

УДК 678.664

B.I. Ситар, В.М. Анісімов, Н.Б. Мітіна, С.М. Гармаш

ДОСЛІДЖЕННЯ БІОДЕГРАДАЦІЇ ЛІНІЙНИХ БЛОК-КОПОЛІУРЕТАНІВ, НАПОВНЕНИХ КРОХМАЛЕМ, В ПРОЦЕСІ ВЕРМИКУЛЬТИВУВАННЯ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

В роботі виконані дослідження впливу мікроорганізмів вермікомпосту на біостійкість лінійних блок-кополіуретанів, наповнених крохмалем. Вивчена поверхнева структура композиційних зразків при різних співвідношеннях поліуретан:крохмаль. Оптичні дослідження поверхні зразків поліуретанових композицій показали, що зі збільшенням вмісту крохмалю зміна рельєфу поверхні зразків проявляється більшою мірою, що свідчить про протікання процесів біодеструкції полімеру та зміни його фізичних властивостей. Результати досліджень свідчать, що зі збільшенням вмісту крохмалю на поверхні композиційних зразків збільшується кількість утворень колоній мікроорганізмів, які здійснюють вплив як на крохмаль, так і на матричний поліуретан. Встановлено оптимальне співвідношення поліуретан/крохмаль=50:50, при якому маса зразків зменшується на 20%, що свідчить про ініціювання процесів біоруйнування крохмалем, який слугує поживною речовиною для розвитку мікроорганізмів. Показано, що збільшення вмісту крохмалю супроводжується зменшенням густини досліджуваних матеріалів, що є наслідком зменшення молекулярної маси полімеру внаслідок руйнуючої дії мікроорганізмів. Збільшення експозиції зразків поліуретану і вмісту крохмалю сприяє зменшенню в'язкості розчинів поліуретанових композицій на 27%. Продукти біорозкладання поліуретану після їх асиміляції мікроорганізмами і мікробами збагачують ґрунт корисними елементами і слугують в якості додаткових добрив.

Ключові слова: полімерні матеріали, біодеградація, лінійні блок-кополіуретани, крохмаль, вермикультивання.

DOI: 10.32434/0321-4095-2018-121-6-133-138

Вступ

Пластики накопичуються в навколошньому середовищі, створюючи постійно зростаючу екологічну небезпеку для флори та фауни [1–3]. Більшість полімерних матеріалів, що випускаються промисловістю, відрізняються виключно високою стійкістю до дії мікроорганізмів, що обумовлює їх широке розповсюдження у різних галузях промисловості. Перевагами поліуретанів є те, що вони мають підвищену міцність при розтягуванні [4]. Поліуретани знайшли широке застосування в медичної, автомобільній та промислової галузях. Вони застосовуються при виробництві меблів, конструкційних матеріалів, клеїв, волокон, прокладок, фарб, еластомерів і синтетичних шкір [5]. Однак їх висока біостійкість сприяє суттєвому забрудненню довкілля. Перспективним на сьогоднішній день вва-

жається створення сумішевих композитів на основі синтетичного полімеру, в об'ємі якого включений природний полімер або відходи сільськогосподарської та харчової промисловості.

Біорозкладання пластмас залежить від хімічної структури матеріалу. Біодеградація полімерів на основі крохмалю відбувається між цукровими групами, що призводить до зменшення довжини ланцюга та розщеплення моно-, ди- та олігосахаридних одиниць за рахунок ферментативної атаки на глюкозидних зв'язках [6]. Полімери з високою температурою плавлення та високою молекулярною масою складні для біодеградації [7]. Вивчена можливість біодеградації поліуретану ґрутовими мікроорганізмами, включаючи гриби і бактерії *Bacillus* [8], *Aspergillus* [9]. Здійснено дослідження кілька десятків ендофітних грибів для їх здатності деградації син-

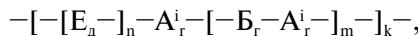
тетичного оліоглікольного поліуретану [10]. Встановлена наявність в кишечнику гусениці великої воскової молі бактерій, що розкладають пластичні матеріали [11].

Раніше нами вивчений мікробіологічний склад вермікомпосту (продукту біотрансформації подрібненого соняшникового лушпиння культурою *E. Fetida* в процесі вермікультивування) показав наявність груп мікроорганізмів *Aspergillus*, *Penicillium*, *Bacillus*, *Trichoderma* [12]. Це свідчить про можливу здатність вермікомпосту біодеградувати полімерні матеріали, зокрема лінійні блок-кополіуретани.

Мета роботи – дослідження впливу мікроорганізмів вермікомпосту на біостійкість лінійних блок-кополіуретанів, наповнених крохмалем в процесі вермікультивування.

Експериментальна частина

Дані експерименти виконували на базі науково-дослідної лабораторії кафедри машинобудування та інженерної механіки, охорони праці та безпеки життєдіяльності ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет». В якості полімерної основи обрані лінійні блок-кополіуретани, які широко використовуються в промисловості для виготовлення виробів конструкційного призначення, спінених матеріалів (пінополіуретани), а також для виготовлення ниток і тканин [4]. Як об'єкт досліджень використовували зразки плівки з лінійного блок-кополіуретану:



де E_d – оліогліколь олігоетиленбутиленглікольадипінінат з молекулярною масою ~2000 (ОЕБГА₂₀₀₀); A_r^i – 4,4'-дифенілметандізоціанат (МДІ), утворювач уретанових груп; B_r – низькомолекулярний гліколь – 1,4 бутандіол (БД).

Молекули блока-кополіуретану (для одержання блокової структури) складаються із частин, що різняться гнучкістю і повторюються. Еластичні блоки утворюються з гнучких частин (олігоестеру). Жорсткі блоки утворюються внаслідок самоорганізації уретанових груп [4]. Співвідношення вихідних компонентів при синтезі складало: ОЕБГА₂₀₀₀:БД:МДІ=1:3:4. У якості наповнювача використовували крохмаль картопляний ($-C_6H_{10}O_5-$)_n згідно з ДСТУ 4286:2004.

Лінійний блок-кополіуретан розчиняли в диметилформаміді з концентрацією полімеру в розчині 20%. Розчин полімеру наповнювали крохмалем з концентрацією 10, 30 та 50% відповідно до концентрації полімеру (контроль – роз-

чин полімеру без додавання крохмалю). Одержані суміші поміщували в термостатичну шафу з температурою 140°C, час витримування зразків 120 хв. Одержані розчини піддавали гомогенізації та охолоджували до температури 20–22°C, далі наносили на поверхню скляних пластин, які попередньо обробляли кремнієорганічною рідиною для запобігання злипання. Скляні пластини з нанесеними зразками гомогенних розчинів сушили при температурі 160°C протягом 2 год в термостатичній шафі (для випаровування диметилформаміду). Після повного охолодження, з утворених плівок вирізали зразки прямоугутників розмірами 10 на 100 мм (5 штук з кожної композиції). В якості наповнювача обрано природний полімер крохмаль (картопляний), який відноситься до класу полісахаридів і піддається дії мікроорганізмів. В рослинах крохмаль присутній у вигляді гранул складної структури (з розмірами від 2 до 100 мкм), відноситься до гідрофільного полімеру. Вміст води 30–40% обумовлює властивості картопляного крохмалю як пластифікатора (формування матеріалів разового або багатократного використання методом пресування або екструзії). Для досліджень готували зразки плівок із співвідношенням компонентів поліуретан/крохмаль=100:0; 90:10; 70:30 та 50:50. Визначали вплив вмісту крохмалю та час витримування зразків у вермікомпості на властивості кополіуретану.

Процес вермікультивування *E. Fetida* здійснювали в лабораторних умовах на ферментованих субстратах (на основі модифікованого соняшникового лушпиння) в повітропроникних ємностях обсягом 2 дм³ при температурі від 15 до 22°C, вологості субстрату 75–85%, pH 6,8–7,5. Дослідні зразки плівок поміщали в субстрати на глибині 3–5 см, експозиція зразків складала 15, 30 та 45 діб.

Дослідження поверхні зразків вивчали під мікроскопом МБР1-Е при збільшенні в 400 разів. Масу вимірювали на вагах типу ВЛА-200. Густину визначали методом гідростатичного зважування. В'язкість вимірювали капілярним віскозиметром Оствальда шляхом порівняння часу витікання заданого об'єму розчину полімеру через капіляр при відповідному часі витікання розчинника. Попередньо готували розчин вихідного блок-кополіуретану і композиції з крохмалем в диметилформаміді. Концентрація кополіуретану в розчиннику складала 5%. Осад нерозчиненого крохмалю в диметилформаміді відфільтровували і досліджували зміну в'язкості блок-кополіуретану (при видалені з нього за-

лишків крохмалю після дії мікроорганізмів субстрату).

Через кожні 15 діб виконували відбір зразків та здійснювали дослідження поверхневої структури композиційних зразків полімеру. Одержані результати обробляли методами математичної статистики. Статистично достовірними вважали відмінності при $P < 0,05$.

Результати досліджень та їх обговорення

Здійснено оптичні дослідження поверхні зразків поліуретанових композицій до і після біодеструкції у вермікомпості протягом 45 діб (рис. 1).

Встановлено, що зі збільшенням вмісту крохмалю зміна рельєфу поверхні зразків проявляється більшою мірою, що свідчить про протікання процесів біодеструкції. Отже, при експозиції полімерних зразків у середовищі мікроорганізмів здійснюються процеси біодеструкції полімеру, що приводить до зміни його фізичних властивостей. Мікробна деградація поліуретану залежить від багатьох властивостей полімеру, таких як молекулярна орієнтація, кристалічність, наявність хімічних груп (містять в основному ланцюзі макромолекули уретанову групу $-\text{NH}-\text{COO}-$), які визначають доступність до полімерів-ферментів. Здатність полімерних матеріалів розкладатись під дією мікроорганізмів різко збільшується при введенні в їх матрицю

біодеструкуючих домішок, які легко засвоюються мікроорганізмами (целюлоза, крохмаль, лактоза, казеїн, дріжджі, сечовина тощо). Вплив на полімери такого роду домішок визначається не тільки їх здатністю піддаватись розкладанню мікроорганізмами, а і сумарною дією факторів, таких, як гідроліз, окислення, руйнування мікроорганізмами.

Як свідчать наведені дані, зі збільшенням вмісту крохмалю на поверхні полімерних зразків збільшується кількість і розмір утворень колоній мікроорганізмів, що здійснюють вплив як на крохмаль, так і на матричний поліуретановий полімер. Утворені колонії мікроорганізмів збільшуються у розмірах внаслідок біодеструкції крохмалю, який слугує поживною речовиною для їх розвитку. Водночас мікроорганізми впливають на біодеградацію матричного поліуретану. Асимілюючи полімери, мікроорганізми зменшують їх молекулярну масу і продукти життєдіяльності переходят у вермікомпост, зменшуючи масу зразків (рис. 2).

Зменшення маси зразків тісно пов'язане із вмістом крохмалю в композиції. Якщо при вмісті крохмалю 10 і 30% зменшення маси зразка складає 10–13%, то при вмісті крохмалю 50% маса зменшується на 20%. Водночас слід відзначити, що вихідний кополіуретан при експозиції в тих умовах, що і композиції, в складі яких є крох-

1. Поверхня зразків поліуретанових композицій до початку досліджень



2. Поверхня зразків поліуретанових композицій після біодеструкції у вермікомпості

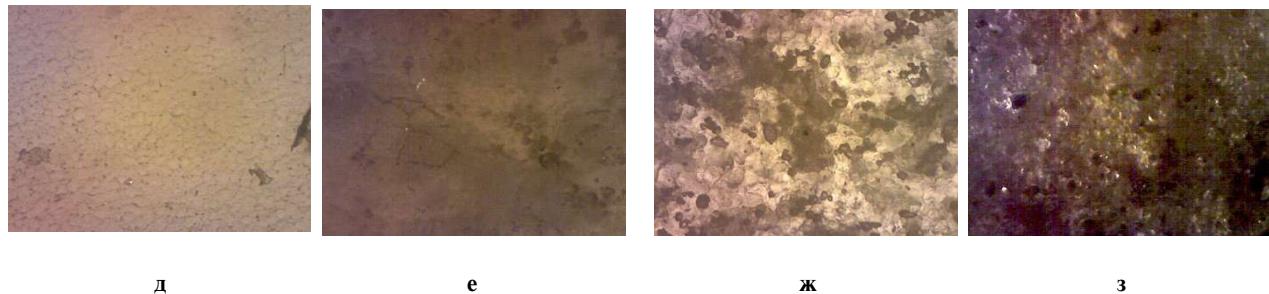


Рис. 1. Результати оптичних досліджень поверхні зразків поліуретанових композицій. Співвідношення поліуретан:крохмаль у поліуретанових композиціях: 1 – до початку досліджень: а – 100:0; б – 90:10; в – 70:30; г – 50:50; 2 – після біодеструкції у вермікомпості: д – 100:0; е – 90:10; ж – 70:30; з – 50:50

маль, втрачає свою масу всього на 4%. Це є свідченням того, що наявність крохмалю в складі поліуретанової композиції ініціює процеси її біоруйнування.

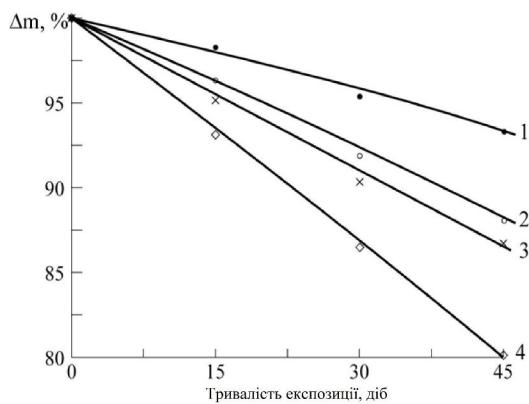


Рис. 2. Зміна втрати маси зразків композицій залежно від експозиції у вермікомпості. Співвідношення поліуретан:крохмаль у поліуретанової композиції: 1 – 100:0; 2 – 90:10; 3 – 70:30; 4 – 50:50.

Одним з основних показників, що вказують на структурні перетворення в масі кополіуретану, є їх густини. Дослідження зміни густини композицій на основі кополіуретану і крохмалю при експозиції 45 діб у вермікомпості показало, що тривалість експозиції суттєво впливає на величину питомої ваги (рис. 3).

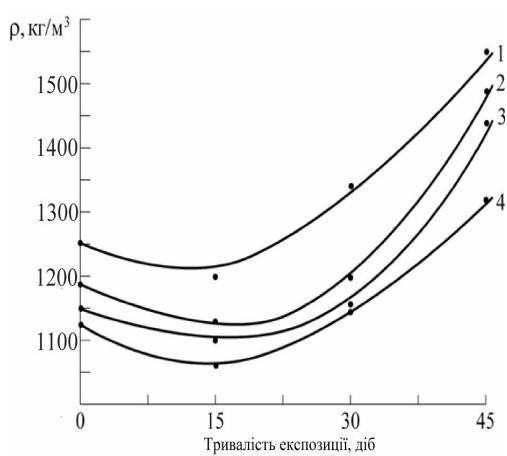


Рис. 3. Залежність густини зразків композицій на основі поліуретану та крохмалю від часу експозиції у вермікомпості. Співвідношення поліуретан/крохмаль у поліуретанової композиції: 1 – 100:0; 2 – 90:10; 3 – 70:30; 4 – 50:50.

Якщо протягом 15 діб спостерігається незначна зміна цього показника (у середньому на 12%) і навіть деякого його зменшення, то подальше витримування в середовищі мікроорганізмів показує, що питома густина суттєво збільшується (у середньому на 24%). Це може бути наслідком того, що при збільшенні терміну експозиції зростання колоній мікроорганізмів супроводжується впровадженням частинок ґрунту в поверхню дослідного зразка, що приводить до збільшення питомої густини. Водночас збільшення вмісту крохмалю супроводжується зменшенням даного показника досліджуваних матеріалів, що є наслідком зменшення молекулярної маси полімеру внаслідок руйнуючої дії мікроорганізмів.

Особливо важливим є дослідження в'язкості розчинів композитів. В'язкість розчину полімеру є одним з основних показників, що характеризує його молекулярну масу. Так, її зниження свідчить про зменшення молекулярної маси полімеру. Здійснено дослідження залежності в'язкості розчину поліуретану та його композицій із крохмалем від тривалості експозиції у вермікомпості. У зразках поліуретанових композицій видалено залишки крохмалю шляхом фільтрування після дії мікроорганізмів. Як свідчать наведені дані на рис. 4, зі збільшенням тривалості експозиції, в'язкість розчину поліуретану зменшується (у середньому на 27%).

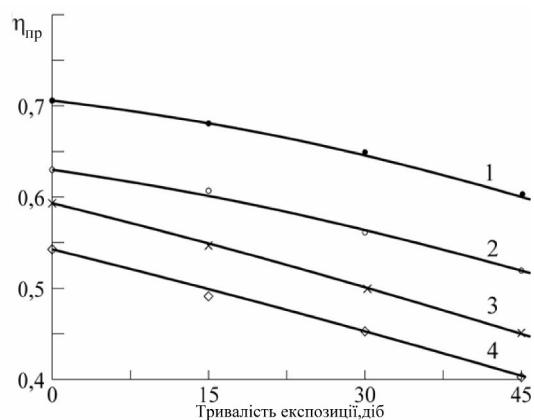


Рис. 4. Залежність в'язкості розчинів композицій на основі поліуретану та крохмалю у диметилформаміді від часу їх експозиції у вермікомпості. Співвідношення поліуретан/крохмаль у поліуретанової композиції: 1 – 100:0; 2 – 90:10; 3 – 70:30; 4 – 50:50.

Водночас, суттєво впливає на цей процес вміст крохмалю у поліуретановій композиції в

період експозиції у вермікомпості. Збільшення вмісту крохмалю сприяє зменшенню в'язкості розчину. Наведені дослідження свідчать про те, що наявність крохмалю в масі поліуретану сприяє біодеструкції не тільки крохмалю, але і матричного лінійного блок-кополіуретану. Зменшення молекулярної маси поліуретану відкриває можливості для його асиміляції мікроорганізмами. Передумовою для цього є той факт, що в склад поліуретану входять такі хімічні елементи, як вуглець, азот, кисень, водень, які є складовими мікроорганізмів ґрунтів і рослинного світу. Продукти біорозкладання поліуретану після їх асиміляції мікроорганізмами і мікробами збагачують ґрунт корисними елементами і слугують в якості додаткових добрив.

Висновки

1. Встановлено, що зменшення маси зразків поліуретанових композицій залежить від вмісту крохмалю. При вмісті крохмалю 10 і 30% зменшення маси зразків складає 10–13%, при вмісті 50% маса зменшується на 20%, що свідчить про ініціювання процесів біоруйнування крохмалем.

2. Оптичні дослідження поверхні зразків поліуретанових композицій показали, що зі збільшенням вмісту крохмалю зміна рельєфу поверхні зразків проявляється більшою мірою, що свідчить про протікання процесів біодеструкції полімеру та зміни його фізичних властистей.

3. Дослідження зміни густини композицій на основі поліуретану і крохмалю при експозиції 45 діб у вермікомпості показали, що триває витримування суттєво впливає на величину питомої ваги, що можна пояснити впровадженням частинок біосубстрату в поверхню дослідного зразка. Протягом 15 діб спостерігається незначна зміна цього показника (у середньому на 12%), при подальшому витримуванні в середовищі мікроорганізмів питома густина суттєво збільшується (у середньому на 24%). Збільшення вмісту крохмалю супроводжується зменшенням густини досліджуваних матеріалів, що є наслідком зменшення молекулярної маси полімеру внаслідок руйнуючої дії мікроорганізмів.

4. Збільшення експозиції зразків поліуретану і вмісту крохмалю сприяє зменшенню в'язкості розчинів поліуретанових композицій у середньому на 27%.

Здійснені дослідження показали, що наповнення крохмалем лінійного блок-кополіуретану сприяє протіканню процесів біодеструкції останнього. На інтенсивність розкладення впли-

ває вміст крохмалю в композиції, а також умови протікання процесу. Біодеградація досліджуваних полімерних композицій супроводжується зменшенням молекулярної маси високомолекулярної сполуки. Створення суміші пластмас з крохмалем, який ініціює їх біодеградацію, є найбільш простим і дешевим способом одержання перспективних полімерних композицій. Продукти біорозкладання поліуретану після їх асиміляції мікроорганізмами і мікробами збагачують ґрунт корисними елементами і натуральним добривом (біогумусом). Застосування в промисловості та побуті матеріалів з біополіуретану допоможе зменшити забруднення навколишнього середовища.

Подяки

Дану роботу виконано у межах держбюджетних тем Міністерства освіти та науки України: «Створення біотехнологічних продуктів з застосуванням біооб'єктів при дотриманні безпечних умов праці» (№ 0116U001723); «Модернізація хіміко-технологічного обладнання та удосконалення способів його виготовлення» (№ 08160499).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Alshehrei F. Biodegradation of synthetic and natural plastic by microorganisms // J. Appl. Environ. Microbiol. – 2017. – Vol.5. – No. 1. – P.8-19.
2. Emadian S.M., Onay T.T., Demirel B. Biodegradation of bioplastics in natural environments // Waste Manag. – 2016. – Vol.59. – P.526-536.
3. Degradation of bioplastics in soil and their degradation effects on environmental microorganisms / Adhikari D., Mukai M., Kubota K., Kai T., Kaneko N., Araki K.S., Kubo M. // J. Agricult. Chem. Environ. – 2016. – Vol.5. – P.23-34.
4. Штомнель В.І., Керча Ю.Ю. Структура лінійних поліуретанов. – К.: Наукова думка, 2008. – 247 с.
5. Howard G.T. Microbial biodegradation of polyurethane // Recent Develop. Polym. Recycl. – 2011. – P.215-238.
6. Mostafa H.M., Sourell H., Bockisch F.J. Mechanical properties of some bioplastics under different soil types used as biodegradable drip tubes // Agricult. Eng. Int. CIGR J. – 2010. – Vol.12. – No. 1. – P.12-21.
7. Role of microbes in degradation of synthetic plastics and manufacture of bioplastics / Priya Trivedi, Adria Hasan, Salman Akhtar, M. Haris Siddiqui, Usman Sayeed, M. Kalim A. Khan // J. Chem. Pharmaceut. Res. – 2016. – Vol.8. – No. 3. – P.211-216.
8. Prema S., Uma M.D.P. Degradation of polylactide plastic by mesophilic bacteria isolated from compost // Int. J. Res. Pure Appl. Microbiol. – 2013. – Vol.3. – No. 4. – P.121-126.

9. Gajendiran A., Krishnamoorthy S., Abraham J. Microbial degradation of low-density polyethylene (LDPE) by Aspergillus clavatus strain JASK1 isolated from landfill soil // 3 Biotech. – 2016. – Vol.6. – P.52.

10. Biodegradation of polyester polyurethane by Endophytic Fungi / Russell J.R., Huang J., Anand P., Kucera K., Sandoval A.G., Dantzler K.W. // Appl. Environ. Microbiol. – 2011. – Vol.77. – No. 17. – P.6076-6084.

11. Evidence of polyethylene biodegradation by bacterial strains from the guts of plastic-eating waxworms / Yang J., Yang Y., Wu W., Zhao J., Jiang L. // Environ. Sci. Technol. – 2014. – Vol.48. – P.13776-13784.

12. Гармаш С.Н. Использование современных безотходных биотехнологий на предприятиях агропромышленного комплекса // Сельскохозяйственные науки и агропромышленный комплекс: проблемы и перспективы развития: монография. – Одесса: КУПРИЕНКО СВ, 2015. – С.52-75.

Надійшла до редакції 25.05.2018

RESEARCH INTO BIODEGRADATION OF LINEAR COPOLYURETHANE BLOCKS FILLED BY STARCH IN THE PROCESS OF VERMICULTIVATION

V.I. Sitar, V.M. Anisimov, N.B. Mitina, S.M. Garmash
Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

In this work, we investigated the effect of microorganism in vermicompost on the biodegradation of linear block copolyurethanes which contain starch. The surface structure of composite specimens with different polyurethane and starch ratios was studied. Optical studies of the surface of polyurethane samples at various ratios of polyurethane/starch showed that the surface relief of the samples significantly changes with increasing the starch content. That indicates the processes of biodegradation of polyurethane occur and its physical properties change. The results of research showed that the number of microorganisms' colony formations on the surface of composite samples increases when the starch content increases. These microorganisms affect both starch and matrix polyurethane. The optimal ratio of polyurethane/starch (50:50) has been established at which the mass of samples decreased by 20%. This indicates the initiation of biodegradation by starch, which is a nutrient for the microorganisms. An increase in the content of starch is accompanied by a decrease in the density of the investigated materials. This is due to a decrease in the molecular weight of the polymer resulting from the destructive action of microorganisms. Increasing the exposure of samples of polyurethane and starch content contributes to a decrease in the viscosity of solutions of polyurethane compositions by 27%. The products of biodegradation of polyurethane after their assimilation by microorganisms and microbes enrich the soil with useful elements and serve as additional fertilizers.

Keywords: polymeric materials; biodegradation; linear block-polyurethanes; starch; vermicultivation.

REFERENCES

1. Alshehrei F. Biodegradation of synthetic and natural plastic by microorganisms. *Journal of Applied & Environmental Microbiology*, 2017, vol. 5, no. 1, pp. 8-19.
2. Emadian S.M., Onay T.T., Demirel B. Biodegradation of bioplastics in natural environments. *Waste Management*, 2016, vol. 59, pp. 526-536.
3. Adhikari D., Mukai M., Kubota K., Kai T., Kaneko N., Araki K.S., Kubo M. Degradation of bioplastics in soil and their degradation effects on environmental microorganisms. *Journal of Agricultural Chemistry and Environment*, 2016, vol. 5, no. 1, pp. 23-34.
4. Shtomnel V.I., Kercha Yu.Yu., *Struktura lineinykh poliuretanov* [Structure of linear polyurethanes]. Naukova Dumka Publishers, Kyiv, 2008. 247 p. (in Russian).
5. Howard G.T. Microbial biodegradation of polyurethane. *Recent Developments in Polymer Recycling*, 2011, pp. 215-238.
6. Mostafa H.M., Sourell H., Bockisch F.J. Mechanical properties of some bioplastics under different soil types used as biodegradable drip tubes. *Agricultural Engineering International: CIGR Journal*, 2010, vol. 12, no. 1, pp. 12-21.
7. Trivedi P., Hasan A., Akhtar S., Siddiqui M.H., Sayeed U., Khan M.K.A. Role of microbes in degradation of synthetic plastics and manufacture of bioplastics. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2016, vol. 8, no. 3, pp. 211-216.
8. Prema S., Uma M.D.P. Degradation of polylactide plastic by mesophilic bacteria isolated from compost. *International Journal of Research in Pure and Applied Microbiology*, 2013, vol. 3, no. 4, pp. 121-126.
9. Gajendiran A., Krishnamoorthy S., Abraham J. Microbial degradation of low-density polyethylene (LDPE) by Aspergillus clavatus strain JASK1 isolated from landfill soil. *3 Biotech*, 2016, vol. 6, pp. 52.
10. Russell J.R., Huang J., Anand P., Kucera K., Sandoval A.G., Dantzler K.W., Hickman D., Jee J., Kimovec F.M., Koppstein D., Marks D.H., Mittermiller P.A., Nunez S.J., Santiago M., Townes M.A., Vishnevetsky M., Williams N.E., Nunez Vargas M.P., Boulanger L.-A., Bascom-Slack C., Strobel S.A. Biodegradation of polyester polyurethane by Endophytic Fungi. *Applied and Environmental Microbiology*, 2011, vol. 77, pp. 6076-6084.
11. Yang J., Yang Y., Wu W.-M., Zhao J., Jiang L. Evidence of polyethylene biodegradation by bacterial strains from the guts of plastic-eating waxworms. *Environmental Science & Technology*, 2014, vol. 48, pp. 13776-13784.
12. Garmash S.N., *Ispolzovanie sovremennykh bezotkhodnykh biotekhnologii na predpriyatyiakh agropromyshlennogo kompleksa* [The use of up-to-date non-waste biotechnologies at enterprises of the agro-industrial complex]. Kuprienko Publishers, Odessa, 2015. (in Russian).