

<https://doi.org/10.21122/2227-1031-2019-18-5-409-415>

УДК 621.798.142

Экспериментальные исследования по определению состава полимерных упаковочных материалов с биоцидными добавками

Докт. техн. наук, проф. В. В. Кузьмич¹⁾, докт. хим. наук, доц. Н. Г. Козлов²⁾,
докт. техн. наук, проф. И. И. Карпунин¹⁾, канд. мед. наук, доц. О. В. Балабанова¹⁾

¹⁾Белорусский национальный технический университет (Минск, Республика Беларусь),

²⁾Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси
(Минск, Республика Беларусь)

© Белорусский национальный технический университет, 2019
Belarusian National Technical University, 2019

Реферат. В статье показано, что создание материалов с антимикробным и антигрибковым действием предполагает введение в них специальных добавок. Одним из направлений борьбы с плесневыми грибами является включение добавок биоцидов растительного происхождения в структуру полимерных материалов, используемых для изготовления упаковки. Основная задача антимикробных добавок – снижение количества микробов в массе изделия и на его поверхности. Активность антимикробных соединений зависит от таких параметров, как концентрация активного компонента, pH, температура, тип полимера, метод ввода (с пластификатором или в расплаве) и время их контакта с полимером. Кроме того, следует учитывать такой немаловажный фактор, как чувствительность микроорганизмов. Современные пленочные полимерные материалы обеспечивают лишь определенный уровень защиты продукции. Они не могут направленно воздействовать на биохимические и микробиологические изменения в упакованном продукте. Необходимо производить новые упаковочные материалы с избирательной проницаемостью, создающие барьер на пути излишне интенсивного газо- и влагообмена, поступления микрофлоры извне, препятствующие развитию нежелательных микроорганизмов на упаковываемых изделиях. В качестве основы для бактерицидного упаковочного материала были выбраны полимеры. Исследованиями установлено, что достаточно хорошо ингибировала (тормозила) рост плесневых грибов композиция ПЭВД 98 % + ДЖК + ДЭТА (ПЭВД – полиэтилен высокого давления; ДЖК – диспропорционированная живичная канифоль; ДЭТА – диэтилентриамин), а также, что композиция ПЭВД с добавками таллового пека и полиэтиленполиамины показали резкое ухудшение прочностных характеристик, а с увеличением добавки предполагаемой смеси сосновой живичной канифоли (СЖК) с ДЭТА (более 2 %) и ДЖК резко ухудшаются прочностные характеристики материала.

Ключевые слова: упаковка, нанотехнологии, антимикробная активность, полимерные материалы, микрофлора, избирательная проницаемость, микроорганизмы, газообмен, влагообмен

Для цитирования: Экспериментальные исследования по определению состава полимерных упаковочных материалов с биоцидными добавками / В. В. Кузьмич [и др.] // *Наука и техника*. 2019. Т. 18, № 5. С. 409–415. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2019-18-5-409-415>

Experimental Investigations on Determination of Polymer Packing Material Composition with Biocide Additives

V. V. Kuzmich¹⁾, N. G. Kozlov²⁾, I. I. Karpunin¹⁾, O. V. Balabanova¹⁾

¹⁾Belarusian National Technical University (Minsk, Republic of Belarus),

²⁾Institute of Physical Organic Chemistry National Academy of Sciences of Belarus (Minsk, Republic of Belarus)

Abstract. The paper shows that creation of materials with antibacterial and antifungal action presupposes an introduction of additives in them. One of the directions concerning fight against mold fungi is an inclusion of biocide additives having vegetable origin in structure of polymer materials used for manufacturing packing products. The main mission of anti-microbial

Адрес для переписки

Кузьмич Василий Васильевич
Белорусский национальный технический университет
ул. Я. Коласа, 14,
220013, г. Минск, Республика Беларусь
Тел.: +375 17 293-96-48
oup@bntu.by

Address for correspondence

Kuzmich Vasilii V.
Belarusian National Technical University
14 Ya. Kolasa str.,
220013, Minsk, Republic of Belarus
Tel.: +375 17 293-96-48
oup@bntu.by

additives is reduction of microbe amount in product mass and on its surface. Activity of anti-microbial compounds depends on the following parameters: concentration of active component, pH, temperature, polymer type, introduction method (with plasticizer or in melting state) and time period of their contact with polymer. In addition it is necessary to take into account such not unimportant factor as sensitivity of micro-organisms. Modern film polymer materials ensure only a certain level of product protection. They can not targetedly affect biochemical and microbiological changes in a packing product. It is necessary to develop new packing materials with selective permeability that create a barrier on the way of extremely intensive gas- and moisture exchange, outside microflora flow, and prevent an evolution of undesired micro-organisms on packing products. Polymers have been selected as a basis for a bactericide packing material. Investigations have shown that composition including PEHP 98% (polyethylene of high pressure) + DGR (disproportionate gum rosin) + DETA (diethylenetriamine) has inhibited (hindered) sufficiently in a good way growth of mold fungi and PEHP composition with additives of tallow pitch and polyethylenepolyamine has demonstrated a rapid deterioration of strength characteristics and an increase in additive of the supposed mixture including pine oleoresin (POR) with DETA and DGR (with DETA more than 2%) hinders rapidly strength material characteristics.

Keywords: packing, nano-technology, anti-microbial activity, polymer materials, microflora, selective permeability, micro-organisms, gas-exchange, moisture exchange

For citation: Kuzmich V. V., Kozlov N. G., Karpunin I. I., Balabanova O. V. (2019) Experimental Investigations on Determination of Polymer Packing Material Composition with Biocide Additives. *Science and Technology*, 18 (5), 409–415. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2019-18-5-409-415> (in Russian)

Введение

Проблема защиты материалов, изделий и сооружений от биологического повреждения актуальна, так как только учтенные потери от биоповреждений составляют 5–7 % стоимости мировой промышленной продукции и имеют тенденцию к росту. Из неорганических веществ фунгицидной активностью обладают сера (в тонкодисперсном виде) и ее соединения (полисульфиды кальция и бария, окисление SO_2), соли металлов, особенно меди, ртути и кадмия (однако последние два токсичны и для человека, поэтому на практике используются только соединения меди – сульфат, геммоксид, хлороксид) [1, 2]. Из органических веществ фунгицидными свойствами обладают соли и различные производные дитиокарбамидных кислот, в частности тетраметилтиурамдисульфид. Высокую фунгицидную и бактерицидную активность проявляют производные фенолов, но из-за фитотоксичности они применяются в основном как антисептики. В качестве системных фунгицидов используют некоторые эфиры и амиды фосфорных и тиофосфорных кислот (китацин, О-этил-8,8-дифенилдитиофосфат (эдиленфос, хиносан) и О-бутил-8-этил-8-бензилдитио-фосфат (конен). Фунгицидной активностью обладают некоторые антибиотики: циклогексимид, стрептомицин, гризеофульвин, бластицидин, полиоксин и касугамицин [3, 4].

Механизм действия большинства фунгицидов известен лишь в общих чертах. Чаще всего

фунгициды действуют на грибы непосредственно, вмешиваясь в биохимические реакции, происходящие в грибных клетках, либо блокируя ферменты, управляющие этими реакциями. Фунгициды из групп триазолов, морфолинов, пиримидинов, имидазолов, пиперазинов ингибируют биосинтез эргостерина – одного из важнейших компонентов клеточных мембран. Фосфорорганические фунгициды подавляют синтез липидов, входящих в состав этих мембран, в частности фосфатидилхолина. Гидроксипиримидины (этиримол и др.) и производные аланина ингибируют синтез нуклеиновых кислот, а антибиотики (циклогексимид, бластицидин, касугамицин) – синтез белка. Антибиотик полиоксин, действуя на соответствующие ферменты, подавляет процесс образования хитина у грибов.

Создание материалов с антимикробным и антигрибковым действием предполагает введение в них специальных добавок [3–5]. Одним из направлений борьбы с плесневыми грибами является включение добавок биоцидов растительного происхождения в структуру полимерных материалов, используемых для изготовления упаковки. Основная задача антимикробных добавок – снижение количества микробов в массе изделия и на его поверхности. Активность антимикробных соединений зависит от таких параметров, как концентрация активного компонента, pH, температура, тип полимера, метод ввода (с пластификатором или в распла-

ве) и время их контакта с полимером. Кроме того, следует учитывать такой немаловажный фактор, как чувствительность микроорганизмов. Современные пленочные полимерные материалы обеспечивают лишь определенный уровень защиты продукции. Они не могут направленно воздействовать на биохимические и микробиологические изменения в упакованном продукте. Необходимо создавать новые упаковочные материалы с избирательной проницаемостью, создающие барьер на пути излишне интенсивного газо- и влагообмена, поступления микрофлоры извне, препятствующие развитию нежелательных микроорганизмов на упаковываемых изделиях. [6, 7]. В качестве основы для бактерицидного упаковочного материала выбраны полимеры.

Анализ современных технологий изготовления бактерицидных полимерных упаковочных материалов предлагает основные пленкообразующие полимерные материалы, активные антимикробные добавки. Наиболее распространенными являются антисептики, полученные на основе канифоли, скипидара и таллового масла [3, 8, 9]. Фунгицидные свойства канифолей и таллового пека, модифицированные диаминами, позволяют получать антисептики, которые обладают высокой активностью и подавляют рост плесневых грибов *Aspergillus niger*, *Alternaria sp.*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium sp.*, *Aureobasidium sp.*, *Paecilomyces variotii*.

Высокие физико-химические свойства и возможность производства терпеноидных продуктов на химических предприятиях Беларуси открывают широкие перспективы для разработки и производства на их основе новых антисептических составов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Испытание полимерных пленок на наличие фунгицидных свойств

Оценку фунгицидных свойств пленок проводили согласно [10–13], а также оценивали с данными, приведенными в [14, 15]. В соответствии со стандартом метод 3 устанавливает наличие фунгицидных и фунгистатических свойств и грибостойкость материалов и их компонентов в условиях, имитирующих минеральные и органические загрязнения. Продолжительность испытания не менее 14 сут.

Для определения фунгицидных и фунгистатических свойств полимерных пленок готовили среду Чапека-Докса с агаром, разливали в чашки Петри в количестве 20–30 см³ и давали застыть. Полимерные пленки очищали от внешних загрязнений протиранием бязевым тампоном, смоченным этиловым спиртом.

Для исследования одного вида пленки готовили пять чашек Петри с агаром, в которые помещали по одному образцы пленок размерами 50×50 мм и заражали суспензией спор грибов (*Aspergillus niger*, *Alternaria sp.*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium sp.*, *Aureobasidium sp.*, *Paecilomyces variotii*) в среде Чапека-Докса с сахарозой путем равномерного нанесения ее с помощью пульверизатора. Зараженные образцы выдерживали в боксе при температуре (25 ± 10) °С и относительной влажности воздуха до 80 % до высыхания капель в течение 1 ч (рис. 1). Параллельно были поставлены контрольные чашки Петри для оценки жизнеспособности спор грибов.

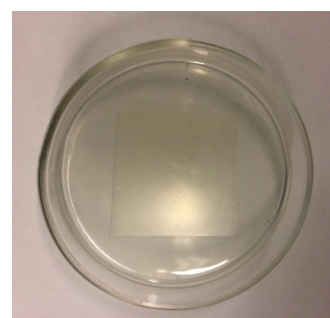


Рис. 1. Зараженный образец пленки перед испытанием

Fig. 1. Contaminated sample of film prior to testing

Чашки Петри помещали в камеру и проводили испытания при температуре (29 ± 10) °С и относительной влажности воздуха более 90 %. Оценку степени обрастания проводили на 7 и 14 сут.

В соответствии с ГОСТ 9.049 по методу 3 оценка грибостойкости материала осуществлялась по степени развития плесневых грибов (табл. 1).

Фунгистатическое действие для продуктов жизнедеятельности микроорганизмов и химических веществ проявляется в задержке и остановке роста грибов. После удаления фунгиста-

тического агента рост снова возобновляется. Фунгицидное действие – это когда грибы полностью уничтожаются.

Таблица 1

Оценка грибостойкости материала
Evaluation of material resistance to fungi

Степень развития плесневых грибов, балл	Оценка материала
0	Сильный фунгистатический эффект
0 (образец + зона ингибирования, мм)	Сильное влияние фунгицидного эффекта из-за диффундирования вещества в питательную среду
1	Слабая фунгицидность
2–5	Фунгицидный эффект отсутствует

Степень развития плесневых грибов на материале по шестибалльной шкале согласно ГОСТ 9.048 приведена в табл. 2.

Таблица 2

Степень развития плесневых грибов
Degree of mold fungus development

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

Образец 1, композиция 1
(пленка без добавки)

7-е сут.: невооруженным взглядом мицелий и спороношение едва видны, но отчетливо видны под микроскопом – 3 балла.

14-е сут.: невооруженным взглядом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих более 90 % испытываемой поверхности, – 5 баллов (рис. 2).

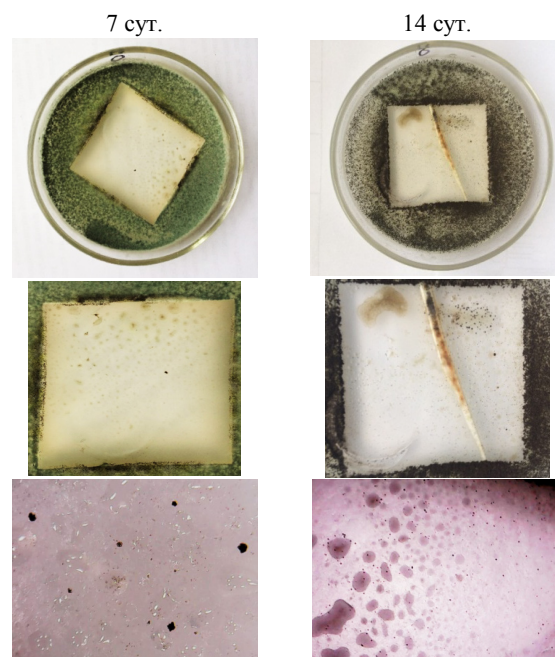


Рис. 2. Фото образца 1 после 7 и 14 сут. испытания
Fig. 2. Photo of sample 1 after 7 days and 14 days of testing

Образец 2, композиция 2

7-е сут.: невооруженным взглядом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих менее 25 % испытываемой поверхности, – 4 балла.

14-е сут.: невооруженным взглядом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих около 70 % испытываемой поверхности, – 5 баллов (рис. 3).

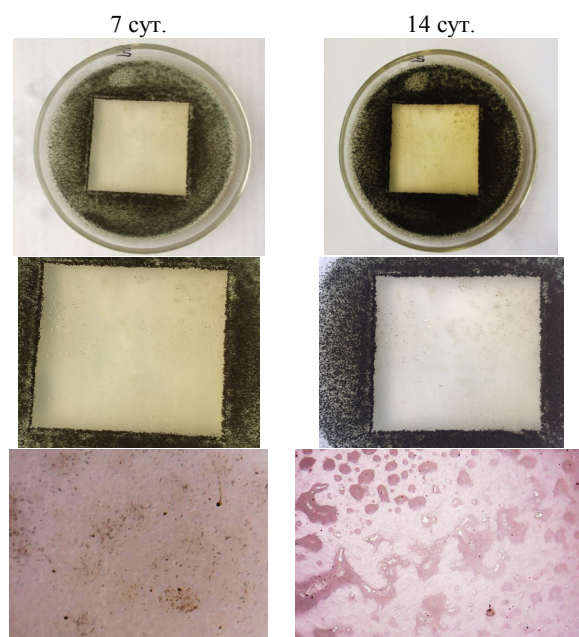


Рис. 3. Фото образца 2 после 7 и 14 сут. испытания
Fig. 3. Photo of sample 2 after 7 days and 14 days of testing

По сравнению с образцом 1 (без добавки), образец 2 показал меньшую грибостойкость спустя 7 сут. Это может быть связано с тем, что фунгицидные добавки на минимально ингибирующих концентрациях могут стимулировать рост плесневых грибов. Спустя 14 сут. степень обрастания микромицетами образца 2 была меньше, чем образца 1.

Образец 3, композиция 3

7-е сут.: под микроскопом виден развитый мицелий, возможно спороношение – 2 балла.

14-е сут.: невооруженным взглядом мицелий и (или) спороношение едва видны, но отчетливо видны под микроскопом – 3 балла (рис. 4).

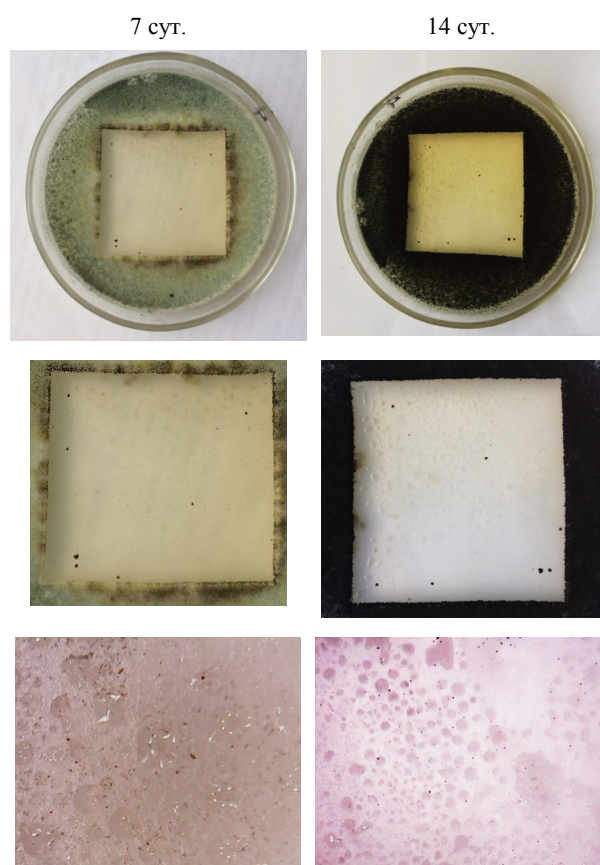


Рис. 4. Фото образца 3 после 7 и 14 сут. испытания
Fig. 4. Photo of sample 3 after 7 days and 14 days of testing

На протяжении 14 дней отмечено ингибирование роста плесневых грибов во всех чашках Петри на поверхности образца 4 по сравнению с образцом 1.

Образец 4, композиция 4

7-е сут.: невооруженным взглядом мицелий и (или) спороношение едва видны, но отчетливо видны под микроскопом – 3 балла.

14-е сут.: невооруженным взглядом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих около 60 % испытываемой поверхности, – 5 баллов (рис. 5).

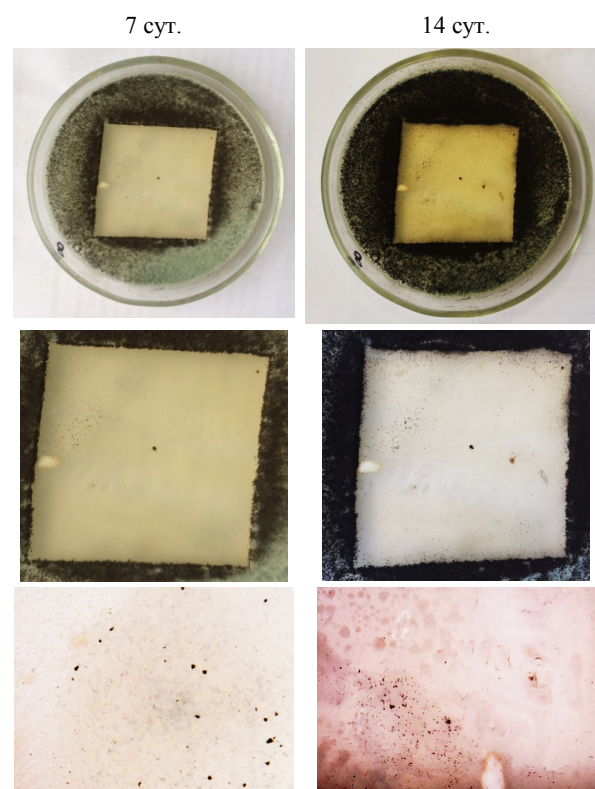


Рис. 5. Фото образца 4 после 7 и 14 сут. испытания
Fig. 5. Photo of sample 4 after 7 days and 14 days of testing

Образец 5, композиция 5

7-е сут.: невооруженным взглядом мицелий и (или) спороношение едва видны, но отчетливо видны под микроскопом – 3 балла.

14-е сут.: невооруженным взглядом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих 10 % испытываемой поверхности, – 4 балла (рис. 6).

Таким образом, во всех пленках фунгицидные свойства отсутствуют, однако наблюдается фунгистатический эффект в образце 3. Образец 5 ингибировал (тормозил) рост плесневых грибов, спустя 14 сут. наблюдалось обрастание около 10 % поверхности образцов.

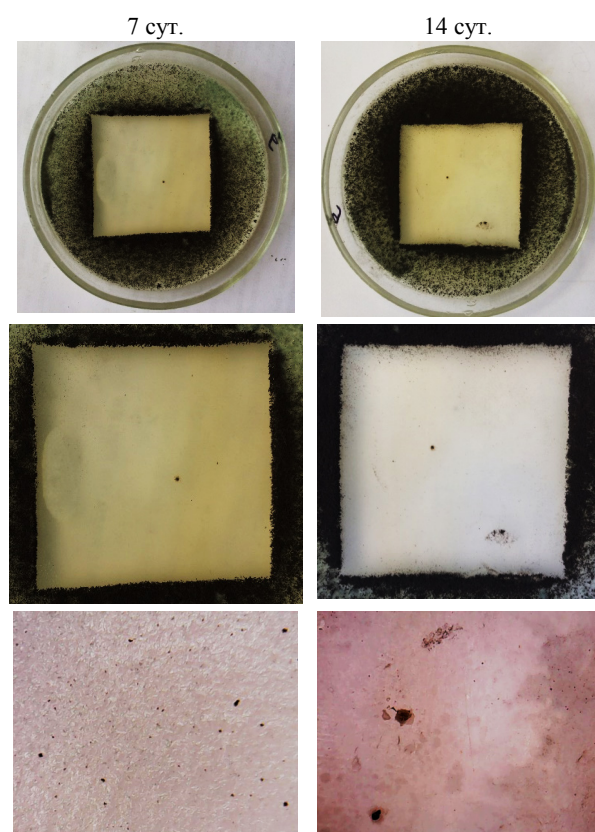


Рис. 6. Фото образца 5 после 7 и 14 сут. испытания
Fig. 6. Photo of sample 5 after 7 days and 14 days of testing

ВЫВОДЫ

1. Изучена методика, которая заключается в том, что материал заражают спорами плесневых грибов в воде. Плесневые грибы растут только на питательных веществах, содержащихся в материале.

2. Проведена экспресс-оценка способности вакуумного дистиллята ВД-2 с растворенными в нем фунгицидными добавками противостоять поражению образцов плесневыми грибами, по которой определялась стадия развития грибов по шестибалльной шкале.

3. В результате проведенных исследований выбраны в качестве бактерицидных средств для полимерных материалов следующие составы: смесь сосновой живичной канифоли (СЖК) и диэтилентриамина (ДЭТА) (30 %), смесь диспропорционированной живичной канифоли (ДЖК) и диэтилентриамина (ДЭТА) (30 %), смесь таллового пека и полиэтиленполиамина (30 %). В качестве полимерного связующего

был использован полиэтилен высокого давления (ПЭВД).

4. В результате исследований получили, что наиболее высокий фунгистатический эффект достигнут в композиции: полиэтилен высокого давления (98 %) и смесь сосновой живичной канифоли с диэтилентриамином (2 %).

5. Исследованиями установлено, что достаточно хорошо ингибировала (тормозила) рост плесневых грибов композиция: ПЭВД (98 %) + ДЖК + ДЭТА. Композиция ПЭВД с добавками таллового пека и полиэтиленполиамина показала резкое ухудшение прочностных характеристик, а с увеличением добавки предполагаемой смеси сосновой живичной канифоли с ДЭТА и ДЖК с ДЭТА более 2 % резко ухудшаются прочностные характеристики материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Способ получения антимикробной композиции: пат. Рос. Федерации № 2210386 / Летартр Бертран. Оpubл. 20.08.2003.
2. Фунгицидный состав для пропитки древесины: пат. № 16154 Респ. Беларусь / В. Е. Агабеков, А. Ю. Клюев, Ю. В. Дуко, В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский, Н. В. Пучкова, Ю. Н. Жидков. Оpubл. 30.08.2012.
3. Антисептики на основе терпиноидных соединений: получение, свойства и применение / А. Ю. Клюев [и др.] // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ, биотехнология. 2014. № 4. С. 48–54.
4. Способ получения фунгицидной добавки: пат. 15028 Респ. Беларусь / Ю. Н. Жидков, В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский, А. Ю. Клюев, В. Е. Агабеков, Ю. В. Дуко, Н. В. Пучкова. Оpubл. 30.10.2011.
5. Получение и исследование свойств антисептических составов на основе канифоли / А. Ю. Клюев [и др.] // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87, № 2. С. 48–54.
6. Полимерные композиционные материалы с биоцидной функциональностью: пат. Рос. Федерации № 2480986 / Р. Дюжарден, Р. К. Беккер, М. Тоапанта, А. Шмук, А. Штрайтенбергер. Оpubл. 10.05.2013
7. Бактерицидный сорбционный материал: пат. Украины 35287 / Т. І. Денисова, Д. І. Швец, В. В. Стрелко. Оpubл. 15.03.2001.
8. Багатошарова поліетиленова плівка для палетування вантажів на піддонах і спосіб її отримання: пат. України 86517 / М. С. Розенвассер, А. Ківовіц. Оpubл. 27.04.2009.
9. Пономарева, В. Т. Использование пластмассовых отходов за рубежом / В. Т. Пономарева, Н. Н. Лихаче-

- ва, З. А. Ткачик // Пластические массы. 2002. № 5. С. 44–48.
10. Покрyтия лакокрасочные. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов: ГОСТ 9.050–75. Введен в действие 01.07.1976. М.: Госстандарт, 1975. 8 с.
 11. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов: ГОСТ 9.048–89. Введен в действие 26.06.1989. М.: Госстандарт, 1989. 23 с.
 12. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов: ГОСТ 9.049–91. Введен в действие 01.07.1992. М.: Госстандарт, 1991. 15 с.
 13. Средства защитные для древесины. Экспресс-метод оценки эффективности против деревоокрашивающих и плесневых грибов: ГОСТ 30028.4–2006. М.: Стандартинформ, 2007. 9 с.
 14. Получение бактерицидных пленок полиэтилентерефталата, модифицированных наночастицами серебра / Ю. А. Крутяков [и др.] // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3, № 11–12. С. 171–176.
 15. Фотоиндуцированная бактерицидная активность TiO₂-пленок / С. Н. Плескова [и др.] // Прикладная биохимия и микробиология. 2011. Т. 47, № 1. С. 28–32.
- Поступила 12.12.2018
Подписана в печать 19.02.2019
Опубликована онлайн 30.09.2019
- ### REFERENCES
1. Bertran L. (2003) *A method of Obtaining an Antimicrobial Composition*: Patent of Russian Federation No 2210386 (in Russian).
 2. Agabekov V. E., Klyuev A. Yu., Duko Yu. V., Mulyarchik V. V., Danishevskii V. N., Puchkova N. V., Zhidkov Yu. N. (2012) *Fungicide Composition for Wood Impregnation*. Patent Republic of Belarus No 16154 (in Russian).
 3. Klyuev A. Yu., Kozlov N. G., Prokopchuk N. R., Rozhkova E. I., Gorshcharik N. D., Puchkova N. V. (2014) Antiseptics Based on Terpenoid Compounds: Obtainment, Properties and Application. *Trudy BGTU. Khimiya, Tekhnologiya Organicheskikh Veshchestv, Biotekhnologiya = Proceedings of BSTU. Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology*, (4), 48–54 (in Russian).
 4. Zhidkov Yu. N., Mulyarchik V. V., Danishevskii V. N., Klyuev A. Yu., Agabekov V. E., Duko Yu. V., Puchkova N. V. (2011) *Method for Obtaining Fungicide Additive*: Patent Republic of Belarus No 15028 (in Russian).
 5. Klyuev A. Yu., Skakovskii E. D., Rozhkova E. I., Kozlov N. G. (2014) Obtainment and Investigations of Properties for Antiseptic Compositions Based on Pine Resin. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 87 (2), 230–233. <https://doi.org/10.1134/s1070427214020189>.
 6. Dyuzharden R., Bekker R. K., Toapanta M., Shmuk A., Shtraitenberger A. (2013) *Polymer Composition Materials with Biocidal Functionality*: Patent of Russian Federation No 2480986 (in Russian).
 7. Denisova T. I., Shvets' D. I., Strelko V. V. (2002) *Bactericidal Sorbic Material*: Patent of Ukraine No 35287 (in Ukrainian).
 8. Rozenvasser M. S., Kivovits A. (2009) *Multilayer Polyethylene Film for Palletizing of Goods on Pallets and Method for its Production*. Patent of Ukraine No 86517 (in Ukrainian).
 9. Ponomareva V. T., Likhacheva N. N., Tkachik Z. A. (2002) Use of Plastic Wastes Abroad. *Plasticheskie Massy = Plastics Masses*, (5), 44–48 (in Russian).
 10. State Standard 9.050–75. *Lacquer Coatings. Laboratory Test Methods for Resistance to Attack of Mycelial Fungi*. Moscow, Publishing House “Gosstandart”, 1975. 8 (in Russian).
 11. State Standard 9.048–89. *Engineering Products. Laboratory Test Methods for Resistance to Attack of Mycelial Fungi*. Moscow, Publishing House “Gosstandart”, 1989. 23 (in Russian).
 12. State Standard 9.049–91. *Polymer Materials and their Components. Laboratory Test Methods for Resistance to Attack of Mycelial Fungi*. Moscow, Publishing House “Gosstandart”, 1991. 15 (in Russian).
 13. State Standard 30028.4–2006. *Wood Preservation Products. Rapid Method for Efficiency Evaluation Against Wood-Disfiguring and Mycelial Fungi*. Moscow, Publishing House “Standartinform”, 2007. 9 (in Russian).
 14. Krutyakov Yu. A., Rukhlya E. G., Artemov A. V., Olein A. Yu., Ivanov M. N., Shelyakov O. V. (2008) Obtainment of Bactericidal Polyethylene Terephthalate Films Modified by Argentum Nano-Particles. *Nanotechnologies in Russia*, 3 (11–12), 756–762. <https://doi.org/10.1134/s1995078008110141>.
 15. Pleskova S. N., Golubeva I. S., Verevkin Yu. K., Pershin E. A., Burenina V. N., Korolikhin V. V. (2011) Photoinduced Bactericidal Activity of TiO₂-films. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 47 (1), 23–26. <https://doi.org/10.1134/s0003683811010091>.

Received: 12.12.2018

Accepted: 19.02.2019

Published online: 30.09.2019