически не изменились (приложении Б).

3. Вывод

Опытная партия растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него пригодна для использования в сертификационных испытаниях разрабатываемого продукта. Растительный аналог фармацевтического желатина, полученный из смеси кукурузного крахмала и каррагинана с представленными органолептическими, физико-химическими и микробиологическими показателями имеет оптимальные параметры и пригоден для получения капсул из него с влажностью от 9 до 20 %. Этот факт был доказан следующим образом: изменяли влажность, поместив растительные аналоги желатина в эксикатор, в котором меняли массовую долю влаги. В эксикаторе можно задать различную долю влаги. Меняли массовую долю влаги от 5 до 21%. Данный показатель влияет на микробиологические показатели растительного аналога и капсул и на пластичность и прочность оболочек капсул. Чем меньше влага, тем, соответственно, меньше содержание вредной микрофлоры, чем меньше влага, тем микробиологические показатели лучше (меньше патогенной микрофлоры). Однако из каждой партии растительного аналога получали капсулы. Оптимальная пластичность и прочность оболочек капсул получилась при влажности растительного аналога желатина 13%. Микробиологические показатели всех образцов с разной влажностью определяли обязательно, а токсичные элементы выборочно из нескольких повторяемых опытов. На сертификационные испытания отправлялись образцы с оптимальной долей влаги 13%, т.к. именно при данной влажности получались прочные и в то же время пластичные мягкие капсулы, наиболее близкие по внешнему виду и по показателям к мягким желатиновым капсулам, на которые ориентировались в результате получения и сертифицирования растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него.

Растительный аналог фармацевтического желатина и капсулы из него соответствуют технологической документации (технологическая инструкция на процесс производства растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него, технические условия на процесс производства растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него ТУ 9317-001-02068315-14, ВФАР-2014-218-03-3727-08ОПТР).

Опытные партии растительного аналога фармацевтического желатина и капсулы из него, наработанные с помощью данного технологического процесса на экспериментальных установках и в соответствии с опытно-промышленным регламентом для проведения сертификационных испытаний по п. 5.4 ПГ, соответствуют требованиям ТЗ, пунктам ПМ и условиям сертификации.

Разработчики:

А.В. Кожухова
Ю.А. Баклыкова
Н.А. Башкирцева
В.В. Соловьева
Е.О. Симакова
Д.И. Ухалкина
Н.О. Краснокутская
Д.Д. Белова
С.Ю. Гармашов
И.В. Бондарев

Председатель: Е.В. Ульрих

Члены комиссии: О.О. Бабич

С.А. Сухих

И.С. Милентьева

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ И

СОГЛАСОВАНО	УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «Артлайф»	Ректор ФГБОУ ВО «КемТИПП»
А.Н. Австриевских	А.Ю. Просеков
«___»_____ 2015 г.	«___»_____ 2015 г.
	«16» октября 2015 г.

АКТ

о присвоении РТД с литерой «$О_1$»

технической документации

РАСТИТЕЛЬНЫЙ АНАЛОГ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ЖЕЛАТИНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАПСУЛ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

технологическая инструкция ТИ ТУ 9317-001-02068315-15, технические условия ТУ 9317-001-02068315-15 и Маршрутная карта МК 2068315.10201.20142

(по договору № 02.G25.31.0011 от «12» февраля 2013 г)

15 октября 2015 г. г. Кемерово

Комиссия в составе:

Председателя	
профессора ФГБОУ ВО КемТИПП	Бабич О.О.
Членов комиссии	
профессора ФГБОУ ВО КемТИПП	Сухих С.А.
руководителя НОЦ	Дышлюк Л.С.
младшего научного сотрудника	Величкович Н.С.
младшего научного сотрудника	Изгарышевой Н.В.
младшего научного сотрудника	Линник А.И.
старшего научного сотрудника	Милентьевой И.С.
младшего научного сотрудника	Долганюка В.Ф.
старшего преподавателя	Изгарышева А.В.

назначенная приказом по ФГБОУ ВО КемТИПП от 6 октября 2015 г. № 265а в период с 7 по 15 октября 2015 года провела проверку технической

документации, откорректированной по результатам приемочных испытаний технологического процесса получения растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из нег: технологическая инструкция ТИ ТУ 9317-001-02068315-15, технические условия ТУ 9317-001-02068315-15 и Маршрутная карта МК 2068315.10201.20142

1. Комиссией установлено

Откорректированная техническая документации соответствует требованиям технических требований и действующей нормативной технической документации. Опытно-промышленная партия растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него технологическая инструкция ТИ ТУ 9317-001-02068315-15, технические условия ТУ 9317-001-02068315-15 и Маршрутная карта МК 2068315.10201.20142, изготовленные с использованием данной технической документации по результатам опытной эксплуатации, соответствуют требованиям ТТ.

2. Выводы

В результате проверки принято решение о присвоении технической документации: технологическая инструкция ТИ ТУ 9317-001-02068315-15, технические условия ТУ 9317-001-02068315-15 и Маршрутная карта МК 2068315.10201.20142 на процесс изготовления опытно-промышленной партии растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него литеры «$О_1$».

Председатель комиссии О.О. Бабич

Члены комиссии С.А. Сухих

Л.С. Дышлюк

Н.В. Изгарышева

А.И. Линник

И.С. Милентьева

В.Ф. Долганюк

А.В. Изгарышев

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КЕМЕРОВСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ»
(КЕМТИПП)

СОГЛАСОВАНО	УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «АРТЛАЙФ»	Ректор ФГБОУ ВО «КемТИПП»
_____ А.Н. Австриевских	_____ А.Ю. Просеков
«31» 12 2015 г	«11» 12 2015г.
М.п.	М.п.

ПРОГРАММА И МЕТОДИКИ
ПРИЕМОЧНЫХ ИСПЫТАНИЙ
технологического процесса производства растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него
ПМ 05

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ И

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы: доктор технических наук, профессор	подпись, дата	Е.В. Ульрих
Исполнители: Директор НИИБ	подпись, дата	О.О. Бабич
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	С.А. Сухих
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	И.С. Милентьева
Младший научный сотрудник	подпись, дата	Н.С. Величкович
Младший научный сотрудник	подпись, дата	Н.В. Изгарышева
Младший научный сотрудник	подпись, дата	А.И. Линник
Начальник НОЦ «КемТИПП»	подпись, дата	С.Ю. Носкова
Руководитель НОЦ	подпись, дата	Л.С. Дышлюк
Старший преподаватель, к.т.н.	подпись, дата	А.В. Изгарышев
Аспирант ФГБОУ ВО «КемТИПП	подпись, дата	К.И. Шевякова
Младший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	В.Ф. Долганюк
Аспирант ФГБОУ ВО «КемТИПП	подпись, дата	Л.К. Асякина
Аспирант ФГБОУ ВО «КемТИПП	подпись, дата	М.И. Зимина
Студент ФГБОУ ВО «КемТИПП»	подпись, дата	О.Е. Бушуева
Студент ФГБОУ ВО «КемТИПП»	подпись, дата	А.В. Кожухова
Студент ФГБОУ ВО «КемТИПП»	подпись, дата	Ю.А. Баклыкова
Студент ФГБОУ ВО «КемТИПП»	подпись, дата	Н.А. Башкирцева
Студент ФГБОУ ВО «КемТИПП»	подпись, дата	В.В. Соловьева

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ И

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КЕМЕРОВСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ»
(КЕМТИПП)

СОГЛАСОВАНО

Директор ООО «АРТЛАЙФ»

_____А.Н. Австриевских

«___» _____2015 г

М.п.

УТВЕРЖДАЮ

Ректор ФГБОУ ВО «КемТИПП»

_____А.Ю. Просеков

«___» _____2015г.

М.п.

ПРОГРАММА И МЕТОДИКИ
КВАЛИФИКАЦИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ
установочной партии растительного аналога фармацевтического желатина и капсул из него
ПМ 06

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ И

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы: доктор технических наук, профессор	подпись, дата	Е.В. Ульрих
Исполнители: Директор НИИБ	подпись, дата	О.О. Бабич
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	С.А. Сухих
Старший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	И.С. Милентьева
Младший научный сотрудник	подпись, дата	Н.С. Величкович
Младший научный сотрудник	подпись, дата	Н.В. Изгарышева
Младший научный сотрудник	подпись, дата	А.И. Линник
Начальник НОЦ «КемТИПП»	подпись, дата	С.Ю. Носкова
Руководитель НОЦ	подпись, дата	Л.С. Дышлюк
Старший преподаватель, к.т.н.	подпись, дата	А.В. Изгарышев
Аспирант ФГБОУ ВО «КемТИПП	подпись, дата	К.И. Шевякова
Младший научный сотрудник НОЦ	подпись, дата	В.Ф. Долганюк
Аспирант ФГБОУ ВО «КемТИПП	подпись, дата	Л.К. Асякина
Аспирант ФГБОУ ВО «КемТИПП	подпись, дата	М.И. Зимина
Студент ФГБОУ ВО «КемТИПП»	подпись, дата	О.Е. Бушуева
Студент ФГБОУ ВО «КемТИПП»	подпись, дата	А.В. Кожухова
Студент ФГБОУ ВО «КемТИПП»	подпись, дата	Ю.А. Баклыкова
Студент ФГБОУ ВО «КемТИПП»	подпись, дата	Н.А. Башкирцева
Студент ФГБОУ ВО «КемТИПП»	подпись, дата	В.В. Соловьева

ПРИЛОЖЕНИЕ К

Акты промышленной апробации

УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «АРТЛАЙФ»
_____А.Н. Австриевских
«05» 09 2018 г.

АКТ

выработки промышленной партии антимикробной пленки для пищевой промышленности

Составлен комиссией:

Председатель:

директор ООО «Артлайф» А.Н. Австриевских

Члены комиссии:

заместитель директора по науке и производству ООО «Артлайф» А.А. Вековцев

ведущий инженер-технолог ООО «Артлайф» Р.Р. Гаймалов

инженер-лаборант ООО «Артлайф» О.А. Вашурина

доцент кафедры «Бионанотехнология» КемГУ Дышлюк Л.С.

Настоящий акт составлен о том, что 05.09.2018 г. на технологической линии ООО «Артлайф» была выработана промышленная партия антимикробной пленки для пищевой промышленности в соответствии с ТИ 9283-251-020683315-2018 в количестве 250 кг (ТУ 9283-251-020683315-2018). Выработка осуществлялась по технологии, разработанной на кафедре «Бионанотехнология» ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет».

Для выработки промышленной партии антимикробной пленки использовали агар-агар (ГОСТ 16280-2002), каррагинан (CAS 11114-20-8), гидроксипропилметилцеллолозу (CAS 9004-65-3), глицерин дистиллированный (ГОСТ 6824-96), наночастицы серебра и наночастицы меди.

Антимикробная пленка для пищевой промышленности отвечает требованиям ТУ 9283-251-020683315-2018 по показателям качества и безопасности, что позволяет рекомендовать ее к внедрению в производство.

Директор ООО «Артлайф» А.Н. Австриевских

Доцент кафедры
«Бионанотехнология» КемГУ Л.С. Дышлюк

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ К

УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «АРТЛАЙФ»
_____А.Н. Австриевских
«___»_____2018 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Комиссия в составе: директор ООО «Артлайф» А.Н. Австриевских; заместитель директора по науке и производству ООО «Артлайф» А.А. Вековцев; ведущий инженер-химик ООО «Артлайф» О.А. Попова; доцент кафедры «Бионанотехнология» КемГУ Дышлюк Л.С.

Место проведения производственной проверки: ООО «Артлайф».

На предприятии ООО «Артлайф» были проведены испытания технологии получения антимикробных пленок на основе природных полисахаридов для пищевой промышленности с целью выявления причин возможных отклонений и доработки технологии.

Была произведена опытная партия антимикробной пленки для пищевой промышленности по ТУ 9283-251-020683315-2018 в количестве 50 кг и проведена оценка качественных показателей готовой продукции. Для осуществления контроля использовали значения деформационно-прочностных, экотоксикологических свойств, химической стойкости, биоразложения и газопроницаемости пленок согласно ТУ 9283-251-020683315-2018.

В результате проведения контроля выявлено, что подбор параметров технологического процесса, обеспечивающих качество и выход готового продукта, выбраны правильно, согласно всем правилам и нормам.

Директор ООО «Артлайф» А.Н. Австриевских

Доцент кафедры
«Бионанотехнология» КемГУ Л.С. Дышлюк

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ К

УТВЕРЖДАЮ
Директор ООО «АРТЛАЙФ»
_____А.Н. Австриевских
«16» ____04_____2018 г.

АКТ

выработки опытной партии антимикробной пленки для пищевой промышленности

«16» июля 2018 г.

Комиссия в составе:

Председатель	Директор ООО «Артлайф»	А.Н. Австриевских
члены комиссии	Начальник производства ООО «Артлайф»	Е.Г. Ярмухаметова
	Ведущий инженер по внедрению новой техники и технологии ООО «Артлайф»	П.Г. Былин
	Доцент кафедры «Бионанотехнология» КемГУ	Дышлюк Л.С.
секретарь комиссии	Ведущий инженер-технолог ООО «Артлайф»	Р.Р. Гаймалов

назначенная приказом по ООО «Артлайф» от «09» июля 2018 г. №45, в период с «09» июля 2018 г. по «16» июля 2018 г. проверила факт изготовления антимикробной пленки для пищевой промышленности.

1. Комиссии предъявлены:

1.1. Опытные образцы антимикробной пленки для пищевой промышленности (далее – Объекты испытаний) в количестве 50 кг.

1.2. Техническая документации на объект испытаний в составе:

Технические условия на антимикробные пленки для пищевой промышленности ТУ 9283-251-020683315-2018.

Технологическая инструкция по производству антимикробных пленок для пищевой промышленности ТИ 9283-251-020683315-2018.

2. В результате проверки установлено:

2.1. Объекты испытаний изготовлены ООО «Артлайф» в период с «09» июля 2018 г. по «16» июля 2018 г. в соответствии с Технологической инструкцией по производству антимикробных пленок для пищевой промышленности ТИ 9283-251-020683315-2018.

2.2. Объекты испытаний по показателям качества и безопасности соответствуют требованиям Технических условий ТУ 9283-251-020683315-2018.

Директор ООО «Артлайф» А.Н. Австриевских

Доцент кафедры
«Бионанотехнология» КемГУ Л.С. Дышлюк