

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи



Малинин Артем Владимирович

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

Специальность 4.3.3. Пищевые системы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Потороко Ирина Юрьевна

Челябинск – 2025

Оглавление

Введение.....	4
1 Аналитический обзор.....	10
1.1 Проблема сохранения продовольственных ресурсов, основные подходы к регулированию продовольственной стабильности	10
1.2 Качество продуктов питания. Факторы, определяющие состояние пищевой системы продукта в цепочке товародвижения	13
1.2.1 Механизмы порчи пищевых продуктов, возможности регулирования изменений	15
1.2.2 Микробиологический профиль пищевой продукции: значение для контроля качества и возможности пролонгирования сроков хранения.....	18
1.2.3 Сохраняемость пищевых продуктов, подходы к пролонгированию сроков годности	20
1.3 Упаковка пищевых продуктов: новые подходы и решения	22
1.3.1 Природные полимеры основной матрицы биоактивного упаковочного материала	30
1.3.2 Природные пигменты-сенсоры как органические датчики порчи пищевых продуктов.....	37
Заключение по первой главе	42
2 Организация эксперимента, объекты и методы исследования.....	43
2.1 Схема проведения экспериментальных исследований	43
2.2 Объекты и методы исследования	45
3 Экспериментальное обоснование ресурсной базы для получения биоактивных упаковочных материалов.....	57
3.1 Анализ свойств растительных природных полимеров для каркаса матрицы биоактивных упаковочных материалов.....	57
3.2 Результаты исследований растительных пигментов для сенсорных систем биоактивных упаковочных материалов.....	60

3.2.1 Анализ свойств растительных пигментов-сенсоров	60
3.2.2 Скрининговые исследования биоактивных веществ пигментов с применением программного обеспечения xТВ	63
4 Разработка технологии матрицы биоактивного упаковочного материала- сенсора.....	68
4.1 Исследование технологических подходов с применением кавитационного воздействия низкочастотного ультразвука.....	68
4.2 Исследование вариантов технологических подходов к оптимизации свойств биоактивных полимерных материалов-сенсоров.....	70
4.3 Исследование преобразований компонентов матрицы биополимера под влиянием ультразвукового воздействия.....	75
4.4 Влияние воздействия ультразвука и фортификации эмульсионного биоактивного ингредиента на функциональные и эксплуатационные свойства биопленок-сенсоров.....	80
5 Оценка эффективности биоактивных упаковочных материалов для сохранения пищевых систем.....	85
5.1 Молекулярное моделирование взаимосвязи активных форм пигментов антоцианов (миртиллин, цианидин, петунидин, пеонидин) в отношении ферментов и pH пищевых систем	85
5.2 Исследование изменений в пищевых системах, упакованных в биоактивные материалы-сенсоры, определение градации качества с использованием сенсорного отклика	89
5.3 Расчет экономической эффективности.....	100
Заключение	102
Список сокращений и условных обозначений	104
Список литературы	105
Приложение А Результаты интеллектуальной деятельности.....	125
Приложение Б Акты апробации.....	129
Приложение В Результаты квантово-химического исследования.....	130
Приложение Г Результаты молекулярного докинга	133
Приложение Д Технологические инструкции	138

Введение

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 представляют собой весомый материальный ущерб для экономики, а также источник 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 общемировое 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, С. Т. Morales-de la Pena и др.

В части влияния биоактивных компонентов на сохранение качества пищевых продуктов известны результаты исследования 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 получением и исследованием биоактивных экоматериалов в технологии биопленок известны работы Л. К. Асякиной, Л. С. Дышлок, 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. Результаты получения и исследования биоактивных экоматериалов и биоматериалов-сенсоров на международном уровне представлены в работах А. 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.

б) 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 чер-

ники 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 при-

менением 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» (акты промышленной апробации представлены в приложении Б диссертации).

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 автором лично либо при его непосредственном участии.

Методология исследований. Методологической основой работы являются труды отечественных и зарубежных ученых, касающихся 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, MOPAC.

Основные положения и результаты работы докладывались на конференциях, форумах и выставках различного уровня: Выставка научно-технического творче-

ства студентов (Челябинск, 2019); 72-я Студенческая научная конференция (Челябинск, 2019); Дни студенческой науки ЮУрГУ (Челябинск, 2019); Золотая осень (Москва, 2019); выставка «Иннопром-2022» (Екатеринбург, 2022); IN'HUB Международный форум инноваторов (Новосибирск, 2022); Конгресс молодых ученых (Сириус/Сочи, 2022); Конкурс инновационных экологических проектов РЖД (Челябинск, 2022); Всероссийская научно-практическая конференция «Современные материалы и методы решения экологических проблем постиндустриальной агломерации» (Челябинск, 2023); 6-я Международная научно-практическая молодежная конференция «Пищевые технологии будущего: инновационные идеи, научный поиск, креативные решения» (Москва, 2024); Конференция РГАУ–МСХА им. К. А. Тимирязева (Москва, 2024); Акселерационная программа ЮУрГУ (Челябинск, 2024); Грантовая программа Виктора Христенко «Шаг в будущее» (договор пожертвования № 240425 от 25.04.2024) (Челябинск, 2024–2025); Конгресс молодых ученых (Сириус/Сочи, 2024); Всероссийская научно-практическая конференция «Современные материалы и методы решения экологических проблем постиндустриальной агломерации» (Челябинск, 2023); Межрегиональная агропромышленная конференция «МАК 2025» (Челябинск, 2025).

Публикации. По материалам диссертационного исследования опубликованы 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 источников 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 авторов.

1 Аналитический обзор

1.1 Проблема сохранения продовольственных ресурсов, основные подходы к регулированию продовольственной стабильности

Проблема сохранения продовольственных ресурсов с целью насыщения рыночного предложения продуктами питания является актуальной задачей и реализуется в рамках национальных проектов «Продовольственная безопасность» и «Технологическое обеспечение продовольственной безопасности». В связи с этим основными приоритетами и ключевыми задачами агропромышленного комплекса являются сохранение и эффективное использование продовольственных ресурсов, техническая и технологическая независимость сельского хозяйства, пищевой и перерабатывающей промышленности, сохранение стабильного производства, рост его эффективности и повышение импортнезависимости [33; 62].

В рамках обеспечения принципов рационального производства и потребления на сегодняшний день большинство стран мира реализует разнообразные инициативы, которые сфокусированы на формировании экономики замкнутого цикла, рациональном использовании природных ресурсов, разработке рациональных подходов к производству, а также сохранении окружающей среды и природного биоразнообразия. На глобальном уровне проблема обеспечения населения продовольствием напрямую связана с вопросами сокращения продовольственных потерь и пищевых отходов [62].

По данным ФАО, в мире теряется или выбрасывается почти треть всех производимых продуктов питания, или около 1,3 млрд т в год (долевое соотношение по видам потерь представлено на рисунке 1). Важным инструментом сокращения потерь являются биотехнологические подходы к решению наиболее значимых проблем, которые выступают фундаментом национального проекта «Биоэкономика» и формируют ядро нового технологического уклада [33].



Рисунок 1 – Доля мировых продовольственных потерь и отходов по группам товаров, % от общего числа потерь, по данным World Resources Institute [62]

В качестве наиболее перспективных способов сокращения продовольственных потерь, вторичного использования пищевых отходов рассматривается оптимизация производственной цепочки пищевой промышленности за счет следующих подходов:

- внедрение технологий полного цикла, извлечение максимальной выгоды из побочных продуктов производства;
- оптимизация сбытового цикла: отказ от существующей парадигмы «забытых полок» в розничных торговых сетях; изменения в законодательстве, позволяющие направлять пищевые отходы во вторичное пищевое производство, и пр.;
- производство кормов для животных – отрасль, наиболее заинтересованная в получении пищевых отходов и побочного сырья пищевой промышленности для изготовления собственной продукции;
- использование пищевых отходов в энергетике: получение тепловой энергии за счет сжигания пищевых отходов, а также промышленное выделение из них попутных газов (фактически – превращение отходов в биотопливо) [62].

Безусловно, проблемы сохранения продовольствия для каждой страны имеют особую значимость и, как правило, регулируются законодательном. В нашей стране принципы устойчивого развития, рационального использования природных ресурсов и развития деятельности по обращению с отходами закреплены в указе

Президента РФ от 4 февраля 1994 г. № 236 «О государственной стратегии Российской Федерации по охране окружающей среды и обеспечению устойчивого развития». Создание отрасли по рациональному и эффективному обращению с отходами, в том числе пищевыми, – стратегическая задача, которая включает внедрение наилучших доступных технологий и оборудования, создание индустрии утилизации, стимулирование спроса на использование вторичного сырья [36].

Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 г., утвержденная распоряжением Правительства РФ от 25 января 2018 г. № 84-р, является основой для формирования и реализации государственной промышленной и научно-технологической политики на федеральном, региональном, муниципальном и отраслевом уровнях в сфере обработки, утилизации и обезвреживания отходов, ресурсосбережения и вовлечения отходов в хозяйственный оборот [37].

Таким образом, в текущей ситуации в качестве приоритетных направлений рассматриваются максимальное использование сырья и материалов, а также предотвращение образования отходов пищевого назначения, которые в рамках осуществления политики устойчивого развития тесно взаимосвязаны. Утвержденный Президиумом Совета при Президенте России по стратегическому развитию и национальным проектам (протокол от 24 декабря 2018 г. № 16) паспорт национального проекта «Экология» предусматривает решение проблемы обращения с ТКО и отходами I и II классов опасности, которые в совокупности составляют около 1 % образующихся в стране отходов производства и потребления. В то же время около 17 % продуктов питания портятся или утилизируются в домашних хозяйствах потребителей, в магазинах или в местах общественного питания; каждый житель России (по данным доклада ООН) выбрасывает в год 33 кг продовольствия, а в некоторых странах продовольственные потери достигают до 90–93 кг на человека в год [72].

Продовольственные потери, обусловленные комплексом факторов, возникают на разных этапах товародвижения и выражаются в изменениях количественных и качественных характеристик. Следует отметить, что переработка отходов

не всегда является правильным и единственным решением обозначенных выше проблем; целесообразнее найти возможности для обеспечения пролонгированных гарантий качества пищевой продукции на всех этапах товародвижения.

В связи с этим поиск действенных решений для задачи сохранения продовольствия имеет глобальный уровень и является весьма актуальным направлением исследований, требующих научных и технологических разработок.

1.2 Качество продуктов питания. Факторы, определяющие состояние пищевой системы продукта в цепочке товародвижения

Качество продуктов питания является самой сложной характеристикой в рамках сохранения регламентируемых стандартами показателей при изменении внешних климатических условий (температура, влажность, действие света). Даже незначительные отклонения в температурно-влажностном режиме на разных этапах товародвижения (например, при транспортировке и хранении) могут стать серьезной проблемой для обеспечения стабильности состояния всей системы продукта [34; 35].

В настоящее время термин «пищевая система» и (или) «пищевая матрица» используется учеными в области пищевых продуктов как синоним самой пищи или ее микроструктуры, в некоторых случаях рассматривается как физическая область, которая содержит определенные конструкции химических компонентов (например, макро- и микронутриентов) в изоляции или свободном состоянии, обеспечивающие функциональность системы. По мере формирования продукта пищевая система реагирует на технологические процессы производства, что проявляется в изменении физического состояния системы, преобразовании за счет эндогенных компонентов, добавлении инертных и живых компонентов либо накоплении вторичных продуктов жизнедеятельности микроорганизмов [76].

Следует учитывать, что устойчивых во времени пищевых систем почти не существует, поэтому их следует рассматривать как мобильные системы, скорость преобразования которых зависит от внешних и внутренних условий. Особую озабоченность вызывают пищевые продукты с коротким сроком хранения, имеющие в составе матрицы компоненты, легко поддающиеся негативным изменениям нативного состояния и преобразуемые с накоплением токсичных веществ.

Важное свойство продуктов питания – их полезность, которая связана с биологической и физиологической ценностью, преимущественно определяемой макронутриентами (протеины, липиды, углеводы). Легко изменяемыми во времени являются протеины и липиды, которые в пищевой матрице продукта могут обуславливать подвижность состава и свойств матричного каркаса [158]. Традиционно среди причин, провоцирующих утрату потребительских свойств и формирующих продовольственные потери (рисунок 2), выделяют физические, химические и микробиологические процессы; как правило, последние определяют риски для потребителя.

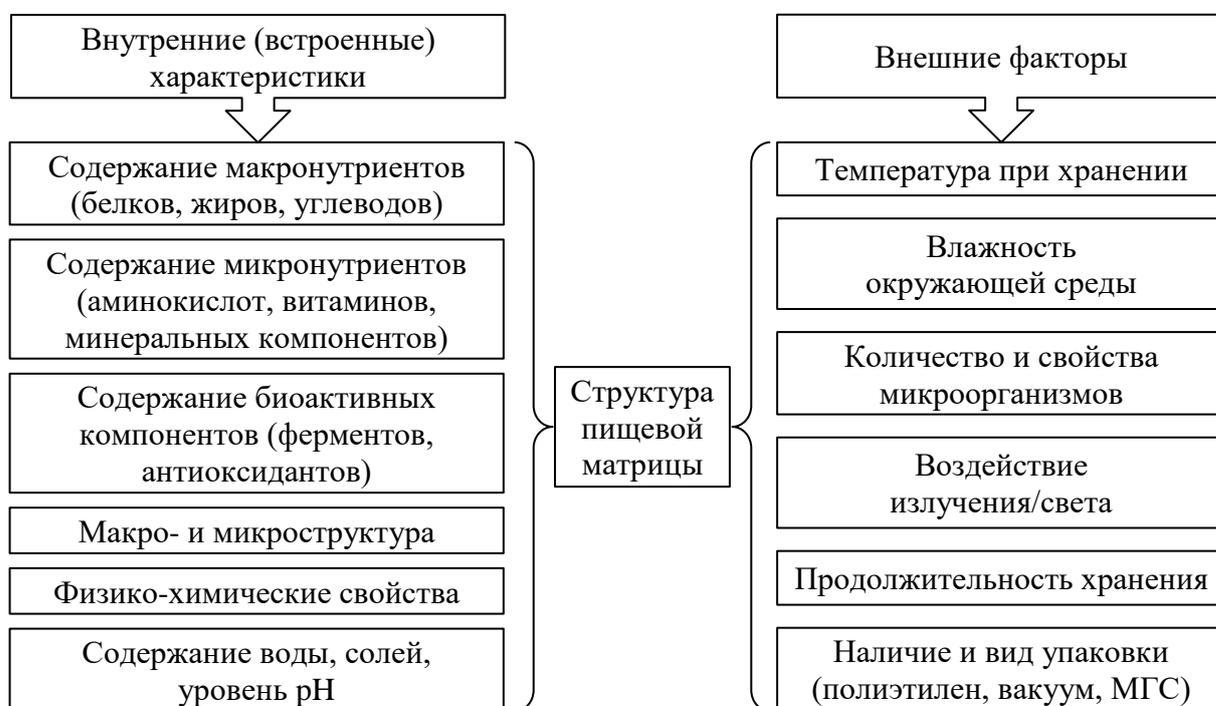


Рисунок 2 – Внутренние свойства и внешние факторы, которые могут влиять на пищевые матричные системы

Минимизация рисков порчи начинается с изучения процессов, определяющих скорость преобразования пищевой системы, – чаще всего ферментативных реакций, роста микроорганизмов и химических изменений, с акцентом влияния на безопасность и качество пищевых продуктов [115].

Основные стратегии в области изменения подходов к организации хранения продуктов питания включают инновационные упаковочные решения, передовые методы хранения и самые современные технологии, такие как нанотехнологии и «умная» упаковка, которые продлевают срок годности и повышают безопасность. Для рационального решения задач, поставленных в стратегических документах, важно понимать механизмы порчи, последовательность провоцирующих ее процессов и направления возможного регулирования скорости ее развития.

1.2.1 Механизмы порчи пищевых продуктов, возможности регулирования изменений

Порча пищевых продуктов является результатом прогрессирующего и кумулятивного ухудшения, которому подвергается продукт в цепочке жизненного цикла от сбора урожая до потребления. Выявление факторов, ответственных за порчу продуктов питания, имеет решающее значение для разработки эффективных стратегий ее предотвращения или минимизации. Основными агентами, провоцирующими начало преобразований, являются микроорганизмы и ферменты, которые играют важную роль в изменении внешнего вида, текстуры, вкуса и питательной ценности пищи. Идентификация этих агентов и управление ими на ранних стадиях возможного возникновения имеют большое значение для обеспечения сохранности продуктов, продления срока годности и исключения отходов [85]. Достаточно часто агенты процессов снижения качества приводят к ухудшению качества и безопасности пищевых продуктов независимо друг от друга или в

сочетании. Понимая, какие факторы способствуют росту микроорганизмов или подавляют его (таблица 1), возможно определить решение для регулирования процессов сохранения продуктов питания [112].

Таблица 1 – Параметры продуктов, влияющие на рост микроорганизмов

Группа факторов	Параметры
Внутренние (физико-химические свойства продуктов питания)	Питательные вещества. рН и буферная способность. Окислительно-восстановительный потенциал. Активность воды. Антимикробные компоненты. Антимикробные структуры (барьеры) естественного происхождения.
Внешние (условия среды хранения)	Относительная влажность. Температура. Газовый состав среды (аэробные, анаэробные)
Имплицитные (свойства взаимодействия присутствующих микроорганизмов)	Удельная скорость роста. Синергизм. Антагонизм. Комменсализм
Факторы обработки	Упаковка. Облучение. Пастеризация

В большинстве случаев микроорганизмы, используя пищевые системы в качестве питательного субстрата для собственного роста и увеличиваясь в количестве, провоцируют ферментативные трансформации, сопровождающиеся изменением вкуса или запаха, либо путем расщепления веществ продукта, либо путем синтеза новых соединений. Бактериальная микрофлора метаболизирует белки и другие питательные вещества, производя побочные продукты, такие как аммиак, сероводород и органические кислоты, которые способствуют появлению неприятных запахов и привкусов. К распространенным бактериям, вызывающим порчу, относятся *Pseudomonas* spp., которые процветают в аэробных условиях и выделяют слизь и неприятные запахи, и *Clostridium* spp., которые являются анаэробными и производят газы и гнилостные запахи.

Активность воды (a_w), рН и буферная способность, окислительно-восстановительный потенциал пищевой системы определяют активность микроорганизмов

(рисунок 3) и могут выступать в качестве контролируемых стимулов порчи. Экстремальное значение рН (минимальное или максимальное) не дает активного роста микроорганизмов, в то время как продукты с низким уровнем рН подвержены порче не бактериями, а микромицетами, при этом рН может составлять всего 3,5.

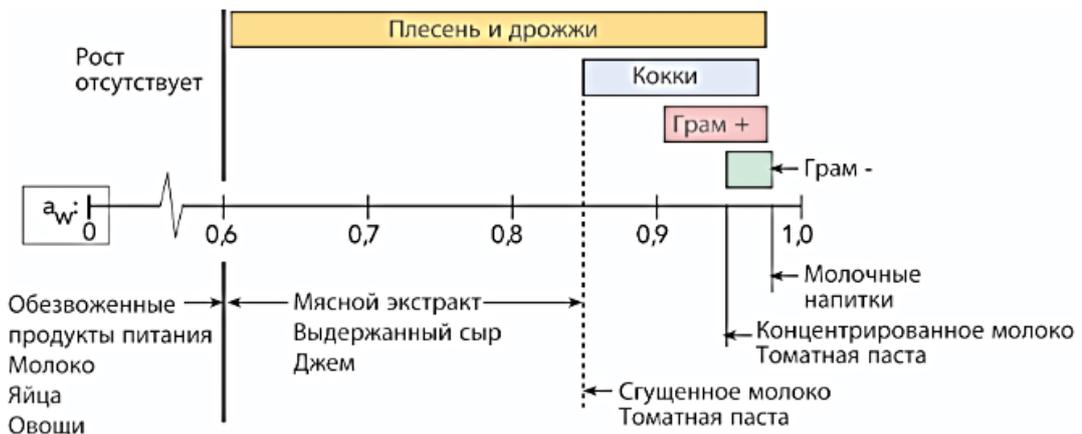


Рисунок 3 – Влияние активности воды на рост микроорганизмов [30]

Продукты с рН выше 5,7 легко портятся бактериями. рН 4,6 представляет особый интерес для исследований пищевой микробиологии, ниже этого значения предотвращается прорастание спор и рост *Clostridium botulinum*. Таким образом, продукты, сохраненные ниже значения рН 4,6, не представляют опасности для здоровья. Некоторые продукты лучше сопротивляются изменению рН, чем другие, – такие продукты считаются буферными. Например, мясо обладает высокой буферностью за счет присутствия большого количества разных белков, а овощи содержат мало белков, поэтому им не хватает буферной способности [120].

Ферменты – микробные метаболиты, которые находят разнообразное применение в пищевой промышленности, определяя изменения текстуры, вкуса и безопасности продуктов питания. Более того, использование биотехнологических достижений для оптимизации производства этих метаболитов имеет большие перспективы в повышении эффективности методов хранения продуктов питания. Ферментативный гликолиз, протеолиз и липолиз играют ключевую роль в превращении продовольственного сырья.

Применительно к мясной отрасли известны глубоко изученные механизмы ферментативной трансформации протеинов, но точный контроль ферментативных реакций в мясном сырье затруднен в силу множественности факторов воздействия и низкой скорости реакции. Экзогенные ферменты используются для производства реструктурированных продуктов, получения биоактивных пептидов (пептидов с антиоксидантной, антигипертензивной и желудочно-кишечной активностью) и стимулирования размягчения мяса (папаин, бромелаин, фицин, зингибаин, кукумизин и актинидин) [75]. Микробные ферменты, такие как эластаза *Bacillus subtilis*, и ферменты *Aspergillus oryzae*, используются для процессов размягчения мяса [139].

Микробные метаболиты обеспечивают многогранный подход равно к формированию качества, так и к сохранению продуктов питания; интеграция этих метаболитов в продовольственные системы при контроле их активности на разных стадиях товародвижения может стать эффективным инструментом в сохранении пищевых продуктов.

1.2.2 Микробиологический профиль пищевой продукции: значение для контроля качества и возможности пролонгирования сроков хранения

Микробиологические показатели качества пищевых продуктов обуславливают их безопасность, а для некоторых видов продуктов (например, мясных) определяют градацию качества. Теоретически любые микроорганизмы (включая микроорганизмы, вносимые в системы для использования в ферментации сырья, и микроорганизмы, провоцирующие пищевые отравления) могут размножаться в пище до уровня обнаружения порчи. Тем не менее в действительности виды бактерий только из нескольких родов в большей степени приводят к порче боль-

шинства продуктов питания. Это продиктовано характеристиками бактерий, нутриентным составом пищевых продуктов и условиями их хранения [65; 67; 112].

Применительно к мясным продуктам качество и гарантийные сроки хранения возможно определить по таким характеристикам, как пищевая, технологическая, органолептическая ценность и безопасность. Благодаря богатой питательной матрице, высокому содержанию влаги и нейтральному рН свежее мясо уже после двух часов хранения в силу восприимчивости к микробной атаке считается небезопасным. Превалирующие пищевые бактериальные патогены, связанные с порчей мяса, включают *Salmonella* spp., *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Campylobacter jejuni* и *Clostridium perfringens* [81].

Для гидробионтов самые многочисленные группы микроорганизмов, присутствующие в морской воде и обсеменяющие морепродукты (например, креветки), включали представителей родов, характеризующихся выраженной биохимической активностью, которые способны вызывать быструю порчу в результате разрушения структуры, газообразования, появления гнилостного запаха. Одной из массовых групп для креветок являются малоизученные бактерии рода *Micrococcus*, представители таких родов, как *Arthrobacter*, *Aeromonas*, *Planococcus*, *Photobacterium*, *Vibrio*, которые быстро развиваются при пониженных температурах. Установлено, что при хранении вареной и охлажденной креветки как при температуре +2 °С, так и при –5 °С микроорганизмы активно развивались в мышечной ткани и сопровождается накоплением небелковых азотистых соединений [25].

Рост микроорганизмов, ферментативное действие и физические повреждения являются факторами, которые сокращают срок хранения мясного сырья, что приводит к потерям продуктов [117]. Увеличение срока хранения можно обеспечить при использовании биоактивных упаковочных систем за счет замедления роста либо ингибирования разрушающего воздействия на микроорганизмы, а также путем локализации и защиты продукта от нежелательных факторов [149]. Понимание причин и механизмов порчи имеет большое значение в реализации эффективных стратегий минимизации обозначенной проблемы.

Обеспечение качества и безопасности высокобелковых продуктов (в данном случае мясных и морепродуктов) требует комплексного подхода, учитывающего все потенциальные факторы порчи и внедряющего лучшие практики по сохранению сырья и продукции. Контроль условий хранения, использование правильной упаковки, применение консервантов, поддержание санитарии и использование антиоксидантов позволят значительно увеличить срок годности белковых продуктов.

1.2.3 Сохраняемость пищевых продуктов, подходы к пролонгированию сроков годности

Продукты с ограниченным (коротким) сроком хранения, как правило, имеют риск быстрой утраты качества, что может проявляться на различных этапах жизненного цикла продукции: от процессов получения сырья и его технологической обработки до транспортирования, хранения и потребления этих продуктов. Срок годности для продуктов питания – это продолжительность времени хранения, в течение которого они являются безопасными и пригодными для употребления. Под пролонгированием (продлением) сроков годности понимаются такие сроки, продолжительность которых превышает установленную ранее для аналогичных видов продукции. Сроки хранения продукта формируются в соответствии с МУК 4.2.1847-04 [29] и СанПиН 2.3.2.1324-03 [66].

Как правило, все научные исследования в области разработки пищевых систем направлены не только на формирование новых потребительских свойств, полезности предлагаемых продуктов питания, но и на возможности продления сроков их годности, подтвержденных экспериментально. Одним из распространенных методов пролонгирования сроков хранения пищевой продукции является регулирование процессов переработки продовольственного сырья при контроле микробиологических показателей и прослеживание их устойчивости в хранении.

Сегодня предлагаются различные подходы к обеспечению биобезопасности, в том числе одобренные законодательством и Министерством здравоохранения пищевые консерванты (E200 до E299 и их нормируемые дозировки). Главная функция консервантов – нарушение жизненных функций клетки микроорганизма (в большей степени наблюдается инактивация белковой части клеточных ферментов).

К числу современных методов, направленных на повышение сохраняемости, относятся УФ-обработка, ИК-нагрев, технология обработки под высоким давлением, импульсное электрическое поле, сублимационная сушка, ультразвуковые эффекты, холодная плазма. Большинство из них хорошо изучены, раскрыты механизмы воздействующих эффектов. Особое место занимают разработки методов обработки нового поколения, обеспечивающие направленную пастеризацию и стерилизацию пищевой системы [82; 99].

Импульсное электрическое поле – это инновационный нетепловой метод обработки пищевых продуктов. Он основан на кратковременном воздействии высоковольтных электрических импульсов на продукты питания. Данные импульсы способствуют разрушению клеточных мембран микроорганизмов, препятствуя их размножению и развитию. Сущность метода заключается в создании электропорации – процесса, при котором клеточные мембраны микроорганизмов теряют свою целостность под воздействием электрического поля. Данный метод рекомендован для обработки мяса, мясных продуктов, молочные продукты, соки и напитки [92].

Ультразвуковая обработка – это упругие колебания и волны, частота которых превышает 15–20 кГц. Обеззараживающий эффект ультразвука основан на кавитационном воздействии, за счет возникающей ударной волны происходит разрушение клеточной оболочки микроорганизмов. В клетке микроорганизмов создается огромное давление, достигающее десятков и сотен паскалей, что вызывает механическое разрушение цитоплазматических структур и гибель клетки [1; 41].

Метод холодной плазмы подразумевает генерацию потока холодной плазмы на воздухе при атмосферном давлении за счет отрицательного коронного разряда между анодом и катодом при импульсном напряжении. Обеззараживание обеспе-

чивается при совместном воздействии импульсного электрического поля и холодной плазмы при следующих параметрах: разность потенциалов 8–15 кВт, частота 100 Гц, длительность импульса 1–100 мс. Обработка холодной плазмой уничтожает микрофлору на поверхностях и в воздухе за счет присутствия в плазме комплекса активных окислителей, возбужденных нейтральных ультрафиолетовых молекул, заряженных частиц, свободных радикалов. Все эти составляющие разрушают клеточные мембраны и споры грибов, вирусов и бактерий. Обеззараживающий эффект обуславливается также за счет образования гидроксильных радикалов: активные окислители и другие заряженные частицы, образующиеся в холодной плазме, проникают в клетки через мембраны и разрушают их оболочки [129].

Следует учитывать, что обозначенные подходы могут обеспечивать устойчивый эффект при условии исключения последующих воздействий экзогенной и остаточной эндогенной микрофлоры за счет разработки и применения упаковки с новыми барьерными свойствами.

1.3 Упаковка пищевых продуктов: новые подходы и решения

Для упаковки пищевых продуктов применяется известные типичные системы, которые обеспечивают физическую функцию и защиту продуктов питания от раздражителей и окружающей среды в логистической цепочке товародвижения от процесса упаковки до хранения. В целом традиционные виды упаковки помогают сохранить продукты питания и являются барьером против химических, физических и микробных повреждений. Например, упаковывание в условиях асептики, применение вакуумной упаковки, в том числе в сочетании с упаковкой в модифицированной газовой среде, в текущий момент весьма распространены. Вакуумная упаковка позволяет надежно защитить вкусовые качества продукта и его товарный вид, замедляя процессы размножения микроорганизмов в продукте [142].

Разработка биоактивных материалов для упаковки открывают новые возможности для повышения пищевой безопасности, прослеживания процессов порчи, пролонгирования сроков хранения пищевой продукции на всех этапах товародвижения. Стоит отметить, что к биоактивным материалам можно отнести материалы и конструкции, которые частично или полностью воспроизводят принципы и закономерности живой природы [77; 107].

В ходе анализа доступной научной и патентной информации установлено, что, по данным Web of Science, с 2020 г. большое количество исследований (более 5000 публикаций) посвящено получению пленочных материалов биоактивного действия для продовольственных систем, однако реальное внедрение разработок не прослеживается. Для анализа имеющегося научного задела в области технологии биоактивных компонентов и упаковок на их основе для пролонгирования сроков хранения продуктов питания был проведен патентный поиск (таблица 2). Согласно изученной информации биоактивные материалы или конструкции, основанные на повторении природных принципов, обладают способностью изменять свое состояние под влиянием внешних факторов. В технологии матрицы пленок, согласно патентной информации, присутствуют полистирол, поливинилхлорид, полиэтилен, полиэтилентерефталат, полипропилен и полиамид – в системах упаковки пищевых продуктов эти полимеры показали хорошую доступность, в том числе по цене. Встречаются примеры гибридизации данных полимеров с натуральными (например, желатин + хитозан) или синтетическими (например, поликапролактан), но говорить об экологичности такой упаковки пока преждевременно.

«Экологически чистый» – это новый термин, определенный согласно европейскому законодательству, подразумевающий в том числе биоразлагаемость. Биополимеры и биопластики должны быть биоразлагаемыми, особенно с точки зрения компостирования, поэтому они могут использоваться в целях разрыхления (мульчирования) почвы или удобрений. Многие исследователи оценивали биоразлагаемость подготовленной упаковки путем закапывания ее в почву. Однако некоторые природные пластики на основе природных мономеров могут утрачивать свойство биоразлагаемости в результате химической модификации процесса полимеризации, что требует дополнительных исследований [131].

Таблица 2 – Биоактивные материалы для упаковки пищевых систем (патентный поиск)

Наименование патента	Краткое описание	Преимущества	Источник
Способ получения пленки медицинского назначения на основе хитозана (варианты)	Пленка на основе хитозана, процесс получения которой предполагает приготовление формовочного раствора из воздушно-сухой навески хитозана и раствора органической кислоты, нанесение полученного раствора на подложку с последующим выдерживанием раствора на подложке до достижения пленочной структуры, при этом формовочный раствор включает хитозан в виде соли уксусной или янтарной кислоты; после выдерживания пленочную структуру обрабатывают парами воды или водного раствора 0,5 Н соляной кислоты до степени набухания пленки 70–190 %, при этом обеспечивают величину относительного удлинения пленки при разрыве не менее 20 %	Высокоэластичная нетоксичная биосовместимая и биodeградируемая пленка из хитозана обладает лечебным эффектом при заживлении ран различной природы, в частности при механическом и (или) термическом поражении дермальных тканей животных или человека	Патент РФ № 2429022 [45]
Антимикробная упаковка для пищевых продуктов	Антимикробная упаковка для пищевых продуктов, содержащая пищевую упаковочную пленку, на внутреннюю поверхность которой нанесена смесь 0,05–1,5 мас.% натурального эфирного масла, отличающаяся тем, что в качестве эфирного масла использовано масло гвоздики и корицы в пропорции 1:2–1:5	Упаковка, обладающая антимикробными свойствами	Заявка на патент РФ № 2008146799/13 [17]
Материал для антимикробного покрывного слоя на основе желатина или пектина	Для получения материала для антимикробного покрывного слоя применяют гель на основе пектина или желатина, содержащий от 5 % (мас.) до 15 % (мас.) динатрия октабората	Материал обеспечивает качество и сохранность продуктов питания, продление срока хранения, сведение к минимуму отходов продуктов питания и уменьшение количества добавляемых в них консервантов	Патент РФ № 2740829 [51]

Продолжение таблицы 2

Наименование патента	Краткое описание	Преимущества	Источник
Упаковка в виде пленочного материала для пищевых продуктов	Упаковка для пищевых продуктов включает полиолефин и модификатор, в качестве которого используют натриевую соль дегидрацетовой кислоты и пищевые кислоты, или дегидрацетовую кислоту и пищевые кислоты, или смесь дегидрацетовой кислоты и ее натриевой соли и пищевые кислоты. В качестве пищевых кислот используют, например, фумаровую, лимонную, яблочную, бензойную кислоты	Изобретение позволяет повысить противомикробную и противоплесневую активность пленочного материала, улучшить внешний вид и прочность	Патент РФ № 2136562 [40]
Упаковка в виде многослойного термоусадочного пленочного материала для пищевых продуктов, преимущественно для сыров	Упаковка включает несколько слоев из полиолефинов, обеспечивающих усадку пленки при температурах ниже 98 °С, и внутренний слой, прилегающий к продукту, который содержит полиолефин, обеспечивающий усадку пленки при температуре ниже 98 °С, а также дегидрокверцетин или кверцетин. Внутренний слой может дополнительно содержать пищевую кислоту, в качестве которой используют лимонную, фумаровую, молочную, яблочную или бензойную. Упаковка выполнена многослойной за счет экструзии	Изобретение позволяет повысить защитную, антиокислительную, антиплесневую, противодрожжевую активность многослойного термоусадочного пленочного материала	Патент РФ № 2152725 [42]
Антимикробный полимерный материал	Материал включает следующее соотношение ингредиентов, мас. %: 0,1–2,0 соединения полигуанидина, 0,1–2,0 диметилбис(4-фениламинофенокс)силана, 0,05–2,0 органической кислоты, остальное – полимерный компонент. В качестве органической кислоты используют лимонную, или молочную, или янтарную, или бензойную кислоту. Дополнительно материал содержит краситель	Изобретение позволяет упростить технологию производства полимерного материала, повысить его защитную, антибактериальную, антиокислительную, антиплесневую, алгицидную и противодрожжевую активность, а также расширить спектр этих материалов	Патент РФ № 2264337 [43]

Продолжение таблицы 2

Наименование патента	Краткое описание	Преимущества	Источник
Упаковка из многослойного пленочного материала для пищевых продуктов	Упаковка из многослойного пленочного материала, включающего несколько слоев из полимерных компонентов и внутренний, прилегающий к продукту слой, содержащий полиолефин и модификатор. В качестве модификатора внутреннего слоя использована синергетическая смесь натриевой соли дегидрацетовой кислоты, лактата кальция или цитрата кальция и этилендиаминтетраацетата кальция при следующих соотношениях компонентов, мас. %: синергетическая смесь натриевой соли дегидрацетовой кислоты, лактата кальция или цитрата кальция и этилендиаминтетраацетата кальция – 0,5–5,0, полиолефин – остальное	Упаковка из многослойного пленочного материала имеет более высокие защитные показатели, в том числе антиокислительную активность, обладает способностью к более полному подавлению микроорганизмов	Патент РФ № 2342296 [44]
Пищевая коллагеновая пленка антимикробного действия	Пищевая пленка изготовлена из коллагенсодержащего сырья животного происхождения и содержит CO ₂ -экстракт мускатного ореха, или CO ₂ -экстракт гвоздики, или CO ₂ -экстракт душистого перца, или любые их сочетания в количестве от 5 % до 10 % от массы коллагена, содержащегося в пленке	Полученная пищевая коллагеновая пленка отличается антимикробным действием, что обеспечивает увеличение срока годности готового продукта, снижение его усушки, придание продукту аромата пряностей, стабильного в процессе хранения	Патент РФ № 2554448 [46]
Биодеградируемая полимерная композиция с антимикробными свойствами на основе полиолефинов	Изобретение включает, мас. %: экстракт березы 8–12; крахмал 10–60; термостабилизатор 0,5–1,0; полиолефины – до 100. Экстракт коры березы содержит бетулинол (бетулин) C ₃₆ H ₆₀ O ₃ не менее 80 мас. %. В качестве полиолефинов используют полиэтилен низкого давления, и (или) полиэтилен высокого давления, и (или) полипропилен. В качестве термостабилизатора используют ирганокс 1010 или иргафос	Обеспечение повышенной способности полимерного материала к биодеградации, обеспечение необходимой и достаточной противомикробной и полимерной активности композиции при изготовлении упаковочного материала, надежное обеспечение сохранности сухих пищевых продуктов	Патент РФ № 2725644 [49]

Продолжение таблицы 2

Наименование патента	Краткое описание	Преимущества	Источник
Биодеградируемая полимерная композиция с антимикробными свойствами и регулируемым сроком биоразложения	Предложена биодеградируемая полимерная композиция с антимикробными свойствами и регулируемым сроком биоразложения, содержащая (мас.%): в качестве экстракта растений – экстракт коры березы с содержанием бетулинола (бетулина) $C_{36}H_{60}O_3$ не менее 80 мас.% (0,5–5,0), полимолочную кислоту (2,5–5,0), крахмал, содержащий 20 мас.% глицерина в качестве пластифицирующей добавки (5–20), и в качестве биополимера полибутиленадипаттерефталат (остальное до 100 %)	Благодаря способности к биологическому разложению изобретение может использоваться в качестве упаковочных полимерных материалов для пищевых продуктов с одновременным обеспечением долговременной защиты от микробиологической порчи	Патент РФ № 2753723 [52]
Compositions for detecting food spoilage and related methods (Композиции для обнаружения порчи пищевых продуктов и связанные с ними способы)	Индикаторы для обнаружения порчи пищевых продуктов и связанные с ними способы используют матрицу, имеющую по меньшей мере одну поверхность для установления жидкостного взаимодействия с пищевым продуктом, подлежащим мониторингу, и физически связанное с матрицей (например, захваченное внутри или связанное с ней) аминокислотное соединение, которое само по себе содержит беталаин (или производное) или состоит из него), флавоноид (или его производное) или их комбинацию	Настоящее изобретение относится к контролю качества пищевых продуктов и, в частности, к составам, которые меняют цвет в присутствии аминов или других продуктов разложения пищевых продуктов	Патент EP1706737A1 [134]
Packaging for perishable food (Упаковка для скоропортящихся пищевых продуктов)	В упаковке индикаторное пространство (например, индикаторное пространство для окисления) образует внешнюю стенку, выполненную из материала, проницаемого для атмосферного газа, предпочтительно кислорода, чтобы газ мог проникать в индикаторное пространство через внешнюю стенку контролируемым образом по мере старения упаковки. Кроме того, индикаторное пространство образует внутреннюю стенку, примыкающую к упаковочному пространству, и выполнено из газопроницаемого материала так, что кислород или другие газы, попадающие в индикаторное пространство и (или) выходящие из него, могут проникать в упаковочное пространство	Изобретение относится к упаковке для скоропортящихся продуктов, которая состоит из упаковочного материала и обеспечивает герметичное пространство для упаковки и герметичное пространство для индикатора окисления	Патент FI111352B [135]

Что касается биоразлагаемых пленок, используемых в упаковке пищевых продуктов, то для них водонепроницаемость является жизненно важным свойством, поскольку в некоторых случаях упаковка будет контактировать с влагой и водой во время хранения продуктов, а из-за высокой активности воды функция упаковки будет нарушена.

В исследовании [143] разрабатывалась функциональная упаковочная пленка на основе шиконина (спирторастворимый натуральный пигмент, выделяемый из корня *Lithospermum erythrorhizon*) для контроля свежести креветок. Ученым удалось получить пленку, которая хорошо реагировала на изменение цвета в зависимости от уровня pH, а также обладала способностью улавливать летучие газы. Кроме того, пленка обладала высокой антиоксидантной и антибактериальной активностью в отношении патогенных микроорганизмов пищевого происхождения. Пленка на основе желатина и нановолокон целлюлозы с добавлением шиконина продемонстрировала отличные свойства защиты от ультрафиолетового излучения (более 95 %) и высокую прочность на разрыв (более 80 МПа), что особенно важно для упаковки пищевых продуктов. Таким образом, включение шиконина в состав пленки на основе желатина и нановолокон целлюлозы улучшает не только физические, но и функциональные свойства. Были протестированы цветовые индикаторные свойства пленки для контроля свежести креветок и выявления их порчи при хранении в течение 48 ч [94].

Китайские ученые Y. Qi, Y. Li занимались разработкой колориметрических пленок на основе поливинилового спирта (ПВС) и антоцианов, экстрагированных из фиолетовых помидоров, для контроля свежести креветок. Было доказано, что добавление антоцианов в матрицу материала привело к значительному улучшению антиоксидантных свойств пленок ПВС. В течение 4 сут хранения креветок в холодильной камере контролировали общее содержание летучего щелочного азота, уровень значения pH, а также регистрировали изменение цвета. Пленки на основе экстрактов антоцианов из фиолетовых томатов и ПВС изменили цвет с фиолетового на желто-зеленый при хранении креветок в течение 0–4 сут [138].

В другом исследовании изучалось влияние нанесения биоразлагаемых колориметрических пленок на основе фиолетовых томатов, антоцианов, хитозана и ПВС на свинину. Было установлено, что цветовая характеристика пленок зависела от рН, а также от времени погружения. Более длительное погружение приводило к более выраженному изменению цвета. Цвет изменился с пурпурно-красного (рН 2–4) на зеленый (рН 5–10) и желтый (рН 10–12). При контроле свежести свинины пленка продемонстрировала визуальное изменение цвета [157].

Имеются исследования по созданию индикаторной пленки на основе пектина, альгината натрия и ксантановой камеди, содержащей антоциановый экстракт черники, и применению данной пленки для контроля свежести черники [109]. Было установлено, что при контроле свежести черники, хранящейся при различных температурах (–1; 4; 10; 15 и 25 °С), цвет пленки менялся с фиолетового на светло-розовый, с нейтрального на кислый, что соответствовало окружающей среде при изменении значения рН черники от свежей к испорченной [109].

Проведенный обзор научных достижений в области получения биоактивных экоматериалов и упаковок демонстрирует актуальность проводимых нами научных исследований. Необходимы оптимизация и более детальное изучение изменения цвета в зависимости от разных факторов воздействия при хранении пищевых продуктов, а также создание шкалы контроля свежести пищевой продукции.

Наиболее активно сегодня развивается применение эффектов ультразвука в технологии органических упаковок. Актуальным направлением в связи с этим является оптимизация режимов (мощности воздействия и длительности) в зависимости от используемого растительного сырья для получения будущей упаковки. Во время ультразвуковой обработки в емкости с суспензией образуется эффект кавитации, который представляет собой физический процесс формирования пузырьков (пустот) в жидких средах с последующим их схлопыванием и высвобождением большого количества энергии, что сопровождается шумом и гидравлическими ударами. Применение эффектов ультразвука позволяет получить однородную суспензию и далее пленку. Таким же образом происходит процесс модификации матрицы, встраивание биополимеров и формирование будущих свойств пленки.

Экологически чистые материалы (далее – экоматериалы) для упаковки не только позволят сохранить продукт в цепочке товародвижения, но и за счет коротких сроков разложения будут безопасны для окружающей среды, что представляется главным в текущей стратегии создания экоматериалов для упаковки пищевых систем. В связи с этим необходимо изучить полный жизненный цикл упаковки (выбор сырья, производство, анализ взаимодействия с пищевыми продуктами, использование и утилизация), интегрируя и уравнивая стоимость, производительность, здоровье и экологические соображения [144].

1.3.1 Природные полимеры основной матрицы биоактивного упаковочного материала

Природные полимеры (таблица 3) обладают широким спектром свойств: способностью к пленкообразованию, биоразлагаемостью, антимикробными, антиоксидантными свойствами, а также могут использоваться для получения активных упаковок (антимикробных), которые оказывают положительный эффект на сохраняемость пищевой продукции.

Таблица 3 – Технологические свойства разных видов биополимеров

Биополимер	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Размер частиц, мкм
Крахмал	162,1406	1,5	256–258	100–2
Целлюлоза	162,1400	1,5	467	4000–5
Альгинат натрия	216,1210	1,25	99	5,6–0,05
Каррагинан	788,6580	1,37	40–70	380–2,9
Гуаровая камедь	486,4218	1,492	92–96	300–100
Хитозан	1526,4539	0,2738	102,5	200–100
Карбоксиметилцеллюлоза	240,2080	1,59	220–230	800–50

Именно биоразлагаемость стала ключевым фактором для изучения возможности их применения в технологии пленочных материалов для упаковки как альтернативы пластикам [21].

Наиболее часто для формирования конструкции матрицы используют растительные полисахариды: крахмал, целлюлозу, альгинат натрия, каррагинан, пектин, а также другие гелеобразующие вещества, которые имеют различия в свойствах, что определяет необходимость компенсации отдельных недостатков. Химическое строение и свойства биополимера играют важную роль при разработке нового биоразлагаемого материала, поскольку при сшивании компонентов в матриксе полимера в зависимости от технологической схемы и ряда параметров наблюдаются структурные изменения, впоследствии влияющие на свойства готового изделия.

Технологические свойства полимеров для определения ожидаемых свойств пленочных материалов представлены в таблице 4.

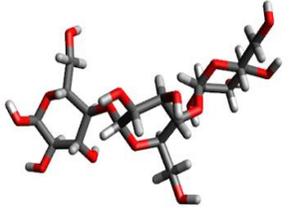
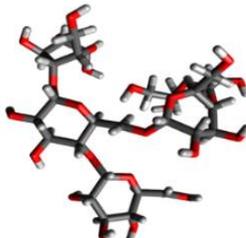
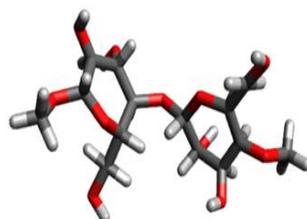
Сырьевые ресурсы, применимые в технологии матрицы пленочных материалов, должны удовлетворять комплексу требований: ежегодная возобновляемость ресурсов для получения, что выгодно отличает данное сырье от целлюлозы; возможность модификации фракционного состава для новых технологических свойств; возможность создания биоразлагаемых материалов на основе биополимера или в сочетании с синтетическими полимерами; нетоксичность и удобство работы с сырьем как с полимером.

Для каждого полисахарида – претендента для формирования каркаса пленочной матрицы учитывается стабильность природных свойств.

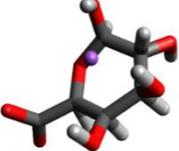
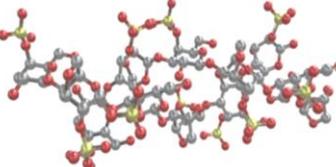
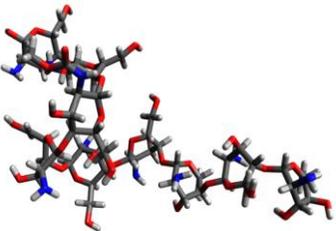
Крахмал. Гидрофильные свойства гранул крахмала обусловлены способностью формировать прочные ассоциаты благодаря проявлению водородных связей между гидроксильными группами на поверхности гранул [23].

В технологии крахмальных пленок кристаллическая структура для придания термопластичности материалу должна быть разрушена путем воздействия тепла, давления, механических факторов, введения до 40 % пластификаторов.

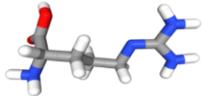
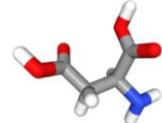
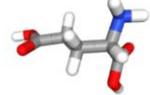
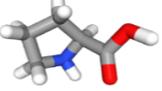
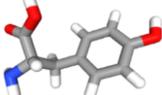
Таблица 4 – Растительные полисахариды как варианты для формирования конструкции матрицы биоактивных упаковочных материалов

Полисахарид	Молекулярная структура	Свойства и значение для технологии экоматериалов
Крахмал: – амилоза		<p>Амилоза построена из остатков α-D-глюкопиранозы с 1,4-гликозидными связями. В зависимости от вида растения молекулярная масса амилозы колеблется от 150 тыс. (крахмал кукурузный, рисовый) до 500 тыс. (крахмал картофельный). Молекулы амилопектина сильно разветвлены и состоят из фрагментов амилозы (около 20 моносахаридных остатков), связанных между собой α-1,6-связями. Молекулярная масса не превышает 120. В структуре амилопектина различают центральную цепь с количеством звеньев более 60, несущую остаток глюкозы со свободной восстанавливающей группой (альдегидной), короткие цепи из 15–20 остатков (S-цепи), расположенные на периферии молекулы и внутреннее длинные (около 45 звеньев) L-цепи [3; 97; 136; 152]. Крахмал является наиболее доступным биополимером с пленкообразующим свойством. Физико-химические свойства крахмальных пленок сильно различаются в зависимости от добавленных в матрицу соединений и способа обработки. Крахмал совместим с различными биополимерами, растительными пигментами и при пластификации образует эластичные пленки [80; 84; 102]</p>
– амилопектин		<p>Основной структурный компонент стенок растительной клетки – гомоглюкан, состоящий из линейных цепей (1→4)-β-D-глюкопиранозных звеньев, имеет как кристаллическую, так и аморфную структуру, в последнем случае может подвергаться воздействию растворителей. Преобладающая линейность целлюлозы дает преимущество молекулам прочно соединяться параллельным образом [19]. Фибриллы представляют собой элементарные, нитевидные волокна – пачки молекул целлюлозы, соединенные водородными связями между собой, диаметром 0,1–0,4 мкм и длиной 50 мкм. Целлюлоза образует структурированную систему нитей – фибрилл, расположенных плотно вокруг внутреннего капилляра волокна и более свободно в его наружных слоях. В промежутках между фибриллами находятся лигнин и гемицеллюлоза [32]. Из целлюлозы получают разные производные с новыми характеристиками (например, нанокристаллы целлюлозы и т. д.). Целлюлоза и ее продукты могут использоваться как наполнители для получения «умных» биоразлагаемых пленок. Внесение целлюлозы позволяет улучшить барьерные и прочностные свойства материала. Например, метилцеллюлоза имеет хорошую совместимость с антоцианами в матрице пленочного материала [95]</p>
Целлюлоза		<p>Основной структурный компонент стенок растительной клетки – гомоглюкан, состоящий из линейных цепей (1→4)-β-D-глюкопиранозных звеньев, имеет как кристаллическую, так и аморфную структуру, в последнем случае может подвергаться воздействию растворителей. Преобладающая линейность целлюлозы дает преимущество молекулам прочно соединяться параллельным образом [19]. Фибриллы представляют собой элементарные, нитевидные волокна – пачки молекул целлюлозы, соединенные водородными связями между собой, диаметром 0,1–0,4 мкм и длиной 50 мкм. Целлюлоза образует структурированную систему нитей – фибрилл, расположенных плотно вокруг внутреннего капилляра волокна и более свободно в его наружных слоях. В промежутках между фибриллами находятся лигнин и гемицеллюлоза [32]. Из целлюлозы получают разные производные с новыми характеристиками (например, нанокристаллы целлюлозы и т. д.). Целлюлоза и ее продукты могут использоваться как наполнители для получения «умных» биоразлагаемых пленок. Внесение целлюлозы позволяет улучшить барьерные и прочностные свойства материала. Например, метилцеллюлоза имеет хорошую совместимость с антоцианами в матрице пленочного материала [95]</p>

Продолжение таблицы 4

Полисахарид	Молекулярная структура	Свойства и значение для технологии экоматериалов
Альгинат натрия		<p>Представляет собой водорастворимую соль альгиновой кислоты, в природе встречается во всех видах бурых водорослей. Альгинат натрия содержит смесь двух уруновых кислот, (1-4)-связанной β-D-маннуровой кислоты и (1-4)-связанной α-L-гулуриновой кислоты. Альгинат натрия вносится в состав пленочной матрицы для формирования антибактериальных свойств упаковки. Может быть одним из наполнителей матрицы, а также главным формирующим матрицу ингредиентом сенсорных пленок для контроля свежести. Например, на основе комбинации альгината натрия и хитозана, содержащей экстракт антоцианов красной свеклы, получают съедобной пленки, которые могут выступать в качестве «умной» упаковки для мониторинга и контроля качества куриного филе с индикацией pH [98; 109; 141]</p>
Каррагинаны		<p>Высокомолекулярные полисахариды, составленные из повторений субъединиц галактозы и 3,6-ангидрогалактозы (3,6-AG), как сульфированных, так и несulfированных. Субъединицы соединены чередующимися гликозидными связями α-1-3 и β-1-4. В зависимости от степени полимеризации и этерификации препараты каррагинанов классифицируются на три группы: каппа (твердые, сильные гели), йота (мягкие гели), лямбда (формируют гели в смеси с белками, а не с водой). Пленочные материалы на основе каррагинана привлекают большое внимание в сфере упаковки пищевых продуктов из-за биоразлагаемости, совместимости и пленкообразующих свойств [155]</p>
Гуаровая камедь		<p>Полисахарид, галактоманнан из семян бобового растения гуара. По химическому строению представляет собой экзополисахарид, состоящий из сахаров галактозы и маннозы. Основная структура включает линейную цепь маннозы с короткими боковыми ответвлениями галактозы. Композитная пленка на основе гуаровой камеди и хитозана продемонстрировала высокую механическую прочность, низкую растворимость в воде и гидрофобность. Механическая прочность данной пленки составляет $(39 \pm 1,15)$ МПа [140]</p>
Хитозан		<p>Линейный полисахарид, состоящий из случайно распределенных β-(1\rightarrow4)-связанных D-глюкозамина (деацетилированная единица) и N-ацетил-D-глюкозамина (ацетилированная единица). Производится путем обработки хитиновых панцирей креветок и других ракообразных щелочным веществом, таким как гидроксид натрия. Хитозан вносится в состав пленочной матрицы для формирования антибактериальных свойств упаковки. Может быть как одним из наполнителей матрицы, так и главным формирующим матрицу ингредиентом пленочного материала – сенсора для мониторинга и контроля свежести пищевых продуктов [79; 90; 95; 111; 114; 119; 146; 157]</p>

Продолжение таблицы 4

Полисахарид	Молекулярная структура	Свойства и значение для технологии экоматериалов
Желатин	<p data-bbox="472 316 539 331">Аргинина</p>  <p data-bbox="501 448 629 464">Аспарагиновая кислота</p>  <p data-bbox="501 603 618 619">Глутаминовая кислота</p> 	<p data-bbox="779 320 2072 571">Растворимая в воде смесь полипептидов, продукт гидролиза коллагена. Желатин получают путем переработки соединительных тканей животных, таких как кожа, кости и хрящи. Используют в составе биоактивных пленок, в том числе для производства биоразлагаемой упаковки пищевых продуктов. Такие пленки являются экологически чистой заменой традиционной пластиковой упаковке. Желатин комбинируют с активными веществами, такими как хитозан, растительные экстракты и наночастицы, чтобы получить композитные пленки с антибактериальными и антиоксидантными свойствами [90; 132]</p>
Белковый гидролизат	<p data-bbox="533 751 629 767">Пролин</p>  <p data-bbox="533 884 629 900">Тирозин</p> 	<p data-bbox="779 756 2056 858">Частично расщепленный белок, который представляет собой фрагменты из нескольких связанных аминокислот. Использование белкового гидролизата в составе пленочного материала формирует антиоксидантные и противомикробные свойства [18; 121].</p>

Композиционные материалы на основе крахмала и поливинилового спирта могут образовывать разнообразные морфологические структуры и проявлять свойства, зависящие от условий производства, состава полимера и разновидности крахмала [14; 24; 38; 54; 125].

Введение в матрицу биоразлагаемого материала на основе крахмала комплексобразующих агентов способствует образованию двух видов надмолекулярных структур: слоистой и капельновидной. Наличие данных структур и производных данной системы объясняет широкий спектр химических, механических, реологических свойств материалов. За счет этого можно регулировать продолжительность биodeградации материала [24].

Целлюлоза имеет большое количество гидроксильных групп и обладает гидрофильными свойствами, под действием микроорганизмов подвергается биodeградации. В матрице биоразлагаемого материала целлюлоза чаще используется для повышения деформационно-механических показателей и влагоудерживающей способности.

Достаточно часто в технологии биоразлагаемых материалов используют химически модифицированную целлюлозу (щелочную целлюлозу, карбоксиметилцеллюлозу, метилцеллюлозу) для повышения таких качеств компонента, как растворимость и термопластичность.

Альгинат натрия обладает хорошим свойством сшивания в присутствии многовалентных катионов, таких как кальций, алюминий, марганец, в водной среде. Данный полисахарид используют для придания биоразлагаемому материалу антимикробных свойств. Альгинат натрия обладает высокой пленкообразующей способностью благодаря коллоидным свойствам, которые включают образование суспензии, загущение, стабилизацию эмульсий и способность образовывать гели [15; 100].

Каррагинаны – семейство линейных сульфатированных полисахаридов, получаемых из морских красных водорослей. Каррагинаны обладают гелеобразующей способностью. В зависимости от степени очистки выделяют полурафинированные и рафинированные каррагинаны. Молекулы каррагинана – очень гибкие,

большие и могут формировать закручивающиеся структуры. При комнатной температуре данный компонент может образовывать разные гели [15; 155].

Хитозан обладает биологическими свойствами, такими как биоразлагаемость и биосовместимость, которые тесно связаны с физико-химическими особенностями – степенью деацетилирования, содержанием воды и молекулярной массой. Деацетилирование представляет собой процесс удаления ацетильной группы и определяет содержание свободных аминогрупп в хитозане. Исследования показали, что хитозан имеет хорошую растворимость только при степени деацетилирования выше 85 % [101; 104].

Желатин. Структуру желатина во многом определяют водородные связи, которые стабилизируют коллаген и участвуют в процессе гелеобразования (в частности, в сокращении тканей).

Раствор, содержащий только 1 % желатина, застывает при комнатной температуре в виде желе. При температуре 35–40 °С желатины в растворе ведут себя как неупорядоченные спирали, при охлаждении происходит агрегация раствора.

В отличие от большинства белковых и полисахаридных гелей, гели желатина термообратимы. Прочность концентрированного геля не зависит от pH в пределах от 4 до 10.

Химические свойства желатина существенно зависят от его аминокислотного состава, особенно от содержания аргинина, аспарагиновой кислоты/аспарагина, глутаминовой кислоты/глутамина, гистидина, лизина, гидроксипролина и гидроксипролина [63; 106].

Белковый гидролизат – частично расщепленный белок, который представляет собой фрагменты из нескольких связанных аминокислот. В состав гидролизатов входят ценные биологически активные соединения: аминокислоты и пептиды. В отличие от обычных белков, мономеры легче усваиваются в организме человека и животных, не вызывают побочных реакций, аллергии и при этом имеют высокую питательную ценность.

Гидролизаты белков получают тремя способами: кислотным, щелочным и ферментативным гидролизом. Технически белок может быть гидролизован при

помощи кислот или щелочей (химический гидролиз) либо при помощи протеолитических ферментов (ферментативный гидролиз).

Ферментативные гидролизаты нашли широкое применение в пищевой промышленности, медицине и микробиологии.

Установлено, что вязкость гидролизата уменьшается при увеличении времени ферментализации, наибольшее изменение степени гидролиза и эффективной вязкости наблюдается за первые 15 мин гидролиза. В начале гидролиза в реакционной среде присутствуют высокомолекулярные фракции, что позволяет рассматривать данную систему как гетерогенную. Уменьшение вязкости к окончанию процесса приводит к тому, что система становится гомогенной. Таким образом, изменение вязкости и степени гидролиза хорошо коррелирует с изменением молекулярно-массового состава гидролизата, что также связано с образованием более мелких белковых фрагментов [18].

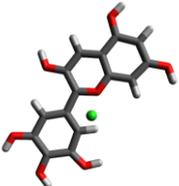
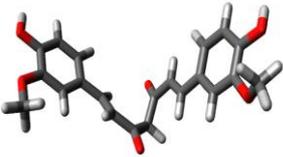
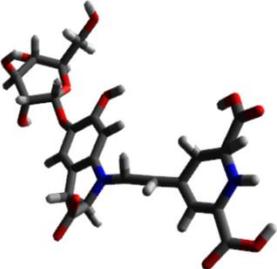
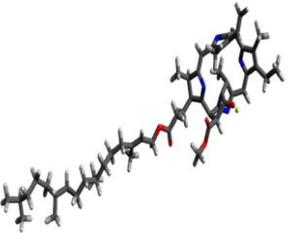
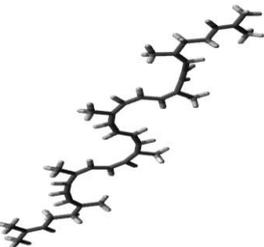
К числу важных требований относятся технологические свойства, в частности способность формировать устойчивые вязкие водные суспензии. Вязкость водных растворов зависит от молекулярной массы полисахарида, присутствия некоторых ионов и температуры, а скорость набухания взаимосвязана с размером частиц вещества. Несмотря на большое количество исследований в области нанотехнологий биополимеров, для упаковки пищевых продуктов они все еще находятся в стадии разработки [2].

1.3.2 Природные пигменты-сенсоры как органические датчики порчи пищевых продуктов

Органический датчик для контроля качества годности пищевой продукции в упаковке сигнализирует об изменениях в продукте переходом одного оттенка цвета к другому за счет изменения уровня pH среды. Таким образом фиксируется протекание биохимических процессов порчи, выделение аминоаммиачного азота,

что определяет реакцию пигмента-биосенсора на стимул. Среди биоактивных веществ, содержащих природные пигменты, в разных источниках информации наиболее часто фигурируют антоцианы, куркумин, беталаины, хлорофиллы, ликопены и др. Благодаря быстрой реакции на изменение состояния среды внутри упаковки данные пигменты рассматривают как индикаторы свежести. Перечень наиболее применимых породных пигментов-сенсоров для мониторинга и контроля качества пищевой продукции и их характеристики представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Характеристики некоторых природных пигментов-сенсоров для мониторинга и контроля качества пищевой продукции [87; 126; 127; 130; 133; 154]

Природный пигмент-сенсор	Химическая структура	Реакция на уровень pH среды	Реакция на аммиак (NH ₃)
Антоцианы		В кислой среде дают красный цвет, в нейтральной – сине-фиолетовый, в щелочной – желто-зеленый	В присутствии аммиака дают синее или фиолетовое окрашивание
Куркумин		В кислой среде цвет желтый, при pH 7,4 меняется на буро-красный, при pH 9,4 и выше становится оранжево-желтым	Розовое окрашивание переходит в зеленое, затем в черное
Беталаины		В кислой среде приобретают малиновую окраску, в нейтральной – ярко-красную, в щелочной – желто-бурую	В присутствии аммиака дают желтое-оранжевое окрашивание
Хлорофиллы		Цвет практически не зависит от pH среды	В присутствии аммиака дают желтое окрашивание. Аммиак ускоряет обратную реакцию фотовосстановленных форм хлорофилла
Ликопин		Разный уровень pH придает раствору ликопина различные оттенки красного	Отрицательная

Описание природных пигментов-сенсоров имеет большое значение для обеспечения функции органического детектора в реакции на стимулы, а также влияния технологических процессов на сохранность свойств.

Антоцианы – флавоноидные соединения, входящие в группу полифенолов. Химическое строение антоцианов включает углеводный остаток и неуглеводное основание – агликон. Все антоцианы имеют общий 15-углеродный скелет $C_6-C_3-C_6$, который состоит из двух ароматических колец А и В, соединенных C_3 -фрагментом. От других флавоноидных соединений антоцианы отличаются наличием положительного заряда и двойной связи в С-кольце. Углеводная часть молекулы (обычно остаток глюкозы, рамнозы, галактозы, ди- или трисахариды) связана с агликоном в положении 3, реже – в положениях 3 и 5. Некоторые агликоны (базовые молекулы-предшественники) антоцианов: пеларгонидин, цианидин, пеонидин, дельфинидин, петунидин и мальвидин. Цвет пигмента зависит от рН клеточного сока: красный цвет проявляется в кислой среде, сине-фиолетовый – в нейтральной, желто-зеленый – в щелочной [47; 70; 88].

Куркумин – основной куркуминоид, входящий в состав корня куркумы. Пигмент куркумин обладает ярко-желтым цветом. Структурно он состоит из двух связанных углеводородным мостиком (C_7) фенильных колец, в которых атомы водорода в третьем и четвертом положении замещены метоксильной и гидроксильной группой соответственно. Куркумин является пигментом, его структура позволяет веществу поглощать свет в видимой области спектра [103].

Беталаины – водорастворимые фиолетово-бордовые или желтые азотсодержащие растительные пигменты (содержатся в свекле). Они обеспечивают глубокий красный цвет корнеплода свеклы. Выделяют две группы беталаинов:

– бетацианины (красные и фиолетовые пигменты). К числу бетацианинов, присутствующих в растениях, относят бетанин, изобетанин, пробетанин и необетанин [156];

– бетаксантины (пигменты, обуславливающие желтую или оранжевую окраску). К числу бетаксантинов растений относят вульгаксантин, мираксантин, портулаксантин и индиксантин.

Хлорофиллы – зеленые пигменты растений и ряда фототрофных микроорганизмов, с помощью которых они улавливают энергию солнечного света и осуществляют фотосинтез. По химическому строению хлорофиллы представляют собой сложные эфиры дикарбоновой хлорофиллиновой кислоты и два остатка спиртов – метанола и фитола [110].

Ликопин – каротиноидный растительный пигмент красного цвета, определяющий окраску плодов некоторых растений. Химическое строение ликопина заключается в том, что он представляет собой тетратерпен, собранный из восьми изопреновых единиц. Молекула ликопина содержит 40 атомов углерода. Наличие 11 сопряженных двойных связей обуславливает светопоглощающее свойство вещества и его способность к легкому окислению [148].

Представленные выше данные демонстрируют перспективность использования антоцианов в качестве пигментов-сенсоров для контроля и мониторинга порчи пищевых продуктов (мяса и морепродуктов) [91].

Пластификаторы – дополнительные сырьевые компоненты биоактивных упаковочных материалов для пищевых систем, необходимые для обеспечения структурно-механических свойств. Для придания биоактивным экоматериалам пролонгирующего действия таких свойств, как пластичность, гибкость, эластичность, в систему матрицы вносится пластификатор. При его недостатке пленочный материал получается хрупкими, ломким, с видимыми дефектами. При избытке пластификатора в системе природоподобного материала снижаются эксплуатационные характеристики. Пленочный материал трудно отделяется от поверхности, на которой проводилась формовка изделия, становится липким и вязким. Непластифицированный крахмал не перерабатывается на технологическом оборудовании. Обычно в систему композитного материала вносятся такие пластификаторы, как глицерин, сорбитол, полиэтиленгликоль [2].

Наиболее широкое применение в качестве пластификатора для природоподобных материалов, обладающих биоразлагаемостью, получил представитель трехатомных спиртов – глицерин. Это нетоксичный компонент с молекулярной массой 92,09 г/моль. Температура кипения составляет 290 °С, температура плав-

ления – 17,9 °С. Глицерин поглощает воду из атмосферы в количестве до 40 % от собственной массы, тем самым является гигроскопичным. Глицерин получают при омылении жиров в присутствии оксида цинка; также его можно получить из продуктов гидролиза крахмала, древесной муки, гидрированием образовавшихся моносахаридов или гликолевым брожением сахаров. Вторым по значимости и применимости является сорбитол. Он зарегистрирован в качестве пищевой добавки E420. Сорбитол плавится при температуре 112 °С и имеет молекулярную массу 182,17 г/моль. Данный пластификатор хорошо растворим в водной среде и плохо растворим в холодном спирте. Кроме того, в компонентный состав органических пластиков может вноситься полиэтиленгликоль. Данный пластификатор представляет собой водорастворимый неионный полимер, полученный полимеризацией окиси этилена с раскрытием цикла. Полиэтиленгликоль также нетоксичен и относится к пищевым добавкам (E1521) [53].

Механизмы пластификации материала. Под пластификацией полимеров с молекулярной точки зрения понимается увеличение подвижности структурных элементов полимера при введении в него специально подобранных жидкостей – пластификаторов, химически не взаимодействующих с полимером. Суть механизма пластификации полимера заключается в том, что макромолекулы материала разделены молекулами пластифицирующего вещества. При соблюдении данных условий наблюдается растворимость пластифицирующей добавки в полимере. Стоит также отметить, что молекулы пластификатора должны быть значительно более подвижны, чем макромолекулы полимера.

При растворении жидкости в полимере макромолекулы оказываются окруженными молекулами этой жидкости, что приводит к снижению взаимодействий между макромолекулами. Стоит также отметить, что молекулы низкомолекулярной жидкости более подвижны и легче обмениваются местами, чем макромолекулы полимера. Наличие в системе подвижного низкомолекулярного компонента ведет к повышению молекулярной подвижности всей системы и снижению межмакромолекулярного взаимодействия. Это приводит к изменениям всех свойств материала: деформационных, прочностных, реологических и температурных.

Заключение по первой главе

Анализ научной и технической литературы показал, что на сегодняшний день проблема сохранения продовольственных ресурсов с целью обеспечения продуктового питания является актуальной задачей. Продовольственные потери возникают на разных этапах товародвижения, что обусловлено комплексом факторов. В связи с этим поиск решений для задачи сохранения продовольствия имеет глобальный уровень и представляется актуальным направлением исследований, требующих научных и технологических разработок.

Основные стратегии в области изменения подходов к организации хранения продуктов питания включают инновационные упаковочные решения, передовые методы хранения, которые продлевают срок годности и повышают безопасность. Следует учитывать, что применяемые в настоящее время подходы к сохранению качества дают устойчивый эффект при условии исключения последующего воздействия экзогенной и остаточной эндогенной микрофлоры за счет разработки и применения упаковки с новыми барьерными свойствами. Обеспечение качества и безопасности высокобелковых продуктов (в данном случае мясных и морепродуктов) требует комплексного подхода, который учитывает все потенциальные факторы порчи и предполагает внедрение лучших практик по сохранению.

В рамках достижения цели данного научного исследования необходимо изучить полный жизненный цикл упаковки (выбор сырья, производство, анализ взаимодействия с пищевыми продуктами, использование и утилизация), интегрируя и уравнивая стоимость, производительность, здоровье и экологические соображения. В качестве рабочей гипотезы для получения биоактивных упаковочных материала с функциями индикации изменений качества пищевых систем определена сырьевая композиция на основе растительного полимера и пигмента-сенсора.

Рабочая гипотеза была направлена на применение сырьевой композиции на основе растительных полимеров и пигментов-сенсоров для получения биоактивных упаковочных материалов с функциями индикации изменений качества пищевых систем.

2 Организация эксперимента, объекты и методы исследования

2.1 Схема проведения экспериментальных исследований

Основной объем исследований выполнен 2018 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, Центр прикладных исследований и разработки новых конструкционных материалов ЮУрГУ (НИУ).

Выдвинута рабочая гипотеза, определены задачи, на основе конвергенции современных методов установлена последовательность этапов исследований (рисунок 4).

На *первом этапе* проведен анализ отечественной и зарубежной научно-технической и патентной литературы по теме диссертационной работы, проанализированы проблемы сохранения продовольственных ресурсов, подходы и методы их минимизации на разных этапах товародвижения. Выполнен анализ ресурсной базы, предлагаемых технологий получения биоактивных материалов для упаковки и хранения продуктов питания, определена применимость биоактивных пигментов-сенсоров для матрицы.

На *втором этапе* определена ресурсная база для основной матрицы биоактивного упаковочного материала и биоактивные вещества, установлено их соответствие для обеспечения ожидаемых эффектов при применении в качестве биоактивных упаковочных материалов-сенсоров.

На *третьем этапе* обоснованы методы биотрансформации компонентов (полимеров, пигментов и биоактивной эмульсии) на основе низкочастотного ульт-

тразвукового воздействия (НУЗВ) для обеспечения функциональных и эксплуатационных свойств. Определен рациональный режим ультразвукового воздействия для получения биоактивных упаковочных материалов.



Рисунок 4 – Схема проведения экспериментальных исследований

На четвертом этапе проведен мониторинг бактерицидных и фунгицидных свойств, барьерных свойств, безопасности и биоразлагаемости биоактивных мате-

риалов. Исследованы функциональные свойства образцов биоактивных упаковочных материалов-сенсоров, фортифицированных биоактивным пищевым ингредиентом на основе эмульсии Пикеринга.

На *пятом этапе* выполнен подбор пищевых систем с коротким сроком хранения для оценки применения биоактивных упаковочных материалов для сохранения пищевых систем; рассчитана экономическая эффективность и разработана нормативная документация; осуществлена производственная апробация результатов исследования.

2.2 Объекты и методы исследования

Для каждого этапа работ в соответствии с поставленной целью и задачами определены объекты исследования, которые оценивали по комплексу показателей.

Для получения основной матрицы биоактивных упаковочных материалов-сенсоров определена экспериментальная выборка биополимеров: крахмал картофельный (лабораторно извлеченный из картофеля районированного сорта Ред Скарлет); крахмал кукурузный (коммерческий, АО «Проксима»); целлюлоза льняная (индустриальный партнер ООО «Линум»); альгинат натрия (коммерческий, ТМ MolecularMeal); хитозан (коммерческий, ООО «Объединенная компания «ОК»). Выборку полимеров оценивали по структурно-механическим показателям и способности к пленкообразованию (показатель вязкости) в рамках оценки ресурсной пригодности для получения основного каркаса матрицы.

Выборка растительных пигментов для сенсорной панели включала: экстракт черники (лат. *Vaccinium myrtillus*), производитель Bright Sunlight, Китай); экстракт куркумы (*Curcuma L.*) коммерческий, производитель «ЕдаПроф», Россия; экстракт свеклы столовой (*Beta vulgaris L.*) порошок лабораторной экстракции.

Дополнительные компоненты для усиления барьерных и бактерицидных свойств: эмульсия Пикеринга (патент РФ № 2812707) на основе Alg-Na/НЧ ZnO: химически чистый порошок наноструктурированных частиц оксида цинка (НЧ ZnO), производитель ООО ЧХЗ «Оксид»; альгинат натрия (Alg-Na) (коммерческий ТМ Molecularmeal).

Модельные пищевые системы: образцы мяса птицы – филе бедра куриное, красное мясо, производитель ООО «Чебаркульская птица», Россия; (ГОСТ 31962-2013) [8]. Образцы морепродуктов – креветки северные варено-мороженые, дефростированные, торговая марка Fish House, Россия (ГОСТ 20845-2022) [6].

Постановку экспериментальных исследований проводили с учетом требований НД. Согласно ГОСТ 31962-2013 для охлажденного мяса кур температура воздуха в холодильной камере от -2°C до $+2^{\circ}\text{C}$, срок хранения не более 5 сут; для частей тушек птицы и креветок размороженных – не более 2 сут со дня выработки [8].

Матрицу создавали на водной основе в соответствии с установленным в ходе рекогносцировочных исследований соотношением основных (КК+ЭЧ) и дополнительных (ПВС + глицерин) компонентов – 5,5:4,5 соответственно на 100 мл суспензии. В качестве пластификатора крахмальной матрицы использовали глицерин (производитель Kreda, Россия); ПВС 11/2, ООО «ГруппХим» (международное название PVOH, PVA или PVAL) – искусственный водорастворимый термопластичный полимер.

Для получения пленок биоактивных материалов-сенсоров применяли два варианта технологических подходов:

– первый вариант – метод прямого внесения пигмента-сенсора в крахмальную матрицу с последующим механическим воздействием в течение 15 мин при контроле температуры на уровне $55\text{--}65^{\circ}\text{C}$ до образования устойчивого геля;

– второй вариант – взамен механического вымешивания применяли НУЗВ мощностью 400 и 700 Вт/л при вариации режимов по длительности 3; 5; 10 мин для формирования гомогенной матрицы и трансформации биокомпонентов.

В данном варианте технологии на этапе эмульгирования в состав матрицы вносили эмульсию Пикеринга в дозировках 0,5 % и 1,0 %.

Формование пленочного материала осуществляли методом литья с последующим высушиванием в конвективных системах (при температуре 70 °С и относительной влажности воздуха не более 80 %).

Для генерации низкочастотного ультразвука использовали гомогенизатор ультразвуковой Q700 Sonicator (700 Вт) с зондом ½ от Qsonica. Технические характеристики аппарата представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Технические характеристики гомогенизатора ультразвукового Q700 Sonicator (700 Вт) с зондом ½, Qsonica

Технические характеристики	Значение параметра
Мощность, Вт	700
Частота, кГц	20
Амплитуда, %	1–100
Программируемость	10 программ с возможностью последовательного запуска
Таймер, ч	Максимальная длительность 72

Для получения модельных образцов биоактивных пленок готовили композиции из основного (КК+ЭЧ) и дополнительного (ПВС + глицерин) сырья с учетом решения поставленных задач.

Первый уровень. Влияние параметров НУЗВ на функциональные и эксплуатационные свойства пленочных материалов-сенсоров (ПМС):

- контрольный образец (ПМС_к) на основе крахмала картофельного (КК) и экстракта черники (ЭЧ) по технологии 1;
- модельный образец 1 (ПМС_{1узв}) на основе КК и ЭЧ по основе технологии 2 (НУЗВ 3 мин; 400–700 Вт/л);
- модельный образец 2 (ПМС_{2узв}) на основе КК и ЭЧ по основе технологии 2 (НУЗВ 5 мин; 400–700 Вт/л);
- модельный образец 3 (ПМС_{3узв}) на основе КК и ЭЧ по основе технологии 2 (НУЗВ 10 мин; 400–700 Вт/л);

Второй уровень. Влияние параметров НУЗВ на функциональные и эксплуатационные свойства ПМС, фортифицированных эмульсией Пикеринга (ЭП):

- контрольный образец (ПМС_к) на основе КК и ЭЧ по технологии 1;
- модельный образец 1 (ПМС_{Эузв}) на основе КК, ЭЧ, ЭП (0,5 %) по технологии 2 (НУЗВ 5 мин; 700 Вт/л);
- модельный образец 2 (ПМС_{Эузв}) на основе КК, ЭЧ, ЭП (1,0 %) по технологии 2 (НУЗВ 5 мин; 700 Вт/л);

Третий уровень. Исследование применимости ПМС в идентификации изменений пищевых систем при хранении. Для решения данной задачи применяли два варианта модельных пленок:

- вариант 1 – ПМС_к на основе КК и ЭЧ по технологии 1;
- вариант 2 – ПМС_{Эузв} на основе КК, ЭЧ, ЭП (1,0 %) по технологии 2 (НУЗВ 5 мин; 700 Вт/л).

Номенклатура показателей качества представлена в таблице 7.

Таблица 7 – Номенклатура показателей качества для оценки объектов исследований

Группа показателей	Наименование показателей
Определение ресурсной базы для основной матрицы материала, методов трансформации для обеспечения функциональных свойств	
Квантово-химический расчет	Метод ХТВ; метод МОРАС, Хюккеля
Органолептические показатели (порошок либо суспензия 1 %)	Внешний вид и консистенция
	Цвет
Физико-химические показатели	Растворимость в воде, %
	Массовая доля влаги, %
	Диапазон размера частиц, мкм
	Вязкость, мПа·с
	Оптическая микроскопия
	Антиоксидантная активность, % (метод DPPH)
	Реакция на pH
Мониторинг функциональных свойств биоактивных упаковочных материалов	
Органолептические показатели	Цвет
	Структура

Продолжение таблицы 7

Группа показателей	Наименование показателей
Бактерицидные и фунгицидные свойства	Антимикробная активность (диско-диффузионный метод определения чувствительности)
	Фунгицидная активность (оценка грибостойкости материала по степени развития плесневелых грибов)
Показатели безопасности	Степень токсичности на тест-культурах <i>Paramecium caudatum</i> , усл. ед.
Структурные	Структура поверхности и в изломе (сканирующая электронная микроскопия (SEM))
	Непрозрачность (A600/mm)
Барьерные	Водопоглощение, мас. %
	Паропроницаемость, $\text{г/м}^{-1}\text{ч}^{-1}\text{Па}^{-1}$
	Растворимость в воде, %
	Содержание воды, %
	Миграция в пищевые системы, мг/дм ³
Биоразлагаемость	Биоразлагаемость в компосте в лабораторных условиях
Прочностные	Толщина, мм
	Предел прочности, мПа
Прочие	ИК-Фурье-спектроскопия (FTIR)
	Антиоксидантная активность, % (метод DPPH)
	Реакция на pH
Подбор пищевых систем с коротким сроком хранения. Оценка эффективности биоактивных упаковочных материалов для сохранения пищевых систем	
Молекулярное моделирование	Молекулярный докинг
Эксплуатационные показатели биоматериалов-сенсоров	Цвет
	ИК-Фурье-спектроскопия (FTIR)
	Структура поверхности (сканирующая электронная микроскопия (SEM))
Органолептические показатели	Внешний вид
	Консистенция
	Цвет
	Запах
Физико-химические показатели	Содержание amino-аммиачного азота, мг
	Активная кислотность (pH), ед.
	Перекисное число, ммоль активного кислорода/кг
Показатели безопасности	КМАФАнМ, КОЕ/см ³
	БГКП, КОЕ/см ³
	Дрожжи, КОЕ/см ³

Квантово-химические расчеты молекулярной энергии веществ пигментов осуществляли следующими методами:

– метод хТВ (extended tight-binding, расширенный метод плотного связывания (программное обеспечение хТВ, версия 6.7.1)) – семейство методов, основанных на функционале плотности, которые используются для расчета структур, частот колебаний и нековалентных взаимодействий в больших молекулярных системах [20];

– метод МОРАС – пакет квантово-химических программ, который используется для вычислений электронной и пространственной структуры, а также физико-химических свойств молекул [31];

– метод молекулярных орбиталей Хюккеля – квантово-химический метод приближенного расчета энергетических уровней и молекулярных орбиталей ненасыщенных органических соединений [20; 78].

Молекулярный докинг осуществляли с использованием программного обеспечения AutoDock, предназначенного для автоматизированного молекулярного докинга. В рамках исследования проводился молекулярный докинг бактериального фермента (рецептор) и антоциана (лиганд). Оценивалась энергия связывания лиганда с бактериальным ферментом [60; 123].

Контроль качества экстрактов растительных пигментов осуществляли в соответствии с ТР ТС 029/2012 «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств», ГОСТ Р 52481-2010 «Красители пищевые. Термины и определения», Руководством Р 4.1.1672-03 «Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок к пище» [68].

Массовую долю влаги в порошке определяли гравиметрическим методом по ГОСТ 15113.4-2021 «Концентраты пищевые. Гравиметрические методы определения массовой доли влаги» и выражали в процентах.

Диапазон размера частиц определяли с помощью анализатора размера частиц серии Microtrac S3500 (Microtrac Inc., США) на основе трилазерной технологии. Диапазон измерения – от 0,024 до 2800 мкм. Анализ рассеянного света для

определения размера частиц основан на единой теории углового рассеяния от анализа крупных частиц до анализа малых частиц. Для изучения частиц в диапазоне размера 0,8–6500 нм (0,0008–6,5 мкм) использовали лазерный анализатор для измерения размеров частиц Nanotracs Ultra 253 (Microtrac Inc., США) [39].

Измерение *динамической вязкости* водных суспензий проводили при помощи вибровискозиметра SV-100. Данный прибор предназначен для измерения различных жидких сред в реальном масштабе времени.

Для *оптической микроскопии* использовали метод светлого поля в проходящем свете. Изучение структуры опытных образцов материала осуществляли с помощью лабораторного оптического микроскопа «Микромед 3-20М» (общее увеличение $\times 100$).

Антиоксидантную активность определяли спектрофотометрическим методом при длине волны 515 нм определением поглощающей способности свободного радикала 1,1-дифенил-2-пикрилгид-разила (DPPH) [96; 122; 93].

Органолептические показатели биоматериалов-сенсоров определяли визуально с учетом свойств: прозрачность, состояние поверхности (гладкая, блестящая, ворсистая, маслянистая), твердость, мягкость, жесткость или эластичность, наличие видимых дефектов. Руководствовались ГОСТ ISO 11036-2017 «Органолептический анализ. Методология. Характеристики структуры», ГОСТ ISO 6658-2016 «Органолептический анализ. Методология. Общее руководство», ГОСТ Р 57432-2017 «Упаковка. Пленки из биоразлагаемого материала. Общие технические условия» [11; 12].

Для исследования *реакции комплексов пигментов на pH* готовили одинаковой концентрации растворы при значении pH среды от 2 до 12. Для получения окрашенных растворов использовали стандартные буферные растворы (таблица 8). Далее проводили визуальную оценку окрашенных растворов [153].

Антимикробную активность определяли диско-диффузионным методом определения чувствительности (метод дисков).

Таблица 8 – Составы буферных растворов для определения pH в диапазоне от 2 до 12

Уровень pH среды	Состав буферного раствора
2	0,2 М KCl + 0,2 М HCl
4	0,1 М лимонная кислота + 0,2 М Na ₂ HPO ₄
7	0,1 М лимонная кислота + 0,2 М Na ₂ HPO ₄
9	0,5 М Na ₂ HPO ₄ + 0,5 М NaH ₂ PO ₄
12	0,5 М Na ₂ HPO ₄ + 0,5 М NaH ₂ PO ₄

В качестве модельного организма использовали грамотрицательную палочковидную бактерию *E. coli* (непатогенный штамм). Исследование проводили в соответствии с методическими указаниями МУК 4.2.1890-04.

Оценка фунгицидной активности. В качестве модельного организма использовали штамм плесневых грибов вида *Aspergillus flavus*. Оценку проводили на вторые, третьи и четвертые сутки инкубации по ГОСТ 9.049-91 (метод № 3).

Степень токсичности на тест-культурах *Paramecium caudatum* определяли по ГОСТ 31674-2012 с помощью автоматизированного аппаратно-программного комплекса «БиоЛат».

Для *электронной сканирующей микроскопии* (SEM) использовали просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения Jeol JEM-2100, увеличение 2 000–10 000. Для каждого образца выполняли не менее пяти измерений [150].

Непрозрачность материалов определяли с помощью метода, описанного в источнике [89]. Прозрачность (в терминах непрозрачности) пленок оценивали с помощью спектрофотометра СФ-56 при длине волны 600 нм в соответствии с процедурой, используемой другими исследователями. Непрозрачность рассчитывали по формуле

$$opacity = Abs_{600} / x, \quad (1)$$

где Abs_{600} – коэффициент поглощения, измеренный при 600 нм; x – толщина, мм.

Более низкие значения параметра *opacity*, как определено в уравнении (1), подразумевают бóльшую прозрачность.

Для исследования барьерных характеристик пленочного материала использовали следующие методы.

Водопоглощение определяли на основе методики ГОСТ 4650-80. Расчет вели согласно формуле

$$\text{Водопоглощение (\%)} = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1} \right) \cdot 100, \quad (2)$$

где m_2 – масса материала в насыщенном водой состоянии, г; m_1 – масса материала в сухом состоянии, г.

Паропроницаемость определяли с помощью метода, описанного в источнике [96]. Для определения проницаемости водяного пара использовались стеклянные флаконы диаметром 2 см и высоты 4,5 см. На дно каждого флакона помещали 3 г безводного CaSO_4 . Поверх флаконов помещали исследуемые образцы пленок в виде дисковой формы немного больше диаметра флакона. Толщина дисковой формы образца составляет $(3,0 \pm 0,2)$ мм, диаметр (50 ± 1) мм. Приготовленные образцы помещались в эксикатор с насыщенным раствором K_2SO_4 . В эксикаторе обеспечивалась постоянная относительная влажность 97 % при температуре 25 °С. Флаконы с образцами пленки взвешивали каждые 24 ч.

Скорость передачи водяного пара (WVP , $\text{г/м}^{-1}\text{ч}^{-1}\text{Па}^{-1}$) рассчитывали по формуле

$$WVP = \frac{WVTR}{P(R_1 - R_2)} \cdot X, \quad (3)$$

где $WVTR$ – разность между массой флакона с образцом (до погружения и после изъятия); $P(R_1 - R_2)$ – относительная влажность в эксикаторе, равная 3073,93 Па; X – толщина исследуемого образца пленки [96].

Для определения *содержания воды* пленки высушивали до постоянной массы в СЭШ-3ЭМ в течение 1 ч при 100 °С. Для каждой пленки выполняли по четыре измерения. Затем определяли среднее арифметическое значение. Содержание воды в пленки оценивали при помощи формулы (4):

$$\text{Содержание воды (\%)} = \left(\frac{m_0 - m_1}{m_0} \right) \cdot 100, \quad (4)$$

где m_0 – масса образца до высушивания; m_1 – масса после высушивания [89].

Растворимость определяли с помощью метода, описанного в источнике [89]. Подготовленные высушенные пленки по отдельности помещали в пробирки объемом 10 мл. Пробирки заполняли 9 мл воды дистиллированной, закрывали крышками и хранили при 25 °С в течение 24 ч, после чего пленки вынимали и снова сушили при 110 °С в течение 5 ч, чтобы определить конечную массу сухого вещества.

Растворимость в воде рассчитывали по потере общего количества растворимого вещества следующим образом:

$$\text{Растворимость (\%)} = \left(\frac{m_0 - m_f}{m_0} \right) \cdot 100, \quad (5)$$

где m_0 – первичная масса материала; m_f – масса после высушивания [89].

Миграцию компонентов в гидрофильные системы определяли с помощью метода, описанного в источнике [89]. В качестве имитаторов гидрофильных систем использовали воду и спирт 5 %, в которые погружали пленочный материал, оставляли в контакте с имитаторами в течение 7 сут при 20 °С. Миграцию компонентов из пленок в пищевые симуляторы рассчитывали как разницу между начальной и конечной массой высвобождаемых компонентов пленки (мг/дм² контактной поверхности).

Биоразлагаемость в компосте в лабораторных условиях. Сущность метода заключается в имитации естественных почвенных условий. Исследуемые образцы пленок помещают в компост определенного биохимического состава, температуры и влажности. Исследование образцов проводилось в течение трех недель с экспериментальными точками в конце каждой недели. По достижению каждой из четырех точек часть образцов изымали из почвы, аккуратно очищали без потери частей пленок и высушивали в термостате при 32 °С и проводили контрольное взвешивание образцов для установления снижения массы. Снижение массы (в процентах) определяли по формуле

$$\Delta m = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100, \quad (6)$$

где m_1 – начальная масса образца до внесения в компост, г; m_2 – конечная масса образца после изъятия из компоста в течение определенного времени, г [16; 128].

Определение толщины материала. Для измерения параметра использовали механический микрометр TOPEX 31с629. Для каждого образца выполняли не менее трех измерений. Затем определяли средний показатель толщины [122].

Предел прочности, мПа, оценивали на разрывной машине Instron 5942. Частота одновременной регистрации данных составляет до 1 кГц по каналам нагрузки, удлинения и деформации. Исследование проводили в соответствии с нормативной документацией ASTM-D-882-91 [59; 96; 122].

ИК-Фурье-спектроскопию (FTIR) проводили с помощью ИК-Фурье-спектрометра SHIMADZU IRTracer-100 при длине волны 500–4000 см⁻¹ для идентификации основных (функциональных) групп [96; 122].

Органолептические показатели пищевых систем оценивали в соответствии с требованиями ГОСТ 31962-2013 и ГОСТ 20845-2022.

Определение amino-аммиачного азота в креветках проводили в соответствии с методологией, представленной в ГОСТ Р 55479-2013 «Мясо и мясные продукты. Методы определения amino-аммиачного азота» [13].

Определение перекисного числа осуществляли в соответствии с методологией, представленной в ГОСТ 34118-2017 [9].

КМАФАнМ определяли по ГОСТ 10444.15-94 «Продукты пищевые. Методы определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов» [5].

Определение БГКП проводили по ГОСТ 31747-2012 «Продукты пищевые. Методы выявления и определения количества бактерий группы кишечных палочек (колиформных бактерий)» [7].

Количество дрожжей определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 10444.12-88 «Продукты пищевые. Метод определения дрожжей и плесневых грибов» [4].

Обработку результатов экспериментальных исследований проводили с использованием пакета программ статистического анализа Statistica 13 (StatSoft, США). Для оценки значимости отличий между выборками с распределением, приближенным к нормальному, использовали *t*-критерий Стьюдента. Критический уровень значимости *P* при проверке статистических гипотез принимали равным 0,05.

Статистический анализ. Данные также подвергали дисперсионному анализу (ANOVA) и тестированию с несколькими диапазонами Данкана с использованием SPSS 25.0 для Windows. Уровень значимости $p < 0,05$ считался значительно отличающимся. Также в работе использовался следующий перечень ПО: MathCad 14.0 Professional, OriginPro 8.0 SR5, ХТВ, МОРАС, AutoDock (AD).

3 Экспериментальное обоснование ресурсной базы для получения биоактивных упаковочных материалов

В рамках решения национальных задач по обеспечению продовольственной безопасности для пищевой индустрии просматривается реальная необходимость в разработке нового типа биоактивных материалов для упаковки, обеспечивающей гарантию качества и безопасности продовольственной продукции. В качестве научных подходов к получению таких упаковочных систем в большинстве научных исследований предлагаются методы смешивания ингредиентов с последующим термическим воздействием, экструзией, электрофизические методы воздействия и т. д. Перспективным сырьем для разработки новых упаковочных материалов являются возобновляемые природные биополимеры для формирования матрицы материалов (основного каркаса), обладающие биоактивными свойствами. Широкое применение находят природные полисахариды: крахмал, пектин, альгинат натрия, хитозан и т. д. В качестве активного компонента, обладающего антимикробным эффектом, предлагаются растительные пигменты из числа известных компонентов с доказанной активностью (антоцианы, куркумин, эфирные масла и др.).

3.1 Анализ свойств растительных природных полимеров для каркаса матрицы биоактивных упаковочных материалов

На основе анализа информационных источников, описывающих возможности применения биополимеров разного происхождения в составе упаковочных материалов по совокупности известных свойств, в выборку (таблица 9) для матрицы биополимера включены крахмал картофельный, крахмал кукурузный, альгинат натрия, хитозан, КМЦ, гуаровая камедь.

Таблица 9 – Результаты исследований биополимеров для матрицы биоактивного пленочного материала

Показатель	Наименование биополимеров					
	Картофельный крахмал	Кукурузный крахмал	Альгинат натрия	Хитозан	КМЦ	Гуаровая камедь
Внешний вид и консистенция порошков						
Цвет	Белый	Белый с желтоватым оттенком		Светло-желтый	Белый	Светло-бежевый
Растворимость в воде	В холодной воде не растворим. В горячей воде набухает и формирует устойчивый гель		Медленно растворим в воде, формирует вязкий гель	Плохо растворим, формируется взвесь	Хорошо растворим, формирует гель	
Размер частиц, мкм	84,89–29,29	24,3–5,3	5,65–0,0547	200–98,2	800–50	298,8–100
Внешний вид 1 % водной суспензии						
Вязкость 1 % водной суспензии, мПа·с	890 ± 0,01	2,12 ± 0,01	73,6 ± 0,03	792 ± 0,01	71,9 ± 0,01	950 ± 0,01

Исследуемые образцы биополимеров с целью установления приемлемости в качестве основной матрицы биоактивного пленочного материала-сенсора оценивались по расширенной номенклатуре показателей: органолептических, растворимости (визуальная оценка), гранулометрический состав и вязкость водных суспензий.

Результаты исследований на основе конвергенции методов указывают на значительную разнородность. Вместе с тем при вариации размеров частиц от 0,547 нм до 800 мкм образцы обладают гелеобразующими свойствами при повышении температуры. Вязкость 1 % водной суспензии биополимеров коррелирует с размерным рядом частиц: для картофельного крахмала – $(890 \pm 0,01)$ мПа·с при диапазоне размера частиц от 84,89 до 29,29 мкм; для кукурузного крахмала – $(2,12 \pm 0,01)$ мПа·с при диапазоне от 24,3 до 5,3 мкм; для альгината натрия – $(73,6 \pm 0,03)$ мПа·с при диапазоне от 5,65 до 0,0547 мкм, что определяет его преимущество в совокупности биополимеров. Менее применимыми для основной матрицы являются хитозан и гуаровая камедь: несмотря на высокие значения вязкости – соответственно $(792 \pm 0,01)$ и $(950 \pm 0,01)$ мПа·с, они практически нерастворимы в воде, что требует особых условий (в частности, изменения pH для обеспечения растворимости).

По совокупности результатов для последующих этапов исследований определены:

- крахмал картофельный (достаточная возобновляемость сырья для большинства регионов; высокое значение вязкости водной суспензии и хорошая пленкообразующая способность);
- кукурузный крахмал (высокая степень доступности сырья; при низком значении вязкости суспензии присутствует пленкообразующее свойство);
- альгинат натрия (Alg-Na) (проявляет антимикробные свойства, эффективен в составе эмульсии Пикеринга (патент РФ № 2812707)).

3.2 Результаты исследований растительных пигментов для сенсорных систем биоактивных упаковочных материалов

Природные пигменты способны выполнять функции органических датчиков для контроля качества и годности пищевой продукции в упаковке за счет чувствительности прежде всего к изменению рН среды, а также способности изменять цветовой оттенок при изменении рН. Таким образом, появляется возможность сигнализировать о возможном протекании биохимических процессов порчи. Основным стимулом к реакции пигментов-сенсоров выступают биохимические процессы ферментации протеинов и липидов, а также влажность. В совокупности сведений о свойствах растительных пигментов чаще всего фигурируют антоцианы, куркумин, беталаины, хлорофилл, ликопины и др.

3.2.1 Анализ свойств растительных пигментов-сенсоров

Для оценки свойств пигментов-сенсоров в качестве органических датчиков в выборку включены: экстракт черники (ЭЧ), экстракт куркумы (ЭК), экстракт свеклы столовой (ЭС). Экстракты пигментов оценивали по комплексу биоактивных свойств (общая АОА (DPPH), %), блокирующих в составе матрицы пищевых систем свободные радикалы.

Результаты исследования (таблица 10) показали, что ЭЧ имеет фиолетовый цвет высокой интенсивности, наибольшее значение показателя общей АОА (DPPH) – $(91,5 \pm 0,1) \%$; обладает способностью изменять оттенки цвета при рН менее 4 на красный цвет, при рН 7 – сине-фиолетовый, при рН более 7 – желто-зеленый; в присутствии аммиака дает синее или фиолетовое окрашивание.

Таблица 10 – Результаты исследования экстрактов растительных пигментов

Показатель	Образец растительного экстракта		
	Экстракт черники	Экстракт куркумы	Экстракт свеклы
Внешний вид порошков экстрактов			
Цвет и консистенция порошков	Фиолетовый, однородный, тонко диспергированный	Оранжевый интенсивный, неоднородной дисперсии	Красно-фиолетовый интенсивный, тонкой дисперсии
Размер частиц, мкм	300–48,2	950–453	104–94
Общая антиоксидантная активность, % (DPPH)	91,5 ± 0,1	59,9 ± 0,4	56,3 ± 0,2

Экстракт куркумы и свеклы столовой по показателю биоактивности значительно отличаются от ЭЧ: так, для ЭК значение общей АОА (DPPH) на уровне (59,9 ± 0,4) %, а для ЭС – (56,3 ± 0,2) %. Антиоксидантная активность пигментов позволяет блокировать реакции свободнорадикального окисления, тем самым снижая нагрузку на рН пищевых систем упакованного продукта.

Наибольший размер частиц наблюдается у экстракта куркумы – в диапазоне от 950 до 453 мкм, в то время как наименьший размер частиц был выявлен у экстракта свеклы – в диапазоне от 104 до 94 мкм. Размерный ряд частиц определяет равномерность распределения пигмента в системе полимерной матрицы, поэтому, регулируя однородность частиц порошков пигментов (например, с использованием нетепловых эффектов НУЗВ в технологии получения матрицы биополимера-сенсора), возможно получить пленочный биоматериал с сохраненными биоактивными свойствами.

Для оценки влияния рН среды как стимула к изменению окраски экстрактов растительных пигментов формировали шкалу на стандартных буферных растворах. Шкала изменений окраски экстрактов растительных пигментов при разных значениях рН среды представлена на рисунке 5.

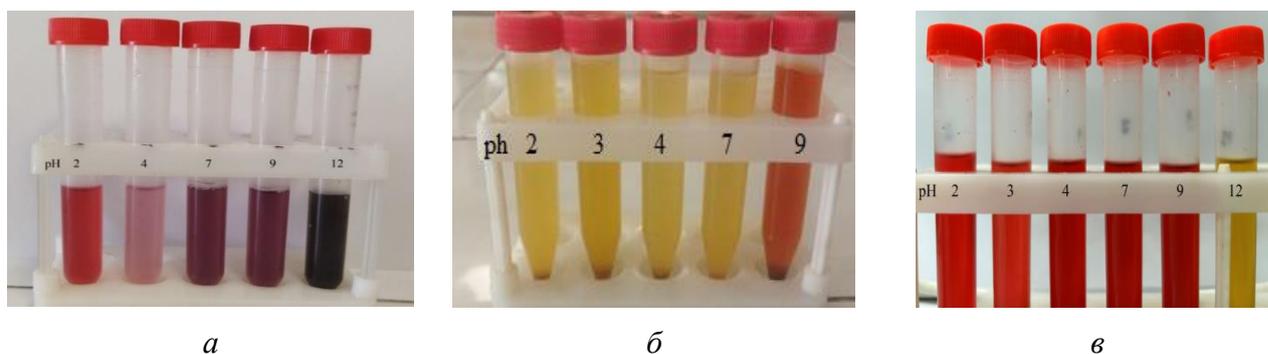


Рисунок 5 – Изменение окраски экстрактов растительных пигментов (*а* – экстракта черники; *б* – экстракта куркумы; *в* – экстракта свеклы) при разных значениях рН среды

Результаты исследования демонстрируют, что буферный раствор ЭЧ (*а*) за счет содержания антоцианов в составе комплекса активных компонентов (миртиллин, цианидин, петунидин, пеонидин) обладает наибольшим количеством визуализируемых оттенков при вариантах изменения рН среды.

С точки зрения химизма преобразований цвета растворов пигментов-сенсоров прослеживаются следующие результаты: при рН 2 образцы ЭЧ приобретают интенсивно красный цвет (в кислой среде антоцианы существуют в виде пирилиевых солей); при рН 4 происходит постепенная потеря интенсивности с переходом цвета с красного до розового (присоединение гидроксид-иона с образованием бесцветного псевдооснования); при рН от 7 до 8 раствор приобретает темные оттенки фиолетового (отщепляется протон с образованием фенолята); при рН от 9 до 12 раствор приобрел темный фиолетово-зеленый оттенок (фенолят хиноидной формы гидролизует с разрывом хроменого цикла и образованием соответствующего халкона) [71; 124; 137].

Экстракт куркумы, содержащий в своем составе пигментные вещества куркуминоиды, при уровне рН от 1 до 7 имеет желтый цвет; при увеличении рН до 7,4–9,2 цвет меняется с желтого на буро-красный; при рН 10,2–11,8 цвет меняется с буро-красного на оранжево-желтый.

Экстракт свеклы содержит пигменты беталаины, представленные в виде фиолетовых или розовых соединений. При уровне рН от 2 до 9 беталаины придают экстракту оттенки красного, при рН от 10 до 12 – желтый цвет (наблюдается

процесс постепенной деградации бетацианинов до предшественников). Экспериментальные исследования на буферных системах экстрактов растительных пигментов доказали сходимость полученных цветовых реакций на уровень pH среды с теоретическими данными, изложенными в таблице 5 (см. п. 1.3.2) [73].

По совокупности результатов исследования пигментов ЭЧ, ЭК и ЭС для оценки стабильности свойств реакции на pH среды в дополнение к имеющимся данным на последующем этапе проведены скрининговые исследования комплексов биоактивных веществ для каждого образца экстрактов.

3.2.2 Скрининговые исследования биоактивных веществ пигментов с применением программного обеспечения xТВ

Для биоактивных упаковочных материалов-сенсоров с функцией колориметрической индикации процесса порчи пищевой продукции проведена скрининговая оценка экстрактов из выборки. Согласно открытым данным в ЭЧ содержатся миртиллин, цианидин, петунидин, пеонидин; в ЭК – комплекс куркуминоидов из куркумина, деметоксикуркумина, бисдеметоксикуркумина; в ЭС в основном преобладает бетанин. Для оценки их стабильности, реактивности и оптических свойств молекул проводили квантово-химический расчет молекулярной энергии с использованием методов теории функционала плотности в программном обеспечении xТВ. Стоит отметить, что метод плотного связывания (xТВ) применяется широко для расчета структур, вибрационных частот и нековалентных взаимодействий в больших молекулярных системах [20; 78; 83].

На первом этапе исследования с использованием методов теории функционала плотности проведен расчет молекулярной энергии антоцианов ЭЧ, результаты представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Результаты расчета молекулярной энергии антоцианов ЭЧ с использованием метода xTB

Расчетный параметр	Компонент антоцианового комплекса в экстракте черники обыкновенной			
	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

Общая энергия (total energy) антоцианов измеряется в атомных единицах энергии (Eh, энергия Хартри) и равна абсолютному значению электрической потенциальной энергии атома водорода в основном состоянии.

Показатель HOMO-LUMO gap позволяет оценить разницу в энергии между самой высокой занятой молекулярной орбиталью (HOMO) и самой низкой незанятой молекулярной орбиталью (LUMO) в молекуле антоциана.

Представленные выше результаты демонстрируют, что наибольшая общая энергия (total energy) в комплексе ЭЧ характерна для миртиллина и составляет $-108,88$ Eh (наиболее стабильна в составе экстракта черники). Наименьшая общая энергия была у цианидина составляла $-62,01$ Eh (менее стабильна в составе экстракта черники).

Кинетическая стабильность молекулы важна для присоединения другой молекулы, поскольку кинетическая энергия является основной движущей силой химических реакций.

Наибольшее значение HOMO-LUMO gap в ЭЧ наблюдается у цианидина и составляет $1,0183$ эВ. Таким образом, цианидин в экстракте черники обладает более высокой кинетической стабильностью молекулы и низкой химической реактивностью, так как для возбуждения электрона с HOMO на LUMO требуется больше энергии. В то же время петунидин обладает наименьшим значением

НОМО-LUMO gap, которое составляет 0,0783 эВ. Меньший НОМО-LUMO gap часто коррелирует с повышенной реактивностью, так как для возбуждения требуется меньше энергии.

Наибольшее значение энергии отталкивания (repulsion energy) из исследуемых антоцианов в ЭЧ имел петунидин – 0,875 Eh. Данный показатель позволяет понять, как энергия отталкивания влияет на стабильность молекул. Чем ближе атомы и чем больше у них электронов, тем выше будет энергия отталкивания.

На втором этапе исследования был проведен квантово-химический расчет молекулярной энергии куркуминоидов ЭК (таблица 12).

Таблица 12 – Результаты расчета молекулярной энергии куркуминоидов ЭК с использованием метода хТВ

Расчетный параметр	Состав куркуминоидов экстракта куркумы		
	Куркумин	Деметоксикуркумин	Бисдеметоксикуркумин
Total energy, Eh	-79,43	-72,20	-64,97
Gradient norm, Eh/a0	0,110	0,106	0,102
Energy (НОМО), эВ	-9,4683	-9,4740	-9,4802
Energy (LUMO), эВ	-7,9703	-7,9818	-7,9916
НОМО-LUMO gap, эВ	1,4979	1,4921	1,4886
Fermi-level, эВ	-8,7200	-8,7285	-8,7365
SCC energy, Eh	-80,52	-73,24	-65,97
Repulsion energy, Eh	1,092	1,044	0,996

Полученные результаты демонстрируют, что наибольшая общая энергия (total energy) в ЭК наблюдается у куркумина и составляет -79,43 Eh (более стабильна в составе комплекса экстракта). В то же время наименьшая общая энергия выявлена у бисдеметоксикуркумина и составляла -64,97 Eh (менее стабильна в составе комплекса экстракта). Наибольшее значение НОМО-LUMO gap наблюдается у куркумина в составе комплекса ЭК – 1,4979 эВ. Таким образом, куркумин в экстракте куркумы по сравнению с другими куркуминоидами обладает более высокой кинетической стабильностью молекулы и низкой химической реактивно-

стью. Наибольшее значение энергии отталкивания (repulsion energy) из исследуемых куркуминоидов в ЭК имел куркумин – 1,092 Eh.

Квантово-химический расчет молекулярной энергии растительного пигмента ЭС (таблица 13) показал, что бетанин обладает общей энергией –85,98 Eh при значении HOMO-LUMO gap 0,2221 эВ и энергии отталкивания 28,022 Eh.

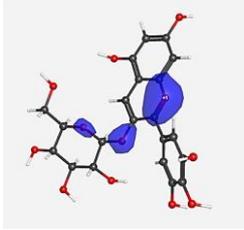
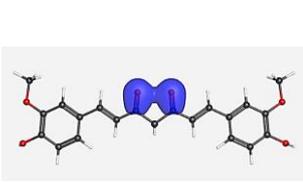
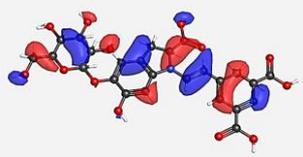
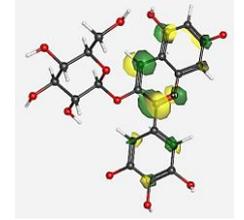
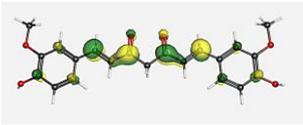
Таблица 13 – Результаты расчета молекулярной энергии растительного пигмента бетанина из ЭС с использованием метода хТВ

Расчетный параметр	Значение для бетанина
Total energy, Eh	–85,98
Gradient norm, Eh/a0	16,794
Energy (HOMO), эВ	7,4634
Energy (LUMO), эВ	7,6855
HOMO-LUMO gap, эВ	0,2221
Fermi-level, эВ	7,5745
SCC energy, Eh	–114,00
Repulsion energy, Eh	28,022

Помимо расчетных параметров total energy, HOMO-LUMO gap, repulsion energy, для пигментов-сенсоров были рассчитаны gradient norm, Fermi-level, SCC energy. Значение градиента (gradient norm) используется при нахождении абсолютного минимума или максимума функций и может применяться для прогнозирования свойств молекул. Показатель Fermi-level демонстрирует самый высокий энергетический уровень, который может занять электрон при абсолютной нулевой температуре. Значение SCC energy используется для расчета самосогласованной энергии заряда.

Результаты скринингового отбора растительных пигментов-сенсоров с учетом локализации орбиталей HOMO и LUMO и общей энергии представлены в таблице 14 и приложении В.

Таблица 14 – Результаты скринингового отбора растительных пигментов-сенсоров с учетом общей энергии и локализации орбиталей HOMO и LUMO

Показатель	Образец растительного экстракта		
	Экстракт черники	Экстракт куркумы	Экстракт свеклы
Активные формы композиции пигментов с наибольшим значением молекулярной энергии	Антоцианы	Куркуминоиды	Беталаины
	Миртиллин (-108,88 Eh)	Куркумин (-79,43 Eh)	Бетанин (-85,98 Eh)
HOMO			
LUMO			

Данные квантово-химических расчетов молекулярной энергии позволили определить более устойчивые соединения в составе каждого экстракта растительного пигмента, что позволило определить компоненты экстрактов с наибольшей стабильностью оптических свойств и реактивности. Последующие исследования будут направлены на оценку реактивности пигментов ЭЧ, встроенных в основную матрицу биоактивного упаковочного материала, как индикаторов изменения качества упакованной пищевой системы. В качестве определяющего показателя принят сигнал изменения цвета пигмента в составе основной матрицы согласно диапазону колориметрической шкалы цветности с учетом скорости реакции на изменение рН состояния среды внутри упаковки [31; 113].

4 Разработка технологии матрицы биоактивного упаковочного материала-сенсора

Согласно проведенному анализу информации из открытых источников (п. 1.3) в части запатентованных технологий биоразлагаемых упаковочных материалов, прослеживается опыт применения разных методов получения пленочной матрицы, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки.

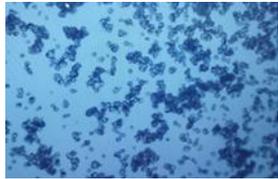
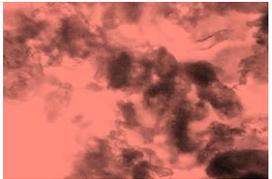
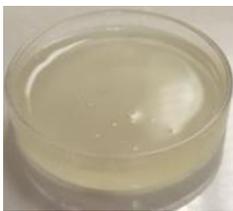
4.1 Исследование технологических подходов с применением кавитационного воздействия низкочастотного ультразвука

Перспективность применения методов нетеплового воздействия низкочастотного ультразвука на органические соединения доказана множественными исследованиями, а также обоснована как «зеленая» технология, безопасная для пищевых систем. Важным для получения ожидаемого результата является установление рационального режима НУЗВ, позволяющего обеспечить все свойства готовой системы. Для биоактивных упаковочных материалов-сенсоров лидирующие позиции в номенклатуре свойств занимают пленкообразующая способность и структурно-механические показатели эксплуатационных характеристик.

На первом этапе исследования для разработки технологии проводили оценку пленкообразующих свойств биополимеров из выборки – крахмала картофельного (КК₁), крахмала кукурузного (КК₂), альгината натрия (Alg-Na) основной матрицы биополимера-сенсора – и изучали возможности оптимизации их свойств с применением НУЗВ.

Исходные характеристики биополимеров и водных суспензий до и после НУЗВ, характеризующие пленкообразование, представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Результаты исследований пленкообразующих свойств биополимеров до и после воздействия ультразвука

Показатель	Образец биополимера		
	КК ₁	КК ₂	Alg-Na
Структура порошков			
Оптическая микроскопия (увеличение ×400)			
Размер частиц (медианное значение), мкм	39,89	14,3	3,65
Свойства 1 % водной суспензии биополимера до НУЗВ			
Внешний вид пленок			
Вязкость, мПа·с	875 ± 0,01	3,15 ± 0,01	78,5 ± 0,03
После НУЗВ 400 Вт/л; 3 мин			
Внешний вид пленок			
Вязкость, мПа·с	548 ± 0,01	1,23 ± 0,01	582 ± 0,01
После НУЗВ 700 Вт/л; 5 мин			
Внешний вид пленок			
Вязкость, мПа·с	292 ± 0,01	0,89 ± 0,01	665 ± 0,01

Крахмальные биополимеры достаточно разнородны по структуре, что определяется размером частиц; водные суспензии имеют разную текучесть.

Вязкость 1 % водной суспензии картофельного крахмала составляет от (890 ± 0,01) до (875 ± 0,01) мПа·с при медианном значении размера частиц

39,89 мкм; для кукурузного крахмала – $(3,15 \pm 0,01)$ мПа·с и 14,3 мкм; для Alg-Na – $(78,5 \pm 0,03)$ мПа·с и 3,5 мкм соответственно. Биополимеры способны формировать пленочную матрицу. Ультразвук снижает вязкость 1 % водных суспензий, особенно при увеличении мощности до 100 %, суспензии биополимеров становятся однородными, пленки полупрозрачные без вкраплений частиц. НУЗВ изменяет показатель pH за счет образования активных радикалов в ультразвуковом поле при проявлении эффектов кавитации. При увеличении мощности НУЗВ при экспозиции 5 мин у альгината натрия наблюдается повышение вязкости до $(665 \pm 0,01)$ мПа·с [39; 48; 64].

Таким образом, низкая мощность и непродолжительная экспозиция НУЗВ повышают вязкость за счет образования свободных функциональных групп и их взаимодействия с гидроксильными группами воды (набухание происходит интенсивнее), подвергшейся процессам кавитации. При увеличении мощности НУЗВ и длительности экспозиции происходит резкое снижение вязкости, сопровождающееся разжижением суспензий, что определяет их текучие свойства и равномерность распределения при формировании наливным методом [147].

Задачей следующего этапа работ является определение времени экспозиции НУЗВ и установление рационального режима с учетом наиболее значимых критериев для обеспечения функциональных и эксплуатационных свойств полученных биоматериалов для упаковки.

4.2 Исследование вариантов технологических подходов к оптимизации свойств биоактивных полимерных материалов-сенсоров

В рамках пилотных исследований при получении гелевой суспензии матрицы биополимерного материала-сенсора применяли два варианта технологических подходов, описанных в п. 2.2 диссертационной работы. Согласно ранее установ-

ленным свойствам основных компонентов матрицы биополимера для получения модельных образцов биоактивных пленок готовили композиции из основного (КК+ЭЧ) и дополнительного (ПВС + глицерин) сырья с учетом решения поставленных задач.

Первый уровень. Влияние параметров НУЗВ на функциональные и эксплуатационные свойства пленочных материалов-сенсоров (ПМС):

– контрольный образец (ПМС_к) на основе крахмала картофельного (КК) и экстракта черники (ЭЧ) по технологии 1;

– модельный образец 1 (ПМС_{1узв}) на основе КК и ЭЧ по основе технологии 2 (НУЗВ 3 мин; 400–700 Вт/л);

– модельный образец 2 (ПМС_{2узв}) на основе КК и ЭЧ по основе технологии 2 (НУЗВ 5 мин; 400–700 Вт/л);

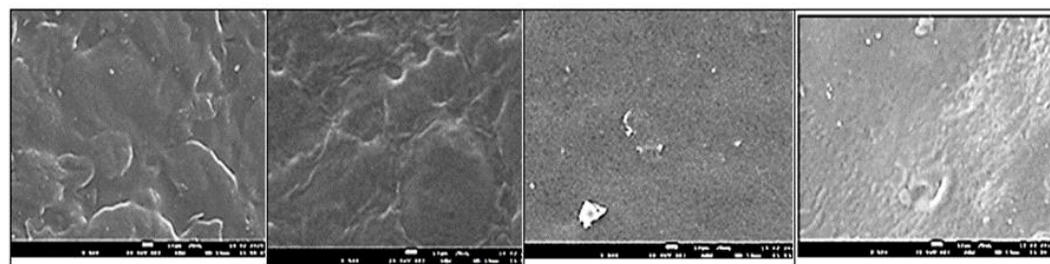
– модельный образец 3 (ПМС_{3узв}) на основе КК и ЭЧ по основе технологии 2 (НУЗВ 10 мин; 400–700 Вт/л);

Полученные в ходе исследований результаты представлены в таблице 16 и на рисунке 6.

Кавитационные эффекты НУЗВ при формировании фракции геля суспензий в технологии биоматериалов обеспечивают положительный отклик на свойства. Так, при 5-минутном воздействии ультразвука увеличивается удаление радикалов DPPH с 89,9 % до 93,7 %, снижается значение показателя водопоглощения с 62,43 % до 58,03 %; НУЗВ в течение 10 мин значительно снижает растворимость экоматериала в водной фазе с 57,48 % до 47,03 %. Внесение частиц антоцианов в пленочную матрицу позволяет формировать дополнительные поперечные связи с биополимером, что повышает предел прочности экоматериала с 10,45 до 12,41 МПа. Микроструктура биополимерных материалов-сенсоров под влиянием НУЗВ разной длительности кавитации (рисунок 6, б, в, г) имеет равномерно распределенную систему без видимых вкраплений частиц пигмента за счет процесса преобразования матричной системы при длительности НУЗВ в режимах 5 и 10 мин под влиянием ударной силы эффектов кавитации на фоне циклов высокого и низкого давления в моменте схлопывания образующихся воздушных каверн.

Таблица 16 – Результаты исследования влияния НУЗВ на показатели функциональных и эксплуатационных свойств модельных ПМС на основе комплекса КК1 и ЭЧ

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



a

б

в

г

Рисунок 6 – Микроструктура пленочных ПМС (СЭМ, увеличение × 1000):

a – контроль; *б* – 3 мин НУЗВ; *в* – 5 мин НУЗВ; *г* – 10 НУЗВ мин

Оценка способности материала к биоразложению в условиях окружающей среды на безопасные продукты распада (биомасса, вода и углекислый газ) показала интенсивное течение процесса деструкции материала (рисунок 7).

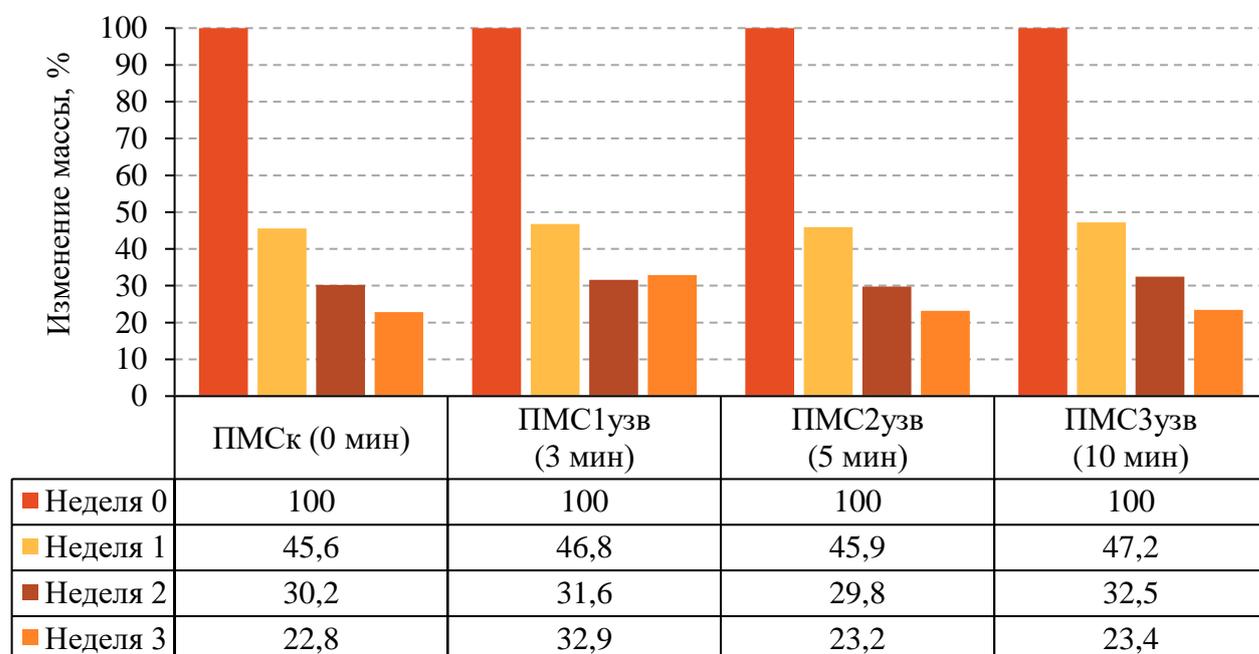


Рисунок 7 – Динамика снижения массы образцов ПМС от длительности НУЗВ и мощности 700 Вт/л в компосте в течение 3 недель

Так, на третью неделю после изъятия из компостной системы образцов пленочного материала (ПМС_к, ПМС_{1узв}, ПМС_{2узв}, ПМС_{3узв}) было выявлено интенсивное снижение массы.

Деструктивные изменения визуализируются на снимках СЭМ (рисунок 8): наблюдается разрушение матрицы и накопление полостей, часть из которых наполнена мицелием и слизью бактерий (основных биодеструкторов). Все образцы утратили первоначальную структуру поверхности пленочного материала. Таким образом, применение НУЗВ в технологии ПМС ускоряет процесс структурных повреждений [55; 56; 58].

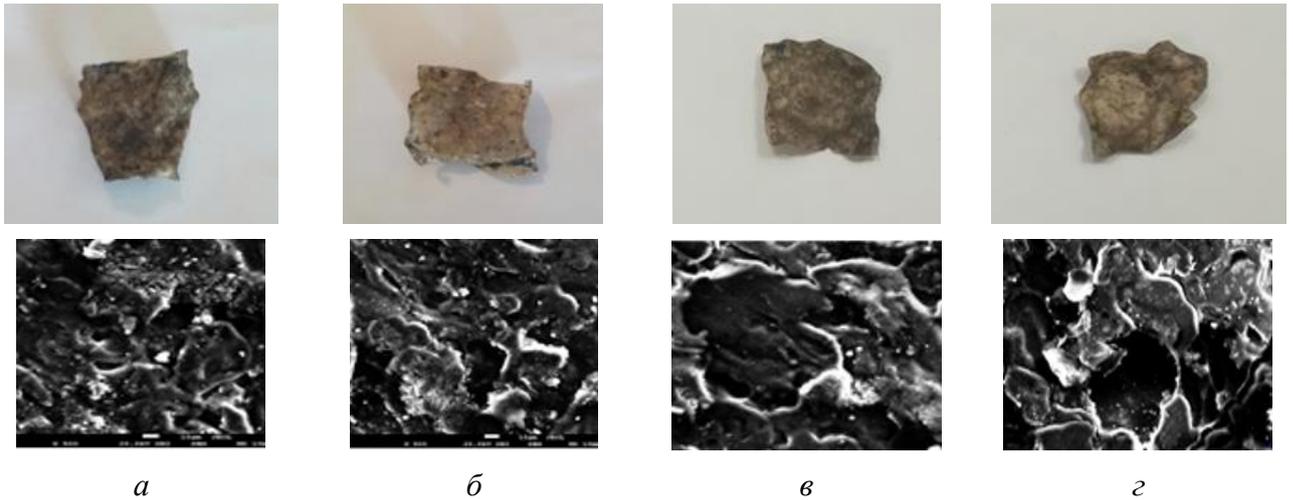


Рисунок 8 – Снимки СЭМ (нижний ряд, общее увеличение $\times 500$) и микрофотографии (верхний ряд) ПМС, изъятых из компоста через 3 недели:
а – контроль; *б* – НУЗВ 3 мин; *в* – НУЗВ 5 мин; *г* – НУЗВ 10 мин

С использованием методики центрального композиционного планирования, основанной на двухфакторном анализе проведено моделирование процесса обеспечения эффективного применения НУЗВ в технологии биоактивных упаковочных материалов (рисунок 9).

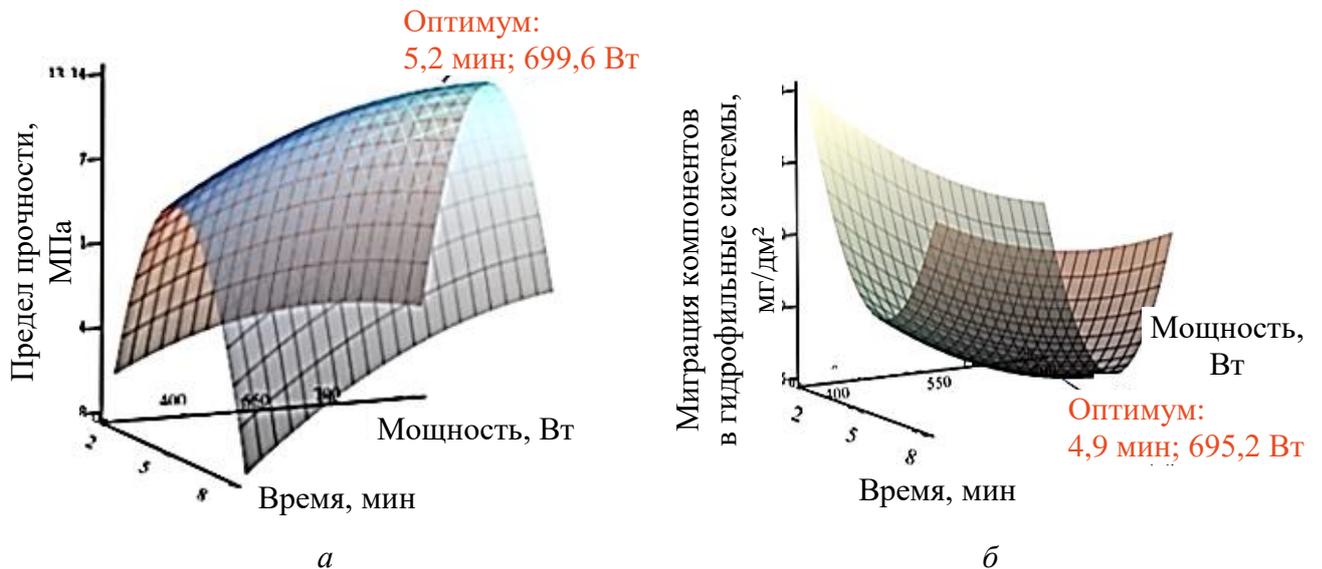


Рисунок 9 – Поверхность отклика в зависимости от режимов НУЗВ:
а – предел прочности; *б* – миграция компонентов в гидрофильные системы

Реализация плана двухфакторного эксперимента и статистическая обработка полученных данных позволили получить следующие уравнения регрессии, адекватно описывающие влияние НУЗВ на предел прочности (Y_1) и миграцию веществ в гидрофильные системы (Y_2):

$$Y_1 = -0,187X_{12} - 9,407 \cdot 10^{-6}X_{22} + 4,722 \cdot 10^{-4}X_1X_2 + 1,634X_1 + 0,011X_2 + 5,124; \quad (7)$$

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

где X_1 – время экспозиции, мин; X_2 – мощность НУЗВ, Вт/л.

С учетом технических возможностей прибора и физического смысла величин в качестве рационального режима НУЗВ при получении устойчивой суспензии для БПЭМ-сенсоров был определен следующий режим: мощность 700 Вт/л; экспозиция 5 мин [28].

Дальнейшие исследования, направленные на оценку глубинных изменений биоконпонентов матрицы, проводили на модельных образцах, полученных на основе композиции основного и дополнительного сырья, подвергнутых НУЗВ в рациональном режиме.

4.3 Исследование преобразований компонентов матрицы биополимера под влиянием ультразвукового воздействия

Многофакторность технологических воздействий при получении ПМС с использованием НУЗВ определяет необходимость прослеживаемости свойств при изменениях функциональных групп веществ, определяющих реакцию сенсоров на стимулы (рН, влажность, свободные радикалы).

ИК-Фурье-анализ (FTIR) образцов биоактивных пленок-сенсоров (без НУЗВ и подвергнутых НУЗВ) осуществлялся для выявления изменений функциональных групп и взаимодействий, возникающих между компонентами пленочных образцов с внесенным комплексом антоцианов ЭЧ, до и после НУЗВ длительностью 3; 5 и 10 мин (рисунок 10).

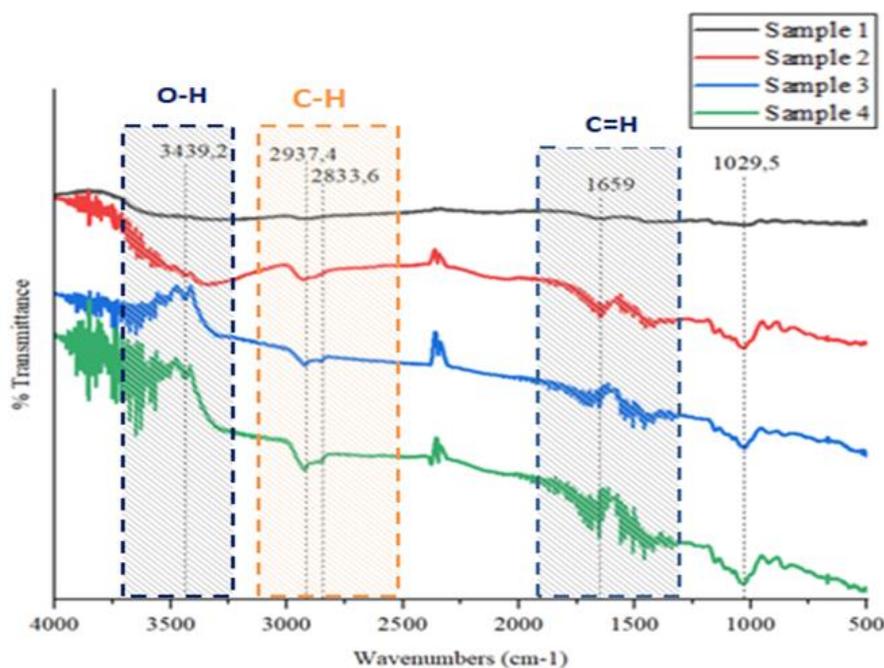


Рисунок 10 – Инфракрасные спектры образцов ПМС:
sample 1 – контроль; *sample 2* – НУЗВ 3 мин;
sample 3 – НУЗВ 5 мин; *sample 4* – НУЗВ 10 мин

Результаты оценки демонстрируют пики в спектрах при 3439 см^{-1} , обусловленные изгибными колебаниями и растяжением N–H-связи. Связь N–H является полярной, поэтому первичные и вторичные амины образуют межмолекулярные водородные связи. После НУЗВ длительностью 5 мин наблюдается максимальный пик при валовом числе 2364 см^{-1} в сравнении с контрольным образцом, что свидетельствует о растяжении связи O=C=O. Образцы, подвергнутые НУЗВ, демонстрируют интенсивный пик при валовом числе 1581 см^{-1} , связанный с растяжением ароматических колец C=C, а также при валовом числе 1029 см^{-1} , обусловленный растяжением связей C–O.

Следовательно, длительность НУЗВ оказывает значительный эффект на интенсивность инфракрасных спектров, отвечающих за химические связи и функциональные группы. Внесение ЭЧ, содержащего антоцианы, в состав ПМС способствует изменению внутримолекулярных взаимодействий и в молекулярной структуре матрицы. Разная экспозиция НУЗВ на композитную суспензию позволяет целенаправленно формировать функциональные и эксплуатационные свойства биопленок-сенсоров.

В рамках исследования влияния влажности на состояние биопленок оценивали изменения функциональных групп и взаимодействий после водопоглощения образцов при инкубации в водной системе в течение 72 ч. Наиболее значимые в процессах водопоглощения функциональные группы и интенсивность их растяжения по зонам полос представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Функциональные группы и полосы растяжения до и после инкубации в водной системе в течение 72 ч

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

Результаты ИК-Фурье-спектроскопии исследуемых образцов ПМС после водопоглощения представлены на рисунке 11. Полученные результаты интерферограмм, приведенные выше, демонстрируют пики, расположенные при волновых числах ~1029, ~1581, ~2364, ~2846, ~2933, ~3439 и 3643 см⁻¹, характерные для всех образцов биопленок-сенсоров в присутствии антоцианов. После процесса поглощения либо проникновения воды через поверхность или внутренние слои пленочных материалов-сенсоров при сравнении с исходными данными наблюдаются интенсивные инфракрасные спектры и присутствие новых пиков.

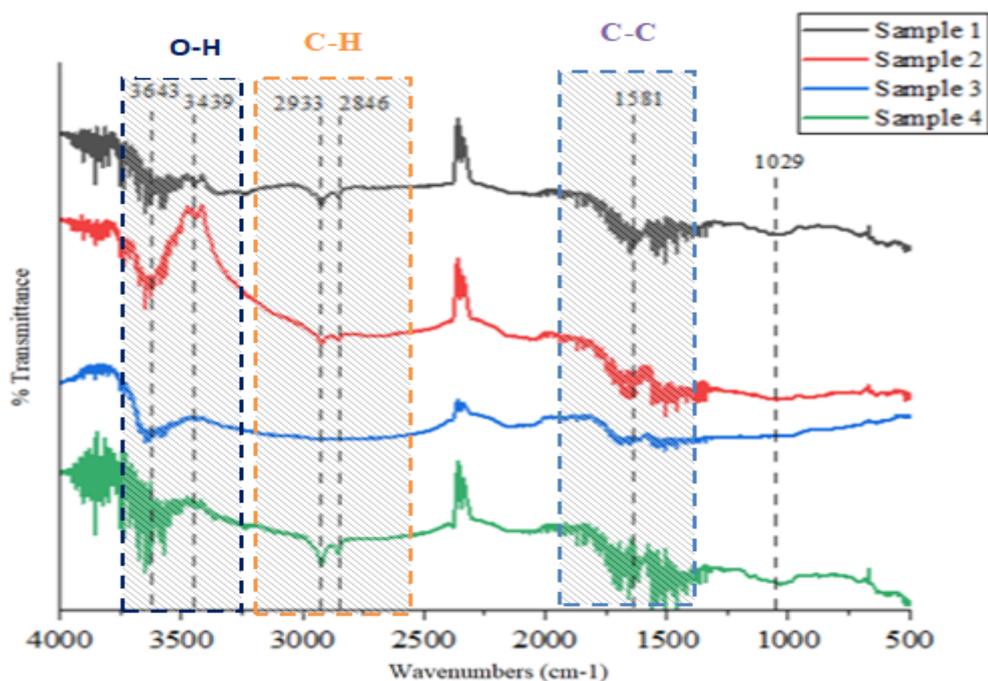


Рисунок 11 – Инфракрасные спектры образцов биопленок в реакции водопоглощения при инкубировании ПМС в течении 72 ч:
sample 1 – контроль; *sample 2* – НУЗВ 3 мин;
sample 3 – НУЗВ 5 мин; *sample 4* – НУЗВ 10 мин

Выявлен новый пик при волновом числе 3643 см^{-1} , что демонстрирует растяжение O–H. Наблюдается снижение интенсивности пика при волновом числе 1029 см^{-1} у всех образцов, что характерно для растяжения связей C–O. Абсорбция повлияла на растяжения O–H, а также на растяжения связей O=C=O и C–O. При длительности НУЗВ 5 мин после инкубации интенсивность пика в диапазоне волновых чисел 2933–2846 снизилась, что определяло ранее растяжение связи между атомами углерода и водорода. После высушивания пленочные материалы утратили свои первоначальные свойства стали более хрупкими после высушивания, диффузия влаги в биопленку сопровождается снижением межмолекулярного взаимодействия, что определяет прочностные свойства, но дальнейшее увеличение влагосодержания оказывает отрицательное воздействие.

Паропроницаемость обусловлена взаимодействием молекул воды с матрицей биополимера и зависит от ряда параметров, таких как температура, толщина пленки и содержания пластификатора. Результаты исследований в длительности времени представлены ниже в таблице 18.

Таблица 18 – Паропроницаемая способность пленочных биоматериалов-сенсоров в длительности времени выдержки

Объект исследования	Паропроницаемость, 10^{-7} г/м ⁻¹ с ⁻¹ Па ⁻¹		
	24 ч	48 ч	72 ч
Контроль	4,21 ± 0,2	4,31 ± 0,4	3,72 ± 0,2
Образец 1	4,37 ± 0,3	4,46 ± 0,5	3,86 ± 0,7
Образец 2	4,73 ± 0,2	4,13 ± 0,2	3,64 ± 0,1
Образец 3	4,92 ± 0,4	4,10 ± 0,2	3,14 ± 0,2

Паропроницаемая способность образцов биопленок-сенсоров в процессе инкубации увеличивается, следовательно, матрица способна пропускать/задерживать влажный воздух в результате разности парциального давления водяного пара по обеим сторонам материала при одинаковом атмосферном давлении. Наибольшее значение паропроницаемости имеют пленки, полученные при интенсивном НУЗВ с экспозицией 10 мин $((4,92 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$ г/м⁻¹с⁻¹Па⁻¹). Наименьшее значение показателя для контроля, полученного по технологии варианта 1 без НУЗВ $((4,21 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$ г/м⁻¹с⁻¹Па⁻¹). Кавитационные эффекты ультразвука разрушают крахмальные агломераты, модифицируя фракции крахмала, изменяя размеры частиц и обеспечивая равномерное встраивание антоцианов в крахмальную матрицу [57].

Таким образом, поглощенная вода может привести к необратимой деградации структуры пленочного материала. Возможно, в процессе водопоглощения вымывание наполнителя или миграция пластификатора в водную среду или пищевую систему. Молекулы воды могут образовывать конкурирующие водородные связи и в конечном счете способны встраиваться между функциональными группами полимера биоактивных пленок-сенсоров и тем самым изменять реакцию полимера на стимул влажность при хранении.

Представленные выше результаты исследований определяют необходимость проведения второго уровня работ по разработке технологических подходов для усиления барьерных свойств пленочных материалов.

4.4 Влияние воздействия ультразвука и фортификации эмульсионного биоактивного ингредиента на функциональные и эксплуатационные свойства биопленок-сенсоров

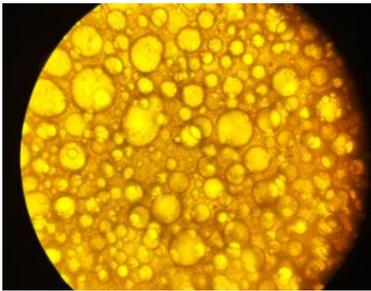
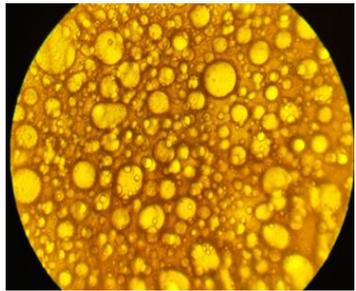
Известно, что барьерные свойства пленочных материалов определяют сохраняемость пищевой системы от внешних факторов, что информационно представлено в аналитическом обзоре диссертации (п. 1.2.3).

Влияние параметров НУЗВ и фортификации в систему биопленок эмульсионного биоактивного ингредиента (патент РФ № 2812707) оценивали по комплексу функциональных и эксплуатационных свойств на модельных образцах пленочных материалах-сенсорах (ПМС):

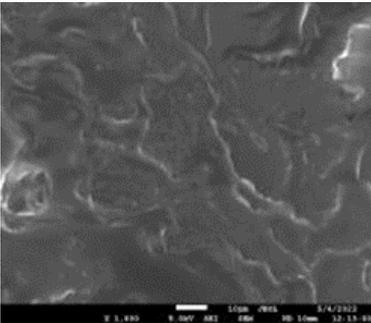
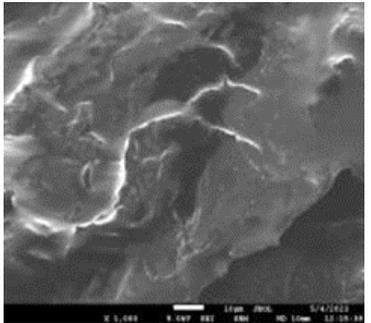
- контрольный образец (ПМС_к) на основе крахмала картофельного (КК) и экстракта черники (ЭЧ) по технологии 1;
- модельный образец 1 (ПМС_{Эузв}) на основе КК, ЭЧ, ЭП (0,5 %) по технологии 2 (НУЗВ 5 мин; 700 Вт/л);
- модельный образец 2 (ПМС_{Эузв}) на основе КК, ЭЧ, ЭП (1,0 %) по технологии 2 (НУЗВ 5 мин; 700 Вт/л);

В качестве эффективного решения для обеспечения барьерных свойств пленочных материалов применяли эмульсию Пикеринга, структурированную Alg-Na (1,0 %) и ZnO (0,5 %; 1,0 %), сохраняющую длительную устойчивость (таблица 19).

Таблица 19 – Характеристика показателей эмульсии Пикеринга

Показатель	Образец	
	ЭП: 1 % Alg-Na; 0,5 % ZnO*	ЭП: 1 % Alg-Na; 1,0 % ZnO
Микроскопия (увеличение ×400)		

Продолжение таблицы 19

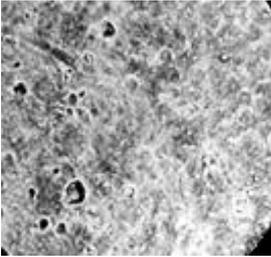
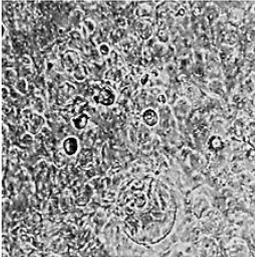
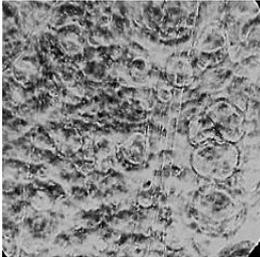
Показатель	Образец	
	ЭП: 1 % Alg-Na; 0,5 % ZnO*	ЭП: 1 % Alg-Na; 1,0 % ZnO
СЭМ-анализ морфологии эмульсии Пикеринга (увеличение $\times 1000$)		
Вязкость, мПа с	$781,0 \pm 1,5$	$687,0 \pm 1,3$
Стойкость эмульсии (процент неразрушенной эмульсии), %	$95,8 \pm 0,5$	$97,9 \pm 0,5$
<p>Примечание – * Оксид цинка ZnO является иммуномодулирующим микроэлементом и применяется в составе эмульсий Пикеринга как вещество, проявляющее множественные функции, обладает фотокаталитической активностью, используется для создания самоочищающихся поверхностей, бактерицидных покрытий, важный эссенциальный элемент, входит в состав цинкосодержащих ферментов.</p>		

В исследованиях установлено (таблица 20), что толщина пленочного материала варьирует незначительно от $(0,19 \pm 0,1)$ до $(0,22 \pm 0,1)$ мм, а повышение количества НЧ ZnO до 1,0 % снижает водопоглощение с 58,4 % до 45,70 % при растворимости 41,15 %.

Фортификация в основную матрицу ПМС эмульсии Пикеринга, структурированной комплексом Alg-Na/НЧ ZnO в вариации количества 0,5 % и 1,0 % к объему, усиливает предел прочности на разрыв с 12,2 до 14,9 МПа, компенсирует недостатки барьерных свойств, в том числе обеспечивает бактерицидные свойства.

Наибольшая непрозрачность фиксируется в ПМС, фортифицированных ЭП, по сравнению с контролем. Учитывая, что прозрачность пленочных материалов является важным показателем для упаковки пищевых систем. Фортифицированные биоактивной эмульсией ПМС приобретают дополнительные функциональные и барьерные свойства: обладают высокой антиоксидантной активностью (DPPH) $(72,3 \pm 0,5)$ %; низким водопоглощением на уровне $(43,58 \pm 0,2)$ % и паропрооницаемостью на уровне $(3,10 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$ г/м \cdot ч \cdot Па [69].

Таблица 20 – Результаты исследования свойств образцов ПМС с включением ЭП структурированных Alg-Na и НЧ ZnO

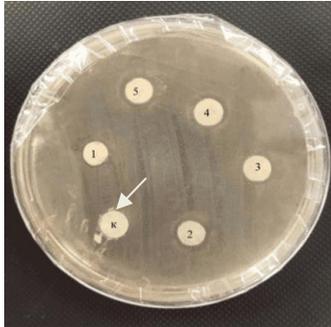
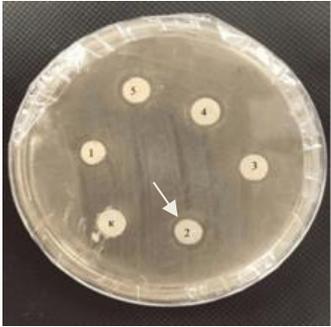
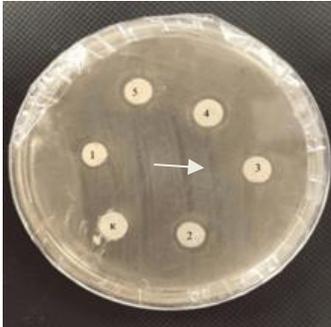
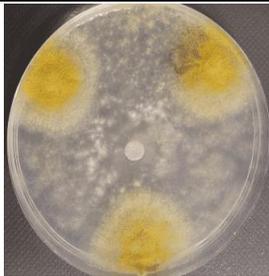
Показатель	Образец ПМС		
	Контроль*	ПМС+ЭП: 1 % Alg-Na; 0,5 % ZnO	ПМС+ЭП: 1 % Alg-Na; 1,0 % ZnO
Внешний вид пленок			
Внешний вид микроструктуры (увеличение $\times 100$)			
Толщина, мм	$0,20 \pm 0,1$	$0,19 \pm 0,1$	$0,21 \pm 0,1$
Растворимость в воде, %	$41,87 \pm 0,2$	$40,68 \pm 0,1$	$40,24 \pm 0,2$
Водопоглощения, мас. %	$58,40 \pm 0,2$	$57,54 \pm 0,2$	$43,58 \pm 0,2$
Паропроницаемость, $\cdot 10^{-7} \text{ г/м}^{-1} \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-1}$	$3,60 \pm 0,3$	$3,22 \pm 0,3$	$3,10 \pm 0,3$
Антиоксидантная активность, % (DPPH)	$84,8 \pm 0,1$	$90,2 \pm 0,2$	$93,0 \pm 0,3$
Непрозрачность (A600/mm)	1,29	1,37	1,52
Примечание – * В качестве контроля применяли образцы, полученные методом прямого внесения пигмента-сенсора.			

Фортификация НЧ ZnO, известного бактерицидного вещества, в состав ПМС значительно снижает активность бактериальной микрофлоры, что подтверждают результаты оценки на моделях *Escherichia coli* и *Aspergillus flavus* (таблица 21).

Максимальная зона задержки роста *E. coli* составила ($11,33 \pm 0,1$) мм при антиоксидантной активности ($93,0 \pm 0,3$) % (DPPH), что характеризует высокую эффективность ПМС для регулирования показателя ОМЧ и КОЕ.

Фунгицидные свойства оценивали на модели штамма плесневых грибов вида *Aspergillus flavus* после 4 сут инкубации на дисках в среде Чапека – Докса. Наивысшие эффекты фунгицидности проявляются при фортификации в состав матрицы биополимера 1,0 % НЧ ZnO.

Таблица 21 – Показатели активности бактериальной и мицелиальной микрофлоры на моделях ПМС, фортифицированных Alg-Na/НЧ ZnO

Контроль	ПМС+ЭП: 1 % Alg-Na; 0,5 % ZnO	ПМС+ЭП: 1 % Alg-Na; 1,0 % ZnO
Зона задержки роста <i>Escherichia coli</i> , мм		
0	$9,66 \pm 0,1$	$11,33 \pm 0,1$
		
<p>НЧ ZnO активны в повреждении клеточной стенки, повышении проницаемости мембран и интернализации частиц из-за потери движущей силы протонов благодаря своему бактерицидному действию [105].</p>		
Степень развития плесневелых грибов <i>Aspergillus flavus</i> (4-е сутки)		
		

Общая токсичность модельных образцов пленочных материалов оценивали по выживаемости инфузорий *Paramecium caudatum* в водных вытяжках после 2 ч экспозиции (ГОСТ 31674-2012) на автоматизированном аппаратно-программном комплексе «БиоЛат», результаты оценки представлены в таблице 22.

Таблица 22 – Оценка степени токсичности ПМС по выживаемости инфузорий *Paramecium caudatum*

Модельный образец	Среднее количество инфузорий, шт.		Средняя выживаемость, %	Степень токсичности
	в начале опыта	через 2 ч		
Контроль (КК)*	126 ± 10	163 ± 10	129,3	Нетоксичный
ПМС (КК+ЭЧ)	104 ± 10	125 ± 10	120,1	Нетоксичный
ПМС _{Эузв} на основе КК, ЭЧ, ЭП (0,5 %)	110 ± 10	102 ± 10	92,7	Нетоксичный
ПМС _{Эузв} на основе КК, ЭЧ, ЭП (1,0 %)	102 ± 10	92 ± 10	90,1	Нетоксичный

Примечание – * Пленочный материал на основе картофельного крахмала без включений БАВ.

Приведенные результаты оценки степени токсичности вытяжек образцов ПМС продемонстрировали активный прирост инфузорий, таким образом, были доказаны эффекты отсутствия токсичности. При оценке степени токсичности образцов ПМС, фортифицированных ЭП с оксидом цинка (0,5 % и 1,0 %), на выживаемость инфузорий *Paramecium caudatum* были получены результаты, которые коррелируют с доказанными выше бактерицидными и фунгицидными свойствами, что для разрабатываемых биосенсорных пленочных материалов является актуальным для их функциональных свойств [27; 61].

Таким образом, исследование технологических подходов с применением кавитационного воздействия низкочастотного ультразвука показало перспективность применения данного технологического подхода в получении биоактивных упаковочных материалов-сенсоров. Доказана эффективность для пленкообразующей способности и формирования требуемых структурно-механических, функциональных и эксплуатационных характеристик.

Экспериментально доказано, что объединение активных компонентов ЭЧ в единую систему с НЧ ZnO позволяет обеспечить антимикробный эффект, а также чувствительность пленок к изменению pH среды (см. п. 3.2.1) в условиях высокой влажности, что позволяет отнести ПМС к pH-чувствительным.

Кавитационные эффекты НУЗВ при формировании фракции геля суспензий в технологии биоматериалов обеспечивают положительный отклик на свойства, снижается значение показателя водопоглощения и растворимость экоматериала в водной фазе. Внесение частиц антоцианов и эмульсии Пикеринга, наполненной оксидом цинка, в пленочную матрицу позволяет формировать дополнительные поперечные связи с биополимером, что повышает предел прочности биоактивного упаковочного материала.

5 Оценка эффективности биоактивных упаковочных материалов для сохранения пищевых систем

Исследован комплекс показателей для мониторинга порчи пищевых систем в реальном режиме хранения с целью сохранения качества на основе индикации порчи с применением разработанных биоактивных пленочных материалов-сенсоров, чувствительных к рН. В рамках изучения эксплуатационных свойств биоматериалов-сенсоров для упаковки разных видов пищевых продуктов с возможностью сохранения качества и предупреждения порчи поэтапно решались задачи в цепочке последовательностей: от подбора пищевых систем с коротким сроком хранения до установления градации качества на разных этапах хранения с возможностью индикации изменений.

На основе материалов, изложенных в параграфе 1.2 диссертационной работы, в качестве модельных пищевых систем для достижения поставленной цели выбраны продукты с коротким сроком хранения. Данная группа пищевой продукции (мясо, птица, рыба и морепродукты), не подверженной высокотемпературной обработке, требует жестких температурно-влажностных условий хранения.

5.1 Молекулярное моделирование взаимосвязи активных форм пигментов антоцианов (миртиллин, цианидин, петунидин, пеонидин) в отношении ферментов и рН пищевых систем

Прогностически методом молекулярного моделирования оценены взаимосвязи активных форм антоцианов (миртиллин, цианидин, петунидин, пеонидин) в отношении ферментов и рН для мясных систем и морепродуктов.

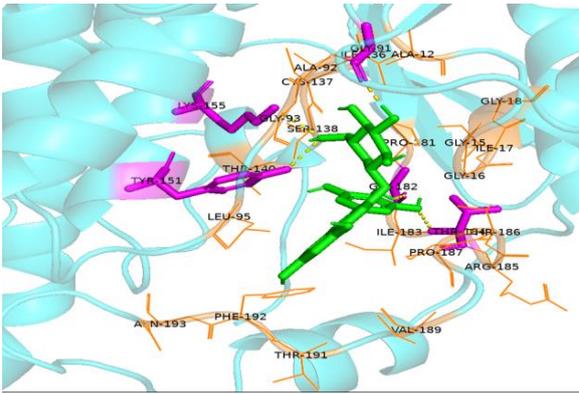
В первой части определены наиболее значимые для выбранных моделей пищевых систем виды микроорганизмов и продуцируемые ими ферменты, которые определяют микробиологический профиль (см. пункт 1.2.2), обуславливающий микробиологические показатели качества.

В системе «лиганд (антоциан) – рецептор (фермент)» определены энергии связывания (таблица 23), что позволяет оценить сенсорный отклик при росте микрофлоры и повышения рисков ферментации протеинов продукта. Стыковка рассчитана вдоль длины связи с антоцианом с использованием метода молекулярного докинга, что позволило получить пространственные модели (приложение Г) трехмерных молекулярных структур формируемых комплексов.

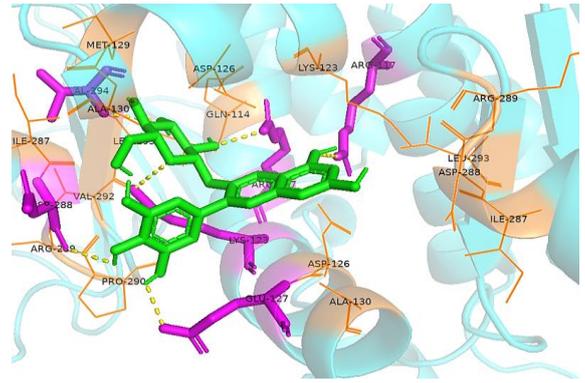
Таблица 23 – Молекулярные взаимодействия лиганда-антоциана с рецепторами бактериальных ферментов

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

В совокупности активных форм антоцианов миртиллин показал наивысшую энергию связывания с ферментами алкогольдегидрогеназой и *D*-лактатдегидрогеназой (рисунок 12), которые участвуют в метаболизме бактерий *Leuconostoc* spp. и *Lactobacillus* spp.



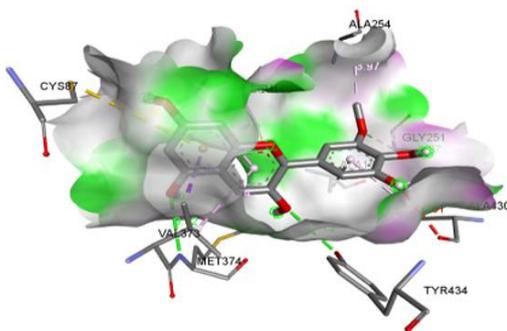
Миртиллин с алкогольдегидрогеназой
(1A4U, $-9,1$ ккал/моль)



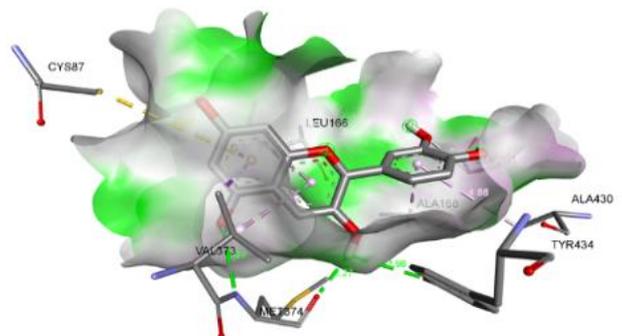
Миртиллин с *D*-лактатдегидрогеназой
(2DLD, $-8,6$ ккал/моль)

Рисунок 12 – 3D-молекулярная структура антоцианового соединения миртиллина с ферментами (аффинность связывания и взаимодействия с ферментами)

Алкогольдегидрогеназа вызывает типичные сенсорные изменения, такие как скисание, газообразование и (или) слизиобразование; *D*-лактатдегидрогеназа продуцирует нежелательные катаболиты (CO_2 , этанол, уксусную кислоту, бутановую кислоту и ацетон) с последующим образованием поверхностной порчи продукта – слизиобразованием и обесцвечиванием мяса). Взаимодействие «белок – лиганд» было визуализировано с помощью программного обеспечения BIOVIA Discovery Studio для интерпретации результатов стыковки. Определено, что фураматредуктаза (фермент метаболизма микроорганизмов) имеет высокую силу взаимодействия атомов (аффинность) с петунидином ($-8,0$ ккал/моль), за которым следуют цианидин ($-7,7$ ккал/моль) и пеонидин ($-7,5$ ккал/моль) (рисунок 13).



Петунидин с фураматредуктазой
(-8 ккал/моль)



Цианидин с фураматредуктазой
($-7,7$ ккал/моль)

Рисунок 13 – 3D-молекулярная структура петунидина и цианидина с ферментами (аффинность связывания и взаимодействия с ферментами)

Фермент 6-фосфоглюконатдегидрогеназа имеет высокую аффинность связывания с цианидином ($-6,6$ ккал/моль); за которым следуют пеонидин и петунидин ($-6,2$ и $-5,7$ ккал/моль соответственно).

Фермент ксилолактоназа также имеет высокую аффинность связывания с цианидином ($-7,5$ ккал/моль), за которым следуют миртиллин и пеонидин ($-6,4$ и $-6,2$ ккал/моль соответственно).

Фермент 6-фосфоглюконатдегидрогеназа (2PGD) имеет более низкую аффинность связывания с миртиллином ($-5,5$ ккал/моль) и самую высокую аффинность связывания с цианидином ($-6,6$ ккал/моль), за которым следуют пеонидин ($-6,2$ ккал/моль) и петунидин ($-5,7$ ккал/моль).

Данные молекулярного докинга показали, что *ключевую роль в связывании играют водородные связи, стабилизирующие комплекс «фермент – лиганд»*. Способность миртиллина и цианидина образовывать множество водородных связей свидетельствует об их высокой аффинности к активным центрам бактериальных ферментов, что подтверждает их ингибирующий потенциал.

Петунидин образовал в общей сложности девять несвязывающих взаимодействий с четырьмя водородными связями. Он взаимодействовал с белком, используя гидрофобные π -алкильные связи с Ala 430 ($4,70 \text{ \AA}$), Ala 168 ($4,15 \text{ \AA}$), Leu 166, Val 373 и алкильную связь с Ala 254 ($3,97 \text{ \AA}$), тогда как водородные связи были образованы с Gly 251, Try 434, Met 374.

Цианидин образовал в общей сложности восемь несвязывающих взаимодействий наряду с тремя водородными связями. Так, с Met 374 ($3,02 \text{ \AA}$; $2,27 \text{ \AA}$) и Try 434 ($2,98 \text{ \AA}$) образовалась водородная связь, тогда как несвязывающее взаимодействие отмечено с Ala 430 ($4,66 \text{ \AA}$), Leu 166 ($5,00 \text{ \AA}$), Val 373 ($4,76 \text{ \AA}$) и Cys 87 ($5,87 \text{ \AA}$) посредством π - σ -связи; другие образовали π -алкильные связи.

Миртиллин образовал шесть водородных связей и пять несвязывающих взаимодействий, а пеонидин образовал три водородных связи.

Цианидин образовал в общей сложности три несвязывающих взаимодействия с шестью водородными связями. Он взаимодействовал с белком, используя

водородные связи, с Glu 190 (2,24 Å), Lys 260 (3,15 Å), Tyr 191, Thr 262, тогда как неводородные связи были образованы с Lys 269, Glu 190, Lys 183.

Было обнаружено, что ксилолактоназа (7PLD) имеет более низкую аффинность связывания с петунидином (-6,1 ккал/моль) и самую высокую аффинность связывания с цианидином (-7,5 ккал/моль), за которым следуют миртиллин и пеонидин (-6,4 и -6,2 ккал/моль соответственно).

Цианидин образовал в общей сложности четыре несвязывающих взаимодействия с тремя водородными связями, тогда как петунидин образовал в общей сложности пять несвязывающих взаимодействий с четырьмя водородными связями. Аналогично четыре водородные связи были образованы как пеонидином, так и миртиллином, как видно на рисунках 12 и 13.

Обозначенные ферменты критически важны при низких температурах хранения мяса птицы и морепродуктов, их ингибирование может привести к метаболическим сбоям и снижению жизнеспособности бактерий, что делает антоцианы потенциально эффективными консервантами и сенсорными индикаторами изменений.

5.2 Исследование изменений в пищевых системах, упакованных в биоактивные материалы-сенсоры, определение градации качества с использованием сенсорного отклика

В материалах экспериментальных исследований, изложенных в четвертой главе, доказано, что разработанные биоактивные пленочные материалы-сенсоры (ПМС) обладают несколькими функциями: индикации изменений в пищевой системе, бактерицидными свойствами, безопасностью и биоразлагаемостью, которые обеспечиваются за счет включения в матрицу материала антоцианов-пигментов, оксида цинка с использованием в технологии получения эффектов НУЗВ.

Результаты исследований послужили фундаментом для определения последовательности применения технологических подходов к получению биоактивных материалов-сенсоров. В соответствии с разработанной схемой (рисунок 14) получены модельные образцы ПМС для упаковки пищевых систем и последующих исследований в целях формирования доказательной базы данных, подтверждающей изложенные для ПМС функции.

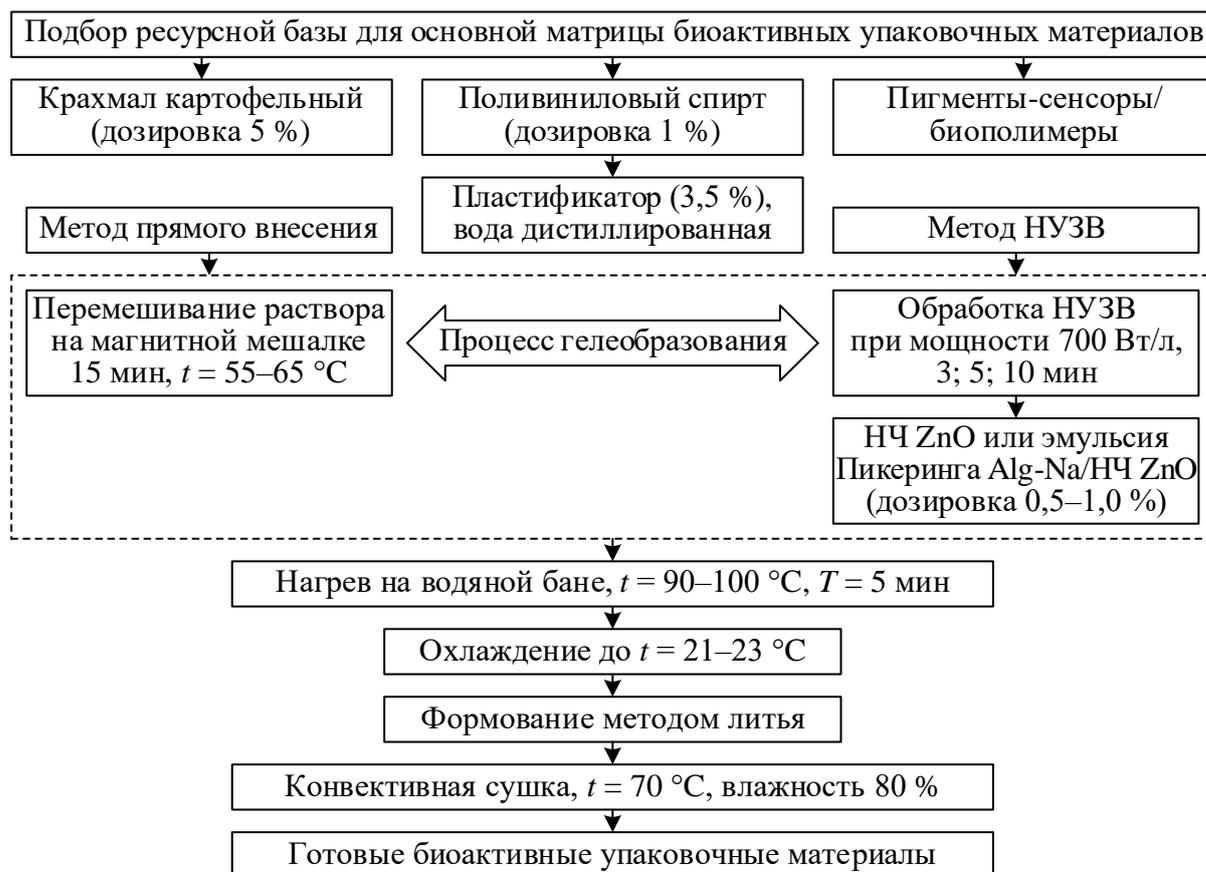


Рисунок 14 – Общая схема получения биоактивных пленочных упаковочных материалов-сенсоров для пищевых систем

Модельные пищевые системы: образцы мяса птицы – филе бедра куриное, красное мясо, производитель ООО «Чебаркульская птица», Россия (ГОСТ 31962-2013); образцы морепродуктов – креветки северные варено-мороженые, дефростированные, торговая марка Fish House, Россия (ГОСТ 20845-2022). Максимальный срок хранения ограничен нормативно: как правило, при реализации в охлажденном виде – до 5 сут.

Оценку эффективности ПСМ как ингибиторов процессов порчи модельных пищевых систем проводили в упакованных пищевых системах на основе определения градации их качества с использованием сенсорного отклика, для решения данной задачи применяли следующие варианты модельных пленок:

- вариант 1: ПМС на основе крахмала картофельного (КК) и экстракта черники (ЭЧ) по технологии 1;
- вариант 2: ПМС_{Эуэв} на основе КК, ЭЧ, ЭП (1,0 %) по технологии 2 (НУЗВ 5 мин; 700 Вт/л);
- контроль: полимерные пленочные материалы пищевого назначения для потребительской упаковки пищевых продуктов (пленка поливинилхлоридная для упаковки пищевой продукции, ГОСТ 25250-2023).

В процессе хранения исследовали изменение органолептических и физико-химических показателей модельных пищевых систем (рН, амино-аммиачный азот, перекисное число жира и микробиологические показатели).

Перед закладкой на хранение оценивали органолептические показатели качества модельных пищевых систем.

Образцы креветок по внешнему виду имели чистую поверхность без повреждений, равномерный светло-розовый цвет, упругую консистенцию мяса, свойственный данному продукту запах без посторонних примесей, что свидетельствует о свежести продукта (ГОСТ 20845-2022).

Образцы филе мяса птицы по внешнему виду имели слегка влажную поверхность, без посторонних включений и запахов, бледно-розового цвета, не оставляли влажного пятна на фильтровальной бумаге, мышцы были плотными, при надавливании ямка быстро восстанавливалась, что также свидетельствует о свежести продукта (ГОСТ 31962-2013).

Таким образом, установлено, что на этапе закладки на хранение все образцы модельных пищевых систем соответствуют нормативным требованиям для градации качества «свежее».

Упакованные в пленку образцы филе мяса птицы (массой $(20 \pm 1,5)$ г) и креветки (поштучно или по массе) после размораживания размещали на хранение в условиях холодильного шкафа при температуре от минус 2 °С до плюс 2 °С

и относительной влажности 75–80 %; креветки – на 48 ч (согласно требованиям НД), филе мяса птицы – на 5 сут (согласно требованиям НД).

При хранении фиксировали изменения отклика чувствительности ПМС (по разработанной колориметрической шкале) при изменении pH; в совокупности с физико-химическими показателями качества пищевых продуктов контролировали значения pH, амино-аммиачного азота и микробиологических показателей.

Результаты оценки применимости ПМС (КК+ЭЧ) и ПМСЭ (Alg-Na+ZnO) для идентификации изменений pH модельных образцов пищевой системы морепродуктов (креветки) в процессе хранения представлены на рисунках 15 и 16.

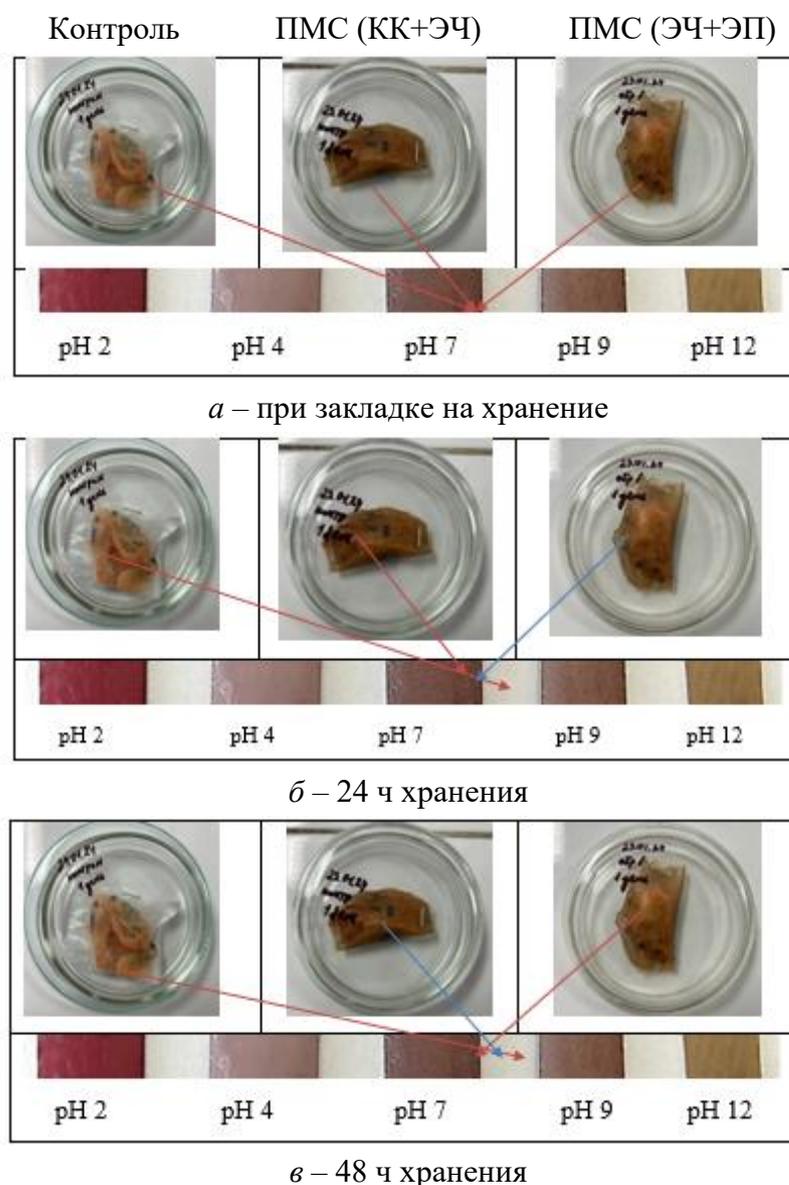


Рисунок 15 – Динамика pH пищевых систем морепродуктов (креветок), упакованных в ПМС двух вариантов, в процессе хранения

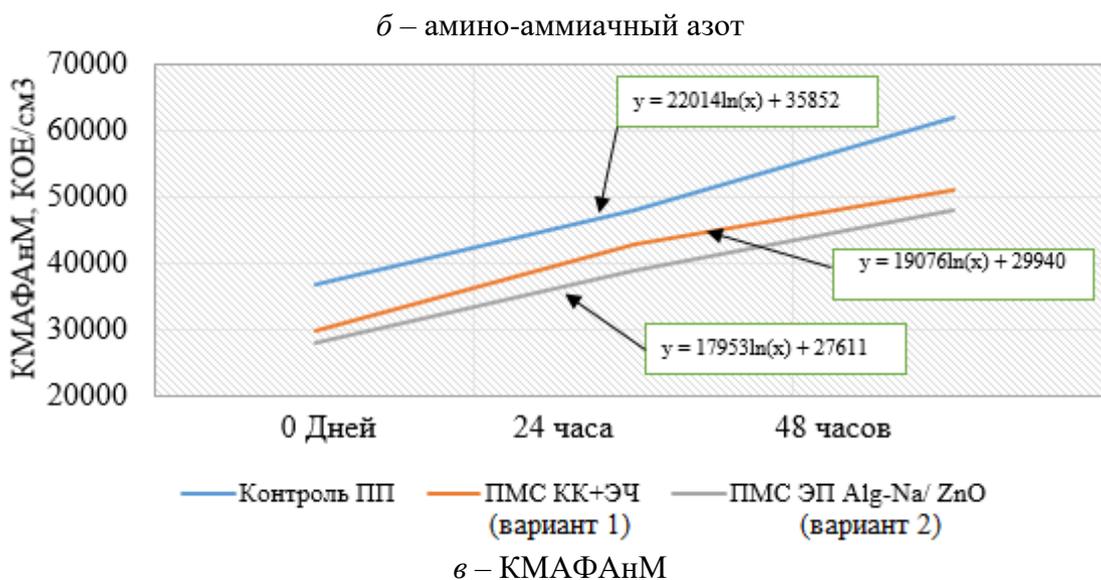
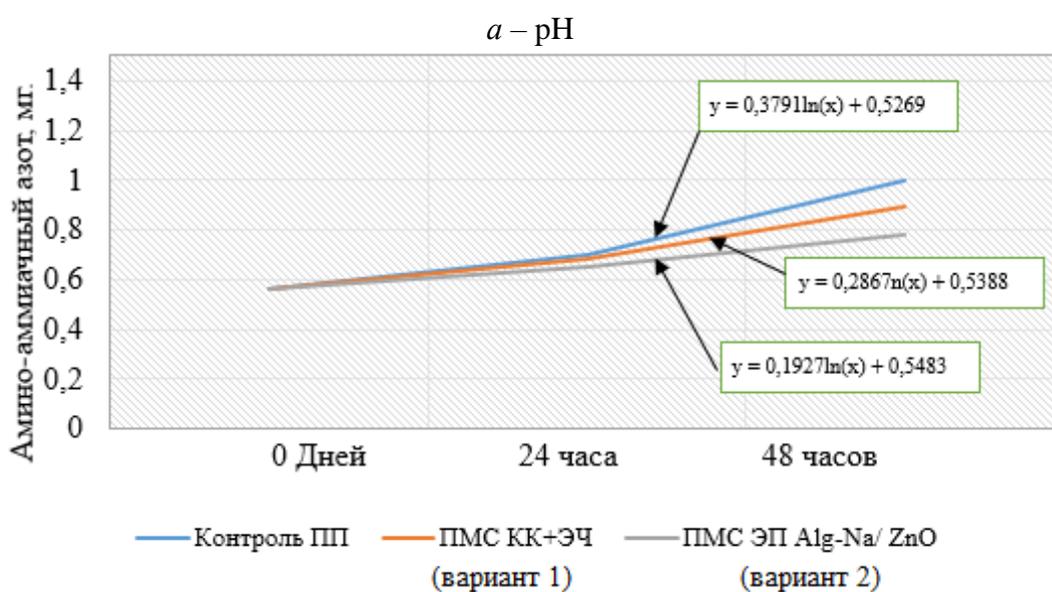
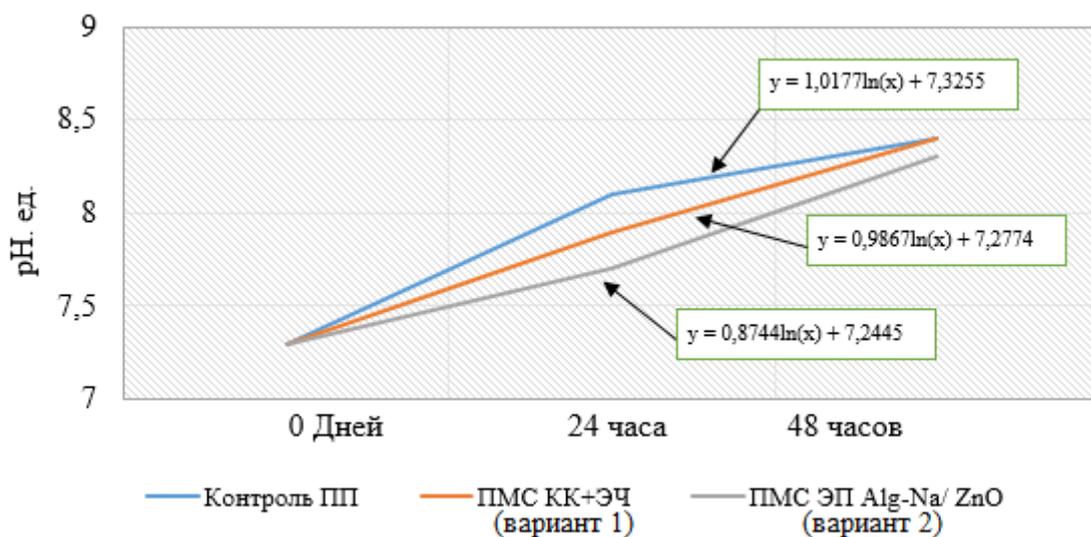


Рисунок 16 – Изменение физико-химических и микробиологических показателей в процессе хранения креветок, упакованных в ПМС

Из рисунков 15 и 16 видно, что при микробиологической порче морепродуктов (креветок) изменяется активная кислотность мышечной ткани (щелочная), что может быть вызвано образованием аммиака. Органолептические показатели креветок (цвет, консистенция, запах) через 48 ч хранения снижаются: текстура становится мягкой, слизистой; местами наблюдается почернение конечностей; цвет слегка тусклый; запах кислый. Креветки, упакованные в ПМС КК+ЭЧ (вариант 1), накапливают amino-аммиачный азот (до 1,0 мг); показатель КМАФАнМ составил $51 \cdot 10^3$ КОЕ/см³. Образцы, упакованные в ПМС ЭП Alg-Na/ZnO (вариант 2), имеют КМАФАнМ до $48 \cdot 10^3$ КОЕ/см³, что на 22,5 % меньше, чем у контроля. Показатель БГКП у образцов, полученных по варианту 1 и 2, был ниже, чем у контроля. Перекисное число жира также увеличилось с 0,5 до 1,16 ммоль $1/2$ O/кг. Таким образом, антоцианы, содержащиеся в экстракте черники, обладают антибактериальными свойствами. Они способны проникать в клетки бактерий и снижать активность ферментов основного метаболизма. На последний день инкубации были зафиксированы изменения цвета материала. Наблюдается переход оттенков от слабого фиолетово-красного до слабого фиолетово-зеленого. При этом стоит отметить, что микробная порча креветок сопровождалась высокой гидратацией [86; 108; 143; 152].

Далее проводили исследования применимости ПМС на основе КК+ЭЧ и ЭП (Alg Na/ZnO 1,0 %) с целью прослеживания качества и фиксирования изменений в образцах филе мяса птицы при хранении. Для оценки ПМС в качестве тест-систем проведены исследования качества образцов филе мяса птицы в первый день хранения и последний день срока годности согласно маркировочным данным (таблица 24).

Анализ совокупности полученных данных послужил основанием установления маркеров для оценки степени преобразований протеинов по чувствительности ПМС к изменению значений pH. Микроорганизмы наращивают активность, и к концу хранения их количество достигает $2,3 \cdot 10^5$ КОЕ/см³, что обуславливает накопление amino-аммиачного азота в три раза до уровня $(1,70 \pm 0,02)$ мг, значение активной кислотности 5,2 ед. pH.

Таблица 24 – Результаты изменения качества филе птицы по истечении срока годности (промышленная упаковка)

Показатель	Срок хранения образца, сут	
	0	5
рН	5,7 ± 0,01	5,2 ± 0,01
Кислотное число, мг КОН/г	0,25 ± 0,01	2,80 ± 0,05
Перекисное число, ммоль (¹ / ₂ O)/кг	0,01 ± 0,10	0,05 ± 0,10
Реакция на пероксидазу	Положительная	Отрицательная
Амино-аммиачный азот, мг	0,56 ± 0,06	1,70 ± 0,02
КМАФАнМ, КОЕ/см³	1·10³	2,3·10⁵
БГКП, КОЕ/см ³	0·10 ¹	1,0·10 ³
Дрожжи, КОЕ/см ³	0·10 ¹	2,0·10 ³
Плесени, КОЕ/см ³	0·10 ¹	0·10 ¹

Данные изменения могут быть замедлены за счет компонентов биоактивного комплекса ПМС антиоксидантного действия антоцианов ЭЧ и антибактериального действия ZnO при внесении в пленочный материал ЭП.

Физико-химические и микробиологические показатели в динамике изменения в хранении полуфабрикатов мяса птицы, упакованных в ПМС представлены на рисунке 17.

Результаты исследований образцов филе мяса птицы в целом отражают аналогичные тенденции, которые присущи образцам размороженных креветок, но с другим характером протекания изменений. Через 48 ч хранения (рисунок 17) наблюдаются переломные моменты в динамике всех показателей по отношению к контролю. Установлено, что динамика роста показателя КМАФАнМ для образца, упакованного в ПМС ЭП (вариант 1), на 43,4 % ниже контроля; значение рН через 120 ч инкубации составило 5,3 (у контроля 5,1), что подтверждается разницей реакции перехода цвета.

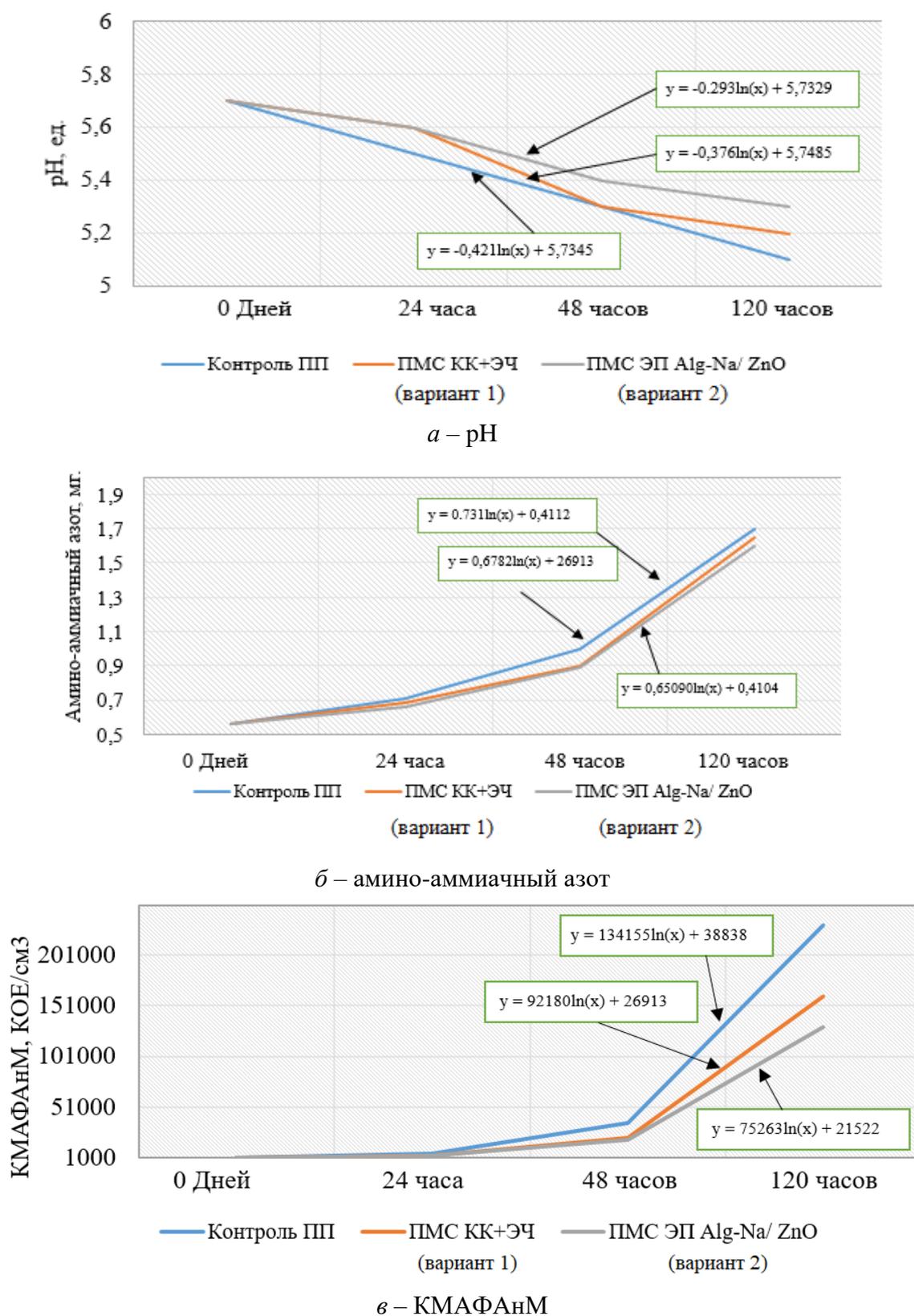


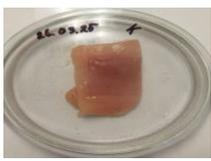
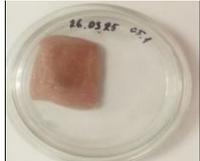
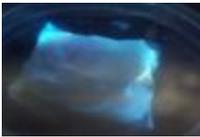
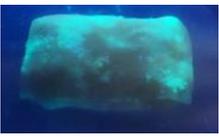
Рисунок 17 – Физико-химические и микробиологические показатели в динамике изменения в хранении полуфабрикатов мяса птицы, упакованных в ПМС

Далее проводили люминесцентный анализ качества полуфабрикатов мяса птицы (филе). Бархатистое свечение мышечных волокон, оттенок желто-зеленого

или темный фон с единичными вкраплениями с эффектами свечения дает свежее филе мяса. На начальной стадии порчи поверхность утрачивает бархатистость и изменяет флюоресценцию мышечных волокон на более темный фон свечения, появляются специфические скопления вторичных метаболитов бактерий, дающие свечение. Утрачивающий свежесть продукт имеет тусклую люминесценцию бордового цвета с наслоением цианового или желто-зеленого цвета.

Люминесцентный анализ (таблица 25) образцов филе мяса птицы, упакованных в ПМС ЭП (вариант 2), на конец периода инкубации (120 ч) показал высокую интенсивность люминесценции и изменение цвета ПМС до слабо-фиолетового с зелеными оттенками (соответствие pH 5,2), что подтверждает объективность оценки «сомнительная свежесть». Таким образом, применение инструмента люминесценции для ПМС в совокупности с визуальным восприятием обеспечит объективность контроля качества пищевых систем.

Таблица 25 – Динамика глубинных изменений пищевой системы (филе мяса птицы) в люминесцентном анализе и тестовых сенсорах ПМС

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				

Дополнительным ресурсом для характеристики возможных внутримолекулярных изменений в матрице ПМС после взаимодействия с упакованной пищевой системой послужили исследования на основе метода ИК-спектроскопии (FTIR). Результаты спектров ПМС КК+ЭЧ (вариант 1) до и после инкубации мяса кревет-

ки (таблица 26 и рисунок 18) показали, что изменение цвета биосенсора снизило интенсивность спектров при волновом числе 1029, что характерно для растяжения С–О-связей, а также в области полос 840–925 см^{-1} до хранения и интенсивности изгиба С–Н по окончании хранения.

Таблица 26 – Функциональные группы и области полос растяжения образцов ПМС КК+ЭЧ до и после изменения цвета после инкубации с креветкой в процессе хранения

Функциональная группа	Область полос образцов, см^{-1}	
	исходные	после изменения цвета
Изгиб С–Н	840–925	925
Растяжения связей С–О	1029	1029
Растяжения ароматических колец С–С	1581	1581
Растяжения связи О=C=O	2364–2320	2364–2320
Растяжения С–Н	2846–2933	2846–2933
Растяжения О–Н	3439	3439

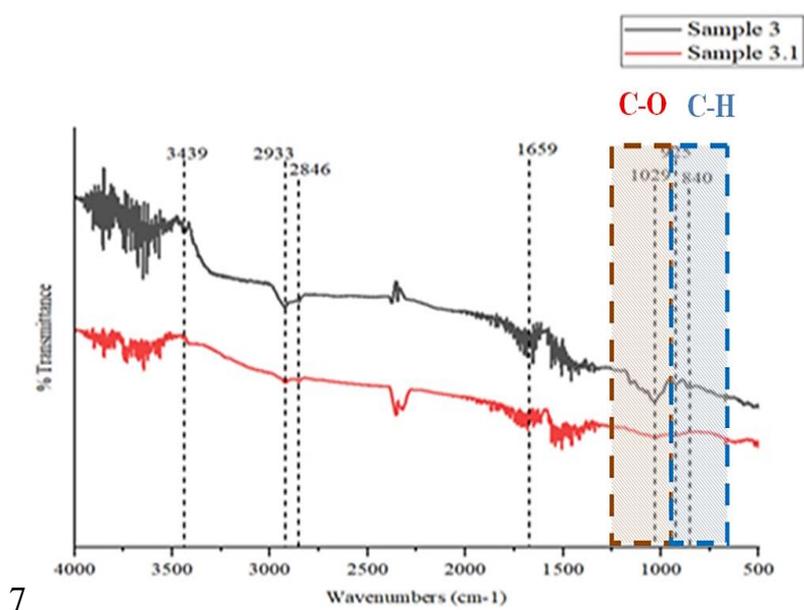


Рисунок 18 – Инфракрасные спектры образцов ПМС КК+ЭЧ до и после изменения цвета после инкубации с креветкой в хранении: *sample 2* – 48 ч, НУЗВ 5 мин (0 ч); *sample 2.1* – НУЗВ 5 мин (48 ч)

Снижение интенсивности растяжения до уровня 925 см^{-1} свидетельствует о протекании интенсивных биохимических реакций в продукте. У креветки во

время длительной инкубации наблюдается изменение органолептических свойств, присутствуют признаки разложения тканей с образованием летучих веществ с неприятным запахом, таких как альдегиды, кетоны, аммиак и летучие соединения серы. Данные вещества образуются в результате разложения липидов и белков микроорганизмами.

Результаты исследований свидетельствуют об антибактериальной активности модельных образцов ПМС (вариант 1 и 2), что доказывает их перспективность для мониторинга качества упакованных продуктов по индикации рН среды для определения градации качества (таблица 27).

Таблица 27 – Динамика изменений отклика ПМС, чувствительных к рН, для индикации градации качества пищевой системы

Параметр сравнения	Длительность инкубации, сут			
	0	1	2	3
Динамика изменения отклика для морепродуктов ПМС ЭП (вариант 1)				
Внешний вид				
рН	7,2	8,1	8,4	9,5
Степень свежести	Свежий	Сомнительной свежести		Несвежий
Динамика изменения отклика для мяса птицы ПМС ЭП (вариант 1)				
Внешний вид				
рН	5,7	5,6	5,3	5,2
Степень свежести	Свежий	Свежий	Сомнительной свежести	

Таким образом, по совокупности полученных результатов 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 в виде измене-

ния цвета указывает на значение рН преобразования белковых компонентов в пищевых системах (на примере охлажденного мяса птицы и размороженных креветок) и может применяться для установления градации их качества. Возможно использование ПМС в виде вставки датчика-сенсора или в качестве полноценной упаковки.

5.3 Расчет экономической эффективности

Экономическая эффективность производства представляет собой соотношение цены товаров или услуг для конечного потребителя и затрат на их создание. Для реализации проекта был сформирован стартовый бюджет в количестве 3 000 000 р. Затраты на текущей стадии проекта, включающие в себя материальную и техническую оснащенность, составили 500 000 р.

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 (вариант 1 и 2) в целях контроля качества пищевых систем диаметром 1 см³ варьируется в диапазоне от 5 до 10 р. Колориметрическая шкала контроля свежести пищевых систем может включать от одного до пяти датчиков – уловителей изменения рН, а также NH₃.

Планируемый ежегодный экономический эффект – 2 500 000 р. Предполагаемый срок окупаемости проекта – от 2–3 лет.

Фонд оплаты труда (расходы) включает в себя оклад для руководителя проекта, оператора машины для производства ПМС с автоматическим резаком, технолога (химик), работника цеха, бухгалтера, менеджера по закупкам и сбыту. В статью расходов также включаются ежемесячные затраты на исходное сырье для обеспечения заданной производительности.

В рамках реализации проекта предлагается продажа лицензии на технологию биоматериал-сенсор. Ценовой диапазон лицензии на технологию биосенсора: от 100 000 до 500 000 р. Стоимость получения патента варьируется от 30 000 до 100 000 р. Планируемое количество лицензий внедренных составляет от 1 шт. и более.

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 AlgNa – $(2,12 \pm 0,01)$ и $(73,6 \pm 0,03)$ мПа·с 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 (Eh) по миртиллину $(-108,88)$.

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, являются 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 (DPPH) $(93,7 \pm 0,5) \%$. Показатель водопоглощения находится на уровне $(58,03 \pm 0,2) \%$ при растворимости $(49,68 \pm 0,4) \%$. Паропроницаемость за 24 ч составляет $(4,73 \pm 0,2) \cdot 10^{-7} \text{ г/м}^{-1}\text{с}^{-1}\text{Па}^{-1}$. 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 см^2) 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 сокращений и условных обозначений

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

НД – нормативный документ.

НУЗВ – низкочастотное ультразвуковое воздействие.

НЧ ZnO – наночастицы оксида цинка.

ПВС – поливиниловый спирт.

ПМС – пленочные материалы-сенсоры.

ПМС_к – пленочный материал-сенсор контроль.

ПМС_{узв} – пленочные материалы-сенсоры с НУЗВ.

ПП – полимерная пленка.

ЦУР – цели устойчивого развития.

ЭП – эмульсия Пикеринга.

ЭС – экстракт свеклы столовой.

ЭЧ – экстракт черники.

Alg-Na – альгинат натрия.

xTB – расширенный метод плотного связывания.

ПЕРЕЧЕНЬ ВВОДИМЫХ ТЕРМИНОВ

Биоактивный материал – способность проявлять антиоксидантные, анти-микробные и фунгицидные (противогрибковые) свойства.

Матрица – это непрерывная конструкция материала, которая связывает во-едино элементы или компоненты в единую систему.

Список литературы

1. Беззубов, А. Д. Ультразвук и его применение в пищевой промышленности / А. Д. Беззубов, Е. И. Гарлинская, В. М. Фридман. – Москва : Пищевая промышленность, 1964. – 196 с.

2. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников : пер. с англ. / под ред. Ю. Лонг. – Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2013. – 464 с. – ISBN 978-5-91703-035-7.

3. Галун, Л. А. Товароведение и экспертиза продовольственных товаров растительного происхождения. Кондитерские товары / Л. А. Галун. – Минск : Вышэйшая школа, 2009. – 254 с. – ISBN 978-985-06-1568-8.

4. ГОСТ 10444.12-88. Продукты пищевые. Метод определения дрожжей и плесневых грибов : межгосударственный стандарт : дата введения 01.01.2017. – Москва : Стандартиформ, 2010. – 8 с.

5. ГОСТ 10444.15-94. Продукты пищевые. Методы определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов : межгосударственный стандарт : дата введения 01.01.1996. – Москва : Стандартиформ, 1996. – 5 с.

6. ГОСТ 20845-2022. Креветки мороженые. Технические условия : межгосударственный стандарт : дата введения 01.08.2023. – Москва : Стандартиформ, 2023. – 15 с.

7. ГОСТ 31747-2012. Продукты пищевые. Методы выявления и определения количества бактерий группы кишечных палочек (колиформных бактерий) : межгосударственный стандарт : дата введения 01.07.2014. – Москва : Стандартиформ, 2013. – 16 с.

8. ГОСТ 31962-2013. Мясо кур (тушки кур, цыплят, цыплят-бройлеров и их части). Технические условия : межгосударственный стандарт : дата введения 01.07.2013. – Москва : Стандартиформ, 2016. – 11 с.

9. ГОСТ 34118-2017. Мясо и мясные продукты. Метод определения перекисного числа : межгосударственный стандарт : дата введения 01.07.2018. – Москва : Стандартиформ, 2018. – 10 с.

10. ГОСТ 9.049-91. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 01.07.1994. – Москва : Стандартиформ, 1992. – 15 с.

11. ГОСТ ISO 11036-2017. Органолептический анализ. Методология. Характеристики структуры : межгосударственный стандарт : дата введения 01.01.2019. – Москва : Стандартиформ, 2019. – 20 с.

12. ГОСТ ISO 6658-2016. Органолептический анализ. Методология. Общее руководство : межгосударственный стандарт : дата введения 01.07.2017. – Москва : Стандартиформ, 2017. – 26 с.

13. ГОСТ Р 55479-2013. Мясо и мясные продукты. Методы определения аминокислотного азота : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 01.07.2014. – Москва : Стандартиформ, 2014. – 6 с.

14. Гулюк, Н. Г. Крахмал и крахмалопродукты / Н. Г. Гулюк. – Москва : Агропромиздат, 1985. – 240 с.

15. Донченко, Л. В. Пищевая химия. Добавки / Л. В. Донченко, Н. В. Сокол, Е. В. Щербакова, Е. А. Красносельова. – Москва : Юрайт, 2019. – 223 с.

16. Ермолович, О. А. Методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов / О. А. Ермолович, А. В. Макаревич, Е. П. Гончарова, Г. М. Власова // Биотехнология. – 2005. – № 4. – С. 47–53.

17. Заявка № 2008146799/13 Российская Федерация, МПК А23В 4/20. Антимикробная упаковка для пищевых продуктов : заявл. 26.11.2008 : опубл. 10.06.2010 / Г. М. Федоренко.

18. Зотова, К. В. Влияние продолжительности ферментализации на свойства белковых гидролизатов / К. В. Зотова, Ю. А. Кучина, А. Ю. Широнова [и др.] // Вестник Мурманского государственного технического университета. – 2012. – № 15 (1). – С. 102–106.

19. Зурабян, С. Э. Органическая химия / С. Э. Зурабян, А. П. Лузин. – Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2013. – 384 с. – ISBN 978-5-9704-7489-1.

20. Игнатов, С. К. Квантово-химическое моделирование атомно-молекулярных процессов / С. К. Игнатов. – Нижний Новгород : ННГУ им. Н. И. Лобачевского, 2019. – 93 с. – ISBN 978-5-91326-563-0.

21. Казакова, Е. В. Защитное съедобное покрытие на основе белков / Е. В. Казакова, Л. С. Кузнецова // Пищевая промышленность. – 2010. – № 1. – С. 16–18.

22. Косолапова, Н. В. Товароведение молочных, мясных, рыбных товаров и пищевых концентратов / Н. В. Косолапова. – Москва : Academia, 2017. – 90 с. – ISBN 978-5-7695-9355-0.

23. Костенко, В. Г. Выделение крахмала из картофельной кашки и мезги в поле центробежных сил / В. Г. Костенко // Пищевая промышленность: наука и технологии. – 2009. – № 4. – С. 15–19.

24. Крутько, Э. Т. Технология биоразлагаемых полимерных материалов / Э. Т. Крутько, Н. Р. Прокопчук, А. И. Глоба. – Минск : БГТУ, 2014. – 105 с. – ISBN 978-985-530-354-2.

25. Лаженцева, Л. Ю. Микробиологические показатели сырья и продукции из креветок (*Sclerocrangon salebrosa*) Японского моря / Л. Ю. Лаженцева, Л. В. Шульгина // Научные труды Дальрыбвтуза. – 2008. – № 20. – С. 229–235.

26. Лихачева, Е. И. Товароведение и экспертиза мяса и мясных продуктов / Е. И. Лихачева, О. В. Юсова. – Москва : Альфа-М, 2009. – 240 с. – ISBN 978-5-98281-166-0.

27. 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 Южно-Уральского государственного университета. Серия: Пищевые и биотехнологии. – 2024. – Т. 12, № 1. – С. 26–33.

28. 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.

29. Методы контроля. Биологические и микробиологические факторы. Санитарно-эпидемиологическая оценка обоснования сроков годности и условий хранения пищевых продуктов : методические указания МУК 4.2.1847-04.4.2 : приняты Главным государственным санитарным врачом РФ 06.03.2004 // Бюллетень нормативных и методических документов Госсанэпиднадзора. – 2004. – Вып. 2 (16).

30. Микробиология / Dairy Processing Handbook. – URL: <https://dairyprocessinghandbook.tetrapak.com/ru/chapter/mikrobiologiya> (дата обращения: 17.04.2024).

31. Муштакова, С. П. Основы квантовой механики и квантовой химии. Методы расчета электронной структуры и свойств молекул / С. П. Муштакова, Н. А. Бурмистрова, И. Ю. Горячева [и др.]. – Саратов : Новый ветер, 2009. – 107 с. – ISBN 978-5-9758-1036-6.

32. Нечаев, А. П. Пищевая химия / А.П. Нечаев, С. Е. Траубенберг, А. А. Кочеткова [и др.] ; под ред. А. П. Нечаева. – Санкт-Петербург : ГИОРД, 2007. – 640 с. – ISBN 5-98879-011-9.

33. Новый национальный проект по биоэкономике запустят в апреле 2025 года / Ведомости. – URL: <https://www.vedomosti.ru/economics/articles/2024/10/08/1067167-novii-natsionalnii-proekt-po-bioekonomike-zapustyat-v-aprele-2025-goda> (дата обращения: 09.10.2024).

34. О безопасности пищевой продукции : технический регламент Таможенного союза ТР ТС 021/2011 : принят решением Комиссии Таможенного союза от 9 декабря 2011 г. № 880.

35. О безопасности упаковки : технический регламент Таможенного союза ТР ТС 005/2011 : принят решением Комиссии Таможенного союза от 16 августа 2011 г. № 769.

36. О государственной стратегии Российской Федерации по охране окружающей среды и обеспечению устойчивого развития : указ Президента РФ от 4 февраля 1994 г. № 236.

37. Об утверждении Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 г. : распоряжение Правительства РФ от 25 января 2018 г. № 84-р.

38. Павленок, А. В. Получение и свойства биоразлагаемых композиционных материалов на основе поливинилового спирта и крахмала / А. В. Павленок, О. В. Давыдова, Н. Е. Дробышевская [и др.] // Вестник ГГТУ им. П. О. Сухого. – 2018. – № 1. – С. 38–46.

39. Паймулина, А. В. Сонохимическое микроструктурирование альгината натрия для повышения его эффективности в технологии хлебобулочных изделий / А. В. Паймулина, И. Ю. Потороко, Н. В. Науменко, О. К. Мотовилов // Техника и технология пищевых производств. – 2023. – Т. 53, № 1. – С. 13–24.

40. Патент № 2136562 Российская Федерация, МПК В65D 81/34, А23С 19/16. Упаковка в виде пленочного материала для пищевых продуктов : № 98112498/13 : заявл. 09.07.1998 : опубл. 10.09.1999 / Э. П. Донцова, А. М. Чеботарь, А. В. Кутовой [и др.].

41. Патент № 2141386 Российская Федерация, МПК С06В 3/00. Ультразвуковая колебательная система : № 97120873/28 : заявл. 15.12.1997 : опубл. 20.11.1999 / Р. В. Барсуков, В. Н. Хмелев, С. Н. Цыганок.

42. Патент № 2152725 Российская Федерация, МПК А23С 19/16, В65D 81/34. Упаковка в виде многослойного термоусадочного пленочного материала для пищевых продуктов, преимущественно для сыров : № 99125173/13 : заявл. 12.07.2004 : опубл. 20.07.2000 / Э. П. Донцова, О. А. Жарненкова, Т. Н. Кириллова [и др.].

43. Патент № 2264337 Российская Федерация, МПК В65D 81/34, А01N 47/44, А23С 19/16, А61J 1/10, С08J 5/18. Антимикробный полимерный материал : № 2004121095/04 : заявл. 12.07.2004 : опубл. 20.11.2005 / П. А. Гембицкий, К. М. Ефимов, А. Г. Снежко, А. И. Дитюк.

44. Патент № 2342296 Российская Федерация, МПК В65D 85/00, В65D 81/34, А23С 19/16, А22С 13/00, В32В 27/32. Упаковка из многослойного пленочного материала для пищевых продуктов : № 2006106822/13 : заявл. 07.03.2006 :

опубл. 27.12.2008 / М. Л. Мамиконян, В. В. Степанов, М. Ю. Лобанов, О. Н. Решетников.

45. Патент № 2429022 Российская Федерация, МПК А61L15/16, А61L15/28. Способ получения пленки медицинского назначения на основе хитозана (варианты) : № 2010129873/15 : заявл. 16.07.2010 : опубл. 20.09.2011 / А. Б. Шиповская, Д. А. Бузинова, В. И. Фомина, К. А. Юсупова.

46. Патент № 2554448 Российская Федерация, МПК А22С 13/00. Пищевая коллагеновая пленка антимикробного действия : № 2013142615/13 : заявл. 19.09.2013 : опубл. 27.06.2015 / А. Б. Лисицын, А. А. Семенова, В. В. Насонова [и др.].

47. Патент № 2702598 Российская Федерация, МПК С09В 61/00. Способ получения антоцианового красителя из ягодного сырья : № 2019108591 : заявл. 26.03.2019 : опубл. 08.10.2019 / Н. Ю. Чеснокова, Л. В. Левочкина, Ю. В. Приходько.

48. Патент № 2708557 Российская Федерация, МПК С08В 30/12. Способ производства модифицированного крахмала : № 2019145596/12 : заявл. 08.04.2019 : опубл. 09.12.2019 / А. А. Руськина, И. Ю. Потороко, А. В. Малинин [и др.].

49. Патент № 2725644 Российская Федерация, МПК С08L 23/06, С08L 23/12, С08L 73/00, С08L 101/16, С08J 5/18. Биodeградируемая полимерная композиция с антимикробными свойствами на основе полиолефинов : № 2019140919 : заявл. 12.07.2004 : опубл. 03.07.2020 / И. А. Кирш, О. В. Безнаева, О. А. Банникова [и др.].

50. Патент № 2731695 Российская Федерация, МПК С08J 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, А. В. Цатуров [и др.].

51. Патент № 2740829 Российская Федерация, МПК В65D 81/28. Материал для антимикробного покрывного слоя на основе желатина или пектина : № 2019103472 : заявл. 14.07.2017 : опубл. 21.01.2021 / Ф. Сахин, З. Ийигюндогду, О. Демир [и др.].

52. Патент № 2753723 Российская Федерация, МПК C08L 67/03, C08G 63/16, C08G 63/183. Биodeградируемая полимерная композиция с антимикробными свойствами и регулируемым сроком биоразложения : № 2020131226 : заявл. 22.09.2020 : опубл. 20.08.2021 / И. А. Кириш, О. А. Банникова, О. В. Безнаева [и др.].

53. Патент № 437816 Российская Федерация, МПК D01F 1/02. Способ пластификации пленок : № 1311820/23-5 : заявл. 10.03.1969 : опубл. 30.07.1974 / Г. Г. Васильева, О. Н. Ламехова, Г. А. Петропавловский, Л. К. Яковенко.

54. Петров, А. А. Органическая химия / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. – Москва : Альянс, 2012. – 624 с. – ISBN 978-5-903034-99-4.

55. 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.

56. 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 Южно-Уральского государственного университета. Серия: Пищевые и биотехнологии. – 2020. – Т. 8, № 2. – С. 21–28.

57. 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 Южно-Уральского государственного университета. Серия: Пищевые и биотехнологии. – 2020. – Т. 8, № 4. – С. 30–37.

58. 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 Южно-Уральского государственного университета. Серия: Пищевые и биотехнологии. – 2022. – Т. 10, № 1. – С. 107–116.

59. Потороко, И. Ю. Биоразлагаемые материалы на основе растительных полисахаридов для упаковки пищевых продуктов. Часть 4: Структурные измене-

ния компонентов в матрице материала / И. Ю. Потороко, А. В. Малинин, А. В. Цатуров [и др.] // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Пищевые и биотехнологии. – 2022. – Т. 10, № 4. – С. 26–35.

60. Потороко, И. Ю. Молекулярный докинг растительных стабилизирующих частиц для функциональных эмульсионных пищевых систем / И. Ю. Потороко, А. М. Я. Кади, В. Анйум, А. А. Руськина // Индустрия питания. – 2023. – Т. 8, № 2. – С. 84–92.

61. Потороко, И. Ю. Прогнозирование стабильности свойств эмульсий Пикеринга структурированных биоактивными растительными частицами / И. Ю. Потороко, И. В. Калинина, А. В. Паймулина // Индустрия питания. – 2022. – Т. 7, № 4. – С. 111–119.

62. Продовольственные потери и органические отходы на потребительском рынке Российской Федерации. Краткая версия / Московская школа управления «Сколково», Центр развития потребительского рынка. – Москва, 2019. – URL: https://cmdc.skolkovo.ru/downloads/documents/SKOLKOVO_CMDC/News/SKOLKOVO_CMDC_2019-11-14_002.pdf (дата обращения: 17.04.2024).

63. Рабиев, Б. И. Строение и состав желатина / Б. И. Рабиев // Материалы XIII Международной студенческой научной конференции «Студенческий научный форум». – URL: <https://scienceforum.ru/2021/article/2018027013> (дата обращения: 15.04.2024).

64. Руськина, А. А. Влияние эффектов ультразвука на реологические свойства клейстеров картофельного крахмала / А. А. Руськина, И. Ю. Потороко, А. В. Малинин, А. В. Цатуров // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Пищевые и биотехнологии. – 2019. – Т. 7, № 1. – С. 89–96.

65. СанПиН 2.3.2.1078-01. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов : введены постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 14 ноября 2001 г. № 36.

66. СанПиН 2.3.2.1324-03. Гигиенические требования к срокам годности и условиям хранения пищевых продуктов : утверждены Главным государственным санитарным врачом РФ 21 мая 2003 г.

67. СанПиН 2.3/2.4.3590-20. Санитарно-эпидемиологические требования к организации общественного питания населения : зарегистрированы Минюстом России 11 ноября 2020 г. № 60833.

68. Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств : технический регламент Таможенного союза ТР ТС 029/2012 : принят решением Совета Евразийской экономической комиссии от 20 июля 2012 г. № 58.

69. Цатуров, А. В. Биоразлагаемые экопленки на основе органического сырья с активными компонентами / А. В. Цатуров, И. Ю. Потороко, А. М. Я. Кади [и др.] // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Пищевые и биотехнологии. – 2023. – Т. 11, № 3. – С. 40–47.

70. Чеснокова, Н. Ю. Антоцианы в пищевых технологиях и биотехнологиях : монография / Н. Ю. Чеснокова, Ю. В. Приходько, Т. К. Каленик. – Владивосток : ДВФУ, 2021. – 146 с. – ISBN 978-5-7444-5154-7.

71. Чеснокова, Н. Ю. Использование пленок, обогащенных антоциановым пигментом, в качестве индикатора свежести рыбного фарша / Н. Ю. Чеснокова, Ю. В. Приходько, А. А. Кузнецова [и др.] // Техника и технология пищевых производств. – 2021. – Т. 51, № 2. – С. 349–362.

72. ЮНЕП: человечество теряет треть производимого продовольствия / ООН. – URL: <https://news.un.org/ru/story/2021/03/1398022> (дата обращения: 17.04.2024).

73. Abedi-Firoozjah, R. Betalains as promising natural colorants in smart/active food packaging / R. Abedi-Firoozjah, E. Parandi, M. Heydari [et al.]. – DOI 10.1016/j.foodchem.2023.136408 // Food chemistry. – 2023. – Vol. 424. – Art. 136408.

74. Abelti, A. L. Development and characterization of biodegradable polymers for fish packaging applications / A. L. Abelti, T. A. Teka. – DOI 10.1007/s41783-022-00140-9 // Journal of packaging technology and research. – 2022. – Vol. 6 (3). – P. 149–166.

75. Abril, B. Role of enzymatic reactions in meat processing and use of emerging technologies for process intensification / B. Abril, R. Bou, J. V. García-Pérez, J. Benedito. – DOI 10.3390/foods12101940 // Foods. – 2023. – Vol. 12 (10). – Art. 1940.

76. Aguilera, J. M. The food matrix: implications in processing, nutrition and health / J. M. Aguilera. – DOI 10.1080/10408398.2018.1502743 // Critical reviews in food science and nutrition. – 2019. – Vol. 59 (22). – Art. 1502743.

77. Ahari, H. Smart and active food packaging: insights in novel food packaging / H. Ahari, S. P. Soufiani. – DOI 10.3389/fmicb.2021.657233 // Frontiers in microbiology. – 2021. – Vol. 12. – Art. 657233.

78. Akman, F. Spectroscopic investigation, HOMO–LUMO energies, natural bond orbital (NBO) analysis and thermodynamic properties of two-armed macroinitiator containing coumarin with DFT quantum chemical calculations / F. Akman. – DOI 10.1139/cjp-2016-0041 // Canadian journal of physics. – 2016. – Vol. 94 (6). – P. 583–593.

79. Amaregouda, Y. Fabrication of intelligent/active films based on chitosan/polyvinyl alcohol matrices containing *Jacaranda cuspidifolia* anthocyanin for real-time monitoring of fish freshness / Y. Amaregouda, K. Kamanna, T. Gasti. – DOI 10.1016/j.ijbiomac.2022.07.174 // International journal of biological macromolecules. – 2022. – Vol. 218. – P. 799–815.

80. Andretta, R. Development and characterization of pH-indicator films based on cassava starch and blueberry residue by thermocompression / R. Andretta, C. L. Luchese, I. C. Tessaro, J. C. Spada. – DOI 10.1016/j.foodhyd.2019.02.019 // Food hydrocolloids. – 2019. – Vol. 2. – P. 317–324.

81. Bantawa, K. Food-borne bacterial pathogens in marketed raw meat of Dharan, Eastern Nepal / K. Bantawa, K. Rai, D. S. Limbu, H. Khanal. – DOI 10.1186/s13104-018-3722-x // BMC Research Notes. – 2018. – Vol. 11. – Art. 618.

82. Barba, F. J. Innovative technologies for food preservation / F. J. Barba, L. Ahrné, E. Xanthakis [et al.]. – DOI 10.1016/b978-0-12-811031-7.00002-9 // Innovative technologies for food preservation / ed. F. J. Barba [et al.]. – Amsterdam : Academic Press, 2018. – P. 25–51.

83. Bursch, M. Best practice DFT protocols for basic molecular computational chemistry / M. Bursch, J. M. Mewes, A. Hansen, S. Grimme. – DOI 10.1002/anie.202205735 // Angewandte Chemie. – 2022. – Vol. 61 (42). – Art. 202205735.

84. Chia, M. R. Starch/polyaniline biopolymer film as potential intelligent food packaging with colourimetric ammonia sensor / M. R. Chia, I. Ahmad, S. W. Phang. – DOI 10.3390/polym14061122 // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14 (6). – Art. 1122.

85. Damotharan, K. Biochemical processes mediating neurotoxicity induced by synthetic food dyes: a review of current evidence / K. Damotharan, G. Sudhakaran, M. Ramu [et al.]. – DOI 10.1016/j.chemosphere.2024.143295 // *Chemosphere*. – 2024. – Vol. 364. – Art. 143295.

86. Das, J. A comprehensive review of the spoilage of shrimp and advances in various indicators/sensors for shrimp spoilage monitoring / J. Das, H. Mishra. – DOI 10.1016/j.foodres.2023.113270 // *Food research international*. – 2023. – Vol. 172. – Art. 113270.

87. Dey, B. Biopolymer-based solutions for enhanced safety and quality assurance: a review / B. Dey, M. R. Prabhakar, S. Jayaraman [et al.]. – DOI 10.1016/j.foodres.2024.114723 // *Food research international*. – 2024. – Vol. 191. – Art. 114723.

88. Diaconeasa, Z. Antiproliferative and antioxidant properties of antocyanidin rich extract from, blueberry and blackcurrant juice / Z. Diaconeasa. – DOI 10.3390/ijms16022352 // *International journal of molecular science*. – 2015. – Vol. 16. – P. 2352–2365.

89. Domene-López, D. Influence of starch composition and molecular weight on physicochemical properties of biodegradable films / D. Domene-López, J. C. García-Quesada, I. Martín-Gullón, M. G. Montalbán. – DOI 10.3390/polym11071084 // *Polymers*. – 2019. – Vol. 11 (7). – Art. 1084.

90. Duan, A. Preparation, physicochemical and application evaluation of raspberry anthocyanin and curcumin based on chitosan/starch/gelatin film / A. Duan, J. Yang, L. Wu [et al.]. – DOI 10.1016/j.ijbiomac.2022.08.053 // *International journal of biological macromolecules*. – 2022. – Vol. 220. – P. 147–158.

91. Eghbaljoo, H. Development of smart packaging halochromic films embedded with anthocyanin pigments recent advances / H. Eghbaljoo, M. Alizadeh Sani, I. K. Sani [et al.]. – DOI 10.1080/10408398.2023.2280769 // *Critical reviews in food science and nutrition*. – 2025. – Vol. 65, no. 4. – P. 770–786.

92. Evrendilek, G. A. Configuring pulsed electric fields to treat seeds: an innovative method of seed disinfection / G. A. Evrendilek, I. Tanasov. – DOI 10.15258/sst.2017.45.1.13 // Seed science and technology. – 2017. – Vol. 45 (1). – P. 1–9.

93. Ezati, P. Effect of saffron on the functional property of edible films for active packaging applications / P. Ezati, S. Roy, J. W. Rhim. – DOI 10.1021/acsfoodscitech.2c00151 // ACS Food Science & Technology. – 2022. – Vol. 2 (8). – P. 1318–1325.

94. Ezati, P. Starch and agar-based color-indicator films integrated with shikonin for smart packaging application of shrimp / P. Ezati, J. W. Rhim. – DOI 10.1021/acsfoodscitech.1c00292 // ACS Food Science & Technology. – 2021. – Vol. 1 (10). – P. 1963–1969.

95. Gasti, T. Smart biodegradable films based on chitosan/methylcellulose containing *Phyllanthus reticulatus* anthocyanin for monitoring the freshness of fish fillet / T. Gasti, S. Dixit, O. J. D'Souza [et al.]. – DOI 10.1016/j.ijbiomac.2021.07.128 // International journal of biological macromolecules. – 2021. – Vol. 187. – P. 451–461.

96. Ghadetaj, A. Development and characterization of whey protein isolate active films containing nanoemulsions of *Grammosciadium ptrocarpum* Bioss. essential oil / A. Ghadetaj, H. Almasi, L. Mehryar // Food packaging and shelf life. – 2018. – Vol. 16. – P. 31–40.

97. Gidley, M. J. Starch structure/function relationships: achievements and challenges / M. J. Gidley // Starch: advances in structure and function / ed. T. L. Barsby [et al.]. – Cambridge : RSC, 2001. – P. 1–7.

98. Guo, Q. Development of a multifunctional food packaging for meat products by incorporating carboxylated cellulose nanocrystal and beetroot extract into sodium alginate films / Q. Guo, Y. Yuan, M. He [et al.]. – DOI 10.1016/j.foodchem.2023.135799 // Food chemistry. – 2023. – Vol. 415. – Art. 135799.

99. Hamanaka, D. Surface decontamination of fig fruit by combination of infrared radiation heating with ultraviolet irradiation / D. Hamanaka, F. Tanaka, T. Uchino [et al.]. – DOI 10.1016/j.foodcont.2010.09.005 // Food control. – 2011. – Vol. 9. – P. 375–380.

100. Helmiyati. Characterization and properties of sodium alginate from brown algae used as an ecofriendly superabsorbent / Helmiyati, M. Aprilliza. – DOI 10.1088/1757-899x/188/1/012019 // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 188. – Art. 012019.

101. Islam, S. Chitin and chitosan: structure, properties and applications in biomedical engineering / S. Islam, M. R. Bhuiyan, M. Islam // Journal of polymers and the environment. – 2017. – Vol. 25. – P. 854–866.

102. Jimenez, A. Edible and biodegradable starch films: a review / A. Jimenez, M. J. Fabra, P. Talens A. Chiralt // Food and bioprocess technology. – 2012. – Vol. 5. – P. 2058–2076.

103. Karahaliloğlu, Z. Curcumin and quercetin-functionalized polypropylene membranes as active food packaging material / Z. Karahaliloğlu, B. Hazer. – DOI 10.1111/1750-3841.17333 // Journal of food science. – 2024. – Vol. 89 (10). – P. 6575–6589.

104. Kou, S. G. Chitosan: a review of sources and preparation methods / S. G. Kou, L. M. Peters, M. R. Mucalo. – DOI 10.1016/j.ijbiomac.2020.12.005 // International journal of biological macromolecules. – 2021. – Vol. 169. – P. 85–94.

105. Leung, Y. Antibacterial activity of ZnO nanoparticles with a modified surface under ambient illumination / Y. Leung, C. Chan, A. Ng [et al.]. – DOI 10.1088/0957-4484/23/47/475703 // Nanotechnology. – 2012. – Vol. 23 (47). – Art. 475703.

106. Li, M. Removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution by thiosemicarbazide modified chitosan / M. Li, Z. Zhang, R. Li [et al.]. – DOI 10.1016/j.ijbiomac.2016.02.027 // International journal of biological macromolecules. – 2016. – Vol. 86. – P. 876–884.

107. Li, R. A colorimetry-enhanced tri-functional film with high stability by polyphenol-anthocyanin co-pigmentation/conjugate: new prospect for active intelligent food packaging / R. Li, H. Feng, S. Wang [et al.]. – DOI 10.1016/j.foodchem.2024.138927 // Food chemistry. – 2024. – Vol. 113. – Art. 138927.

108. Li, W. A dynamic word conversion indicator based on water resistance poly(vinyl alcohol)/basic lead acetate nanofibers for monitoring shrimp freshness / W. Li,

P. Zhang, L. Li [et al.]. – DOI 10.1016/j.foodcont.2024.110990 // Food control. – 2020. – Vol. 169. – Art. 110990.

109. Li, Y. Preparation of an indicator film based on pectin, sodium alginate, and xanthan gum containing blueberry anthocyanin extract and its application in blueberry freshness monitoring / Y. Li, Z. Hu, R. Huo, Z. Cui. – DOI 10.1016/j.heliyon.2023.e14421 // Heliyon. – 2023. – Vol. 9 (3). – Art. e14421.

110. Lichtenthaler, H. K. Chlorophylls and carotenoids: pigments of photosynthetic biomembranes / H. K. Lichtenthaler. – DOI 10.1016/0076-6879(87)48036-1 // Methods in enzymology. – 1987. – Vol. 148. – P. 350–382.

111. Liu, T. Bioinspired hydrophobic chitosan-based films for monitoring the visual freshness of pork / T. Liu, J. Xue, R. Qin, L. Jiang. – DOI 10.1016/j.foodhyd.2024.110932 // Food hydrocolloids. – 2025. – Vol. 162. – Art. 110932.

112. Lorenzo, J. M. Main groups of microorganisms of relevance for food safety and stability: general aspects and overall description / J. M. Lorenzo, P. E. Munekata, R. Dominguez [et al.]. – DOI 10.1016/B978-0-12-811031-7.00003-0 // Innovative technologies for food preservation. Inactivation of spoilage and pathogenic microorganisms / ed. F. J. Barba [et al.]. – Amsterdam : Academic Press, 2018. – P. 53–107.

113. Ludwig, V. Binding energies and hydrogen bonds effects on DNA-cisplatin interactions: a DFT-XTB study / V. Ludwig, Z. M. da Costa Ludwig, M. de Assis Modesto, A. A. Rocha. – DOI 10.21203/rs.3.rs-3988707/v1 // Journal of molecular modeling. – 2024. – Vol. 30. – Art. 187.

114. Ma, Y. Enhanced pH-sensitive anthocyanin film based on chitosan quaternary ammonium salt: a promising colorimetric indicator for visual pork freshness monitoring / Y. Ma, L. Wen, J. Liu [et al.]. – DOI 10.1016/j.ijbiomac.2024.135236 // International journal of biological macromolecules. – 2024. – Vol. 279. – Art. 135236.

115. Mafe, A. N. A review on food spoilage mechanisms, food borne diseases and commercial aspects of food preservation and processing / A. N. Mafe, G. I. Edo, R. S. Makia [et al.]. – DOI 10.1016/j.focha.2024.100852 // Food chemistry advances. – 2024. – Vol. 5. – Art. 100852.

116. Magnaghi, L. R. pH-sensitive sensors at work on poultry meat degradation detection: from the laboratory to the supermarket shelf / L. R. Magnaghi, C. Zanoni, E. Bancalari [et al.]. – DOI 10.3390/appliedchem2030009 // Applied chemistry. – 2022. – Vol. 2 (3). – P. 128–141.

117. Matarneh, S. K. The conversion of muscle to meat / S. K. Matarneh, E. M. England, T. L. Scheffler, D. E. Gerrard. – DOI 10.1016/B978-0-08-100694-8.00005-4 // Lawrie's Meat Science / ed. F. Toldrá. – Eight edition. – London : Woodhead, 2017. – P. 159–185.

118. Matheus, J. R. V. Starch-pectin smart tag containing purple carrot peel anthocyanins as a potential indicator of analogous meat freshness / J. R. V. Matheus, C. Maragoni-Santos, T. F. de Freitas [et al.]. – DOI 10.1016/j.ijbiomac.2024.137161 // International journal of biological macromolecules. – 2024. – Vol. 283. – Art. 137161.

119. Meng, F. An intelligent chitosan/polyvinyl alcohol film with two types of anthocyanins for improved color recognition accuracy and monitoring fresh-cut pineapple freshness / F. Meng, X. Yan, F. N. Nkede [et al.]. – DOI 10.1016/j.fpsl.2024.101402 // Food packaging and shelf life. – 2024. – Vol. 46. – Art. 101402.

120. Mennah-Govela, Y. A. Buffering capacity of commercially available foods is influenced by composition and initial properties in the context of gastric digestion / Y. A. Mennah-Govela, H. Cai, J. Chu [et al.]. – DOI 10.1039/c9fo03033f // Food and function. – 2020. – Vol. 11 (3). – P. 2255–2267.

121. Merenkova, S. Effect of bioactive packaging materials based on sodium alginate and protein hydrolysates on the quality and safety of refrigerated chicken meat / S. Merenkova, O. Zinina. – DOI 10.3390/polym16233430 // Polymers. – 2024. – Vol. 16, no. 23. – Art. 3430.

122. Mondal, K. Development of antioxidant-rich edible active films and coatings incorporated with de-oiled ethanolic green algae extract: a candidate for prolonging the shelf life of fresh produce / K. Mondal, S. K. Bhattacharjee, C. Mudenur [et al.]. – DOI 10.1039/D2RA00949H // RSC Advances. – 2022. – Vol. 12. – P. 13295–13313.

123. Morris, G. Autodock4 and AutoDockTools4: automated docking with selective receptor flexibility / G. Morris, R. Huey, W. Lindstrom [et al.]. – DOI 10.1002/jcc.21256 // Journal of computational chemistry. – 2019. – Vol. 30. – P. 2785–2791.

124. Muller, D. High performance liquid chromatography analysis of anthocyanins in bilberries (*Vaccinium myrtillus* L.), blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.), and corresponding juices / D. Muller, M. Schantz, E. Richling. – DOI 10.1111/j.1750-3841.2011.02606.x // Journal of food science. – 2012. – Vol. 77, no. 4. – P. 340–345.

125. Muñoz-Gimena, P. F. A review on reinforcements and additives in starch-based composites for food packaging / P. F. Muñoz-Gimena, V. Oliver-Cuenca, L. Peponi, D. López. – DOI 10.3390/polym15132972 // Polymers. – 2023. – Vol. 15 (13). – Art. 2972.

126. Ndwandwe, B. K. Recent developments in the application of natural pigments as pH-sensitive food freshness indicators in biopolymer-based smart packaging: challenges and opportunities / B. K. Ndwandwe, S. P. Malinga, E. Kayitesi, B. C. Dlamini. – DOI 10.1111/ijfs.16990 // International journal of food science and technology. – 2024. – Vol. 59 (4). – P. 2148–2161.

127. Nguyen, T. K. Comparison between anthocyanins from roselle and mulberry as pH indicators in development of intelligent films / T. K. Nguyen, N. T. N. Tien, H. T. D. Vo [et al.] // Journal of food measurement and characterization. – 2024. – Vol. 18. – P. 6973–6985.

128. Oberlintner, A. Biodegradability study of active chitosan biopolymer films enriched with *Quercus* polyphenol extract in different soil types / A. Oberlintner, M. Bajić, G. Kalčíkova [et al.]. – DOI 10.1016/j.eti.2020.101318 // Environmental technology and innovation. – 2020. – Vol. 21. – Art. 101318.

129. Özdemir, E. Cold plasma application to fresh green leafy vegetables: impact on microbiology and product quality / E. Özdemir, P. Başaran, S. Kartal, T. Akan. – DOI 10.1111/1541-4337.13231 // Comprehensive reviews in food science and food safety. – 2023. – Vol. 22 (6). – P. 4484–4515.

130. Pak, A. M. Composite materials based on biocompatible metal-organic framework and anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa* for active food packaging

/ A. M. Pak, V. V. Novikov. – DOI 10.1134/S1070328423601140 // Russian journal of coordination chemistry. – 2024. – Vol. 50 (2). – P. 113–117.

131. Palsra, S. Bioplastics-environment friendly and innovative plastic: a review / S. Palsra, C. Chauhan // Journal of green engineering. – 2020. – Vol. 10. – P. 541–7553.

132. Pan, X. Gelatin-based active edible film with pH-sensing for maintaining and monitoring fish freshness / X. Pan, G. Chen, T. Xu [et al.]. – DOI 10.1021/acsfoodscitech.3c00175 // ACS Food Science & Technology. – 2023. – Vol. 3 (8). – P. 1366–1375.

133. Panwar, A. pH sensitive indicator film based intelligent packaging systems of perishables: developments and challenges of last decade / A. Panwar, S. Kumar, A. Dhiman [et al.] // Microchemical journal. – 2024. – Vol. 207. – Art. 111732.

134. Patent EP1706737A1 European Patent Office. Compositions for detecting food spoilage and related methods : G01N33/54366 : appl. 13.01.2005 : publ.04.10.2006 / J. R. Williams, K. E. Myers.

135. Patent FI111352B Finland. Packaging for perishable food : G01N31/229, appl. 08.11.1996 : publ. 15.07.2003 / M. Siika-Aho, R. Ahvenainen, E. Hurme [et al.].

136. Pérez, S. Structural features of starch granules I / S. Pérez, P. M. Baldwin, D. J. Gallant. – DOI 10.1016/B978-0-12-746275-2.00005-7 // Starch: chemistry and technology / eds. J. BeMiller, R. Whistler. – 3rd edition. – Amsterdam : Elsevier, 2009. – P. 149–192.

137. Prencipe, F. P. Metabolite profiling of polyphenols in *Vaccinium* berries and determination of their chemopreventive properties / F. P. Prencipe. – DOI 10.1016/j.jpba.2013.11.016 // Journal of pharmaceutical and biomedical analysis. – 2014. – Vol. 89. – P. 257–267.

138. Qi, Y. Colorimetric films based on polyvinyl alcohol and anthocyanins extracted from purple tomato to monitor the freshness of shrimp / Y. Qi, Y. Li. – DOI 10.3390/polym16040495 // Polymers (Basel). – 2024. – Vol. 16 (4). – Art. 495.

139. Qihe, C. Effects of elastase from a *Bacillus* strain on the tenderization of beef meat / C. Qihe, H. Guoqing, J. Yingchun, N. Hui. – DOI 10.1016/j.foodchem.2005.06.043 // Food chemistry. – 2006. – Vol. 98 (4). – P. 624–629.

140. Rahman, S. Guar gum-chitosan composite film as excellent material for packaging application / S. Rahman, A. Konwar, G. Majumdar, D. Chowdhury. – DOI 10.1016/j.carpta.2021.100158 // Carbohydrate polymer technologies and applications. – 2021. – Vol. 2 (5). – Art. 100158.

141. Ranjbar, M. Investigating the microbial properties of sodium alginate/chitosan edible film containing red beetroot anthocyanin extract for smart packaging in chicken fillet as a pH indicator / M. Ranjbar, M. H. A. Tabrizad, G. Asadi, H. Ahari. – DOI 10.1016/j.heliyon.2023.e18879 // Heliyon. – 2023. – Vol. 9 (8). – Art. e18879.

142. Riaz, A. Chitosan-based biodegradable active food packaging film containing Chinese chive (*Allium tuberosum*) root extract for food application / A. Riaz, C. Lagnika, H. Luo [et al.]. – DOI 10.1016/j.ijbiomac.2020.02.078 // International journal of biological macromolecules. – 2020. – Vol. 150. – P. 595–604.

143. Roy, S. Shikonin functionalized packaging film for monitoring the freshness of shrimp / S. Roy, P. Ezati, D. Biswas, J. W. Rhim. – DOI 10.3390/ma15196615 // Materials (Basel). – 2022. – Vol. 15 (19). – Art. 6615.

144. Sanguansri, P. Nanoscale materials development – a food industry perspective / P. Sanguansri, M. A. Augustin. – DOI 10.1016/j.tifs.2006.04.010 // Trends in food science and technology. – 2006. – Vol. 17, iss. 10. – P. 547–556.

145. Sani, M. A. Intelligent packaging systems for the quality and safety monitoring of meat products: From lab scale to industrialization / M. A. Sani, W. Zhang, A. Abedini [et al.]. – DOI 10.1016/j.foodcont.2024.110359 // Food control. – 2024. – Vol. 160. – Art. 110359.

146. Sarkar, S. Current status of marine animal derived polysaccharides in sustainable food packaging / S. Sarkar, S. Manna, S. Das [et al.]. – DOI 10.1021/acsfoodscitech.3c00251 // ACS Food Science & Technology. – 2023. – Vol. 3 (11). – P. 1877–1889.

147. Shabana, S. Ultrasound assisted acid hydrolyzed structure modification and loading of antioxidants on potato starch nanoparticles / S. Shabana, R. Prasansha, I. Kalinina [et al.]. – DOI 10.1016/j.ultsonch.2018.07.023 // Ultrasonics sonochemistry. – 2019. – Vol. 51. – P. 444–450.

148. Shafe, M. O. Lycopene: a potent antioxidant with multiple health benefits / M. O. Shafe, N. M. Gumede, T. T. Nyakudya, E. Chivandi. – DOI 10.1155/2024/6252426 // Journal of nutrition and metabolism. – 2024. – Vol. 8. – Art. 6252426.

149. Singh, P. Understanding critical factors for the quality and shelf-life of map fresh meat: a review / P. Singh, A. A. Wani, S. Saengerlaub, H. C. Langowski. – DOI 10.1080/10408390903531384 // Critical reviews in food science and nutrition. – 2011. – Vol. 51. – P. 146–177.

150. Sobhan, A. A biopolymer-based pH indicator film for visually monitoring beef and fish spoilage / A. Sobhan, K. Muthukumarappan, L. Wei. – DOI 10.1016/j.fbio.2021.101523 // Food bioscience. – 2022. – Vol. 46. – Art. 101523.

151. Song, S. Preparation and characterization of highly stable pH-sensitive multifunctional films based on co-pigment-anthocyanin conjugate system for pork monitoring and preservation / S. Song, R. Ji, J. Xu [et al.]. – DOI 10.1016/j.foodhyd.2025.111151 // Food hydrocolloids. – 2025. – Vol. 164. – Art. 111151.

152. Takeda, C. Structure of the amylopectin fraction of amylo maize / C. Takeda, Y. Takeda, S. Hizukuri // Carbohydrate research. – 1993. – Vol. 246. – P. 273–281.

153. Thakur, R. pH-sensitive intelligent packaging films from Kodo millet (*Paspalum scrobiculatum*) starch and gum tragacanth incorporated with beetroot peel extract for monitoring shrimp freshness / R. Thakur, H. Singhi, V. R. Suryavanshi [et al.]. – DOI 10.1016/j.fpsl.2024.101405 // Food packaging and shelf life. – 2024. – Vol. 46. – Art. 101405.

154. Thakur, V. Electrospun nanofibrous mat-on-film bilayered halochromic freshness marker-enabled intelligent food packaging film based on red cabbage anthocyanins / V. Thakur, B. K. Satapathy. – DOI 10.1021/acsfoodscitech.3c00352 // ACS Food Science & Technology. – 2023. – Vol. 3 (12). – P. 2094–2107.

155. Tojo, E. A simple ¹H NMR method for the quantification of carrageenans in blends / E Tojo, J. P. Fernández. – DOI 10.1016/S0144-8617(03)00080-8 // Carbohydrate polymers. – 2003. – Vol. 53 (3). – P. 325–329.

156. Wu, Y. Preparation, characterization and application of smart packaging films based on locust bean gum/polyvinyl alcohol blend and betacyanins from cocks-

comb (*Celosia cristata* L.) flower / Y. Wu, P. Tang, S. Quan [et al.]. – DOI 10.1016/j.ijbiomac.2021.09.113 // International journal of biological macromolecules. – 2021. – Vol. 191. – P. 679–688.

157. Yana, L. Application of biodegradable colorimetric films based on purple tomatoes anthocyanins loaded chitosan and polyvinyl alcohol in pork meat / L. Yana, C. Zhiwei, Z. Yunuo, W. Jingxi. – DOI 10.1177/10820132231193616 // Food science and technology international. – 2024. – Vol. 30 (8). – P. 741–750.

158. Zheng, L. Intrinsic properties and extrinsic factors of food matrix system affecting the effectiveness of essential oils in foods: a comprehensive review / L. Zheng, H. Guo, M. Zhu [et al.]. – DOI 10.1080/10408398.2023.2184767 // Critical reviews in food science and nutrition. – 2024. – Vol. 64 (21). – P. 7363–7396.

Приложение А
(справочное)

Результаты интеллектуальной деятельности

Патент РФ № 2708557 «Способ производства модифицированного крахмала»



Патент РФ № 2731695 «Способ получения биоразлагаемого композиционного материала на основе растительных биополимеров (варианты)»



Патент РФ № 2784190 «Способ получения полисахаридного композиционного материала на основе ультразвукового воздействия»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2784190

Способ получения полисахаридного композиционного материала на основе ультразвукового воздействия

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)" ФГАОУ ВО "ЮУрГУ (НИУ)" (RU)*

Авторы: *Потороко Ирина Юрьевна (RU), Малинин Артем Владимирович (RU), Цатуров Арам Валерикович (RU), Науменко Наталья Владимировна (RU), Калинина Ирина Валерьевна (RU), Багале Удай Дашаратх (RU)*

Заявка № 2021139822

Приоритет изобретения **30 декабря 2021 г.**

Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **23 ноября 2022 г.**

Срок действия исключительного права на изобретение истекает **30 декабря 2041 г.**



Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Ю.С. Zubov

1844

Патент РФ № 2812707 «Способ получения пищевого ингредиента на основе эмульсии Пикеринга»



Приложение Б (справочное)

Акты апробации



Общество с ограниченной ответственностью «ЛИНУМ»
454100, г. Челябинск, ул. Академика Королева 48, пом. 67
ИНН 7448220315 КПП 744801001
ОГРН 1197456041771
e-mail: info@linumorganic.ru

Утверждено:
ООО «ЛИНУМ»
Директор
Смыслов А.Г.

АКТ

Промышленная апробация новых биоактивных материалов для упаковки

Настоящим актом подтверждаем, что на производстве ООО «ЛИНУМ» в период с 10 сентября по 25 октября 2024 года были проведены промышленные испытания эффективности в технологии формованных изделий разработанного полисахаридного композиционного материала (Патент РФ №2784190), в виде композитного порошка микроструктурированного ультразвуковым воздействием.

Проведенные производственные испытания полисахаридного композиционного материала для покрытий растительных упаковочных композиций показали высокие прочностные характеристики, подтвердили антимикробную и фунгицидную активность, оптимальные барьерные свойства и 100% биоразлагаемость.

Промышленное производство согласно разработанному способу возможно на сельскохозяйственных предприятиях с целью формирования ассортимента биоактивных упаковочных органических материалов.

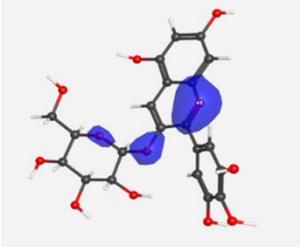
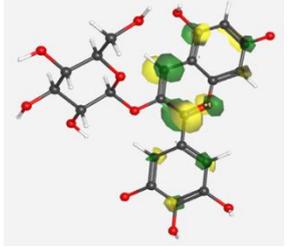
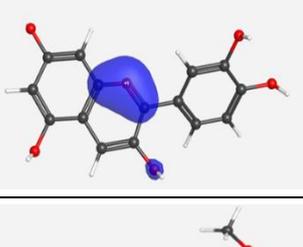
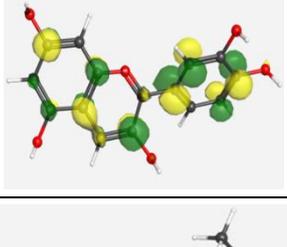
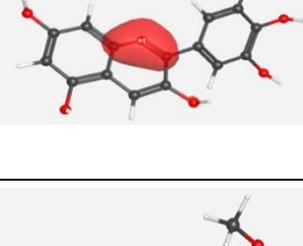
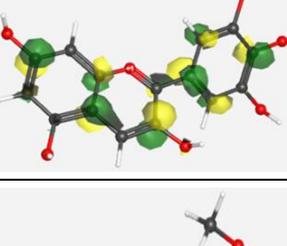
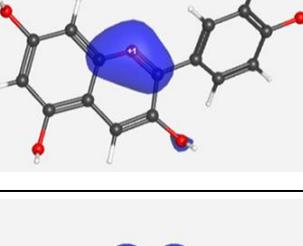
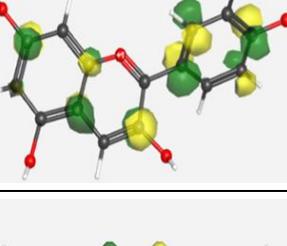
Директор ООО «ЛИНУМ»

Смыслов Александр
Геннадьевич

Приложение В
(справочное)

Результаты квантово-химического исследования

Таблица В.1 – Локализация молекулярных орбиталей НОМО и LUMO активных веществ исследуемых экстрактов растительных пигментов

Объект исследования	Состав экстракта	НОМО (орбиталь с самой высокой энергией)	LUMO (орбиталь с самой низкой энергией)
Экстракт черники	Миртиллин		
	Цианидин		
	Петунидин		
	Пеонидин		
Экстракт куркумы	Куркумин		

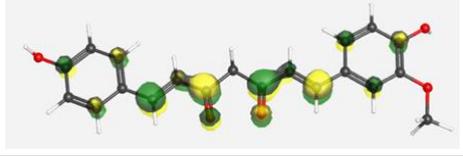
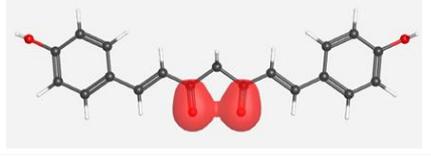
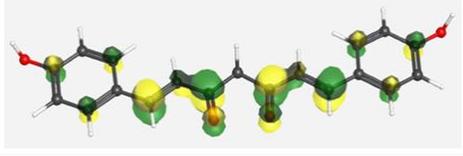
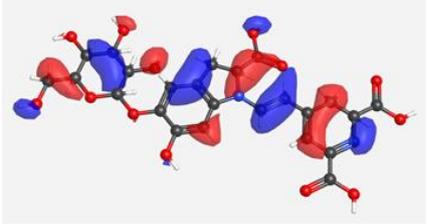
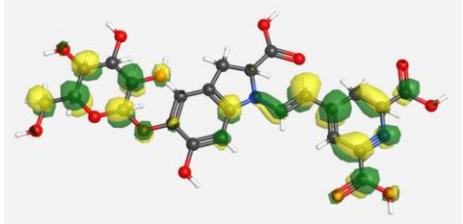
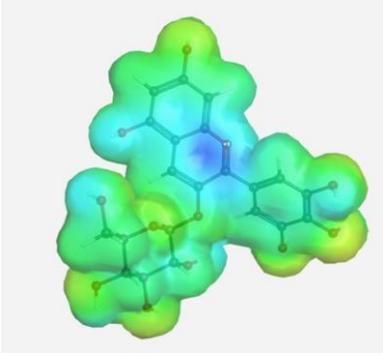
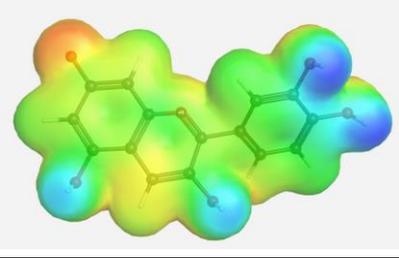
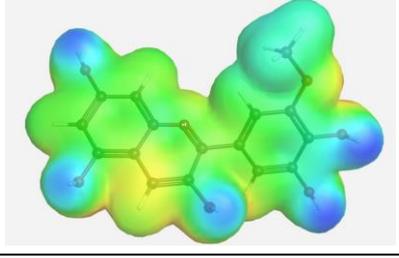
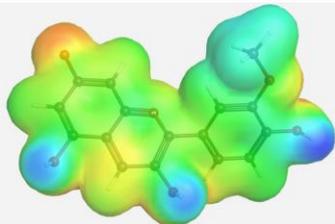
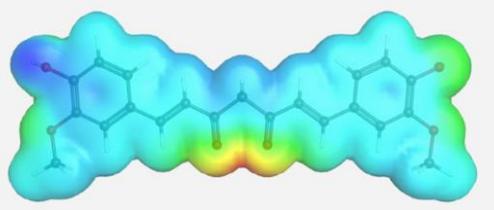
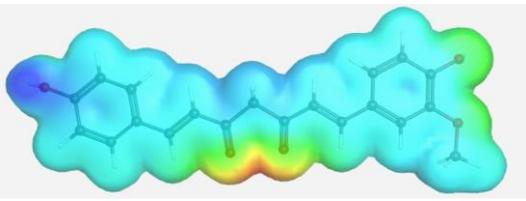
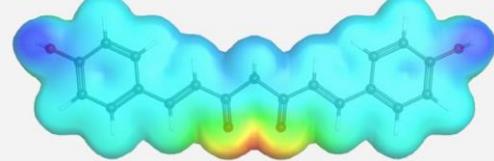
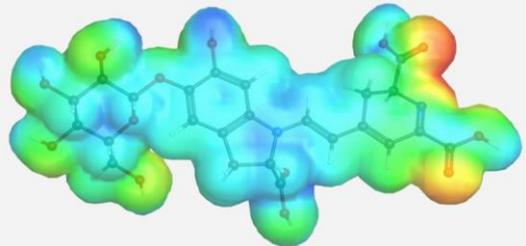
Объект исследования	Состав экстракта	НОМО (орбиталь с самой высокой энергией)	LUMO (орбиталь с самой низкой энергией)
	Деметокси-куркумин		
	Бисдеметокси-куркумин		
Экстракт свеклы	Бетанин		

Таблица В.2 – Карты электростатического потенциала активных веществ исследуемых экстрактов растительных пигментов

Объект исследования	Состав экстракта	Карта электростатического потенциала*
Экстракт черники	Миртиллин	
	Цианидин	
	Петунидин	

Объект исследования	Состав экстракта	Карта электростатического потенциала*
	Пеонидин	
Экстракт куркумы	Куркумин	
	Деметоксикуркумин	
	Бисдеметоксикуркумин	
Экстракт свеклы	Бетанин	

Примечание – * На картах электростатического потенциала разные цветовые оттенки используются для представления различных значений потенциала: красный – для отрицательного потенциала; зеленый – для нейтрального потенциала; синий – для положительного потенциала. Величину электростатического потенциала отражает интенсивность цвета, позволяя визуально анализировать распределение и силу электростатических сил внутри молекулы.

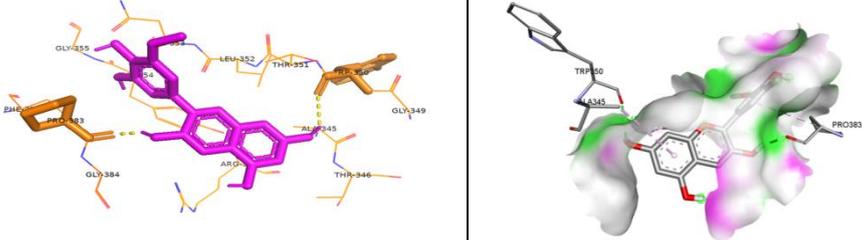
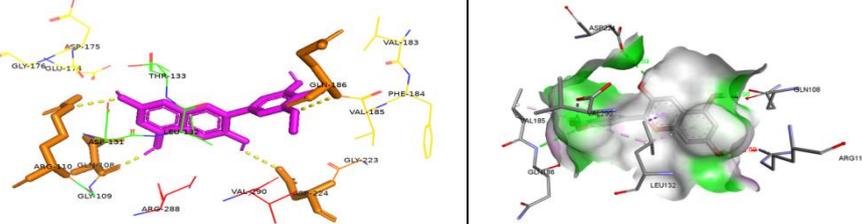
Наименование фермента	Наименование антоциана экстракта черники	Энергия связывания лиганда, ккал/моль
6-фосфоглюконатдегидрогеназа (2PGD)		-5,7
Ксилонолактоназа (7PLD)		-6,1

Таблица Г.2 – Результаты молекулярного докинга бактериальных ферментов (рецепторов) и антоцианов экстракта черники (лигандов)

Параметр	Остаток, взаимодействующий с ферментом, с длиной связи (Å)						
	1A4U	1AH7	1DFE	1DPB	1SGT	1Y6J	2DLD
Миртиллин							
Энергия связывания лиганда, ккал/моль	-9,1	-0,2	-6,6	-6,3	-3,4	-0,0	-8,6
Водородная связь	Gly91 (1,92); Tyr151 (2,18); Gly182 (2,12)	–	Arg163 (3,18); Gln4 (3,39); His7 (2,82; 2,71); Asp10 (2,43); Arg12 (3,11); 3,09)	Leu136 (2,52); Gly110 (3,02); Asp109 (2,74); Thr139 (2,44; 2,97); Arg112 (3,03)	Thr98 (3,87; 3,07); Asn174 (2,58, 3,31); Glu175 (2,37; 2,25)	–	Val294 (3,22); Asp126 (2,82; 3,59); Glu127 (2,43); Asp288 (2,85)
Цианидин							
Энергия связывания лиганда, ккал/моль	-8,0	-3,5	-6,7	-5,9	-5,6	0,0	-7,6
Водородная связь	Ser138 (2,31); Tyr151 (3,75); Gly 91 (2,44; 2,18)	Lys84 (3,07)	Gly82 (2,04); Gln131 (3,28; 3,56; 2,55); Arg102 (2,90); Tyr145 (2,81); Asp135 (2,09; 2,13)	–	Tyr224 (2,56); Ala171 (2,49)	–	Gly155 (2,79; 3,13); Ser235 (3,29); Cys234 (2,11)
Пеонидин							
Энергия связывания лиганда, ккал/моль	-7,8	-3,2	-6,9	-5,7	-4,9	-0,0	-6,6

Параметр	Остаток, взаимодействующий с ферментом, с длиной связи (Å)						
	1A4U	1AH7	1DFF	1DPB	1SGT	1Y6J	2DLD
Водородная связь	Gly182 (2,56)	–	Tyr145 (1,88); Asp135 (3,06); Gln131 (3,18)	Asn142 (3,18); Lys131 (2,73); Gln172 (2,07)	–	–	Tyr53 (2,99); Asn270 (4,17); 3,81)
Петунидин							
Энергия связывания лиганда, ккал/моль	–8,1	–1,6	–5,1	–5,6	–4,7	–0,0	–7,5
Водородная связь	Ser138 (2,43); Tyr151 (3,84); Phe183 (3,84); Gly91 (2,43; 2,22)	–	Arg14 (3,26); Phe8 (2,45); Arg155 (2,83); Glu11 (3,08)	Leu136 (2,43); Ala137 (2,68); Gln172 (2,22); Phe168 (3,17)	Glu175 (2,80); Trp215 (2,87); Thr98 (3,22); Asn174 (3,58)	–	Arg117 (2,87); Asp126 (2,10); Lys123 (2,35); Lys123 (3,53)
<p>Примечание – Ферменты: 1A4U – алкогольдегидрогеназа; 1AH7 – фосфолипаза C; 1DFF – пептиддеформилаза; 1DPB – дигидро-липоилтрансацилаза; 1SGT – трипсин; 1Y6J – L-лактатдегидрогеназа; 2DLD – комплекс <i>d</i>-лактатдегидрогеназы с NADH и оксаматом.</p>							

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный
исследовательский университет)»

УТВЕРЖДАЮ:

Начальник управления научной и инновационной
деятельности ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)»
к.т.н., доцент Л.В. Шипулин

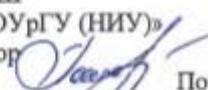


ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ
по производству биоактивного упаковочного материала-сенсора
для пищевых систем
(2-й вариант технологического подхода – метод НУЗВ)

ТИ 02066724-021-2025

Дата введения в действие _____

РАЗРАБОТАНО:

Директор ВМБШ
ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)»
Д.т.н., профессор  Потороко И.Ю.
Ассистент кафедры «Пищевые и биотехнологии»
ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)»
 Малинин А.В.

Челябинск 2025