

На правах рукописи



Малинин Артем Владимирович

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ
ПОЛУЧЕНИЯ БИОАКТИВНЫХ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ ПИЩЕВЫХ СИСТЕМ**

Специальность 4.3.3. Пищевые системы

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2025

Диссертационная работа выполнена
в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении
высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Потороко Ирина Юрьевна (Россия),
директор Высшей медико-биологической школы
ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный
университет (НИУ)»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент
Чеснокова Наталья Юрьевна (Россия),
доцент базовой кафедры пищевой и клеточной
инженерии ФГАОУ ВО «Дальневосточный
федеральный университет»

кандидат технических наук, доцент
Цыганок Сергей Николаевич (Россия),
и. о. заведующего кафедрой методов и средств
измерений и автоматизации Бийского
технологического института (филиала) ФГБОУ ВО
«Алтайский государственный технический
университет им. И. И. Ползунова»

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное научное
учреждение «Всероссийский научно-
исследовательский институт молочной
промышленности» (ФГАНУ «ВНИМИ»)

Защита диссертации состоится 19 сентября 2025 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 212.287.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет» по адресу: 620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта/Народной Воли, 62/45, ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет», зал диссертационных советов (ауд. 150).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет». Автореферат размещен на официальном сайте ВАК Минобрнауки России: <https://vak.minobrnauki.gov.ru> и на сайте ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет»: <http://science.usue.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат сельскохозяйственных наук,
доцент



Л. А. Донскова

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Стратегия нашего государства направлена на обеспечение продовольственной безопасности, поэтому сохранение достигнутого при производстве качества сырья и продуктов переработки – важная задача, решать которую необходимо на всех этапах товародвижения. При этом значительные объемы продовольственных потерь (до 40 % от общего объема) на фоне расходования земельных и водных ресурсов создают весомый материальный ущерб для экономики, а также являются источником неоправданного загрязнения окружающей среды. В связи с этим прослеживается необходимость достижения Целей в области устойчивого развития (ЦУР 12.3) к 2030 г., что позволит вдвое сократить общеемировое количество пищевых отходов по всей цепочке поставок. Важная роль в сохранении качества пищевых продуктов при товародвижении отводится транспортной и потребительской упаковке, обладающей оптимальными функциональными и эксплуатационными свойствами.

В настоящее время для этих целей повсеместно используются полимерные пленочные материалы разнородного химического состава, что, в свою очередь, формирует новые риски для экологической безопасности, в том числе связанные с возможной миграцией микропластика в матрицу пищевого продукта, а затем по трофическим цепям в организм потребителя, формируя потенциальную угрозу для его здоровья. Альтернативным решением для гарантированного сохранения качества пищевой продукции может стать разработка биоматериалов нового поколения, сохраняющих качество и сигнализирующих об его изменениях.

Степень разработанности темы исследования. Значительный вклад в исследование процесса сохраняемости продуктов питания различного генеза внесли российские и зарубежные ученые Г. А. Купин, О. А. Краснов, А. Н. Койнова, О. Н. Красуля, А. Б. Лисицын, Т. В. Першакова, Г. Я. Резго, И. М. Чернуха, О. В. Чугунова, А. К. Pandey, A. Sanches Silva, C. T. Morales-de la Pena и др.

В части влияния биоактивных компонентов на сохранение качества пищевых продуктов известны результаты исследований О. М. Блинниковой, Т. Б. Гусевой, Л. Г. Елисеевой, А. Е. Козлова, Т. С. Куликовской, О. М. Караньян, А. В. Куликовского, И. А. Тарасовой, Д. А. Утьянова, Н. А. Хаба, О. В. Юриной. На российском уровне получению и исследованию биоактивных экоматериалов в технологии биопленок посвящены работы Л. К. Асякиной, Л. С. Дышлюк, А. А. Ногина, Н. Ю. Чесноковой, а также О. Б. Федотова и Д. М. Мяленко, которые имеют значительные достижения в создании антимикробной, антиоксидантной упаковки, биоразлагаемых материалов и изучения микропластика. На международном уровне результаты получения и исследования биоактивных экоматериалов и биоматериалов-сенсоров представлены в работах A. Panwar, A. Jimenez, Z. Chen, D. Biswas, Z. Jia,

J. Rhim, P. Ezati, S. Roy, C. Shi, J. Wu, Y. Qi, Y. Li, X. Yang, Y. Zhang, J. Zhang, Z. Zhou и др.

При анализе доступных источников информации выявлено незначительное количество данных, описывающих применение способов нетеплового воздействия и пищевых эмульсионных добавок в технологии биоразлагаемых материалов. Кроме того, отсутствует информация, доказывающая эффективность применения растительных сенсорных систем, встроенных в упаковку, для определения достоверной градации качества продукта. Информация о раскрытии механизмов взаимодействия в системе «продукт – биоматериал» практически отсутствует.

Диссертационное исследование выполнено при финансовой поддержке программы стратегического лидерства «Приоритет 2030», подпроект «Биоразлагаемые материалы», стипендии Президента Российской Федерации для аспирантов и адъюнктов, обучающихся по очной форме обучения в российских организациях в рамках реализации приоритетов научно-технологического развития Российской Федерации (регистрационный номер SPN.2024.10026, 2024 г.).

Целью диссертационной работы является разработка научно-практических решений получения биоактивных пленочных материалов-сенсоров с функциями индикации изменений качества пищевой системы.

Для достижения цели исследования необходимо решить следующие **задачи**:

1) осуществить анализ научной и патентной информации для обоснования компонентного состава матрицы биоматериала с заданными барьерными и сенсорными свойствами;

2) определить биотехнологический потенциал биополимеров для формирования основной конструкции матрицы материала и пигментов-сенсоров для их дальнейшего использования при получении биоактивных упаковочных материалов-сенсоров;

3) обосновать технологические подходы и провести исследование получения биоактивных материалов с внесением растительного пигмента-сенсора и биоактивной эмульсии для идентификации изменений качества упакованной пищевой системы и усиления ее барьерных свойств;

4) исследовать влияние эффектов низкочастотного ультразвукового воздействия на структурно-механические свойства, биоразлагаемость и безопасность биоматериалов для упаковки и индикации качества пищевых систем;

5) изучить функциональные и эксплуатационные свойства биоматериалов-сенсоров для упаковки разных видов пищевых продуктов с возможностью сохранения их качества и предупреждения процессов микробной порчи;

6) определить экономическую эффективность технологии получения биоактивных материалов-сенсоров для упаковки пищевых систем и разработать соответствующую документацию по стандартизации.

Научная концепция основана на рабочей гипотезе о применении сырьевой композиции на основе растительных полимеров и пигментов-сенсоров для получения биоактивных упаковочных материалов с функциями индикации изменений качества пищевых систем.

Научная новизна. Работа содержит элементы научной новизны в рамках п. 8, 13, 17 и 27 паспорта специальности ВАК при Минобрнауки России 4.3.3. Пищевые системы (технические науки).

1. Научно обоснована и доказана с использованием квантово-химических вычислений целесообразность применения комплекса антоцианов экстракта черники в качестве пигмента-сенсора в составе полисахаридной матрицы биоактивного экоматериала (п. 8 паспорта специальности 4.3.3).

2. Впервые доказана эффективность применения низкочастотного ультразвукового воздействия в режиме воздействия 700 Вт/л, экспозиции 5 мин для получения биоактивных пленочных экоматериалов с улучшенными эксплуатационными свойствами, контролируемой биоразлагаемостью и безопасностью для упаковки, сигнализирующей о процессах порчи продукта (п. 27 паспорта специальности 4.3.3).

3. Обоснована и экспериментально доказана эффективность использования эмульсии Пикеринга, структурированной комплексом альгината натрия (Alg-Na) и наночастиц оксида цинка (НЧ ZnO), в составе биоматериалов-сенсоров для усиления барьерных и бактерицидных свойств упаковки (п. 13 и 17 паспорта специальности 4.3.3).

4. Показана эффективность применения биоматериалов-сенсоров, чувствительных к pH, при упаковке разных видов пищевых систем для оценки динамики изменения их качества с использованием колориметрической шкалы (п. 17 паспорта специальности 4.3.3).

Положения, выносимые на защиту:

– результаты определения выборки компонентного состава матрицы биоактивных материалов пролонгирующего действия с улучшенными барьерными свойствами;

– технология получения биоматериалов-сенсоров с применением низкочастотного ультразвукового воздействия и эмульсии Пикеринга для улучшения функциональных и эксплуатационных свойств;

– результаты исследования применимости биоматериалов-сенсоров для контроля качества различных видов скоропортящихся пищевых продуктов с учетом биохимических реакций, обуславливающих их порчу при хранении.

Теоретическая и практическая значимость. *Теоретическая значимость* заключается в применении научно обоснованного подхода к технологии получения растительных биоматериалов-сенсоров на основе растительного сырья с использованием кавитационных эффектов низкочастотного ультразвука с целью улучшения эксплуатационных свойств биоматериалов для последующего контроля качества пищевых систем.

Практическая значимость заключается в разработке технологии получения биоматериалов-сенсоров для мониторинга и контроля пищевых систем и апробации разработанных биоматериалов в условиях действующего предприятия. Полученные результаты диссертационного исследования прошли апробацию в условиях реального производства ООО «Линум».

Материалы диссертации используются в учебном процессе на кафедре пищевых и биотехнологий ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» для студентов направлений подготовки 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья» и 19.03.03 «Продукты питания животного происхождения», 19.04.01 «Биотехнология».

Работа является комплексной и включает в себя элементы научного исследования, практического применения, методического использования, результаты которых получены лично автором либо при его непосредственном участии.

Методология исследований. Методологической основой работы являются труды отечественных и зарубежных ученых, касающиеся получения биоматериалов-сенсоров пролонгирующего действия для упаковки пищевых систем. Для решения поставленных задач применялись общенаучные подходы, при проведении экспериментальных исследований использовались классические и специальные методы исследований.

Степень достоверности и апробация результатов. Степень достоверности подтверждена результатами экспериментальных исследований, большими объемами экспериментальных данных, обработанных методами расчета статистической достоверности измерений с использованием серии компьютерных программ: Microsoft Office Word и Excel для Windows 10, Statistica 13, MathCad 14.0 Professional, OriginPro 8.0 AutoDock, SR5, SPSS 25.0, xTB, МОРАС.

Основные положения и результаты работы докладывались на конференциях, форумах и выставках различного уровня, прошедших в Челябинске (2019, 2022–2025), Москве (2019, 2024), Екатеринбурге (2022), Новосибирске (2022), Сочи (2022, 2024).

Публикации. По материалам диссертационного исследования опубликована 22 научных работы, из них 13 статей в журналах, входящих в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации; одна публикация в издании, индексируемом в международной базе данных Scopus; получено четыре патента РФ: № 2708557, № 2731695, № 2784190, № 2812707.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, пяти глав, в том числе аналитического обзора научно-технической литературы, методической части, результатов исследования и их анализа, заключения, списка литературы и пяти приложений. Основное содержание изложено на 124 страницах печатного текста и включает 27 таблиц и 18 рисунков. Список литературы состоит из 159 информационных источников, из них 86 – зарубежных.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость, уровень апробации результатов.

В **первой главе** представлен аналитический обзор информационных источников по теме исследования. Рассмотрены проблемы сохранения продовольственных ресурсов, подходы и методы их минимизации на разных этапах товародвижения. Проанализированы современные методы пролонгирования сроков годности пищевых продуктов и возможности применения для этих целей биоактивных компонентов в составе упаковочных материалов. Проведен анализ существующих технологий получения биоактивных экоматериалов для упаковки и хранения продуктов питания, а также применимости в их составе природных биоактивных пигментов-сенсоров. Выдвинута рабочая гипотеза, определены задачи, установлена последовательность этапов экспериментальных исследований.

Во **второй главе** приведена общая схема организации диссертационного исследования (рисунок 1), определены объекты и методы исследований. Исследования выполнены с 2019 по 2024 г. на базе научно-исследовательских лабораторий ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)»: НОЦ «Нанотехнологии», международной НИЛ «Синтез и анализ пищевых ингредиентов», НИЛ «Природоподобные конвергентные технологии и экоматериалы» кафедры пищевых и биотехнологий Высшей медико-биологической школы, Центра прикладных исследований и разработки новых конструкционных материалов ЮУрГУ (НИУ).

На первом этапе для оптимизации рецептуры основной матрицы пленочных материалов-сенсоров (ПМС) использовали: крахмал картофельный, лабораторно извлеченный из картофеля сорта Ред Скарлет; крахмал кукурузный (АО «Проксима»); целлюлозу льняную (ООО «Линум»); альгинат натрия (ТМ Molecularmeal); хитозан (ООО «Объединенная компания «ОК»). В качестве пигментов-сенсоров выступали: экстракт черники (Bright Sunlight, Китай); экстракт куркумы («ЕдаПроф»); экстракт свеклы столовой – порошок лабораторной экстракции. Для усиления барьерных и бактерицидных свойств применяли наноструктурированный порошок оксида цинка (НЧ ZnO) (ООО ЧХЗ «Оксид»).

На этапе разработки технологии матрицы биоактивного материала-сенсора оценивали: ПМС_к на основе крахмала картофельного (КК) и экстракта черники (ЭЧ), полученный по технологии 1; ПМС_{Эуэв} на основе КК, ЭЧ и эмульсии Пикеринга (ЭП) (0,5 % ZnO) по технологии 2 (НУЗВ 5 мин, 700 Вт/л); ПМС_{Эуэв} на основе КК, ЭЧ и ЭП (1,0 % ZnO) по технологии 2 (НУЗВ 5 мин, 700 Вт/л); в качестве контроля – пленка поливинилхлоридная для упаковки пищевой продукции (ГОСТ 25250-2023).



Рисунок 1 – Схема проведения экспериментальных исследований

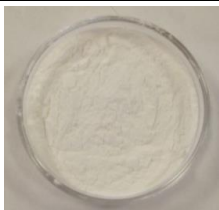
В технологии биоактивных материалов в качестве действующего инструмента микроструктурирования компонентов применяли ультразвуковой аппарат гомогенизатор Q700 Sonicator (700 Вт) с зондом $1/2$, частота 20 кГц, диапазон варьирования мощности установки 1–100 %.

Для оценки эффективности ПМС в качестве модельных пищевых систем применяли: образцы мяса птицы (филе бедра куриное охлажденное, ГОСТ 31962-2013), образцы морепродуктов (креветки размороженные, ГОСТ 20845-2022).

В работе использованы стандартные общепринятые и специальные методы анализа при определении химического состава, структурных свойств, физико-химических, микробиологических показателей качества и свойств исследуемых объектов, а также методы квантово-химических расчетов с применением программного обеспечения xТВ, версия 6.7.1. Молекулярный докинг осуществляли с использованием программного обеспечения AutoDock. Диапазон размера частиц определяли с помощью анализатора размера частиц серии Microtrac S3500. Для СЭМ использовали просвечивающий электронный микроскоп Jeol JEM-2100. Предел прочности оценивали на разрывной машине Instron 5942. FTIR проводили с помощью ИК-Фурье-спектрометра SHIMADZU IRTracer-100. Обработку результатов экспериментальных исследований проводили с использованием пакета программ статистического анализа.

В третьей главе представлены результаты экспериментального обоснования ресурсной базы, наиболее приемлемой для технологии основной матрицы ПМС с точки зрения доступности и сырьевой возобновляемости. В выборку биополимеров включены крахмал картофельный (КК₁), крахмал кукурузный (КК₂) и альгинат натрия (Alg-Na) (таблица 1).

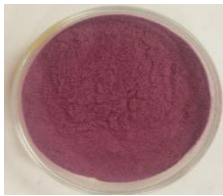
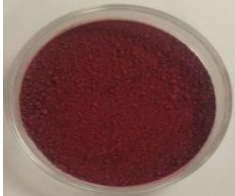
Таблица 1 – Пленкообразующие свойства выборки биополимеров

Показатель	КК ₁	КК ₂	Alg-Na
Характеристики порошков			
Внешний вид порошков			
Цвет	Белый	Белый с желтоватым оттенком	
Консистенция	Тонко диспергированный сыпучий порошок		
Размер частиц, мкм	84,89–29,29	24,3–5,3	5,65–0,0547
Свойства 1 % водной суспензии			
Растворимость в воде	В холодной воде не растворяется; в горячей – набухает и формирует устойчивый гель		Медленно растворяется в воде, формирует вязкий гель
Вязкость, мПа·с	890 ± 0,01	2,12 ± 0,01	73,6 ± 0,03
Активная кислотность, ед. pH	6,9 ± 0,1	7,1 ± 0,1	7,6 ± 0,1

Для изучения пленкообразующих свойств биополимеров определена 1 % концентрация водной суспензии. Результаты исследований с учетом вышеобозначенных критериев доказали преимущества картофельного крахмала в качестве основного материала матрицы ПМС.

По результатам оценки свойств пигментов-сенсоров экстрактов черники, куркумы и свеклы столовой в качестве органических датчиков (таблица 2) за счет чувствительности к состоянию среды с применением буферных систем (показателей влажности и активной кислотности – pH) в качестве приоритетных определены антоцианы экстракта черники.

Таблица 2 – Свойства экстрактов растительных пигментов

Показатель	Экстракт черники	Экстракт куркумы	Экстракт свеклы
Внешний вид порошка			
Цвет и консистенция порошка	Фиолетовый однородный, тонко диспергированный	Оранжевый интенсивный, неоднородной дисперсии	Красно-фиолетовый интенсивный, тонкой дисперсии
Размер частиц, мкм	300–48,2	950–453	104–94
АОА, % (DPPH)	$91,5 \pm 0,1$	$59,9 \pm 0,4$	$56,3 \pm 0,2$

Результаты скрининговых исследований активных форм пигментов (таблица 3) с применением расширенного метода плотного связывания (extended tight-binding, xTB) для антоцианов ЭЧ дополнили обоснование выбора.

Таблица 3 – Расчет молекулярной энергии антоцианов экстракта черники с использованием метода xTB

Расчетный параметр	Компонент антоцианового комплекса в экстракте черники			
	Миртиллин	Цианидин	Петунидин	Пеонидин
Total energy, Eh	–108,88	–62,01	–73,76	–69,70
Gradient norm, Eh/a0	0,270	0,287	0,263	0,263
Energy (HOMO), эВ	–9,2644	–7,8543	–9,3933	–9,3605
Energy (LUMO), эВ	–9,1855	–6,8359	–9,3150	–9,2821
HOMO-LUMO gap, эВ	0,0789	1,0183	0,0783	0,0784
Fermi-level, эВ	–9,2075	–8,2830	–9,3368	–9,3039
SCC energy, Eh	–109,99	–62,84	–74,63	–70,57
Repulsion energy, Eh	0,869	0,827	0,875	0,869

Экстракт черники при высоком значении общей антиоксидантной активности (DPPH) на уровне ($91,5 \pm 0,1$)% имеет максимально высокую молекулярную энергию по миртиллину (–108,88 Eh) по сравнению с куркуминоидами (–79,43) и беталаинами (–85,98).

С учетом результатов исследований (см. таблицы 1–3) для получения матрицы биоактивного материала-сенсора выбрана композиция на основе картофельного крахмала и экстракта черники.

В четвертой главе представлены результаты разработки технологических подходов к получению матрицы биоактивного упаковочного материала.

Модельные образцы биоактивных пленочных материалов получали методом литья с последующим высушиванием в конвективных сушилках при температуре 70 °С и относительной влажности воздуха не более 80 %. Состояние микроструктуры ПМС, полученных с использованием двух вариантов технологических воздействий (рисунок 2), иллюстрирует влияние НУЗВ на внутреннее состояние матрицы.

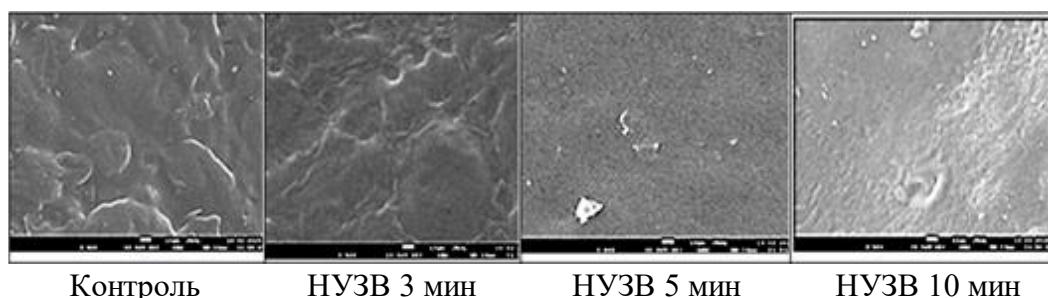


Рисунок 2 – Микроструктура ПМС (СЭМ, $\times 1000$)

Внесение частиц антоцианов в пленочную матрицу позволяет формировать дополнительные поперечные связи с биополимером, что повышает предел прочности ПМС с 10,45 до 12,41 МПа·с (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние НУЗВ на функциональные и эксплуатационные свойства модельных ПМС на основе комплекса КК₁ и ЭЧ

Объект исследования с учетом режимов НУЗВ (мощность, Вт; экспозиция, мин)	АОА, % (DPPH)	Предел прочности, МПа	Растворимость в воде, %	Водопоглощение, %	Миграция веществ в гидрофильные системы, мг/дм ³
Контроль*	89,9 ± 0,5	10,45 ± 1,2	57,48 ± 0,2	62,43 ± 0,1	0,284 ± 0,5
3 мин; 400 Вт	91,4 ± 0,6 ↑	10,62 ± 1,0 ↑	61,30 ± 0,4 ↑	65,20 ± 0,1 ↑	0,286 ± 0,5 ↑
5 мин; 400 Вт	92,1 ± 0,5 ↑	11,86 ± 1,1 ↑	47,56 ± 0,6 ↓	60,60 ± 0,4 ↓	0,282 ± 0,6 ↓
10 мин; 400 Вт	91,0 ± 0,5 ↑	12,02 ± 1,0 ↑	46,45 ± 0,1 ↓	58,35 ± 0,2 ↓	0,285 ± 0,8 ↑
3 мин; 700 Вт	92,2 ± 0,4 ↑	10,77 ± 1,1 ↑	62,68 ± 0,1 ↑	69,35 ± 0,1 ↑	0,289 ± 0,4 ↑
5 мин; 700 Вт	93,7 ± 0,5 ↑	12,27 ± 0,9 ↑	49,68 ± 0,4 ↓	58,03 ± 0,2 ↓	0,279 ± 0,6 ↓
10 мин; 700 Вт	92,8 ± 0,5 ↑	12,41 ± 1,3 ↑	47,03 ± 0,1 ↓	60,86 ± 0,2 ↓	0,286 ± 0,4 ↑
Примечание – * Контролем служили образцы, полученные методом прямого внесения пигмента-сенсора.					

Результаты оценки способности ПМС к деградации (рисунки 3 и 4) доказаны интенсивным снижением показателей массы и визуальной деградацией матрицы.

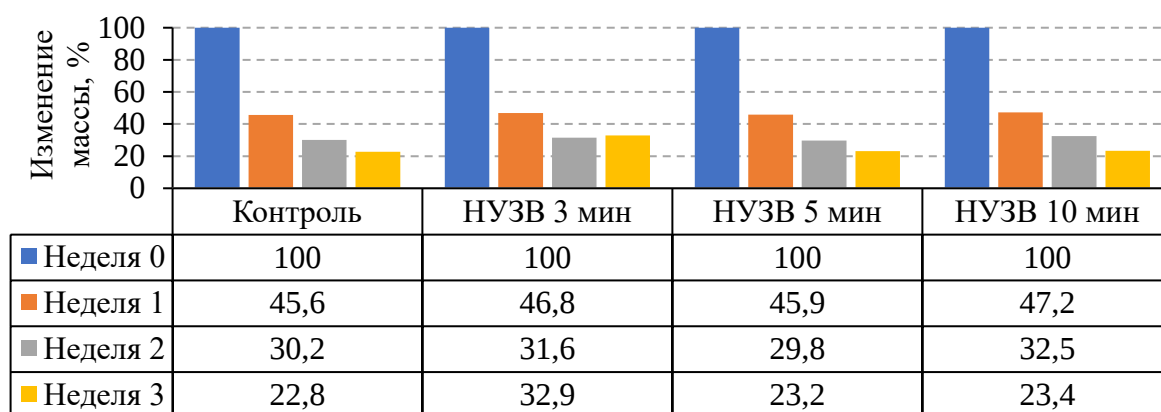


Рисунок 3 – Снижение массы образцов ПМС в компосте в течение 3 недель

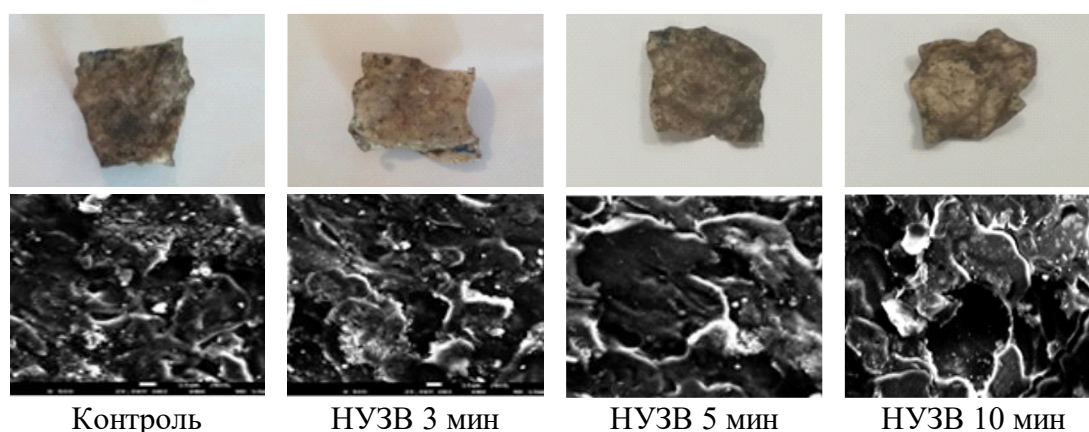
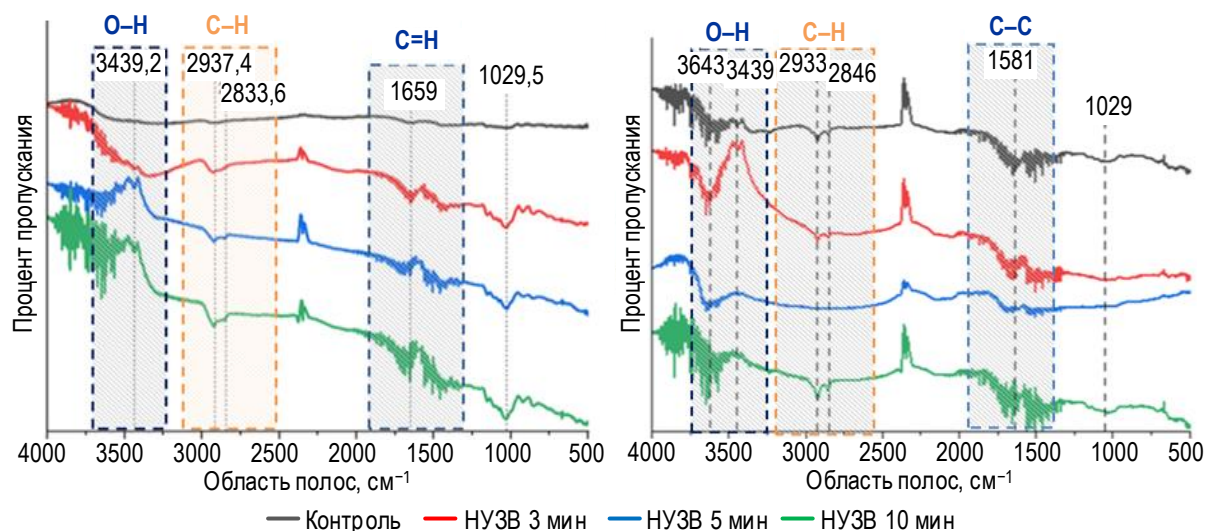


Рисунок 4 – Микрофотографии (верхний ряд) и снимки СЭМ (нижний ряд, $\times 500$) ПМС, изъятых из компоста через 3 недели

Для изучения преобразований компонентов матрицы ПМС под влиянием НУЗВ методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) оценивали изменения в функциональных группах веществ, определяющих реакцию сенсоров на показатель влажности (рисунок 5).

Анализ инфракрасных спектров образцов ПМС подтвердил влияние НУЗВ на внутримолекулярные взаимодействия в матрице материала, которые зафиксированы в спектральных пиках в волновых числах ~ 1029 , ~ 1581 , ~ 2846 , ~ 2933 , ~ 3439 и 3643 см^{-1} , что демонстрирует абсорбцию на растяжениях связей $\text{O}-\text{H}$, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$. Для ПМС на основе НУЗВ 5 мин установлено снижение интенсивности пика в диапазоне волновых чисел $2933-2846 \text{ см}^{-1}$ растяжения $\text{C}-\text{H}$, что определяет эффективность данной продолжительности воздействия НУЗВ.

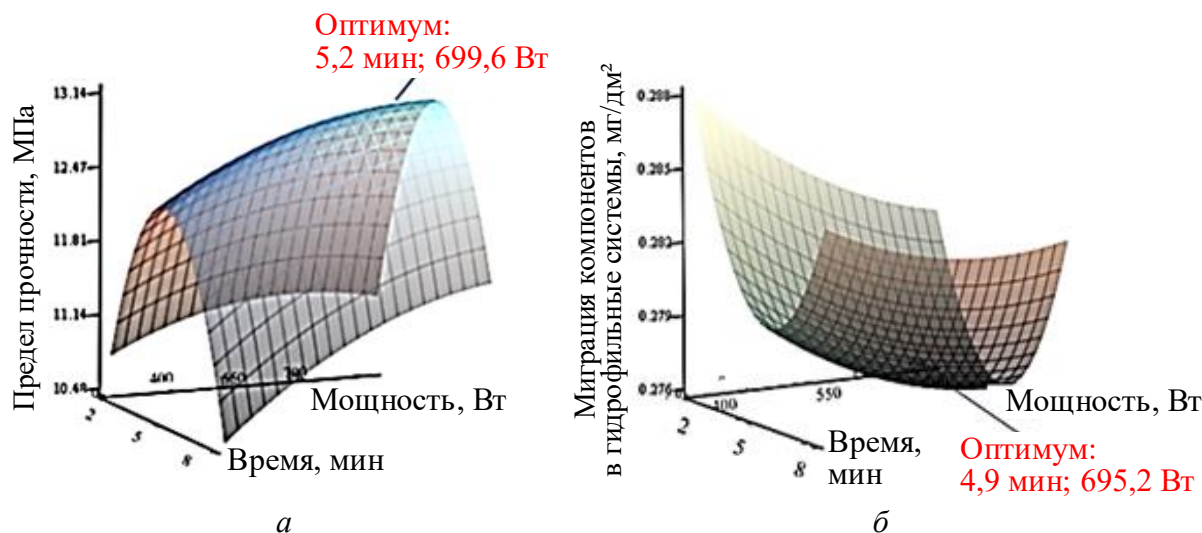
Установленные изменения прослеживаются при оценке паропроницаемой способности ПМС от $(4,21 \pm 0,2)$ до $(4,92 \pm 0,4) \cdot 10^{-7} \text{ г/м}^2 \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-1}$, что следует учитывать при выборе пленочных материалов для пищевой системы с учетом требований к влажности при хранении.



Функциональная группа	Область полос образцов, см ⁻¹	
	исходных	после выдержки
Растяжение связи С-О	1029	1029
Растяжение ароматических колец С?С	1581	1581
Растяжение связи О=С=О	2364	2364
Растяжение связи С-Н	2833–2937	2933–2846
Растяжение связи О-Н	3439	3439–3643

Рисунок 5 – ИК-спектры образцов ПМС в реакции водопоглощения до и после инкубирования

С использованием методики центрального композиционного планирования, основанной на двухфакторном анализе, проведено моделирование процесса обеспечения эффективного применения НУЗВ в технологии получения биоактивных упаковочных материалов (рисунок 6).



$$Y_1 = -0,187X_{12} - 9,407 \cdot 10^{-6}X_{22} + 4,722 \cdot 10^{-4}X_1X_2 + 1,634X_1 + 0,011X_2 + 5,124;$$

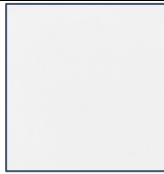
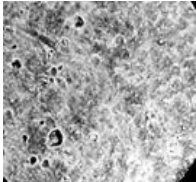
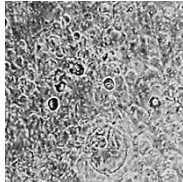
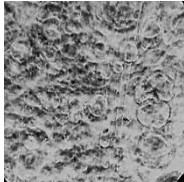
$$Y_2 = 6,852 \cdot 10^{-4}X_{12} + 4,074 \cdot 10^{-8}X_{22} + 2,222 \cdot 10^{-6}X_1X_2 - 8,296 \cdot 10^{-3}X_1 - 6,759 \cdot 10^{-5}X_2 + 0,32.$$

Рисунок 6 – Поверхность отклика зависимости режимов НУЗВ от предела прочности (а) и миграция компонентов в гидрофильные системы (б)

С учетом технических возможностей прибора в качестве оптимального для получения ПМС определен режим НУЗВ: мощность 700 Вт/л; экспозиция 5 мин. Этот режим использовали в дальнейших исследованиях.

Для компенсации недостатков барьерных свойств (паропроницаемости, водопоглощения) и повышения бактерицидных свойств ПМС на этапе эмульгирования вводили биоактивный пищевой ингредиент – эмульсию Пикеринга (патент № 2812707) (таблица 5).

Таблица 5 – Свойства образцов ПМС с включением ЭП, структурированной Alg-Na и НЧ ZnO

Показатель	Образец ПМС		
	Контроль*	ПМС + ЭП: 1 % Alg-Na; 0,5 % ZnO	ПМС + ЭП: 1 % Alg-Na; 1 % ZnO
Внешний вид пленок			
Микроструктура (увеличение ×100)			
Толщина, мм	0,20 ± 0,1	0,19 ± 0,1	0,21 ± 0,1
Растворимость в воде, %	41,87 ± 0,2	40,68 ± 0,1	40,24 ± 0,2
Водопоглощение, мас. %	58,40 ± 0,2	57,54 ± 0,2	43,58 ± 0,2
Паропроницаемость, · 10 ⁻⁷ г/м ⁻¹ с ⁻¹ Па ⁻¹	3,60 ± 0,3	3,22 ± 0,3	3,10 ± 0,3
АОА, % (DPPH)	84,8 ± 0,1	90,2 ± 0,2	93,0 ± 0,3
Непрозрачность (A ₆₀₀ /mm)	1,29	1,37	1,52
Примечание – * Контролем служили образцы, полученные методом прямого внесения пигмента-сенсора.			

Эмульсия Пикеринга значительно усиливает бактерицидные и фунгицидные свойства ПМС (рисунок 7). Максимальная зона задержки роста *E. coli* составила (11,33 ± 0,1) мм при АОА (DPPH) (93,0 ± 0,3) %, что характеризует высокую эффективность ПМС в регулировании КМАФАнМ и БГКП. Установлены фунгицидные свойства ПМС в отношении штамма плесневых грибов вида *Aspergillus flavus*; наиболее активны ПМС, фортифицированные ЭП с содержанием 1,0 % НЧ ZnO.

Алгоритм реализации технологических подходов к получению биоактивных упаковочных материалов для пищевых систем с функцией индикации изменений качества представлен на рисунке 8.

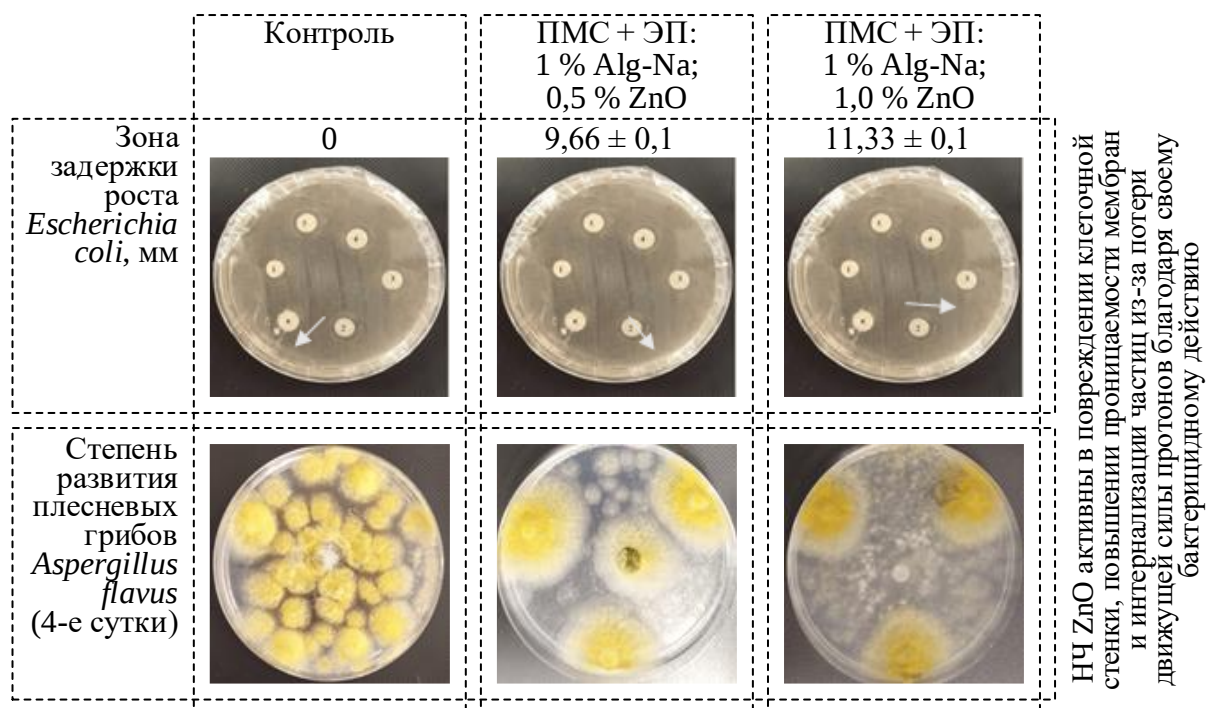


Рисунок 7 – Активность бактериальной и мицелиальной микрофлоры на моделях ПМС, фортифицированных ЭП Alg-Na/НЧ ZnO

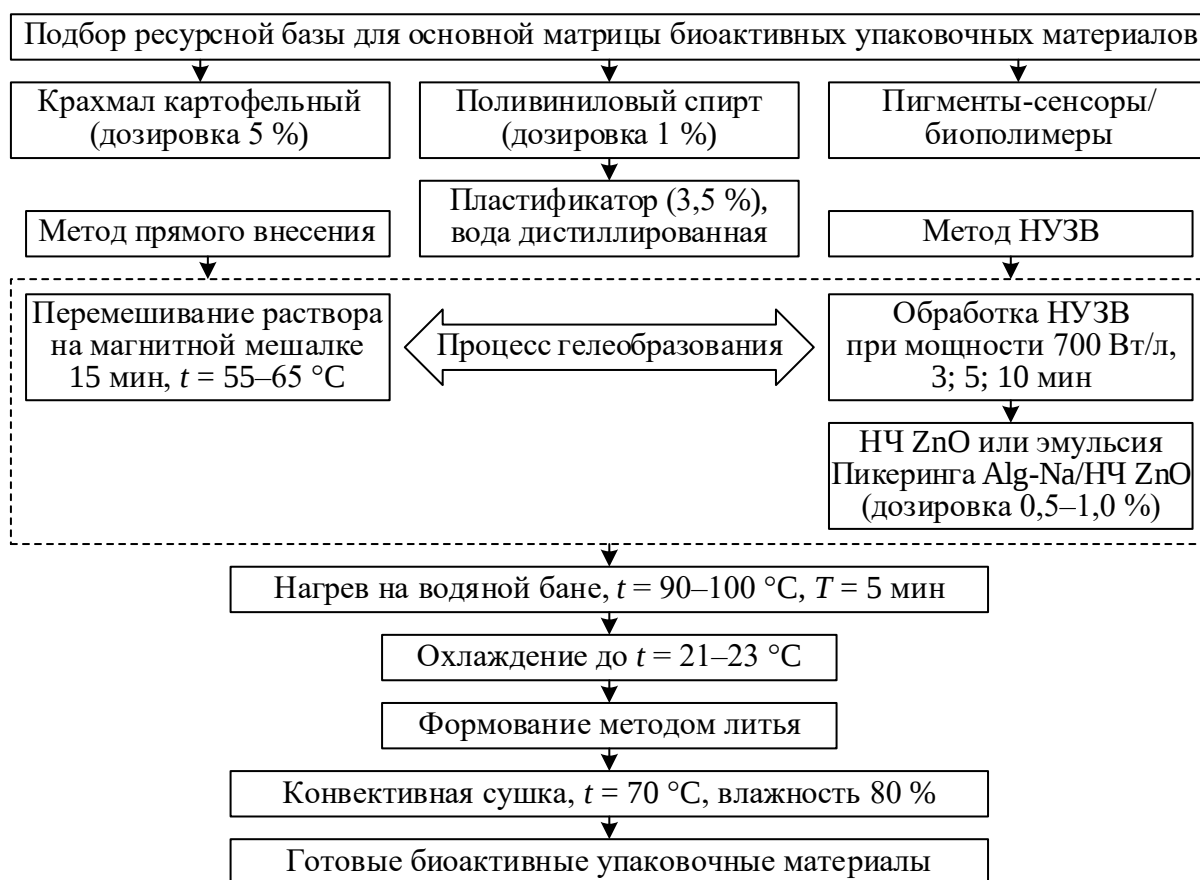


Рисунок 8 – Общая схема получения ПМС для пищевых систем

В пятой главе приведены результаты исследования ПМС для идентификации изменений качества пищевых систем при хранении по маркеру «изменение показателя pH» на модельных пищевых системах (охлажденное мясо птицы и креветки варено-мороженые) с ограниченным сроком хранения ввиду высоких рисков бактериальной порчи.

Прогностические исследования взаимосвязи активных форм антоцианов ЭЧ (миртиллин, цианидин, петунидин, пеонидин) с выбранными бактериальными ферментами и показателями pH в системе «лиганд (антоциан) – рецептор (фермент)» позволили по величине энергии связывания (таблица 6) оценить сенсорный отклик при росте микрофлоры и повышении рисков ферментативного разложения протеинов продукта.

Таблица 6 – Молекулярные взаимодействия лиганда-антоциана с рецепторами бактериальных ферментов*

Лиганд (антоциан)	Рецептор (фермент)	Энергия связывания лиганда, ккал/моль
Миртиллин	Фумаратредуктаза	–6,7
	6-фосфоглюконатдегидрогеназа	–5,5
	Ксилонолактоназа	–6,4
Цианидин	Фумаратредуктаза	–7,7
	6-фосфоглюконатдегидрогеназа	–6,6
	Ксилонолактоназа	–7,5
Пеонидин	Фумаратредуктаза	–7,5
	6-фосфоглюконатдегидрогеназа	–6,2
	Ксилонолактоназа	–6,2
Петунидин	Фумаратредуктаза	–8,0
	6-фосфоглюконатдегидрогеназа	–5,7
	Ксилонолактоназа	–6,1
Примечание – Цветом выделены наибольшие энергии связи.		

В выборку вошли ферменты, критически важные при низких температурах хранения; их ингибирование обеспечит метаболический сбой. Таким образом, антоцианы потенциально эффективны в предотвращении нежелательных глубоких изменений в пищевой системе, определяющих порчу.

Визуализация «лиганд – рецептор» рассчитана с использованием метода молекулярного докинга для трехмерных молекулярных моделей структур формируемых комплексов (рисунок 9).

На этапе закладки на хранение все образцы модельных пищевых систем соответствовали нормативным требованиям для градации качества «свежее».

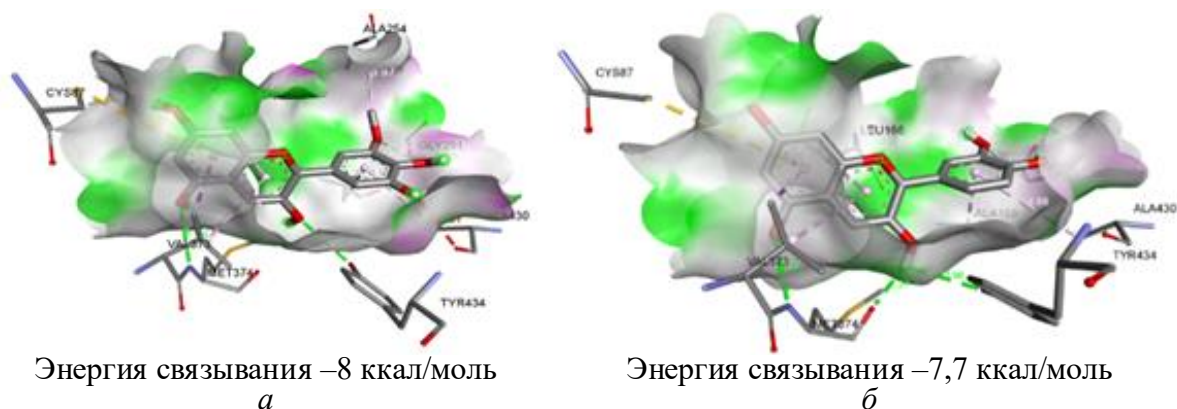


Рисунок 9 – 3D-молекулярная структура стыковки петунидина (*a*) и цианидина (*б*) с ферментом фумаратредуктазой

В процессе хранения фиксировали изменения отклика чувствительности ПМС (по разработанной колориметрической шкале) при изменении pH; в совокупности с физико-химическими показателями качества пищевых продуктов контролировали значения pH, amino-аммиачного азота и микробиологических показателей (рисунки 10–13, таблица 14).

В последний период хранения пищевых систем наблюдались интенсивные изменения качества пищевых продуктов. Первоначальные изменения перехода цвета антоцианов в составе ПМС визуализировались в образцах морепродуктов через 24 ч, в образцах мяса птицы – через 48 ч. После 48 ч хранения морепродуктов отмечались выраженные изменения перехода цвета ПМС – от фиолетово-красного до фиолетово-зеленого, что согласуется с результатами физико-химических и микробиологических исследований.

Морепродукты, упакованные в ПМС КК + ЭЧ (вариант 1), через 48 ч хранения накапливали до 1 мг amino-аммиачного азота, КМАФАнМ составило $51 \cdot 10^3$ КОЕ/см³; КМАФАнМ в образцах, упакованных в ПМС ЭП Alg-Na/ZnO (вариант 2), – до $48 \cdot 10^3$ КОЕ/см³, что на 22,5 % меньше контроля.

Результаты исследований свидетельствуют об антибактериальной активности модельных образцов ПМС, что доказывает их перспективность при мониторинге качества упакованных продуктов по индикации pH среды для определения градации качества (рисунок 14).

Таким образом, по совокупности результатов проведенного диссертационного исследования можно утверждать, что разработанные технологические подходы и ресурсное исполнение ПМС позволяют в полном объеме обеспечить заявленные функциональные свойства, направленные на сохранение качества и индикацию изменений в процессе хранения, упакованных пищевых систем. Реакция ПМС изменением цвета указывает на значение pH преобразования белковых компонентов в пищевых системах и может применяться для установления градации их качества.

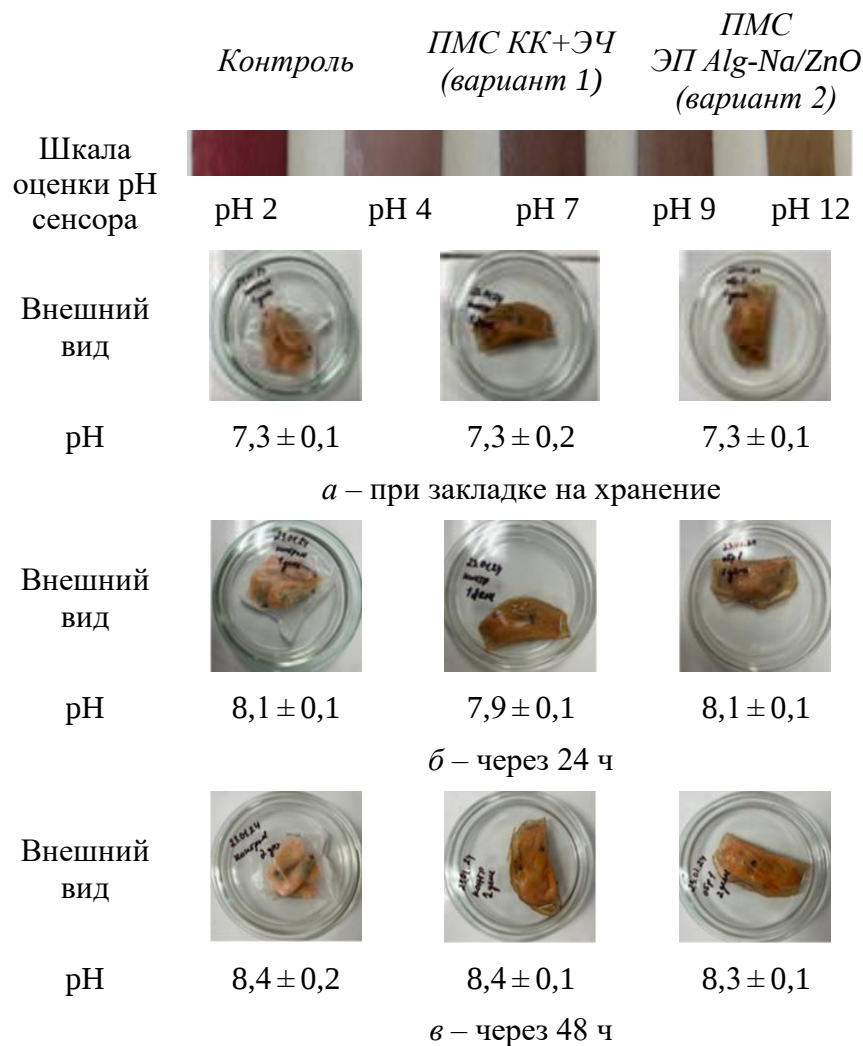


Рисунок 10 – Отклик ПМС на изменение показателя pH при хранении

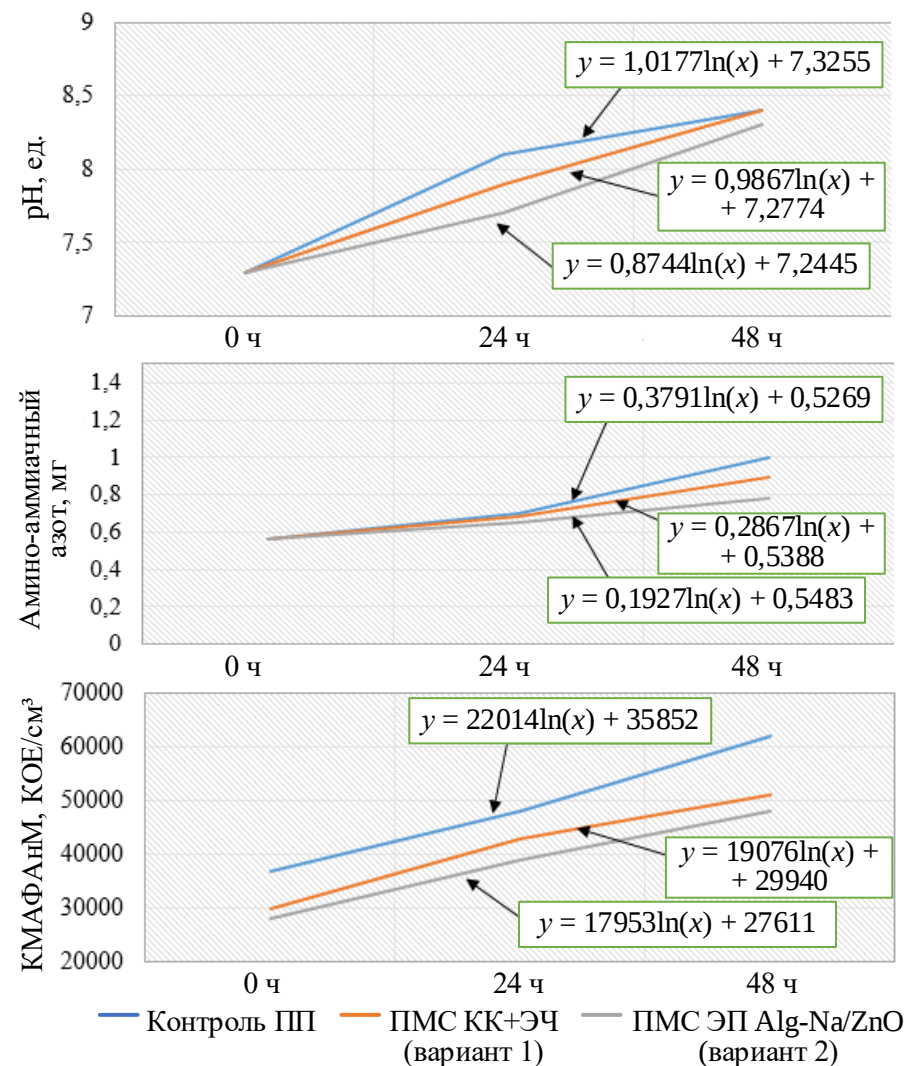


Рисунок 11 – Динамика физико-химических и микробиологических показателей качества морепродукта (креветки) при хранении

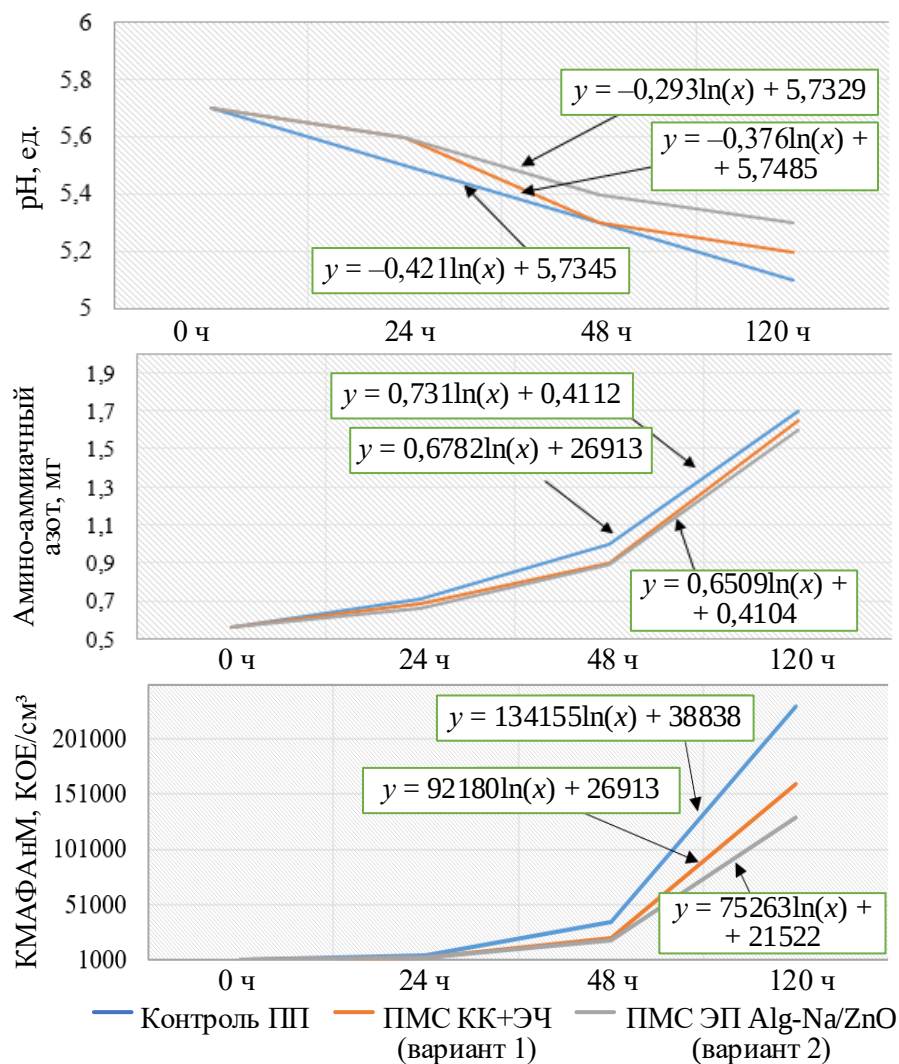
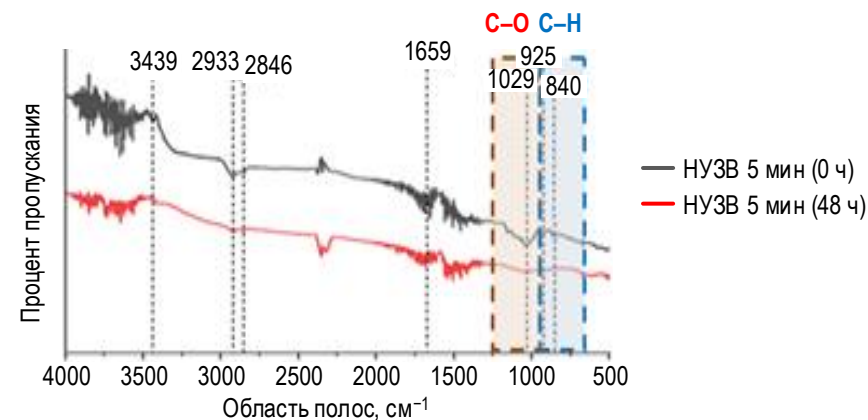


Таблица 7 – Изменения в пищевой системе образцов мяса птицы на основе реакции тестовых сенсоров ПМС и люминесцентного анализа при хранении

Параметр сравнения	Длительность инкубации ПМС ЭП Alg-Na/ZnO (вариант 2), ч			
	0	48	96	120
Внешний вид				
Цвет	Фиолетово-красный		Слабый фиолетово-красный	Слабый фиолетово-зеленый
Люминесцентный анализ				



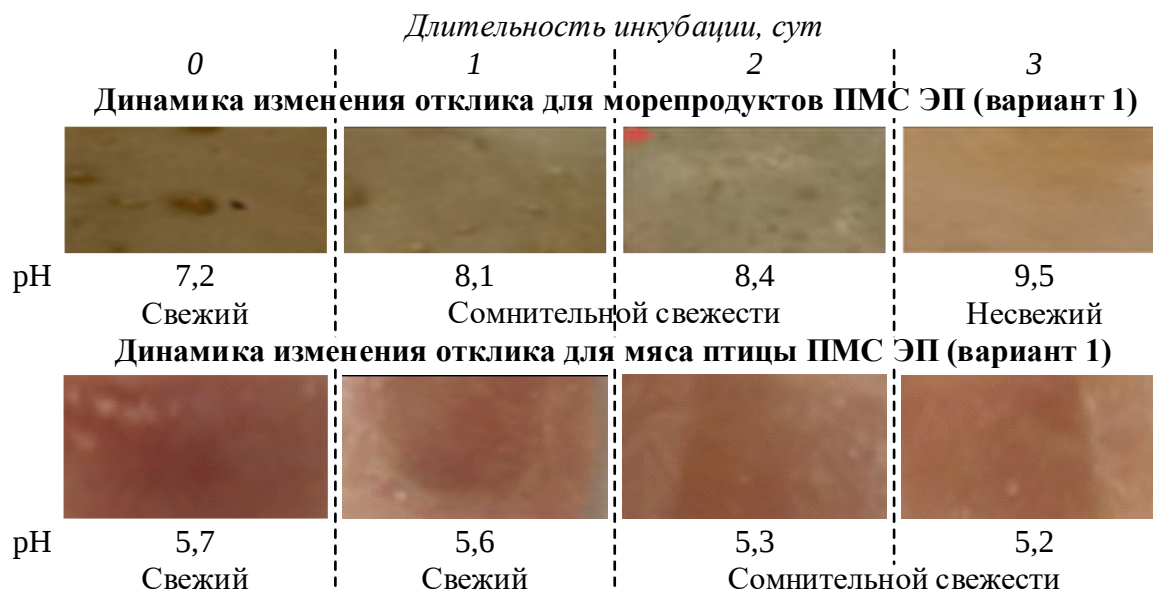


Рисунок 14 – Динамика отклика ПМС, чувствительных к рН, для индикации градации качества пищевой системы

В диссертации представлены результаты расчета экономической эффективности, разработана документация по стандартизации, проведена промышленная апробация новых биоматериалов-сенсоров для упаковки пищевых систем. Себестоимость ПМС может варьироваться от 50 до 100 р. (за 100 см²) и зависит от компонентного состава и размерных характеристик материала и свойств. Себестоимость используемого сырья (крахмал картофельный, глицерин, активный компонент для производства ПМС диаметром 1 см варьируется в диапазоне от 5 до 10 р. за 1 шт. Колориметрическая шкала контроля свежести пищевых систем может включать в себя от 1 до 5 датчиков-сенсоров. Планируемый ежегодный экономический эффект составит 2,5 млн р. Предполагаемый срок окупаемости при внедрении разработанной технологии получения биоактивных материалов составит не более 2–3 лет.

Заключение

В результате проведенной работы были решены все поставленные задачи, на основании чего сделаны следующие выводы.

1. Обоснован компонентный состав биополимеров основной матрицы биоактивных пленочных материалов. Показано, что в контексте возможности использования для получения матрицы пленочных материалов приоритетны следующие ресурсы: картофельный крахмал, кукурузный крахмал и альгинат натрия; для функций индикации изменений качества пищевых систем – растительные пигменты: антоцианы, куркуминоиды и беталаины.

2. Исследован биотехнологический потенциал выборки биополимеров и пигментов. Биополимеры выборки образуют устойчивые гидрогели, при

потере влаги формируют пленочную структуру; вязкость 1 % водной суспензии картофельного крахмала составляет $(890 \pm 0,01)$ мПа·с, для кукурузного крахмала и Alg-Na – $(2,12 \pm 0,01)$ и $(73,6 \pm 0,03)$ мПа соответственно. Оптимальным для наполнения биополимерной матрицы в качестве пигмента-сенсора является экстракт черники: антиоксидантная активность (DPPH) на уровне $(91,5 \pm 0,1)$ % при максимально возможном показателе молекулярной энергии по миртиллину ($-108,88$ Eh).

3. Проведен анализ предлагаемых технологических решений для получения биоактивных упаковочных материалов в целях хранения пищевых систем. Разработана технология получения биоактивного упаковочного материала с применением низкочастотного ультразвукового воздействия, определены его оптимальные параметры для улучшения функциональных и эксплуатационных свойств ПМС. Установлено, что низкочастотное ультразвуковое воздействие в режиме: мощность 700 Вт/л, частота $(20 \pm 1,65)$ кГц и длительность 5 мин, является эффективным инструментом для модификации матрицы ПМС КК + ЭЧ (вариант 1) и ПМС ЭП (вариант 2) с равнозначным композитным составом.

4. Проведена оценка влияния эффектов низкочастотного ультразвукового воздействия. При обработке композитной суспензии низкочастотным ультразвуковым воздействием мощностью 700 Вт/л достигается максимальная антиоксидантная активность, которая составляет $(93,7 \pm 0,5)$ % (DPPH). Показатель водопоглощения находится на уровне $(58,03 \pm 0,2)$ % при растворимости $(49,68 \pm 0,4)$ %. Паропроницаемость за 24 ч составляет $(4,73 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$ г/м²·с⁻¹Па⁻¹. При установленном режиме была достигнута однородная структура поверхности, а также на изломе пленочного образца. Полученные биоактивные материалы-сенсоры нетоксичны и безопасны при контакте с пищевыми системами за счет применения безопасных сырьевых компонентов и технологий.

5. Объединение активных антоциановых компонентов в единую систему с наночастицами ZnO обеспечивает антимикробный эффект, а также чувствительность пленок к изменению pH среды в условиях высокой влажности, что позволяет отнести биоактивные упаковочные материалы-сенсоры для пищевых систем к pH-чувствительным. Установлено, что все образцы ПМС могут сигнализировать о степени свежести пищевой системы за счет изменения цветовой гаммы при наличии микробной порчи, сопровождающейся изменениями физико-химических и микробиологических показателей качества.

6. Проведена оценка экономической эффективности, разработана документация по стандартизации, проведена промышленная апробация новых биоактивных материалов для упаковки пищевых систем. Себестоимость ПМС может варьироваться от 50 до 100 р. (за 100 см²) и зависит от компонентного состава и размерных характеристик материала и свойств. Себестоимость используемого сырья (крахмал картофельный, глицерин, активный

компонент для производства ПМС диаметром 1 см) варьируется в диапазоне от 5 до 10 р. за 1 шт. Колориметрическая шкала контроля свежести пищевых систем может включать от 1 до 5 датчиков-сенсоров, встроенных в основную матрицу упаковки.

Список работ, опубликованных автором по теме исследования

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

1. Kadi, A. Enhancing biodegradable composite packaging using primary emulsion of guar gum: a sustainable solution for environmental challenges / A. Kadi, **A. Malinin**, I. Potoroko[et al.] // Latin American Journal of Pharmacy. – 2024. – Vol. 43 (special issue, pt. 1). – P. 259–263.

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК (K1, K2)

2. Потороко, И. Ю. Влияние эффектов ультразвука на свойства биodeградируемого полимера, на основе картофельного крахмала / И. Ю. Потороко, А. В. Цатуров, **А. В. Малинин** [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия: Пищевые и биотехнологии. – 2019. – Т. 7, № 4. – С. 94–103. (K1)

3. Потороко, И. Ю. Биоразлагаемые материалы на основе растительных полисахаридов для упаковки пищевых продуктов. Часть 1 / И. Ю. Потороко, **А. В. Малинин**, А. В. Цатуров, У. Багале // Вестник ЮУрГУ. Серия: Пищевые и биотехнологии. – 2020. – Т. 8, № 2. – С. 21–28. (K1)

4. Потороко, И. Ю. Биоразлагаемые материалы на основе растительных полисахаридов для упаковки пищевых продуктов. Часть 2: Управление процессами утилизации / И. Ю. Потороко, **А. В. Малинин**, А. В. Цатуров [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия: Пищевые и биотехнологии. – 2020. – Т. 8, № 4. – С. 30–37. (K1)

5. Потороко, И. Ю. Растительные полисахариды в составе матрицы биоразлагаемого материала: современные технологии / И. Ю. Потороко, Н. В. Науменко, **А. В. Малинин** [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия: Пищевые и биотехнологии. – 2021. – Т. 9, № 4. – С. 30–35. (K1)

6. Потороко, И. Ю. Биоразлагаемые материалы на основе растительных полисахаридов для упаковки пищевых продуктов. Часть 3: Исследование способности к биоразложению / И. Ю. Потороко, **А. В. Малинин**, А. В. Цатуров [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия: Пищевые и биотехнологии. – 2022. – Т. 10, № 1. – С. 107–116. (K1)

7. Потороко, И. Ю. Биоразлагаемые материалы на основе растительных полисахаридов для упаковки пищевых продуктов. Часть 4: Структурные изменения компонентов в матрице материала / И. Ю. Потороко, **А. В. Малинин**, А. В. Цатуров [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия: Пищевые и биотехнологии. – 2022. – Т. 10, № 4. – С. 26–35. (K1)

8. **Малинин, А. В.** Барьерные свойства пленочных экоматериалов на основе эмульсий, нагруженных альгинатом натрия / А. В. Малинин, А. В. Цатуров, М. Шемек, М. Э. Энтону // Вестник ЮУрГУ. Серия: Пищевые и биотехнологии. – 2024. – Т. 12, № 1. – С. 26–33. (K2)

9. **Малинин, А. В.** Разработка ультразвуковой технологии получения биоматериалов-сенсоров для упаковки пищевых продуктов / А. В. Малинин, И. Ю. Потороко, А. А. Руськина // Индустрия питания. – 2024. – Т. 9, № 4. – С. 5–12. (K2)

10. **Малинин, А. В.** Исследования влияния Zinc pyrithione на активные свойства пленочных экоматериалов / А. В. Малинин, М. Шемек, М. Э. Энтону // Вестник ЮУрГУ. Серия: Пищевые и биотехнологии. – 2025. – Т. 13, № 1. – С. 30–35. (K2)

Прочие публикации

11. Потороко, И. Ю. Разработка технологии модификации крахмала. Часть 1: ультразвуковое воздействие в охлаждающей системе / И. Ю. Потороко, **А. В. Малинин**, А. В. Цатуров [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия: Пищевые и биотехнологии. – 2018. – Т. 6, № 4. – С. 83–92. (K1)

12. Потороко, И. Ю. Биоразлагаемые композитные материалы на основе картофельного крахмала и поливинилового спирта / И. Ю. Потороко, **А. В. Малинин**, А. В. Цатуров, А. В. Игнатова // Индустрия питания. – 2022. – Т. 7, № 4. – С. 95–102. (K2)

13. **Малинин, А. В.** Биоразлагаемые материалы на основе композиции крахмала и хитозана: эксплуатационные свойства / А. В. Малинин, А. В. Цатуров, А. В. Игнатова, Ш. Соनावайн // Вестник ЮУрГУ. Серия: Пищевые и биотехнологии. – 2023. – Т. 11, № 2. – С. 33–40. (K1)

14. **Малинин, А. В.** Влияние эмульсии Пикеринга на основе КМЦ на барьерные свойства биоразлагаемого композитного материала / А. В. Малинин, А. В. Цатуров, Э. Р. Петросян, М. Э. Энтону // Вестник ЮУрГУ. Серия: Пищевые и биотехнологии. – 2024. – Т. 12, № 3. – С. 22–30. (K2)

15. **Малинин, А. В.** Использование эффектов ультразвука для модификации картофельного крахмала / А. В. Малинин, А. В. Цатуров, И. Ю. Потороко // Молодой исследователь: материалы 6-й науч. выставки-конф. науч.-техн. и творч. работ студентов (Челябинск, 15–17 апр. 2019 г.). – Челябинск: ЮУрГУ, 2019. – С. 91–94.

16. **Малинин, А. В.** Влияние эмульсии Пикеринга на основе КМЦ на паропроницаемую способность биоразлагаемой композитной упаковки / А. В. Малинин, И. Ю. Потороко // Сборник материалов Поландовских чтений – VI Междунар. науч.-практ. молодеж. конф. «Пищевые технологии будущего» (Москва, 5 июня 2024 г.). – М.: Белый ветер, 2024. – С. 290–294.

17. Потороко, И. Ю. Влияние эмульсии Пикеринга на основе гуаровой камеди на барьерные свойства упаковочных экоматериалов / И. Ю. Потороко, **А. В. Малинин** // Пищевая индустрия: инновационные процессы, продукты и технологии: сб. материалов Междунар. науч.-практ. конф. (Москва, 16 мая 2024 г.). – М.: РГАУ-МСХА, 2024. – С. 277–281.

18. **Малинин, А. В.** Разработка биоактивных экоматериалов и покрытий на их основе с эффектом пролонгирующего действия / А. В. Малинин, И. Ю. Потороко, А. А. Руськина // Вопросы климатических изменений и адаптации к ним в условиях регионов: сб. тез. выступлений междунар. науч.-практ. конф. в рамках Межрегион. агропром. конф. «МАК-2025» УрФО (Челябинск, 6 февр. 2025 г.). – Челябинск: ЧГУ, 2025. – С. 59–60.

Результаты интеллектуальной деятельности

1. Патент № 2708557 Рос. Федерация, МПК C08B 30/12. Способ производства модифицированного крахмала: № 2019110493: заявл. 08.04.2019: опубл. 09.12.2019 / А. А. Руськина, И. Ю. Потороко, **А. В. Малинин** [и др.].

2. Патент № 2731695 Рос. Федерация, C08J 5/18. Способ получения биоразлагаемого композиционного материала на основе растительных биополимеров (варианты): № 2019139536: заявл. 03.12.2019: опубл. 08.09.2020 / И. Ю. Потороко, **А. В. Малинин** [и др.].

3. Патент № 2784190 Рос. Федерация, C08J 5/08, C08J 5/02. Способ получения полисахаридного композиционного материала на основе ультразвукового воздействия: № 2021139822: заявл. 30.12.2021: опубл. 23.11.2022 / И. Ю. Потороко, **А. В. Малинин**, А. В. Цатуров [и др.].

4. Патент № 2812707 Рос. Федерация, A23D 7/00. Способ получения пищевого ингредиента на основе эмульсии Пикеринга: № 2023112910: заявл. 18.05.2023: опубл. 01.05.2024 / И. Ю. Потороко, А. Кади, **А. В. Малинин** [и др.].

Список сокращений и условных обозначений

Alg-Na – альгинат натрия.

КК – крахмал (1 – картофельный, 2 – кукурузный).

НЧ ZnO – наночастицы оксида цинка.

НУЗВ – низкочастотное ультразвуковое воздействие.

ПМС – пленочные материалы-сенсоры.

ЭЧ – экстракт черники.

ЭП – эмульсия Пикеринга.

Перечень вводимых терминов

Биоактивный материал – способность проявлять антиоксидантные, антимикробные и фунгицидные (противогрибковые) свойства.

Матрица – непрерывная конструкция материала, которая связывает воедино элементы или компоненты в единую систему.

Подписано в печать 01.07.2025. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.

Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ ____.

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Издательского центра Южно-Уральского государственного университета.
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.