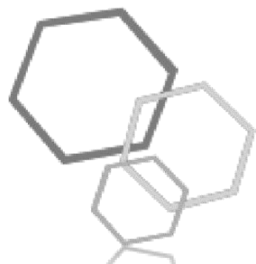


pISSN 2663-2934 (Print)

ISSN 2663-2942 (Online)

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE



JOURNAL OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGIES

Scientific journal

Volume 28, Issue 1, 2020

Published semiannually

Published since 1993

Dnipro
Oles Honchar Dnipro National University

Founder:
Oles Honchar Dnipro National University

*Issue considered and recommended for publication by the decision of Academic Council of Oles Honchar
Dnipropetrovsk National University, protocol № from .12.2019.*

The journal publishes new research papers in the field of applied and theoretical chemistry dedicated to the synthesis of organic compounds, formation of polymeric compositions, analysis of different objects, development of technologies for producing plating, studying the mechanisms of chemical reactions, investigation of coordination compounds and some aspects of the history of science.

For professors, lecturers, researchers, post-graduate and graduate students of chemistry and chemical technology.

EDITOR-IN-CHIEF Professor **S. I. Okovytyy** DSc (Chem.)
EXECUTIVE SECRETARY **K. A. Plyasovskaya**, PhD (Chem.)

EDITORIAL BOARD MEMBERS (UKRAINE):

Prof. V. F. Vargalyuk, DSc (Chem.); Prof. A. B. Vishnikin, DSc (Chem.); Prof. O. V. Harchenko, DSc (Chem.); Prof. O. B. Velichenko, DSc (Chem.); Prof. V. K. Lukashev, DSc (Chem. Tech.), Prof. O. V. Chervakov, DSc (Chem. Tech.); Prof. K.M. Sukhyy, DSc (Chem. Tech.); Prof. Y. A. Vashchenko, DSc (Chem. Tech.); Doc. K. Y. Varlan, PhD (Chem. Tech.); Prof. E. A. Sporyagin, DSc (Chem. Tech.); Prof. V. I. Ovcharov, DSc (Chem. Tech.); Doc. N. V. Kondratyuk, PhD (Food tech.), Doc. T. M. Stepanova, PhD (Food tech.).

FOREIGN MEMBERS OF EDITORIAL BOARD:

Prof. J. Leszczynski (Jackson State University, USA); Prof. R. Paton (University of Oxford, UK); Dr. O. Zhurakovskiy (University of Bristol, UK); Prof. L. Gorb (Jackson State University, USA); Prof. L. Ye (Lund University, Sweden); Prof. J. A. Torres (University of Granada, Spain); Dr. O. Isaev (University of North Carolina at Chapel Hill, USA); Dr. Y. Pauku (University of Minnesota, USA); Dr. A. Arbuznikov (Technical University of Berlin, Federal Republic of Germany); Prof. B. Rasulev (North Dakota State University, USA)

Certificate of Registration
KB № 23401-13241ПП from 24.05.2018

Publisher	Oles Honchar Dnipro National University
Address of founder	72, Gagarin Ave., Dnipro, 49010, Ukraine
	tel.: +38(056)776-82-23, e-mail: chem.dnu@gmail.com
Journal site	http://chemistry.dnu.dp.ua

Journal Title:

JOURNAL OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGIES

Volume 28, Issue 1, 2020

TABLE OF CONTENTS

Electrochemistry

1 Electrodeposition of copper from a methanesulphonate electrolyte

Irina V. Sknar, Yuri E. Sknar, Oleksandra O. Savchuk, Alexander S. Baskevich, Oleg V. Kozhura, Tatyana V. Hrydnieva

Organic chemistry

10 Peculiarities of the molecular weight distribution of fluorescein-containing copolyesters synthesized by the steglich reaction

Mariia V. Yakoviv, Sergiy M. Varvarenko, Volodymyr Ya. Samaryk, Nataliya G. Nosova, Nataliia V. Fihurka, Olha V. Maikovych, Iryna A. Dron, Stanislav A. Voronov

17 Cationic starches as flocculants

Oksana A. Kostyk, Olha H. Budishevskaa, Volodymyr B. Vostres, Zoriana Y. Nadashkevych, Stanislav A. Voronov

Analytical Chemistry

27 Monitoring of content of sodium, potassium, calcium and magnesium in whey processed products

Oleg I. Yurchenko, Sergei M. Gubskii, Tetyana V. Chernozhuk, Alexandr N. Baklanov, Oleksii A. Kravchenko

Chemical Technology

34 Influence of temperature of thermal processing on intercrystalline corrosion resistance of welded joints

Natalia E. Kalinina, Diana B. Hlushkova, Yevgen O. Dzhur, Sergey Ya. Khodyrev, Vasily T. Kalinin, Sergey A. Polishko

42 Synthesis and research of the zeolite of chabazite type on the basis of natural mineral nakhchivan

Gunel Mamedova, Tofiq Aliyev

51 Technology of dietary supplements from walnuts

Inna S. Tiurikova, Mykhailo I. Peresichnyi, Yuliia A. Matsuk, Alla P. Kainash, Nina V. Budnik

61 Influence of various factors on the ferric oxyhydroxide synthesis

Liliya A. Frolova, Tatyana V. Hrydnieva

68 Optical piezometer and precision researches of food properties at pressures from 0 to 1000 MPa

Valeri O. Sukmanov, Oleg V. Radchuk, Marina Y. Savchenko-Pererva, Nina V. Budnik

88 Determination of heat transfer coefficients during the flow of non-newtonian fluids in pipes and channels of chemical process equipment

Eduard V. Biletsky, Elena V. Petrenko, Dmitrij P. Semeniuk

100 Problems of the dairy and meat industry market. monitoring the spread of antibiotic-resistant strains of sanitary-indicative microflora

Tetiana V. Sklyar, Kateryna V. Lavrentieva, Olena A. Lykholat, Natalya V. Kondratjuk, Kateryna Ye. Suprunenko, Tetiana M. Stepanova



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 544.654.2

ELECTRODEPOSITION OF COPPER FROM METHANESULPHONATE ELECTROLYTE

Irina V. Sknar, Yuri E. Sknar, Oleksandra O. Savchuk, Alexander S. Baskevich,

Oleg V. Kozhura, Tatyana V. Hrydnieva

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

Received 19 April 2020; accepted 28 April 2020; Available Online 22 June 2020

Abstract

The dependences of the electrical conductivity of the methanesulfonate copper plating electrolyte on the concentrations of acid and copper methanesulfonate have been established. It has been shown that an electrolyte with a composition of 0.6 M Cu (CH₃SO₃)₂ + 0.6 M CH₃SO₃H is characterized by maximum copper ion concentration and high electrical conductivity. The study of the morphology of the copper coatings obtained in different hydrodynamic modes showed that smooth fine-grained deposits, well adhered to the base can be obtained from stirred methanesulfonate electrolyte in a range of current densities of 1 to 7 A/dm².

High-quality deposits from a quiescent electrolyte are obtained at current densities below 3 A/dm². X-ray analysis of copper coatings deposited from a methanesulfonate electrolyte showed that their structure corresponds to a face-centred cubic lattice. The deposit crystallite sizes decrease with increasing the current density. The dependence of the dislocation density on the current density is antipathetic. Stirring of the electrolyte mitigates the impact of current density on the parameters of the structure of coating, which changes are significantly reduced. It has been shown that stirring the electrolyte affects the structurally dependent properties of the copper coatings, such as internal stress and micro hardness. Along with the diminishing crystallite sizes, an increase in the internal stress and micro hardness of the coatings is observed. Stirring, along with the expansion of the range of coating current densities can reduce the internal stress of the ones. This is an important factor for obtaining thick layers of copper.

Keywords: electrodeposition; methanesulfonate electrolyte; copper; electrical conductivity; physical and mechanical properties; morphology, structure.

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ МІДІ ІЗ МЕТАНСУЛЬФОНАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

Ірина В. Скар, Юрій Є. Скар, Олександра О. Савчук, Олександр С. Баскевич,

Олег В. Кожура, Тетяна В. Гриднєва

ДВНЗ «Український хіміко-технологічний університет»

Анотація

Встановлено залежності електропровідності метансульфонатного електроліту міднення від концентрації кислоти і метансульфонату міді. Показано, що електроліт з максимальною концентрацією іонів міді, який характеризується високою електропровідністю, відповідає складу 0,6 М Cu(CH₃SO₃)₂ + 0,6 М CH₃SO₃H. Дослідження морфології мідних покриттів, які було осаджено в різних гідродинамічних режимах, показало, що при перемішуванні метансульфонатного електроліту можна отримати гладенькі, дрібнокристалічні осадки добре зчеплені з основою в діапазоні густин струму 1–7 А/дм². Без перемішування якісні осадки отримано при густині струму нижче 3 А/дм². Рентгенівський аналіз мідних покриттів, осаджених із метансульфонатного електроліту, показав, що їх структура відповідає гранецентрованій кубічній ґратці. Розмір кристалітів осадків зменшується при збільшенні густини струму. Залежність густини дислокацій від густини струму антипатна. Перемішування електроліту згладжує вплив густини струму на параметри структури покриттів, зміни яких значно зменшуються. Показано, що перемішування електроліту впливає на структурно-залежні властивості мідних покриттів, такі як внутрішні напруження і мікротвердість. Разом з подрібненням кристалітів відбувається підвищення внутрішніх напружень і мікротвердості покриттів. Використання перемішування, поряд з розширенням діапазону густин струму осадження покриттів, дозволяє знизити їх внутрішні напруження. Це важливий фактор при отриманні товстих шарів міді.

Ключові слова: електроосадження; метансульфонатний електроліт; мідь; електропровідність; фізико-механічні властивості; морфологія; структура

*Corresponding author: e-mail address: yuriy.sknar@gmail.com

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082001

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ ИЗ МЕТАНСУЛЬФОНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Ирина В. Скнар, Юрий Е. Скнар, Александра А. Савчук, Александр С. Баскевич,

Олег В. Кожура, Татьяна В. Гриднева

*ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»***Аннотация**

Установлены зависимости электропроводности метансульфонатного электролита меднения от концентрации кислоты и метансульфоната меди. Показано, что электролит максимально концентрированный по ионам меди, характеризующийся высокой электропроводностью, соответствует составу $0.6 \text{ M Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0.6 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$. Исследование морфологии медных покрытий, полученных в разных гидродинамических режимах, показало, что при перемешивании метансульфонатного электролита можно получить гладкие мелкокристаллические осадки, хорошо сцепленные с основой в диапазоне плотностей тока $1\text{--}7 \text{ A/дм}^2$. Качественные осадки из покоящегося электролита получаются при плотности тока ниже 3 A/дм^2 . Рентгеновский анализ медных покрытий, осажденных из метансульфонатного электролита, показал, что их структура соответствует гранецентрированной кубической решетке. Размер кристаллитов осадков снижается при увеличении плотности тока. Зависимость плотности дислокаций от плотности тока антибатная. Перемешивание электролита сглаживает влияние плотности тока на параметры структуры покрытий, изменения которых значительно уменьшаются. Показано, что перемешивание электролита влияет на структурно-зависимые свойства медных покрытий: внутренние напряжения и микротвердость. Вместе с измельчением кристаллитов происходит повышение внутренних напряжений и микротвердости покрытий. Использование перемешивания, наряду с расширением диапазона плотностей тока осаждения покрытий, позволяет снизить их внутренние напряжения. Это важный фактор при получении толстых слоев меди.

Ключевые слова: электроосаждение; метансульфонатный электролит; медь; электропроводность; физико-механические свойства; морфология; структура.

Introduction

Obtaining electrolytic copper deposits is one of the most demanded branches of electroplating industry, both in terms of quantity and quality. The main features of copper coatings are ductility, low stress and good adherence to the base or other coatings. Due to this, they are used as a sublayer for the deposition of other metals [1] and as a material for electroforming [2]. In the printing industry, copper coatings are applied to printing rollers. Due to its high electrical conductivity and solderability, copper serves as the main current-carrying layer in the manufacture of printed circuit boards [3], where more than 90% of the produced electrolytic copper foil is used. In addition, the electrodeposited copper foil is used as a negative electrode collector in lithium-ion batteries [4].

Depending on the field of application, copper coatings must have certain mechanical and physico-chemical properties. The desired properties are imparted to the coatings by varying the electrolyte composition and electrolysis parameters [5–8]. In particular, copper coatings obtained by electroforming and hydro electrometallurgical processing should be homogenous and free from dispersed or dendritic formations on the surface [9]. At the same time, these coatings have a considerable thickness; to reduce the time of their growth, the deposition current density should be increased. The latter, however, is limited by permissible concentrations of copper ions in the electrolyte. A traditional

electrolyte used in electroforming and hydrometallurgy is a sulfate electrolyte containing copper sulfate and sulfuric acid. An increased concentration of copper ions in this electrolyte is limited by a rather low solubility of copper sulfate. Moreover, increased concentration of sulfuric acid needed for increasing the electrical conductivity of the electrolyte causes a further decrease in the copper sulfate solubility. Copper methanesulfonate electroplating electrolytes are good substitutes for sulfate electrolytes [10]. Methanesulfonate electrolytes have several advantages, such as high solubility of salts, the lack of sanitary restrictions on the concentration of methanesulfonate anions in wastewater, high electrical conductivity. Great prospects for the use of methanesulfonate electrolytes in modern electroplating cause researchers to pay more attention to these systems [11–16].

The kinetics of copper electrodeposition on glassy carbon from methanesulfonate and sulfate electrolytes was studied in [17, 18]. It was found that the overpotential of copper deposition in the methanesulfonate electrolyte is significantly lower than that in the sulfate electrolyte. It was shown in [19] that copper coatings obtained from the methanesulfonate electrolyte have finer crystallites in comparison with coatings deposited from the sulfate electrolyte. It was found that the use of gelatine as an organic additive to copper methanesulfonate electroplating electrolyte provides the deposition of glossy copper coatings. Therefore, copper methanesulfonate

electroplating electrolytes enhance the prospects for hydrometallurgical copper production and the technology of applying copper coatings. The solubility of copper methanesulfonate in water is one and a half times higher than that of copper sulfate [20], which allows to use the more concentrated solution and, consequently, to increase the current density of copper deposition. An important fact is that the lead and tin methanesulfonate have high solubility [20]. This allows to use the methanesulfonate electrolytes to produce copper by the processing of electrical scrap. Based on the foregoing, it seems relevant to study the properties of copper methanesulfonate electroplating electrolytes, as well as copper coatings obtained from them.

Experimental

Certified reagents of the 'purissimum' grade were used in the study: methanesulfonic acid (70%) and copper methanesulfonate (36%) manufactured by BASF. To measure the electrical conductivity of the electrolytes, a digital E 7-8 L.C.R. meter was used. The volume of the cell was 100 ml; the volume of the solution – 30 ml; the area of the platinum electrode – 1 cm².

The electrodeposition of copper coatings was carried out at a temperature of 293 K in a two-electrode cell. A BVP Electronics rectifier was used as a direct current source. The cathode material was made of 6 cm² copper foil. A 500 µm thick copper plate with an area of 12 cm² served as the anode. The working current densities were, A/dm²: 1, 2, 3, 5 and 7. Prior to the electrolysis, the cathode was prepared as follows: a 2x3 cm copper plate was degreased with soda and washed with distilled water. After that, the plate was activated for a minute in acid solution of the following composition: 2 mol/L of H₂SO₄, 0.5 mol/L of HNO₃. The sample was rinsed with distilled water.

The internal stress of 25 µm copper coatings was determined by the flexible cathode method, which is based on measuring the cathode deformation during the applying of the coating. The cathode surface was insulated on the one side with a duct tape so that during the electrolysis an electrodeposited coating was applied to the one side of the sample. The copper foil bends under the action of internal stress arising in the deposit. The bend deflection was determined by comparing the projections of the sample before and after electrolysis.

The equation for calculating the internal stress σ (MPa) has the form [13]:

$$\sigma = \frac{E_k d_k (d_k + d_{oc}) \cdot z}{3l^2 d_{oc}} \quad (1)$$

where E_k are the modulus of elasticity of the cathode plate material, MPa;

d_k – cathode thickness, m;

d_{oc} – thickness of the copper deposit, m;

l – length of the working part of the cathode, m;

z – the cathode edge deviation after electrolysis compared to the initial position, m.

The Vickers microhardness of the copper coatings was measured using a PMT-3 device, at a coating thickness of 25 µm. The microhardness was measured using a regular tetrahedral diamond pyramid as an indenter with an apex angle of 136°. The pyramid was smoothly squeezed into the sample at a load of $P = 50$ g. The microhardness was determined by the formula [12]:

$$H = \frac{1854 \cdot P}{l^2} \quad (2)$$

where l is diagonal length of the indentation of a diamond pyramid, microns.

Surface morphology was studied using a Supereyes B008 optical microscope.

The structure of copper coatings was investigated by XRD using a DRON-3 diffractometer. The crystallite sizes were calculated according to the Scherrer formula [21]:

$$L = k \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (3)$$

where λ is the wavelength; β is the line broadening of the copper sample; k is an empirical constant that is approximately equal to unity; θ is the diffraction angle.

The density of dislocations was calculated using the equation [21]:

$$D = A \cdot \beta^2 \quad (4)$$

where A is a coefficient that depends on the elastic properties of the material. In the case of metals with a crystal lattice of cubic type, $A = 2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^{-2}$.

Results and discussion

Study of the Conductivity of the Electrolytes. One of the key features of electrolytes used for the electrodeposition of metals is their electrical conductivity. For example, the low conductivity of copper sulfate solutions requires the addition of sulfuric acid to the electrolyte. The electrical conductivity of these electrolytes can be enhanced by varying their acidity. The same is true for copper methanesulfonate electroplating electrolytes.

Fig. 1 shows the dependence of the electrical conductivity of methanesulfonate and sulfate electrolytes on the concentration of the copper salt and acid. An increase in the concentration of

methanesulfonic acid results in an increase in the electrical conductivity of the electrolyte. An increased concentration of copper methanesulfonate in the copper plating electrolyte, on the contrary, decreases the electrolyte conductivity. The copper salt added to the electrolyte apparently impedes the charge transfer by the hydroxonium ion through the relay mechanism. During the hydration of the ions formed as a result of salt dissociation, some of the water molecules are structured around these ions and do not take part in the transfer of the hydrogen ion. The conductivity of methanesulfonate electrolytes is rather high, although is inferior to the conductivity of sulfate

electrolytes. The nature of the electrical conductivity dependence on the concentrations of the copper salt and acid is similar for methanesulfonate and sulfate electrolytes. An increase in the acid concentration is limited by the limit of copper salt solubility in water at a given temperature. When the concentration of copper methanesulfonate is 0.6 mol/L and the content of methanesulfonic acid is increased to 1 mol/L, there is reached the solubility limit of the salt, and it precipitates. Based on the data obtained, methanesulfonate electrolyte containing Cu(CH₃SO₃) of the concentration of 0.6 mol/L and CH₃SO₃H of 0.6 mol/L was selected for further studies.

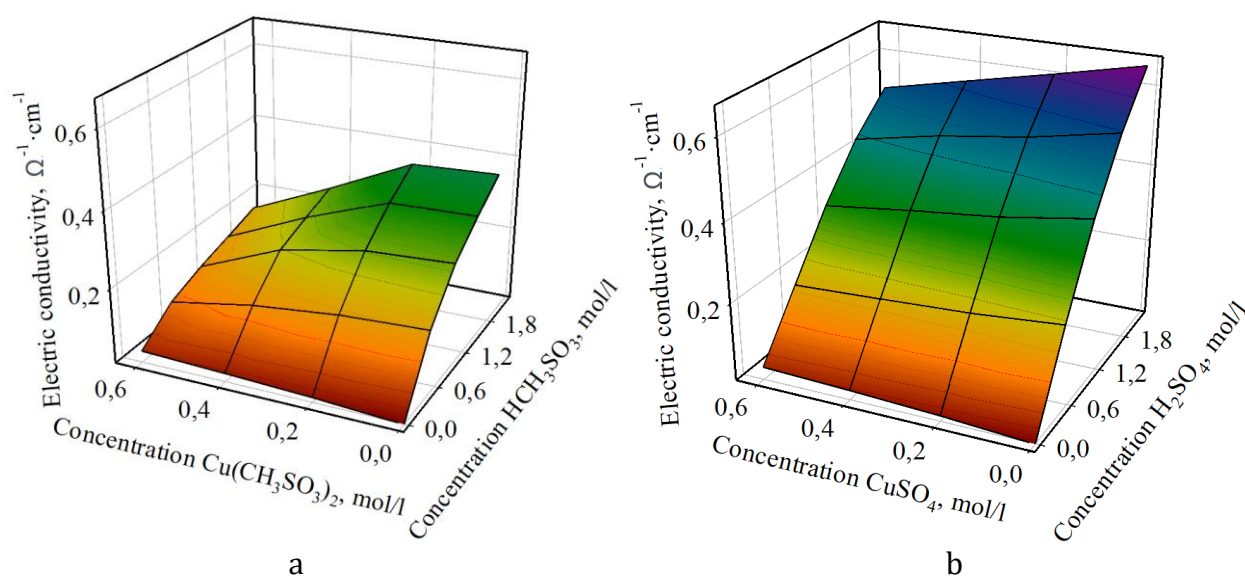


Fig. 1. Dependence of the electrical conductivity of methanesulfonate (a) and sulfate (b) electrolytes on the acid and copper salt concentrations

Morphology and Structure of Copper Coatings. Electrodeposition of copper coatings was carried out at current densities of 1 to 7 A/dm² at a temperature of 20°C in a quiescent and stirred electrolyte. As can be seen from micrographs (Fig. 2), light and homogeneous copper coatings can be only deposited from unstirred methanesulfonate electrolyte at low current densities, not exceeding 3 A/dm². With a further increase of current density, dark coarse-grained coatings are deposited that are poorly adhered to the substrate. In deposits obtained at a current density of 7 A/dm², pronounced dendritic formations are observed.

Stirring of the electrolyte during the copper coating electrodeposition significantly expands the current density range, in which compact deposits are formed. The micrographs showed in Fig. 3 demonstrate that even with an electrodeposition density of 7 A/dm², the copper coatings obtained from a stirred methanesulfonate electrolyte are light and homogeneous.

It should be noted that despite a uniform macroscopic distribution of the current density on the electrode surface, the local current density at the coating depressions and protrusions turns out to be different.

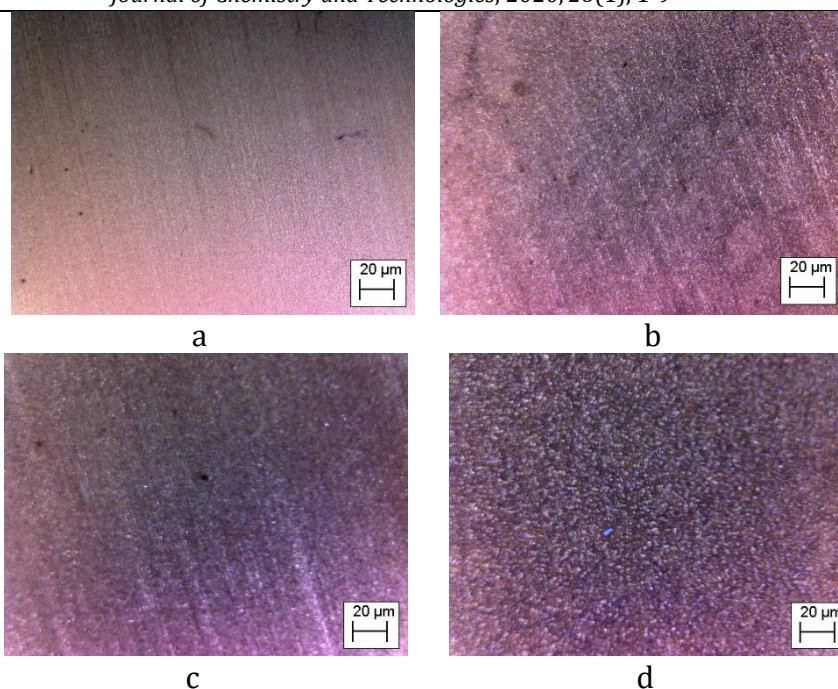


Fig. 2. Micrographs of copper coatings obtained from an unstirred methanesulfonate electrolyte at a current density, A/dm²: a – 1; b – 3; c – 5; d – 7

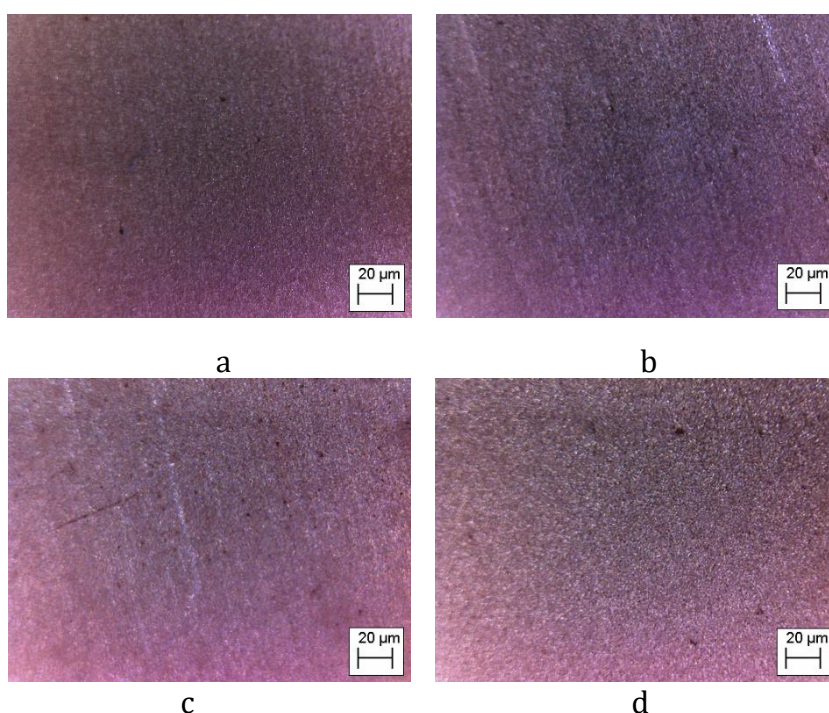


Fig. 3. Micrographs of the copper coating surfaces obtained from a stirred methanesulfonate electrolyte at a current density, A/dm²: a – 1; b – 3; c – 5; d – 7

The difference in the conductivity of the electrolyte and the electrode material leads to the fact that the electric field is not homogeneous on the rough surface. Equipotential surfaces deflect on the boundary, and, accordingly, the field lines are also deflected. The unevenness of the field leads to an uneven distribution of current over the surface. This is of fundamental importance in the study of the development of surface roughness

during electrodeposition. Near the limiting current density, the front of the deposit growth becomes unstable, since any randomly formed protrusion starts to grow faster than the rest of the surface and do not disappear. When the current density of the copper electrodeposition is approaching the limiting values, the stability of the deposit growth front is violated; the surface roughness increases, and dendrites start to grow.

In this case, the cause of the local increase in current density is the uneven microdistribution, which results in a further increase in the local current density at the microprotrusions evolving on the rough surface. Under the conditions of the concentration polarization, the rate of the roughness growth increases with an increase in the electrodeposition current density. Stirring of the electrolyte accelerates the transport of copper (II) ions to the cathode surface and reduces the diffusion limitations of the process of their electroreduction. This positively affects the conditions of electro crystallization; deposits, obtained in the range of current densities of 1–7 A/dm² are fine-crystalline and do not exhibit dendritic growth.

The structure of copper coatings electrodeposited from methanesulfonate electrolyte is of face-centred cubic lattice type with a lattice parameter of 3.6105 Å (Fig. 4).

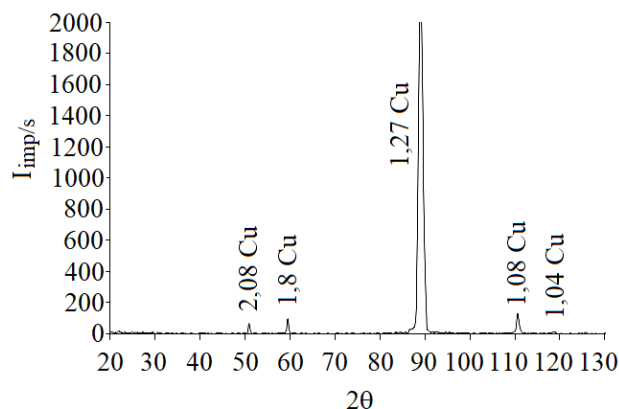


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the copper coating obtained from methanesulfonate electrolyte

As can be seen from Fig. 5, an increase in the current density of the electrodeposition of the copper coating from methanesulfonate electrolyte leads to the crystallite fining and increase in the density of dislocations. Stirring of the electrodeposition electrolyte has a damping effect on these parameters. The decrease in the crystallite sizes and increase in the dislocation density with increasing the current density is less significant in this case (Fig. 5).

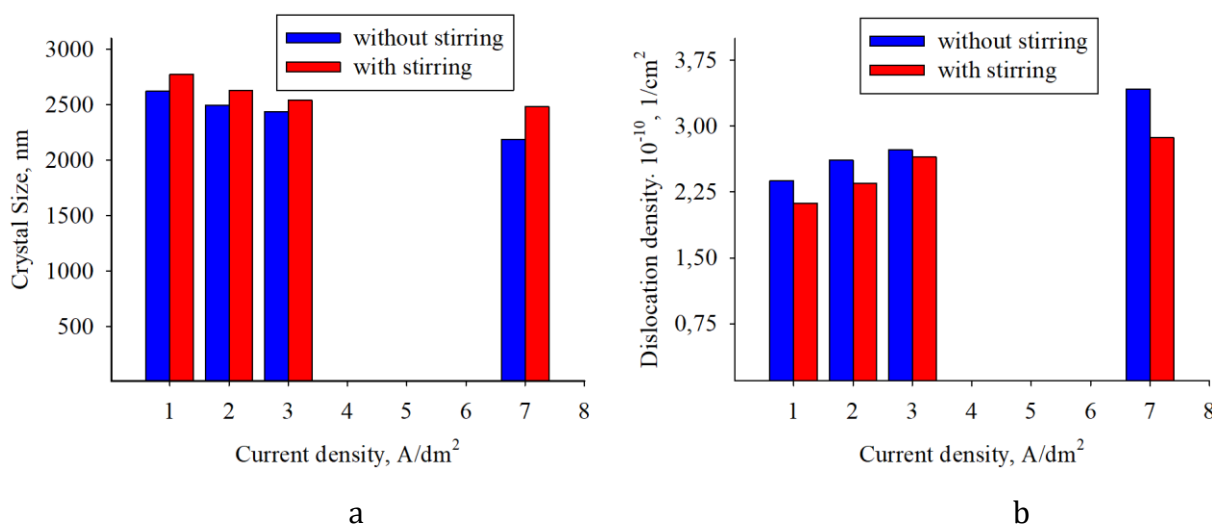


Fig. 5. Dependence of the copper coating crystallite size (a) and dislocation density (b) on the current density

Physical and Mechanical Properties. Copper belongs to the metals with an intermediate melting temperature and is characterized by low values of internal tensile stress. During electrolysis, copper coatings tend to compress, causing the stretch of the substrate.

Fig. 6 shows the dependences of the internal stress of copper coatings on the current density of the deposition from a stirred and unstirred methanesulfonate electrolyte.

An increase in the current density of the copper coating electrodeposition leads to an increase in

the values of internal tensile stress. This effect can be explained as follows. With an increase in the current density under the conditions of concentration polarization, the predominant role is played by the depletion of electrolyte layers adjacent to the growing faces, because of the ions participating in the electrochemical process. An increase in the linear crystallization rate is lower than the increase in the rate of nucleation of the centers of crystallization. As a result, the grains are becoming finer and the total grain surface is extended. Since internal tensile stress arises as a

result of a spontaneous movement of dislocations in newly formed crystals to the periphery and their annihilation at grain boundaries, the surface extension facilitates the exit of most dislocations to the grain surface. This statement is supported by changes in crystallite sizes and dislocation densities, observed during X-ray diffraction studies of the copper coatings (Fig. 4).

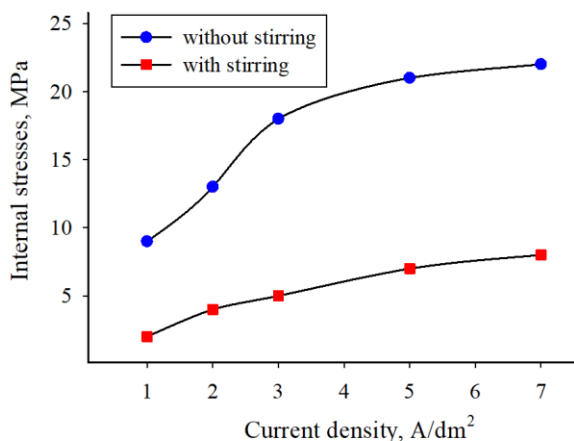


Fig. 6. Dependence of the copper coating internal stress on the current density of deposition from methanesulfonate electrolyte

Copper deposits obtained under stirring are characterized by lower values of internal stress in comparison with those obtained from an unstirred electrolyte. They exhibit an almost threefold decrease in internal tensile stress. Obviously, this is due to the intensification of the transport stage of the delivery of discharging ions to the cathode surface and owing to a decrease in cathodic polarization.

The microhardness of electrodeposited coatings is one of the most important parameters characterizing their mechanical properties. Figure 7 shows the experimental microhardness dependences on the current density for copper coatings obtained from a stirred and unstirred methanesulfonate electrolyte. As can be seen from the figure, the microhardness of copper coatings, electrodeposited without stirring the electrolyte increases slightly with an increase in the current density.

A similar effect is also observed in deposits obtained from the stirred electrolyte. However, it should be noted that an increase in the current density has a greater effect on the microhardness of coatings deposited from the quiescent electrolyte. The microhardness of copper coatings electrodeposited under stirring is one and a half times lower than the microhardness of the deposits obtained without stirring.

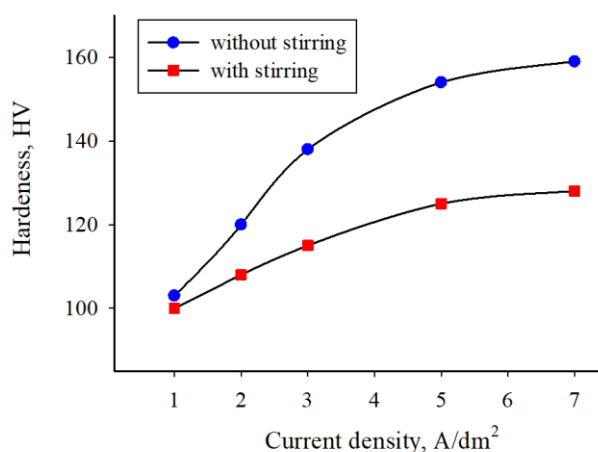


Fig. 7. Dependence of the copper coating microhardness on the current density of the deposition from methanesulfonate electrolyte

The microhardness of electrodeposited coatings is determined by the structure and morphology of their surface. An increase in the microhardness of copper deposits with an increase in the electrodeposition current density is caused by the evolution of additional lattice defects and a decrease in the mobility of dislocations.

Therefore, a change in the conditions of electrocrystallization depending on the hydrodynamic conditions of the process is the cause of changes in the physicochemical properties of the resulting copper coatings.

Conclusions

The study provides a comparative analysis of the electrical conductivity of methanesulfonate and sulfate electrolytes of copper plating as a function of the acid and copper salt concentration. It has been shown that an increase in the acid concentrations leads to an increase in electrical conductivity, while an increase in the concentration of copper ions leads to a decrease in electrical conductivity. It has been established that copper methanesulfonate electroplating electrolytes have high electrical conductivity, the values of which are slightly inferior to the values of electrical conductivity of sulfate electrolytes. Based on the maximum electrical conductivity, copper methanesulfonate plating electrolyte of the 0.6 M Cu (CH₃SO₃)₂ + 0.6 M CH₃SO₃H composition has been recommended for use. It has been found that electrodeposited copper coatings obtained from the methanesulfonate electrolyte are compact and homogeneous. Fine-crystalline coatings, well adhered to the base, were obtained

in the range of current densities of 1 to 3 A/dm² from the unstirred electrolyte and 1 to 7 A/dm² from the stirred electrolyte. It has been shown that the deposition of copper coatings from the stirred electrolyte allows to reduce the internal stress of a deposit, which is important for obtaining thick layers of copper during the electroforming. An increase in the current density of the deposition of copper coating leads to an increase in the deposit internal stress and microhardness.

Bibliography

- [1] Rahman H.H. Abdel. High Rate Copper Electrodeposition in the Presence of Inorganic Salts / H.H. Abdel Rahman, A.H.E. Moustafa, S.M.K. Abdel Magid // Int. J. Electrochem. Sci. – 2012. – V. 7. – P. 6959 – 6975.
- [2] Sankar P. Ram. Electroforming of copper by the periodic reversal process. / P. Ram Sankar, B. Q. Khattak, A. K. Jain, R. Kaul, P. Ganesh, A. K. Nath, P. Tiwari, A. Amban and A. Pagare // Surface Engineering. – 2005. – V. 21, № 3. – P. 204-208.
- [3] Pasquale M.A. Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives / M.A. Pasquale, L.M. Gassa, A.J. Arvia // Electrochimica Acta. – 2008. – V. 53. – P. 5891-5904.
- [4] Copper Electrodeposition for Nanofabrication of Electronics Devices/ Kazuo Kondo, Rohan N. Akolkar, Dale P. Barkey, Masayuki Yokoi. – Lockwood, Ottawa, Canada: Nanostructure Science and Technology, 2014. – V. 171. – 282 p.
- [5] Mathur Jaishree. Effect of Electrodeposition Parameters on Morphology of Copper Thin Films./ Jaishree Mathur, Manish Gupta// IOSR Journal of Engineering. – 2013. – V. 3, № 8, P. 55-61.
- [6] A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition/ Luisa Peraldo Bicelli, Benedetto Bozzini, Claudio Mele and Lucia D'Urzo// Int. J. Electrochem. Sci. – 2008. – V. 3. – P. 356 –408.
- [7] Milchev A. Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth/ A. Milchev. –Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 263p.
- [8] Sknar I. Investigation of adsorption behavior of smoothing additives in copper plating electrolytes / I. Sknar, L. Petrenko, A. Cheremysynova, K. Plyasovskaya, Ya. Kozlov, N. Amirulloeva // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – V. 2, № 11-86. – P. 43-49.
- [9] Beukes N.T. Copper electrowinning: theoretical and practical design/ N.T. Beukes, J. Badenhorst// J. SAImm. – 2009. –V. 109. – P 343–356.
- [10] Hasan M. Electrochemical Properties of Cu Deposition from Methanesulphonate Electrolytes for ULSI and MEMS Applications/ M. Hasan, D. Casey, J. Rohan//ECS Transactions. – 2009. – V. 19, № 24. – P. 57–66.
- [11] Sekar R., Jayakrishnan S. Effect of sulphonic acids on electrodeposition of nickel and its structural and corrosion behavior/ R. Sekar, S. Jayakrishnan // Trans. Inst. Met. Finish. – 2012. – V.90. – P.324–329.
- [12] Sknar Yu. E. Influence of methylsulfonate anions on the structure of electrolytic cobalt coatings /Yu. E. Sknar, N. V. Amirulloeva, I. V. Sknar, F. I. Danylov. // Materials Science. – 2016. – V. 52, № 3. P. 396–401.
- [13] Research into composition and properties of the Ni-Fe electrolytic alloy / Y. Sknar, I. Sknar, A. Cheremysynova

- [et al.] // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – V. 4, № 12–88. – P. 4–10.
- [14] Examining the effect of electrosynthesis conditions on the Ni-P alloy composition / O. Savchuk , Y. Sknar, I. Sknar [et al.]// Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. –2017. – V. 4, № 6-88. – P. 41–46.
- [15] Electrodeposition of Ni-ZrO₂ Nanocomposites from Methanesulfonate Electrolytes / Yu. E. Sknar, N. V. Amirulloeva, I. V. Sknar, F. I. Danylov // Materials Science. – 2016. – V. 51, № 6. – P. 877–884.
- [16] Electrodeposition of Nickel Based Nanocomposite Coatings from Cerium(III)-Ion Containing Methanesulfonate Electrolytes / F. I. Danilov, Yu. E. Sknar, I. G. Tkach, and I. V. Sknar // Russian Journal of Electrochemistry. – 2015. – V. 51, №. 4. – P. 294–298.
- [17] Hasan M. Electrochemical Properties of Cu Deposition from Methanesulphonate Electrolytes for ULSI and MEMS Applications / Maksudul Hasan, Declan P. Casey, James F. Rohan. // ECS Transactions. – 2009. – V. 19, №24. – P. 57–66.
- [18] Hasan M. Cu Electrodeposition from Methanesulfonate Electrolytes for ULSI and MEMS Applications /Maksudul Hasan, James F. Rohan// Journal of The Electrochemical Society. – 2010. – V.157, №5. – P. D278–D282.
- [19] Studies on Electrodeposition of Copper from Methanesulphonic Acid Bath/ Felicita Florence, Nisha, Susai Rajendran, K.N. Srinivasan, S. John.//International Journal of ChemTech Research CODEN(USA). – 2011. – V. 3, №3. – P. 1318–1325.
- [20] Environmental benefits of methanesulfonic acid: Comparative properties and advantages/ M. D. Gernon, M. Wu, T. Buszta and P. Janney // Green Chemistry. – 1999. – V. 1. – P. 127–140.
- [21] Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин. – Москва: Физматлит, 1961. – 864 с.

References

- [1] Abdel Rahman, H.H., Moustafa, A.H.E. Abdel Magid, S.M.K. (2012). High Rate Copper Electrodeposition in the Presence of Inorganic Salts. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 6959 – 6975.
- [2] Sankar, P. Ram., Khattak, B. Q. Jain, A. K., Kaul, R., Ganesh, P., Nath, A. K., Tiwari, P., Amban, A., Pagare, A. (2005). Electroforming of copper by the periodic reversal process. *Surface Engineering*. 21(3), 204–208.
- [3] Pasquale, M.A., Gassa, L.M., Arvia, A.J. (2008). Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives. *Electrochimica Acta*, 53, 5891–5904.
- [4] Kazuo Kondo, Rohan N. Akolkar, Dale P. Barkey, Masayuki Yokoi. (Eds.). (2014). *Copper Electrodeposition for Nanofabrication of Electronics Devices*. Vol. 171. Lockwood, Ottawa, Canada: Nanostructure Science and Technology .
- [5] Mathur, Jaishree, Gupta, Manish. (2013). Effect of Electrodeposition Parameters on Morphology of Copper Thin Films. *IOSR Journal of Engineering*, 3(8), 55–61.
- [6] Bicelli, Luisa Peraldo, Bozzini, Benedetto, Mele, Claudio, D'Urzo, Lucia. (2008). A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition, *International Journal of Electrochemical Science*, 3, 356–408.

- [7] Milchev, A. (2002). *Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth*, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers.
- [8] Sknar, I., Petrenko, L., Cheremysynova, A., Plyasovskaya, K., Kozlov, Ya., Amirulloeva, N. (2017). Investigation of adsorption behavior of smoothing additives in copper plating electrolytes. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2(11-86), 43–49.
- [9] Beukes, N.T., Badenhorst, J. (2009). Copper electrowinning: theoretical and practical design. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 109, 343–356.
- [10] Hasan, M., Casey, D. and Rohan, J. (2009). Electrochemical Properties of Cu Deposition from Methanesulphonate Electrolytes for ULSI and MEMS Applications. *ECS Transactions*, 19(24), 57–66. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3246598>
- [11] Sekar R., Jayakrishnan S. (2012). Effect of sulphonic acids on electrodeposition of nickel and its structural and corrosion behaviour. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 90, 324–329.
- [12] Sknar, Yu. E., Amirulloeva, N. V., Sknar, I. V., Danylov, F. I. (2016). Influence of methylsulfonate anions on the structure of electrolytic cobalt coatings. *Materials Science*, 52(3), 396–401. <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9970-9>.
- [13] Sknar, Y., Sknar, I., Cheremysynova, A., Yermolenko, I., Karakurkchi, A., Mizin, V., Proskurina, V., Sachanova, Y. (2017). Research into composition and properties of the Ni-Fe electrolytic alloy. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4(12-88), 4–10.
- [14] Savchuk, O., Sknar, Y., Sknar, I., Cheremysynova, A., Kozlov, Y. (2017). Examining the effect of electrosynthesis conditions on the Ni-P alloy composition. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4(6-88), 41–46.
- [15] Sknar, Yu. E., Amirulloeva, N. V., Sknar, I. V., Danylov, F. I. (2016). Electrodeposition of Ni-ZrO₂ Nanocomposites from Methanesulfonate Electrolytes. *Materials Science*, 51(6), 877–884. <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9916-2>.
- [16] Danilov, F. I., Sknar, Yu. E., Tkach, I. G., Sknar, I. V. (2015). Electrodeposition of Nickel Based Nanocomposite Coatings from Cerium(III)-Ion Containing Methanesulfonate Electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 51(4), 294–298. <https://doi.org/10.1134/S1023193515040023>.
- [17] Hasan, M., Casey, Declan P., Rohan, James F. (2009). Electrochemical Properties of Cu Deposition from Methanesulphonate Electrolytes for ULSI and MEMS Applications. *ECS Transactions*, 19(24), 57–66.
- [18] Hasan, M., Rohan, James F. (2010). Cu Electrodeposition from Methanesulfonate Electrolytes for ULSI and MEMS Applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (5), D278-D282.
- [19] Florence, F., Nisha, Susai Rajendran, Srinivasan, K.N., John, S. (2011). Studies on Electrodeposition of Copper from Methanesulphonic Acid Bath. *International Journal of ChemTech Research CODEN(USA)*, 3(3), 1318–1325.
- [20] Gernon, M. D., Wu, M., Buszta, T., Janney, P. (1999). Environmental benefits of methanesulfonic acid: Comparative properties and advantages. *Green Chemistry*, 1, 127 – 140
- [21] Mirkin, L. I. (1961). [*Spravochnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristallov*]. Moskow, USSR: Fizmatlit. (in Russian).



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 547-32;547.022

PECULIARITIES OF THE MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF FLUORESC EIN-CONTAINING COPOLYESTERS SYNTHESIZED BY THE STEGLICH REACTION

Mariia V. Yakoviv*, Sergiy M. Varvarenko, Volodymyr Ya. Samaryk, Nataliya G. Nosova, Nataliia V. Fihurka, Olha V. Maikovich, Iryna A. Dron, Stanislav A. Voronov

Lviv Polytechnic National University, 12, Stepan Bandera str., Lviv, 79013, Ukraine

Received 26 February 2020; accepted 13 April 2020 ; available online 22 June 2020

Abstract

The properties of polymers are substantially determined by their molecular mass and molecular mass distribution. At the same time, the average molecular mass of the polymers does not characterize them complete enough, particularly it does not describe the properties of the polymers of special purpose, which are produced for drug delivery and drug release. In this case the accurate assessment of the properties of polymers is especially needed. The article deals with the research of the composition of fractions and functional homogeneity of new amphiphilic copolyesters. Fluorescein-containing amphiphilic copolyesters of N-acyl derivatives of glutamic acid and polyether diols, which form self-stabilized dispersions in aqueous media can be considered as promising multifunctional polymers and may be used in biomedicine.

The molecular mass fractionation of copolyesters was carried out with the use of dialysis. The obtained polymers and their fractions were analyzed by exclusion chromatography and functional analysis, the surface tension was determined.

A detailed molecular mass distribution of copolyesters was obtained by using the efficient exclusion chromatography, as well as due to the rather high mass of the monomers. The content of individual fractions, their functionality and colloid-chemical properties were quantitatively compared. It was shown that despite the different molecular mass the individual fractions of a copolyester were homogeneous with identical properties. This allowed us to describe such copolyesters as the good base for the creation of drug delivery systems and nanodiagnostics.

Keywords: molecular mass distribution; copolyesters; fluorescein; Steglich reaction; drug delivery systems.

ОСОБЛИВОСТІ МОЛЕКУЛЯРНО-МАСОВОГО РОЗПОДІЛУ ФЛУОРЕСЦЕЇНВІСНИХ КОПОЛІЕСТЕРІВ СИНТЕЗОВАНИХ ЗА РЕАКЦІЄЮ СТЕГЛІХА

Марія В. Яковів, Сергій М. Варваренко, Володимир Я. Самарик, Наталія Г. Носова, Наталія В. Фігурка, Ольга В. Майкович, Ірина А. Дронь, Станіслав А. Воронов

Національний університет «Львівська політехніка», вул. Ст. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

Анотація

Властивості полімерів значною мірою визначаються їх молекулярною масою та молекулярно-масовим розподілом. При цьому середня молекулярна маса полімеру, зазвичай характеризує його недостатньо повно, особливо для полімерів спеціального призначення створених для застосування у якості систем доставки та вивільнення лікарських засобів в організмі для яких точна оцінка властивостей є необхідною.

В статті розглядається дослідження фракційного складу та функціональної однорідності нових амфіфільних кополієстерів. Флуоресцеїнівмісні амфіфільні кополієстери N-ацилпохідних глутамінової кислоти та полієтердіолів, утворюючи самостабілізовані дисперсії у водних середовищах, можуть розглядатися як перспективні багатофункційні полімери для використання в біомедицині.

Методом діалізу проведено фракціонування кополієстерів за молекулярною масою. Отримані полімери та їх фракції охарактеризовано методами ексклюзійної хроматографії та функціонального аналізу та визначенням поверхневого натягу. Завдяки використанню ефективної ексклюзійної хроматографії, а також доволі високих молекулярних мас мономерів було отримано детальні молекулярно-масові розподіли кополієстерів і проведена кількісна порівняльна оцінка вмісту окремих фракцій їх функціональності та колоїдно-хімічних властивостей. Показано, що незважаючи на різні значення молекулярної маси окремі фракції у складі кополієстерів є однорідними за складом і тотожними за властивостями. Це дозволяє вважати такі кополієстери придатними як основи для створення систем транспорту ліків та нанодіагностики.

Ключові слова: молекулярно-масовий розподіл; кополієстери; флуоресцеїн; реакція Стегліха; системи доставки ліків.

*Corresponding author: tel.: (032) 258-25-50; e-mail: ferensmariia@gmail.com

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082002

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕИНСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИЭФИРОВСИНТЕЗИРОВАННЫХ ПО РЕАКЦИИ СТЕГЛИХА

Мария В. Яковив, Сергей М. Варваренко, Владимир Я. Самарик, Наталья Г. Носова, Наталья В. Фигурка, Ольга В. Майкович, Ирина А. Дронь, Станислав А. Воронов

Національний університет «Львівська політехніка», ул. Ст. Бандеры, 12, Львов, 79013, Україна

Аннотация

Свойства полимеров в значительной степени определяются их молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением. При этом средняя молекулярная масса полимера, обычно характеризует его недостаточно полно, особенно для полимеров специального назначения использование которых предвидится в системах доставки и высвобождения лекарственных средств в организме для которых точная оценка свойств является необходимым условием. В статье рассматривается исследование фракционного состава и функциональной однородности новых амфифильных сополиэфиров. Флуоресцеинсодержащие амфифильные сополиэфиры N-ацилпроизводных глутаминовой кислоты и полиэтердиолов, образуя самостабилизированные дисперсии в водных средах, могут рассматриваться как перспективные многофункциональные полимеры для использования в биомедицине.

Для фракционирования сополиэфиров по молекулярной массе использовали метод диализа. Полученные полимеры и их фракции охарактеризованы методами эксклюзионной хроматографии, а также определены поверхностное натяжение и функциональный анализ.

Благодаря использованию эффективной эксклюзионной хроматографии, а также довольно высоких молекулярных масс комономеров для синтеза были получены молекулярно-массовые распределения сополиэфиров и проведена количественная сравнительная оценка содержания макромолекул отдельных фракций, их функциональности и коллоидно-химических свойств. Показано, что несмотря на разные значения молекулярной массы, отдельные фракции в составе сополиэфиров являются однородными по составу и тождественными по свойствам. Это позволяет использовать такие сополиэфиры в качестве основы для создания систем транспорта лекарств и нанодиагностики.

Ключевые слова: молекулярно-массовое распределение; сополиэфиры; флуоресцеин; реакция Стеглиха; системы доставки лекарств.

Introduction

Creating drug delivery systems based on nanoscale particles is an urgent task at the current stage of the development of chemistry [1–5]. In addition to biocompatibility and non-toxicity the polymers for the production of modern nanocontainers must have certain properties, the main of which are: i) the presence of surface activity and ability to self-assemble into nanoscale particles; ii) the ability to form stable dispersed systems and operation of the ones as nanocontainers; iii) the presence of fragments in the macromolecules that provide address targeting in the pathological zone (target) and their traceability in the body [6–9]. Analysis of the studies in the field of drug delivery systems has shown that the main focus is on amphiphilic copolymers, which make it possible to create aggregate-resistant nano- and micro-sized colloidal systems with specific properties [10–12]. The inject of lipophilic and hydrophilic fragments in a certain ratio into their macrochains enable them to form hierarchies of self-assembled micellar structures. By changing the nature of the constitutional units of the original monomers it is possible to create a specific chemical structure of macromolecules, to distribute the functional groups and to form micellar structures of various morphologies [13;

14]. In the creation of polymeric drug delivery systems, the molecular mass of the polymer is important because it greatly affects the formation of nanoparticles, their stability over time and their steadiness in different biomedical environments [15; 16]. One of the most important properties of a polymer is the molecular mass distribution of macromolecules. In some natural polymers, such as in most globular proteins, the molecules have the same molecular mass. However, in the case of modification of natural polymers (e.g., 2-hydroxyethyl starch, dextran) or synthetic polymers, the macromolecules with different molecular mass are present in the final product. It may have different properties depending on the method of production. In this case, it may be difficult to predict the behavior of the polymer-based drug accurately in the body [17]. We have obtained a series of amphiphilic copolyesters via the activated Steglich esterification reaction. These products are good for the creation of multifunctional dispersed drug delivery systems. The purpose of this work is to study the molecular mass distribution of copolyesters obtained via copolycondensation of N-derivatives of glutamic acid, polyoxyetherglycols and fluorescein and its effect on colloid-chemical characteristics in aqueous medium.

Experimental

Average molecular mass, molecular mass distribution and polydispersity coefficient of copolyesters were determined by Size-Exclusion Chromatography (SEC) with the use of a Waters Corporation chromatograph (USA) with a Waters 2998 refractometer detector and Waters 1515 Isocratic HPLC pump. Tetrahydrofuran was used as an eluent with a flow rate of 0.1 ml/min. The standards (polyether diol) with narrow molecular mass distribution were used for calibration. The average MM, MM distribution, content of a fraction and polydispersity coefficient were obtained using the appropriate software. Separation of copolyesters by dialysis was performed using a Spectra/Por 6 Dialysis Membrane with a capacity of 2.5 kDa (Cole-Parmer, USA). A container formed from the membrane was loaded with 20 ml of copolyester dispersion and placed in a container with 500 ml of water. The mixture was kept under slight stirring for 5 days; water was changed twice a day. The aqueous solution was evaporated with a rotary evaporator to obtain a low molecular mass copolyester fraction. The content of the dialysis bag was evaporated and the main fraction of copolyester was obtained.

The surface tension was determined by the Du Nui method. The values of the surface tension and the critical micelle concentration of copolyesters were calculated according to the method represented in [18].

The content of fluorescein in polymers was determined after their hydrolysis in an alkaline medium by spectrophotometry (UNICO 1201 spectrophotometer, "United Products & Instruments, Inc.", USA) [24].

Preparation of fluorescein-containing copolyesters by Steglich reaction were conducted according to the procedure described in [23].

Results and Discussion

Investigations of the production of a copolyester by the irreversible copolycondensation method using the Steglich esterification reaction showed that this method has ample opportunity to construct copolyester macromolecules of a definite structure and functionality [19–21]. According to the mentioned reaction, we obtained and characterized a number of polymer products, which differ by the substituent R- in N-substituted glutamic acid, mass of polyoxyethylene diol (PEG 600, 1000) and the content of fluorescein. A generalized structure of fluorescein-containing copolyesters is shown in Fig. 1.

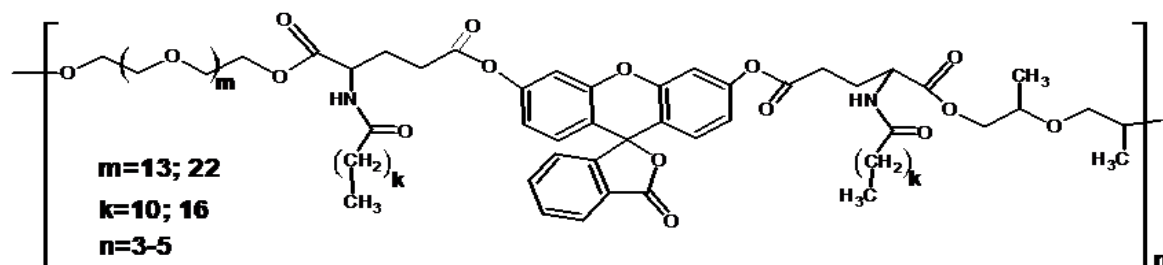


Fig. 1. Generalized structure of fluorescein-containing copolyester

Lipophilic (N-stearoyl or N-lauroyl glutamic acids) and hydrophilic polyoxyethylene glycols, which are combined in a one macromolecule provide amphiphilic properties of the resulting copolyesters and are able to reduce surface tension on the water/air boundary to 35–45 mN/m and form self-stabilized dispersed media in the water. Since visualization is one of the key problems in the study of the efficiency of drug delivery systems, we injected the fragments of a compound with chromophore groups (fluorescein) into the structure of copolyester macromolecules. Investigations of critical micelle concentration (CMC), equilibrium distribution of synthesized macromolecules of copolyesters between aqueous and lipophilic phases ($P_{o/w}$), ability to form

self-stabilized dispersions with particles of the size of 150–300 nm (D) and solubilize water-insoluble compounds (Table 1), allow to consider them as perspective foundation for the future drug delivery system. Due to the fluorescein fragments they can be tracked in the body, enabling to develop the new diagnostic nanoinstruments based on them [22; 23]. Synthesis via the Steglich reaction allows to obtain oligomeric products with a polycondensation degree of 3–10. The results of NMR spectroscopy, photometry and determination of functional groups indicate the presence of all monomeric units in the composition of oligomeric macromolecules [24].

At the same time, it is evident from the data of exclusion chromatography that the molecular mass distribution (which is a characteristic for all investigated polymers of this type) is represented by several discrete fractions with different molecular mass (Fig. 2). In this case, the issue of the homogeneity of their composition and their functionality is of particular interest. The high priori-

ty should be given to the fractions with low molecular mass (MW= 500 ÷ 2150 Da), the share of which in the copolyester is low (14 %), but the extent of the reproduction of polymer properties is not determined. It is known from the previous studies that fractions with molecular mass of 514 and 810.

Table 1

Sample number	Copolyester structure	Fluorescein content, %	CMC, %	D, nm (at C=0.013%)	Solubilization _{max} , g Sudan/ g copolyester	P _{o/w}
PomF-1	GluLa-PEG600-DPG-F	5.2	0.0069	210	2.4	2.85
PomF-2	GluLa-PEG1000-DPG-F	1.87	0.0094	163	5.87	0.31
PomF-3	GluSt-PEG600-DPG-F	9.69	0.0102	315	1.6	1.52
PomF-4	GluSt-PEG1000-DPG-F	2.87	0.0128	232	6.0	2.36

Da are the fragments of a side rearrangement reaction of the carboxyl group of N-substituted glutamic acid activated with dicyclohexylcarbodiimide [19]. However, it should be noted that for the considered copolyesters the total content of the rearrangement fragments is not more than 1% and has no significant effect on colloid-chemical properties [25]. To separate the low

molecular mass fractions and to study their properties, it was carried out the fractionation of copolyesters by dialysis using a membrane with a capacity of 2.5 kDa. Due to the relatively high mass of the monomer units and the use of efficient exclusion chromatography, the content of each fraction of the copolyesters was quantified (Fig. 2, Table 2).

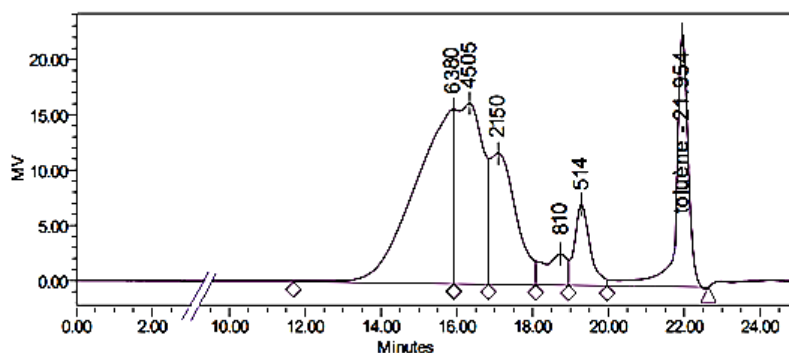


Fig. 2. Gel permeation chromatogram of copolyester PomF-2.

Table 2
MM distribution of copolyester PomF-2 before and after dialysis

Frac-tion MM	Fractions content of copolyester, %	
	before dialysis	after dialysis
514*	1.3	1.3
810*	0.9	0.3
2150	11.8	1.2
4505	0.4	0.4
6380	85.6	96.8

Note. * - no separation of the lipophilic low molecular mass fractions with MW 514 and 810 occurred through the

membrane; they are the result of GluLa carboxyl groups rearrangement and apparently continue to be solubilized in the copolyester dispersion particles [22].

The change in the copolyester fractions content before and after dialysis is shown in Table 2. The fraction with MW = 6380 Da was almost 97% of the resulting copolyester due to the appropriate reduction of the fraction with MW = 2150 Da.

The values of surface tension of copolyesters solutions and separated fractions determined by the DuNui method showed exactly the same

character of surface tension isotherms for the PomF-2 copolyester fraction with MW = 2150 Da

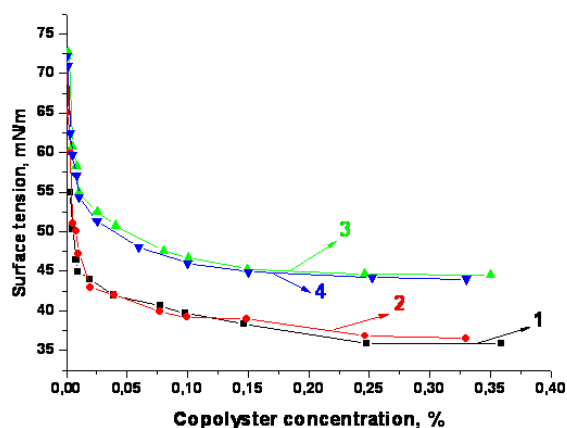


Fig. 3. Surface tension isotherms: 1) PomF-2 copolyester fraction with MW = 6380 Da, 2) PomF-2 copolyester fraction with MW = 2150 Da, 3) PomF-3 copolyester fraction with MW = 1795 Da, 4) PomF-3 copolyester fractions with MW = 4150 ÷ 8540 Da.

Previously, it was found that the colloid-chemical properties of copolyesters of this type are determined by the molecular mass ratio of hydrophilic and lipophilic fragments, which is reflected by the GLB value [26]. The values are calculated using quantitative composition characteristics of the PomF-2 copolyester obtained by the ^1H NMR spectroscopy. For the fraction as a whole and the fraction separated by dialysis the values of GLB are 7.7 and 7.9 respectively. It is obvious that no significant change is observed, which is also confirmed by the similarity of their surface tension isotherms. So, the surface-active properties of such copolyesters slightly depend on their molecular mass.

Table 3

MM distribution of copolyester PomF-3 before and after dialysis

Frac- tion MM	Fraction content of copolymer, %	
	Before dialysis	After dialysis
598*	3.8	4.1
840*	10.5	10.1
1235	0.3	0.3
1795	28.7	7.7
4150	29.8	39.0
7135	9.4	12.4
8540	17.5	26.4

Similar studies were performed for copolyester based on GluSt and PEG600 (Table 3), which had significantly higher content of fluorescein. Fluorescein is less reactive in esterification reactions. So, when using fluorescein in large quantities (0.16 mol% in the synthesis of polymer PomF-3 against 0.05 mol% in the case of polymer PomF-2) a significant increase in the polydisper-

and copolyester, the main fraction of which has MW = 6380 Da (Fig. 3, curves 1,2). sity of the obtained copolyester is observed. This contributes to the increase in the share of the fractions with smaller MW. In this case, it was established gravimetrically that 21% of the loaded copolyester has passed through the membrane during dialysis. The SEC method confirmed that after dialysis the content of the fraction with MW = 1795 Da in the copolyester has decreased by four times. The content of fluorescein has also decreased from 9.69% to 7.88%. It was calculated that the fraction separated during dialysis contained 17.4% of fluorescein. The obtained data suggest that the molecular mass of 1795 Da with the specified fluorescein content and logical sequence of copolyester units may correspond with acceptable accuracy ($\pm 10\%$) to the fraction, the structure of which is represented by the following sequence of monomer units F-GluSt-PEG600-GluSt-DPG. It should be noted that the resulting fraction contains all monomers that were used in the initial reaction mixture for the synthesis of copolyester. However, for the copolyester parts which were separated by dialysis, there is no difference in their colloid-chemical properties. Surface tension isotherms for the fractions with MW of 1795 Da and 4150 ÷ 8540 Da are overlapped within the determination accuracy (Fig. 3, curves 3,4). Thus we may assert that the individual fractions in the copolyester composition are quite homogeneous and have the similar properties.

Conclusion

It is shown that the obtained statistical copolyesters are characterized by unconventional for copolyesters molecular mass distribution. Quantitative assessment of each fraction of the obtained copolyesters, which was carried out using the effective exclusion chromatography indicated that despite the number of the comonomers was used and their possible unequal reactivity, only a limited number of fractions with different molecular mass were formed. The separation of copolyesters by dialysis made it possible to isolate some of the fractions, carry out gravimetric analysis and study their composition and properties. The analysis showed that the fractions of different molecular mass of fluorescein-containing copolyesters were homogeneous. It was also established that the molecular mass is not the factor that determines the colloid-chemical characteristics of copolyesters in general and their individual fractions.

Bibliography

- [1] Lee K.Y. Hydrogels for Tissue Engineering. / K.Y. Lee, D. J. Mooney // *Chemical Reviews*. – 2001. – Vol. 101, N 7. – P. 1869–1879.
- [2] A review of drug delivery systems based on nanotechnology and green chemistry: green nanomedicine / H. Jahangirian, E. G. Lemraski, T. J. Webster [et al.] // *Int. J. Nanomedicine*. – 2017. – Vol. 12. – P. 2957–2978.
- [3] Hubbell J. A. Bioactive biomaterials/ J. A. Hubbell// *Current Opinion in Biotechnology*. –1999. – Vol. 10, N.2. – P. 123–129.
- [4] Biswas S.Nanopreparations for organelle-specific delivery in cancer / S.Biswas, V.Torchilin // *Adv. Drug Deliv. Rev.* – 2014. – Vol. 66. – P. 26–41.
- [5] Multifunctional PEGylated 2C5-immunoliposomes containing pH-sensitive bonds and TAT peptide for enhanced tumor cell internalization and cytotoxicity / E.Koren, A.Apte, A.Jani, V. Torchilin // *J. Control. Release*. – 2014. – Vol. 160, Iss. 2. – P. 264–273.
- [6] Nano based drug delivery systems: recent developments and future prospects / J. K. Patra, G. Das, L. F. Fraceto [et al.]// *Journal of Nanobiotechnology*. – 2018. –Vol.16, N.1. – P. 71.
- [7] Polycondensation of a Perylene Bisimide Derivative and L-Malic Acid as Water-Soluble Conjugates for Fluorescent Labeling of Live Mammalian Cells / J. He, H. Chen, Y. Guo [et al.] // *Polymers*. – 2018. –Vol. 10, N 5. – P. 559.
- [8] Recent advances in green nanoparticulate systems for drug delivery: efficient delivery and safety concern / P-L. Lam, W-Y. Wong, Z. Bian [et al.]// *Nanomedicine*. – 2017. – Vol. 12, N 4. – P.357–385.
- [9] Nanomaterials for diagnosis: challenges and applications in smart devices based on molecular recognition / O. N. Oliveira, R. M. Iost, J. R. Siqueira [et al.] // *ACS Appl Mater Interfaces*. – 2014. – Vol. 6, N 17. – P. 14745–14766.
- [10] Griffith L. G. Polymericbiomaterials / L. G.Griffith // *Actamaterialia*. – 2000. –Vol. 48, N 1. –P.263–277.
- [11] Masood F. Polymeric nanoparticles for targeted drug delivery system for cancer therapy / F.Masood // *Materials Science and Engineering C*. – 2016. – Vol. 60. –P. 569–578.
- [12] Lombardo D. Smart Nanoparticles for Drug Delivery Application: Development of Versatile Nanocarrier Platforms in Biotechnology and Nanomedicine / D. Lombardo, M. Kiselev, M.T. Caccamo // *Journal of Nanomaterials*. – 2019. – Volume 12. – P.1–26.
- [13] Hoare T. R. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges / T. R. Hoare, D. S. Kohane // *Polymer*. – 2008. – Vol. 49, N 8. – P. 1993–2007.
- [14] Synthesis of surface-active monomers and peroxides on the basis of disubstituted oxetane / K. I. Kuznetsova, V. B. Vostres, R. I. Fleychuk, O. I. Hevus // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2019. –Vol. 2. – P. 5–11.
- [15] Hasegawa I. Styrene maleic acid neocarcinostatintanscatheter embolization for hepatocellular carcinoma – third report / I. Hasegawa, N. Hirashima // *Gan to kagaku ryoho Cancer Chemother.* – 2002. – Vol. 29, Iss. 2. – P. 253–259.
- [16] Shtilman M. I. Immobilization on polymers / M. I. Shtilman. – Utresht-Tokyo: VSP, 1993. – 479 p.
- [17] Evaluation of molecular weight distribution, pasting and functional properties, and enzyme resistant starch content of acid-modified corn starches / H. Koksel, S. Ozturk, K. Kahraman [et al.] // *Food Sci. Biotechnol.* – 2008. – Vol. 17., Iss. 4. – P. 755–760.
- [18] Торопцева А. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А. М. Торопцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко. – Л.: Химия, 1976. – 415 с.
- [19] Одержання кополієстерів флуоресцеїну і 2-(додеканаміно)пентадіонової кислоти за реакцією Стегліха / С. М. Варваренко, М. В. Ференс, В. Я. Самарик [та ін.] // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2018. – № 2. – С. 5–15.
- [20] Synthesis and colloidal properties of polyesters based on glutamic acids and glycols of different nature / S. M. Varvarenko, I. T. Tarnavchyk, A. S. Voronov [et al.] // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2013. – Vol. 7., N. 2. – P. 164–168.
- [21] Modification of polysaccharides by N-derivates of glutamic acid using Steglich reaction / M. I. Nagornyak, N. V. Fihurka, V. Ya. Samaryk [et al.] // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2016. – Vol. 10., No. 4. – P.23–27.
- [22] Characteristics of novel polymer based on pseudopolyamino acids GluLa-DPG-PEG600: binding of albumin, biocompatibility, biodistribution and potential crossing the blood-brain barrier in rats /B.O. Chekh, M.V. Ferens, D.D. Ostapiv [et al.] // *Ukr.Biochem.J.* – 2017. –Vol. 89., Issue 4. –P. 13–21.
- [23] Study of physical interactions of fluorescein-containing amphiphilic copolyesters with albumin in aqueous dispersions / M.V.Yakoviv, N.G.Nosova, V.Y Samaryk [et al.] // *Applied Nanoscience*. –2019. –P. 1–9.
- [24] Нові амфільні полієстери псевдополіамінокислоти на основі природних двоосновних амінокислот та діолів, одержані через реакцію естерифікації Стегліха / С. М. Варваренко, Н. В. Фігурка, В. Я. Самарик [та ін.] // *Полімерний журнал*. – 2013. – Т. 35, № 3. – С. 282–290.
- [25] Яковів М. В. Амфільні флуоресцеїновмісні кополієстери N-похідних глутамінової кислоти одержані за реакцією Стегліха: Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук / Марія Василівна Яковів. – Національний університет «Львівська політехніка», 2019. – 26 с.
- [26] Researches of amphiphilic properties of copolyesters with chromophore groups. / M. V. Yakoviv, N. V. Fihurka, N. G. Nosova [et al.] // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2018. – Vol. 12, N 3. – P. 318–325.

References

- [1] Lee K. Y., Mooney D. J. (2001). Hydrogels for Tissue Engineering. *Chemical Reviews*. 101(7), 1869–1879. <https://doi.org/10.1021/cr000108x>
- [2] JahangirianH., LemraskiE. G., WebsterT. J., Rafiee-MoghaddamR., AbdollahiY. (2017). A review of drug delivery systems based on nanotechnology and green chemistry: green nanomedicine. *Int J Nanomedicine*. 12, 2957–2978. [doi:10.2147/IJN.S127683](https://doi.org/10.2147/IJN.S127683)
- [3] Hubbell, J. A. (1999). Bioactive biomaterials. *Current Opinion in Biotechnology*, 10(2), 123–129. [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(99\)80021-4](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(99)80021-4)
- [4] Biswas S., TorchilinV. (2014). Nanopreparations for organelle-specific delivery in cancer. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 66, 26–41. [doi: 10.1016/j.addr.2013.11.004](https://doi.org/10.1016/j.addr.2013.11.004)
- [5] Koren E., Apte A., Jani A., Torchilin V.P. (2014). Multifunctional PEGylated 2C5-immunoliposomes containing pH-sensitive bonds and TAT peptide for enhanced tumor cell internalization and cytotoxicity. *J. Control. Release*, 160(2), 264–273.

- [doi: 10.1016/j.jconrel.2011.12.002](https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2011.12.002).
- [6] Patra, J. K., Das, G., Fraceto, L. F., Campos, E. V. R., Rodriguez-Torres, M. D. P., Acosta-Torres, L. S., Diaz-Torres, L. A., Grillo, R., Swamy, M. K., Sharma, S., Habtemariam, S., Shin, H. S. (2018). Nano based drug delivery systems: Recent developments and future prospects. *Journal of Nanobiotechnology*, 16(1), 71. <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0392-8>
- [7] He, J., Chen, H., Guo, Y., Wang, L., Zhu, L., Karahan, H. E., Chen, Y. (2018). Polycondensation of a Perylene Bismide Derivative and L-Malic Acid as Water-Soluble Conjugates for Fluorescent Labeling of Live Mammalian Cells. *Polymers*, 10(5), 559. <https://doi.org/10.3390/polym10050559>
- [8] Lam, P-L, Wong, W-Y, Bian, Z, Chui, C-H, Gambari, R. (2017). Recent advances in green nanoparticulate systems for drug delivery: efficient delivery and safety concern. *Nanomedicine*, 12(4), 357–385. <https://doi.org/10.2217/nnm-2016-0305>.
- [9] Oliveira, O.N., Iost, R.M., Siqueira, J.R., Crespilho, F.N., Caseli, L. (2014). Nanomaterials for diagnosis: challenges and applications in smart devices based on molecular recognition. *ACS Appl Mater Interfaces*, 6(17), 14745–14766. [doi: 10.1021/am5015056](https://doi.org/10.1021/am5015056).
- [10] Griffith, L.G. (2000). Polymeric biomaterials. *Actamaterialia*, 48(1), 263–277. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00299-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00299-2)
- [11] Masood, F. (2016). Polymeric nanoparticles for targeted drug delivery system for cancer therapy. *Materials Science and Engineering C*, 60, 569–578. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.11.067>
- [12] Lombardo, D., Kiselev, M., Caccamo, M.T. (2019). Smart Nanoparticles for Drug Delivery Application: Development of Versatile Nanocarrier Platforms in Biotechnology and Nanomedicine. *Journal of Nanomaterials*, 12, 1–26. <https://doi.org/10.1155/2019/3702518>
- [13] Hoare, T. R., Kohane, D. S. (2008). Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges. *Polymer*, 49(8), 1993–2007. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.01.027>
- [14] Kuznetsova, K.I., Vostres, V.B., Fleychuk, R.I., Hevus, O.I. (2019). Synthesis of surface-active monomers and peroxides on the basis of disubstituted oxetane. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2, 5–11. [doi: 10.32434/0321-4095-2019-123-2-5-11](https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-123-2-5-11)
- [15] Hasegawa, I., Hirashima, N. (2002). Styrene maleic acid neocarzinostatin transcatheter embolization for hepatocellular carcinoma – third report. *Gan to kagaku ryoho Cancer Chemotherapy*, 29(2), 253–259.
- [16] Shtilman M. I. (1993). [Immobilization on polymers]. Utresht-Tokyo: VSP.
- [17] Koksel, H., Ozturk, S., Kahraman, K., Basman, A., Ozbas, O. O., Ryu, G.H. (2008). Evaluation of molecular weight distribution, pasting and functional properties, and enzyme resistant starch content of acid-modified corn starches. *Food Sci. Biotechnol.*, 17(4), 755–760.
- [18] Toroptseva, A. M., Belohorodskaya, K. V., Bondarenko, V. M. (1972). [*Laboratory Workshop on Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds*]. Leningrad, USSR: Khimiya (in Russian).
- [19] Varvarenko, S. M., Ferens, M. V., Samaryk, V. Ya., Nosova, N. G., Fihurka, N. V., Ostapiv, D. D., Voronov, S. A. (2018). Synthesis of copolyesters of fluorescein and 2-(dodecanamino) pentanedioic acid via steglich reaction. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2, 5–15 (in Ukrainian).
- [20] Varvarenko, S. M., Tarnavchuk, I. T., Voronov, A. S., Fihurka, N. V., Dron, I. A., Nosova, N. G., Taras, R. S., Samaryk, V. Ya., Voronov, S. A. (2013). Synthesis and colloidal properties of polyesters based on glutamic acids and glycols of different nature. *Chemistry and Chemical Technology*, 7(2), 164–168. <https://doi.org/10.23939/chcht07.02.161>
- [21] Nagorniyak, M. I., Fihurka, N. V., Samaryk, V. Ya., Varvarenko, S. M., Ferens, M. V., Oleksa, V. V. (2016). Modification of polysaccharides by N-derivates of glutamic acid using Steglich reaction. *Chemistry and Chemical Technology*, 10(4), 23–27. <https://doi.org/10.23939/chcht10.04.423>
- [22] Chekh, B. O., Ferens, M. V., Ostapiv, D. D., Samaryk, V. Y., Varvarenko, S. M., Vlizlo, V. V. (2017). Characteristics of novel polymer based on pseudo-polyamino acids Glu-La-DPG-PEG600: binding of albumin, biocompatibility, biodistribution and potential crossing the blood-brain barrier in rats. *Ukr. Biochem. J.*, 89(4), 13–21. <https://doi.org/10.15407/ubi89.04.013>
- [23] Yakoviv, M. V., Nosova, N. G., Samaryk, V. Y., Pasetto, P., Varvarenko, S. M. (2019). Study of physical interactions of fluorescein-containing amphiphilic copolyesters with albumin in aqueous dispersions. *Applied Nanoscience*, 1–9. <https://doi.org/10.1007/s13204-019-00987-6>
- [24] Varvarenko, S. M., Fihurka, N. V., Samaryk, V. Y., Voronov, A. S., Tarnavchuk, I. T., Dron, I. A., Nosova, N. G., Voronov, S. A. (2013). New amphiphilic polyesters of pseudo-polyamino acids based on natural dibasic glutamic acids and glycols obtained by Steglich esterification. *Polymer journal*, 35(3), 282–290. (in Ukrainian).
- [25] Yakoviv, M. V. (2019). *Amphiphilic fluorescein-containing copolyesters of N-derivatives of glutamic acid obtained by the Steglich reaction* (The dissertation author's abstract for the candidate's degree in chemical sciences). https://lpnu.ua/sites/default/files/dissertation/2019/12572/aref_yakoviv_m_v.pdf
- [26] Yakoviv, M. V., Fihurka, N. V., Nosova, N. G., Samaryk, V. Y., Vasylyshyn, T. M., Hermanovych, S. B., Voronov, S. A., Varvarenko, S. M. (2018). Researches of amphiphilic properties of copolyesters with chromophore groups. *Chemistry & Chemical Technology*, 12(3), 318–325. <https://doi.org/10.23939/chcht12.03.318>



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 544.773.432; 547.995.1

CATIONIC STARCHES AS FLOCCULANTS

Oksana A. Kostyk, Olha H. Budishevskaya, Volodymyr B. Vostres, Zoriana Y. Nadashkevych, Stanislav A. Voronov

Lviv Polytechnic National University, 12, Stepan Bandera str., Lviv, 79013, Ukraine

Received 23 April 2020; accepted 1 June 2020; available online 22 June 2020

Abstract

The cationic starch obtained by the simplified method was used and studied as a flocculant of curd cheese whey. The facilitated one-pot method for synthesizing a cationizing reagent is offered, namely 2-hydroxy-3-chloropropyltriethylammonium chloride with a yield of 79 %. The composition of the reaction products and cationizing reagent structure were examined by ^1H NMR spectroscopy. Afterwards we had to employ the latter to cationize corn starch. Thermogravimetric investigations showed that the introduction of the 2-hydroxypropyltriethylammonium moiety with quaternary nitrogen atom reduced the thermal stability of the cationic starch compared with starting gelatinization corn starch, which can be interpreted in some decrease in the orderliness of the macrochains. The synthesized cationic starch with the degree of substitution equal to 0.21 then was researched as a flocculant for whey clarification. According to factual evidence, flocculation effectiveness depended upon the cationic starch concentration and the pH level of whey. It was revealed that the optimal concentration of the flocculant was in the range of 43.7 – 58.0 mg/l. Moreover, the effective flocculation was monitored at the pH of 3.8, which is intentionally below the isoelectric point of whey proteins. The obtained results were compared to whey flocculation by the solution of chitosan with deacetylation degree equal to 82% in the very same conditions. It was estimated that chitosan was more effective flocculant due to the greater content of ammonium groups. The employment of the cationic starch at the whey pH above the protein isoelectric point was not accompanied by clarification and flocculation.

Keywords: cationizing reagent; 2-hydroxy-3-chloropropyltriethylammonium chloride; thermogravimetry; cationic starch; flocculation; whey.

КАТІОННИЙ КРОХМАЛЬ ЯК ФЛОКУЛЯНТ

Оксана А. Костик, Ольга Г. Будішевська, Володимир Б. Вострес, Зоряна Я. Надашкевич, Станіслав А. Воронов

Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

Анотація

Катіонний крохмаль, одержаний спрощеним методом, використано і досліджено як флокулянт сироватки після одержання кисломолочного сиру. Катіонуючий реагент 2-гідрокси-3-хлоропропілтриетиламоній хлорид одержали одnoreакторним спрощеним методом із виходом 79 %. Досліджено склад продуктів реакції і будову катіонуючого реагенту ^1H ЯМР спектроскопією. Катіонуючий реагент використали для катіонування кукурудзяного крохмалю. Термогравіметричні дослідження показали, що введення у макромолекулу крохмалю 2-гідроксипропілтриетиламонійного фрагменту з кватернізованим атомом нітрогену зменшує термостійкість катіонного крохмалю у порівнянні з вихідним кукурудзяним крохмалем після клейстеризації, що пояснено зменшенням впорядкованості макроланцюгів. Синтезований катіонний крохмаль із ступенем заміщення 0.21 досліджено як флокулянт для освітлення сироватки. Показано, що ефективність флокуляції залежить від концентрації катіонного крохмалю і рН сироватки. Знайдено інтервал оптимальних концентрацій флокулянта: 43.7 – 58.0 мг/л. Показано, що ефективна флокуляція спостерігалась при рН сироватки нижче ізоелектричних точок протеїнів сироватки – рН 3.8. Одержані результати порівнювали з флокуляцією сироватки розчином хітозану із ступенем деацетилювання 82 % в аналогічних умовах. Визначено, що хітозан є ефективнішим флокулянтом унаслідок більшого вмісту амонійних груп. Показано, що використання катіонного крохмалю при рН сироватки вище ізоелектричної точки протеїнів не супроводжується освітленням і флокуляцією.

Ключові слова: катіонуючий реагент; 3-хлоро-2-гідроксипропілтриетиламоній хлорид; термогравіметрія; катіонний крохмаль; флокуляція; сироватка.

*Corresponding author: e-mail address: olha.h.budishevskaya@lpnu.ua

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082003

КАТИОННЫЙ КРАХМАЛ КАК ФЛОКУЛЯНТ

Оксана А. Костык, Ольга Г. Будишевская, Владимир Б. Вострес, Зоряна Я. Надашкевич, Станислав А. Воронов

Національний університет «Львівська політехніка», ул. С. Бандери, 12, Львов, 79013, Україна

Аннотация

Катионный крахмал, полученный упрощенным методом, использован и исследован в качестве флокулянта творожной сыворотки. Катионирующий реагент 2-гидрокси-3-хлоропропилтриэтиламоний хлорид получили одnoreакторным упрощенным методом с выходом 79 %. Исследован состав продуктов реакции и строение катионирующего реагента с помощью ^1H ЯМР спектроскопии. Катионирующий реагент использовали для катионирования кукурузного крахмала. Термогравиметрические исследования показали, что введение в макромолекулу крахмала 2-гидроксипропилтриэтиламониевого фрагмента с кватернизованным атомом азота уменьшает термостойкость катионного крахмала по сравнению с исходным кукурузным крахмалом после клейстеризации, что объяснено уменьшением упорядоченности макроцепей. Синтезированный катионный крахмал со степенью замещения 0.21 исследован в качестве флокулянта для осветления сыворотки. Показано, что эффективность флокуляции зависит от концентрации катионного крахмала и pH сыворотки. Найден интервал оптимальных концентраций флокулянта: 43.7 – 58.0 мг/л. Показано, что эффективная флокуляция наблюдалась при pH сыворотки ниже изоэлектрической точки белков сыворотки – pH 3.8. Полученные результаты сравнивали с флокуляцией сыворотки раствором хитозана со степенью деацетилирования 82 % в аналогичных условиях. Показано, что хитозан является эффективным флокулянтom вследствие большего содержания аммонийных групп. Показано, что использование катионного крахмала при pH сыворотки выше изоэлектрической точки белков не сопровождается осветлением и флокуляцией.

Ключевые слова: катионирующий реагент; 3-хлор-2-гидроксипропилтриэтиламоний хлорид; термогравиметрия; катионный крахмал; флокуляция; сыворотка.

Вступ

Проблема очищення як побутових стічних вод, так і стічних вод промислових процесів є важливою екологічною проблемою. Широко відоме використання синтетичних аніонактивних флокулянтів, таких як похідні гідролізованого поліакриламідy (ПAM), кополімери акриламідy (AM) і акрилової кислоти або катіонактивних флокулянтів, таких як катіонований ПAM, кополімери AM з метакрилоксиетилтриметиламонійхлоридом тощо [1]. Важливою бажаною властивістю коагулянтів і полімерних флокулянтів є сприяння зневодненню дисперсних твердих речовин, мікробіологічне кондиціонування мулу, низьке дозування реагентів, агрегування і утворення великих агрегатів, висока швидкість седиментації, збільшення когезії в осаді, велика молекулярна маса тощо [2; 3].

З іншої сторони, колоїдні частинки у стічних водах і шламi зазвичай негативно заряджені, тому катіонні флокулянти оптимально підходять для нейтралізації заряду і сприятливі для флокуляції. Однак синтетичні катіонні полімери, такі як катіонізований ПAM, кополімери AM з катіонізованими мономерами акрилоїл-оксиетилдиметил-бензиламоній хлорид, акрилоїл-оксиетил-триметиламоній хлорид та метакрилоїл-оксиетилтриметиламоній хлорид [1; 4; 5] є недешевими, а також, як усі

карбoланцюгові полімери, важко розкладаються у природі. Відомо також, що мономер AM має нейротоксичні і канцерогенні властивості [6]. Крім того, молекулярні маси цих полімерів зазвичай не є достатньо високими, що є недоліком для флокулянтів. Отже, використання таких синтетичних катіонних поліелектролітів є сумнівним у процесі очищення питної води [7].

Важливою і вкрай бажаною властивістю флокулянтів є нетоксичність і біodeградабельність [8]. Це дозволило би використовувати деякі дисперсні тверді осадки у сільському господарстві і не спричиняти вторинне забруднювання природного середовища [6; 7]. Таким чином, одержання екологічно чистих флокулянтів на основі природних біополімерів залишається перспективним і актуальним питанням.

Останнім часом опубліковано багато досліджень з пошуку і використання поновлюваних і біodeградабельних флокулянтів стічних вод для заміни синтетичних полімерних флокулянтів. Як природні полімерні флокулянти пропонують похідні хітозану [9], амілопектину, карбоксиметилцелюлози, гуарової камеді, крохмалю та глікогену [10]. Для зменшення вимивання ґрунту як осаджуючі добавки у воду для поливу були запропоновані суспензії і розчини полісахаридів хітозану, ксантогенату крохмалю і целюлози та

мікрофібрили з целюлози або гідролізованної целюлози [11]. Як флокулянти досліджували соєві білки, свинячий желатин та екстракт м'ясо-кісткового борошна [12]. Отже, синтез і використання катіонного біополімерного флокулянта на основі полісахаридів, зокрема крохмалю, є ефективним і вкрай бажаним [13].

У харчовій промисловості вилучення білкової фракції та інших речовин з сироватки при одержанні сиру здійснюють різними методами: мембранною фільтрацією [14], хроматографічними, флокуляцією хітозаном [15] тощо.

Метою представленої роботи є синтез катіонуючого реагенту 2-гідрокси-3-хлоропропілтриетиламоній хлориду однореакторним способом, дослідження впливу катіонування цим реагентом кукурудзяного крохмалю на термостійкість катіонного крохмалю та дослідження осадження компонентів сироватки після виробництва кисломолочного сиру дією одержаного катіонного крохмалю як флокулянта.

Експериментальна частина

Матеріали. Крохмаль кукурудзяний (Кр) (Оптіма) використовували без додаткового очищення. Епіхлоргідрин (ЕХГ) (Aldrich), хітозан (Хіт) (Aldrich) із ступенем деацетилювання 82 % і молекулярною масою 30100 Да, гексадецилтриметиламоній бромід (ГТМБ) (Aldrich) використовували без додаткового очищення. Триетиламін (ТЕА) (Aldrich) висушували над КОН і переганяли. Ізопропіловий спирт (ІПС) (Aldrich) переганяли. NaOH 8.0 % водний розчин. HCl 35.4 % та 20.0 % водні розчини. Сироватка після виробництва кисломолочного сиру.

Методи. Катіонуючий реагент 2-гідрокси-3-хлоропропілтриетиламоній хлорид (АР) одержували однореакторним методом взаємодією триетиламоній хлориду з ЕХГ у присутності води і каталізатора ГТМБ за методикою [16] (основна реакція відбувається за рівнянням (1)). У реактор завантажували ТЕА (9.826 г, 97.11 ммоль), 98.26 г H₂O та HCl 35.4 % (11.34 г, 110.1 ммоль) при 20 °С і перемішували протягом 30 хв. Потім завантажували ЕХГ (10.807 г, 116.75 ммоль) та каталізатор ГТМБ (2.176 г, 5.97 ммоль). Суміш термостатували при 30 °С, перемішуванні і рН 8.0–8.5 протягом 7 год. Після цього проводили відгонку води і летких речовин у вакуумі за кімнатної температури

[16].

Катіонний крохмаль (Кр-АР) одержували взаємодією продукту реакції (1) АР з крохмалем у присутності NaOH «напівсухим методом» за методикою [16]. По закінченні реакції суміш нейтралізували 20.0 % водним розчином HCl і додавали ІПС в об'ємному співвідношенні реакційної суміші і ІПС 1 : 10. Кр-АР, який випадав в осад, відцентрифугували при 2500 об/хв протягом 15 хвилин. Після цього Кр-АР двічі екстрагували сумішшю ІПС і води (в об'ємному співвідношенні 1 : 1). Після кожного екстрагування осад відцентрифугували [16]. Після такого очищення Кр-АР не містив непрореагованих реагентів та низькомолекулярних побічних продуктів.

Колоїдний розчин хітозану одержували розчиненням 1.0 г Хіт у 99 мл 0.75 % оцтової кислоти за кімнатної температури і постійному перемішуванні. Розведення здійснювали дистильованою водою.

Вміст нітрогену у Кр-АР визначали методом К'ельдаля [16].

Ступінь заміщення (СЗ) атомів гідрогену у гідроксильній групі у ланці крохмалю фрагментами з амонійною групою визначали як відношення кількості катіонуючих замісників до загальної кількості глюкопіранозних ланок в макромолекулах за формулою [16]:

$$DS = \frac{162 N(\%)}{1400 - 194 N(\%)},$$

де 162 – молярна маса ланки крохмалю; 194 – молярна маса замісника 2-гідроксипропілентриетиламоній хлориду у катіонованій ланці; N(%) – відсотковий вміст нітрогену.

¹H ЯМР спектр продуктів реакції утворення АР отримували у дейтеродиметилсульфоксиді при їх концентрації 12.5 мг/мл за допомогою ПМР спектрометра Varian Inova при частоті 500 МГц. Розчинник містив внутрішній стандарт ТМС. Аналіз ¹H ЯМР спектрів проводили за моделюванням у програмі ChemBioDraw Ultra 11.0.1.

Термогравіметричний аналіз проводили за допомогою дериватографа Q-1500 D системи "Паулік-Паулік-Ердей". Зразки аналізували в динамічному режимі в атмосфері повітря. Швидкість нагрівання дорівнювала 2.5 °С/хв.

Підготовка зразків для термогравіметричного аналізу:

а) зразок очищеного Кр-АР із СЗ 0.172 (вміст N 1.23 %) висушували за кімнатної температури

у вакуумі.

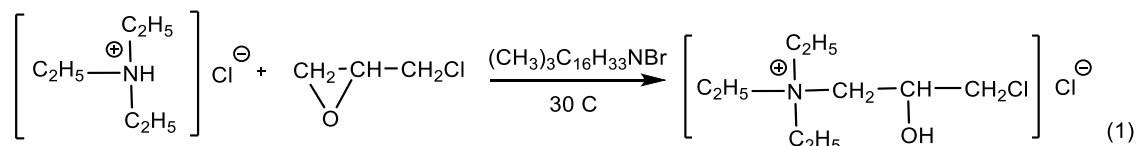
б) Кукурудзяний крохмаль (0.119 г, 0.734 ммоль) змішували з дистильованою водою (7.4 г) і термостатували при 80 °С і перемішуванні протягом 4 годин. Потім крохмаль висаджували ІПС, осад відцентрифугували при 2500 об/хв протягом 15 хвилин і двічі висаджували сумішшю ІПС і води (в об'ємному співвідношенні 1 : 1) і відцентрифугували. Висушували при 20 °С у вакуумі. Одержували зразок клейстеризованого Кр.

в) Кукурудзяний крохмаль (0.119 г, 0.734 ммоль) змішували з дистильованою водою (7.4 г) і 8.0 % водним розчином NaOH (0.734 г, 1.468 ммоль) та термостатували при 40 °С і перемішуванні протягом 4 годин. Після цього реакційну суміш нейтралізували 20.0 % водним розчином HCl. Потім крохмаль висаджували ІПС, осад відцентрифугували при 2500 об/хв протягом 15 хвилин і двічі висаджували сумішшю ІПС і води (в об'ємному співвідношенні 1 : 1) і відцентрифугували. Висушували при 20 °С у вакуумі. Одержували зразок гідролізованого Кр.

Турбідиметричні дослідження флокуляції у сироватці здійснювали з використанням світлофотометра UNICO 1201. 5 мл сироватки вносили у скляну кювету об'ємом 5 мл і товщиною 0.5 см, додавали 0.1 мл водного розчину флокулянта Кр-АР або Хіт певної концентрації, швидко перемішували та негайно проводили вимірювання абсорбції при λ 560 нм і температурі 18 ± 1 °С через певні проміжки часу у порівнянні з дистильованою водою у відносних одиницях (в.о.). Будували графічні залежності абсорбції від часу для кожної концентрації флокулянта.

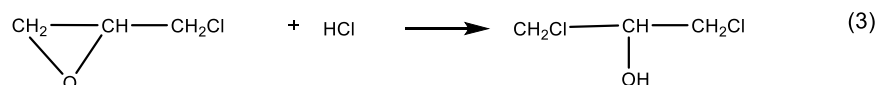
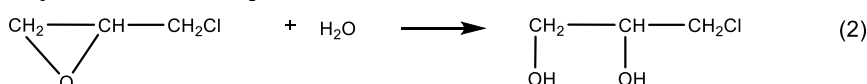
Результати та обговорення

Амінуючий реагент АР одержували однореакторним методом, описаним нами раніше у [16]. У реактор завантажували ТЕА і воду і при охолодженні 35.4 % HCl для утворення триетиламоній хлориду, після чого завантажували ЕХГ і каталізатор ГТМБ. Основна реакція відбувалась з утворенням амінуючого реагенту 2-гідрокси-3-хлоропропілтриетиламоній хлориду за рівнянням (1).



По закінченні синтезу з реактора у вакуумі відганяли воду і леткі речовини. Продукт реакції представляв собою пастоподібну речовину білого кольору. Вважали, що в одержаному продукті основною речовиною є

АР, а також побічні продукти 1,2-дигідрокси-3-хлоропропан (ДГХП) та 2-гідрокси-1,3-дихлоропропан (ГДХП), які могли утворюватися згідно з рівняннями (2) і (3) відповідно.



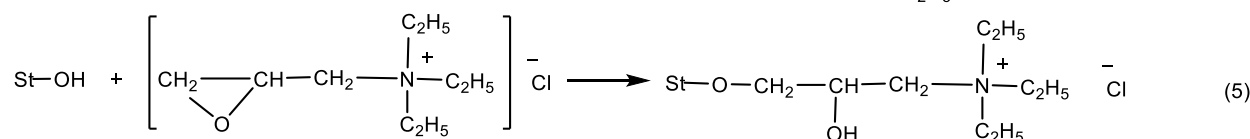
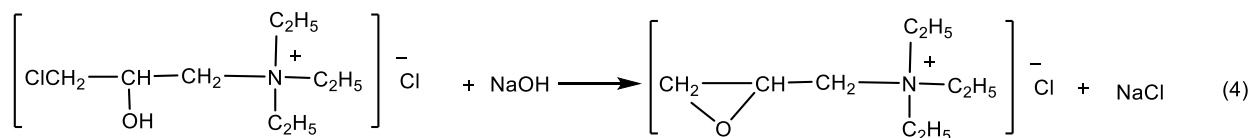
Аналіз ^1H ЯМР спектру продуктів реакції (рис. 1) за допомогою моделювання у програмі ChemBioDraw Ultra 11.0.1 дозволив зробити висновок, що у реакторі після відгонки низькомолекулярних продуктів (води і надлишку HCl) як основний продукт був присутній АР, а також побічний продукт ДГХП. Мультиплетний сигнал із δ 1.2 м.ч. (3H, CH_3) (А) віднесено до метильних фрагментів у складі АР та каталізатора ГТМБ. Мультиплетні сигнали, що накладаються, із δ 3.39 м.ч. (2H, CH_2) (В) та δ 3.64 м.ч. (2H, CH_2) (З) віднесено до метиленових груп у АР та у ДГХП. Уширений сигнал із δ 4.28 м.ч. (1H, CH)

(Е) і δ 3.9 м.ч. (F) (1H, CH) віднесено до CH при третинному Карбоні у АР і ДГХП відповідно. Сигнали із δ 6.44 м.ч. (K) і δ 5.91 м.ч. (K¹) належать протонам OH груп АР і ДГХП.

Вихід АР оцінювали як відношення інтегралу сигналу Е (ОН у АР) до частки триетиламонійного фрагменту в інтегралі сигналів А і дорівнював 79 % мольн.

Одержаний АР використовували надалі для амінування кукурудзяного крохмалю згідно рівнянь (4) і (5). У рівнянні (5) Кр позначено як St-OH. Продукт не очищували, тому що домішки побічних продуктів апіорі не впливали на амінування гідроксильних груп

та ступень заміщення гідрогенів в OH- групах у ланках крохмалю.



Після реакції взаємодії AP з Кр катіонний крохмаль очищали згідно з наведеною методикою, в результаті чого низькомолекулярні домішки видалялись.

Для того, щоб оцінити вплив введених у ланки крохмалю 2-гідроксипропілентриетиламонійних фрагментів на термостійкість Кр-AP, проводили термогравіметричні (TG) дослідження зразків Кр-AP. Криву TG Кр-AP порівнювали з кривими TG Кр після клейстеризації та з TG гідролізованого Кр.

На кривих TG усіх зразків в інтервалі від 20 °C до 400 °C спостерігались три ділянки (рис. 2). Перша ділянка на кривих TG (20°C – 110°C) у всіх трьох зразках приблизно співпадає і відповідає втраті абсорбованої води.

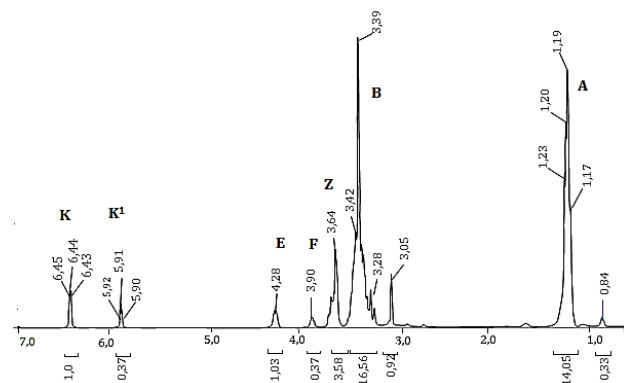


Fig. 1. The ^1H NMR spectrum of the product after the interaction of triethylammonium chloride with epichlorohydrin.

Рис.1. ^1H ЯМР спектр продуктів реакції взаємодії триетиламоній хлориду з ЕХГ.

Друга ділянка починається при температурі, вищій за 110 °C – ділянка постійної маси. Ця ділянка закінчується для кожного зразка при різній температурі, а її довжина може свідчити про термостійкість досліджуваних зразків. Третя ділянка відповідає максимальній швидкості втрати маси і зумовлена деструкцією макроланцюгів та фрагментацією і розкладом α -D-глюкопіранозних ланок, а у випадку катіонного крохмалю – ланок з амонійним фрагментом з утворенням низько-

молекулярних продуктів розкладу [17; 18]. Після закінчення ділянок швидкої втрати маси спостерігається карбонізація зразків.

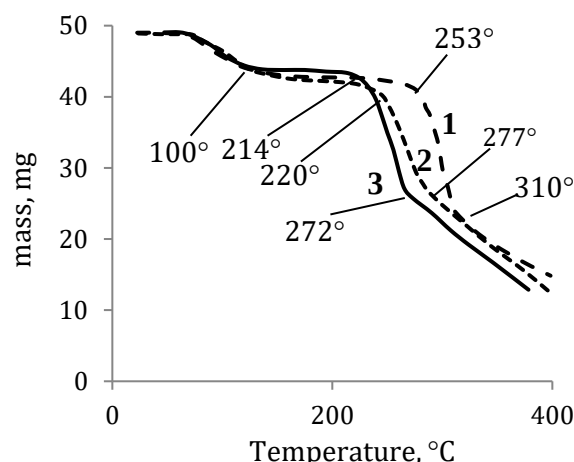


Fig. 2. The thermogravimetric (TG) curves of specimens: the gelated starch (curve 1), the cationic starch with the degree of substitution (DS) equal to 0.17 (curve 2) and the hydrolyzed starch (curve 3).

Рис. 2. Термогравіметричні криві зразків: крохмалю після клейстеризації (крива 1), катіонного крохмалю із ступенем заміщення СЗ 0.17 (крива 2) та гідролізованого крохмалю (крива 3).

Криві TG на рис. 2 свідчать, що найбільш термостійким є зразок негідролізованого Кр після клейстеризації, тому що ділянка максимально швидкої втрати маси на кривій TG починається і закінчується при найвищих температурах: 253 °C і 310 °C, відповідно, а ділянка сталої маси – найдовша. Кр-AP менш термостійкий, ніж Кр після клейстеризації. Температури початку і кінця ділянки інтенсивної втрати маси Кр-AP менші, ніж у Кр (220 °C і 277 °C, відповідно), а довжина ділянки сталої маси також менша. Очевидно, що катіонування крохмалю руйнує впорядковану кристалічну структуру крохмалю, а присутність фрагменту з кватернізованим нітрогеном зменшує міжмолекулярну взаємодію макроланцюгів Кр-AP (зокрема, за рахунок водневих зв'язків) і їх впорядкованість у порівнянні з Кр після клейстеризації, що знижує термостійкість.

Це узгоджується з опублікованими результатами термогравіметричних досліджень катіонного крохмалю, одержаного у іонній рідині [19], хітозану з кватернізованим нітрогеном [20; 21] та катіонізованої целюлози [22; 23], у яких зроблені висновки, що термостійкість полісахаридів зменшується унаслідок зменшення кристалічності і впорядкованості макроланцюгів з кватернізованими атомами нітрогену.

З рис. 2 видно, що найменш термостійким є гідролізований крохмаль. Температури початку і кінця ділянки інтенсивної втрати маси гідролізованим крохмалем найнижчі (214 °C і 272 °C відповідно), а довжина ділянки сталої маси найменша. Очевидно, що впродовж гідролізу у присутності NaOH при 80 °C відбувається часткова деградація ланцюгів крохмалю і їх олігомеризація — зменшення довжини ланцюгів, що полегшує розклад і фрагментацію макроланцюгів і α -D-глюкопіранозних ланок.

Дослідження флокуляції у сироватці. Синтезований Кр-АР із СЗ 0.21 використали для осадження речовин сироватки, що утворюється після одержання кисломолочного сиру у промисловості.

Дослідження осадження у сироватці проводили турбідиметричним методом за наведеною методикою при рН меншому і більшому, ніж ізоелектричні точки протеїнів сироватки: рН 3.8 і рН 7.4, відповідно. Турбідиметричні дослідження свідчать, що відразу після додавання флокулянта Кр-АР у сироватку з рН 3.8 відбувається флокуляція і спостерігається освітлення протягом перших 10 хвилин, на що вказує зменшення абсорбції. Після цього абсорбція набуває майже постійного значення — плато на кривих (рис. 3а).

Швидкість флокуляції може бути інтерпретована як швидкість освітлення сироватки або швидкість зменшення абсорбції світла під дією флокулянта. За даними турбідиметрії (рис. 3а) одержали залежність швидкості освітлення сироватки від концентрації флокулянта Кр-АР протягом перших 5 хвилин (рис. 3б). Встановлено, що існують оптимальні значення концентрацій Кр-АР, при яких швидкість освітлення сироватки максимальна. Найбільшу швидкість освітлення спостерігали при концентраціях флокулянта Кр-АР в межах 43.7 — 58.0 мг/л.

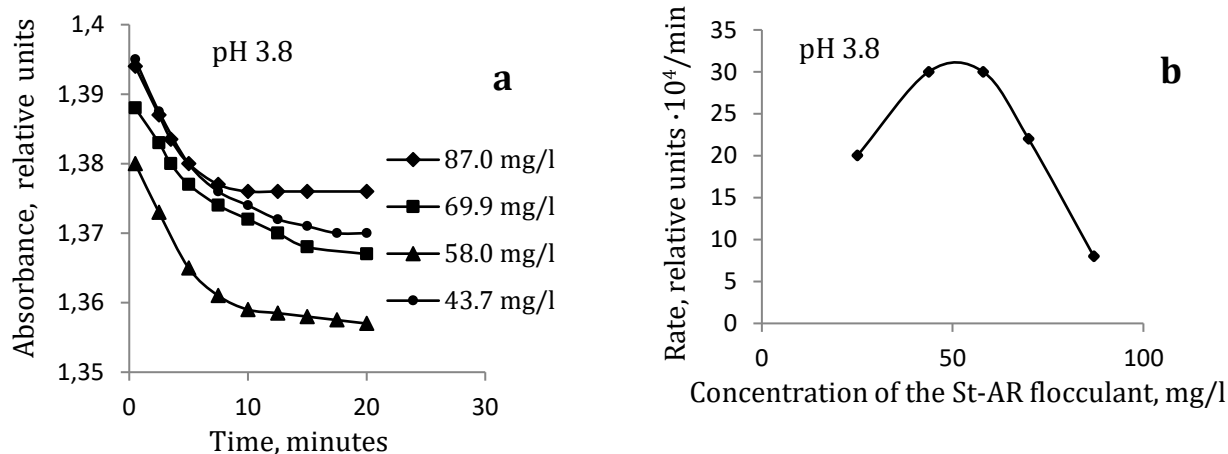


Fig. 3. Whey clarification kinetics at different St-AR flocculant concentrations (a) and clarification rate against St-AR concentration during 5 minutes initial period. Nitrogen content in St-AR [N] = 1.46%, DS 0.21, the whey pH of 3.8.

The starting whey absorbance without St-AR at the pH of 3.8 equals 1.48 relative units.

Рис. 3. Кінетика освітлення сироватки за різних концентрацій флокулянта Кр-АР (а) та залежність швидкості освітлення від концентрації Кр-АР протягом перших 5 хвилин (б). Вміст нітрогену у Кр-АР [N] = 1.46%, СЗ 0.21, рН сироватки 3.8. Початкова абсорбція сироватки без Кр-АР з рН 3.8 дорівнює 1.48 в.о.

Наявність максимуму швидкості освітлення в інтервалі невеликих концентрацій Кр-АР можна пояснити зміною конформації макромолекул полісахариду, а саме, їх «розгортанням» при менших концентраціях та поліпшенням умов міжмолекулярної взаємодії макрокатіонів Кр-АР з макромолекулами протеїнів та

кислотами сироватки. У результаті цього утворюються нерозчинні комплекси протеїн — полісахарид та нерозчинні солі з кислотами сироватки, їх швидка нуклеація та швидка вторинна агрегація [24] (рис. 3а). При більших концентраціях Кр-АР електростатична і дисперсійна взаємодія макромолекул

протеїну і полісахариду є меншою унаслідок щільнішої конформациї Кр-АР.

Відомо, що як ефективний флокулянт стічних вод широко досліджувався Хіт [1; 25;

26], хоча для такої мети він є досить дорогим. Для порівняння проведено турбідиметричне дослідження освітлення сироватки розчином Хіт (рис. 4).

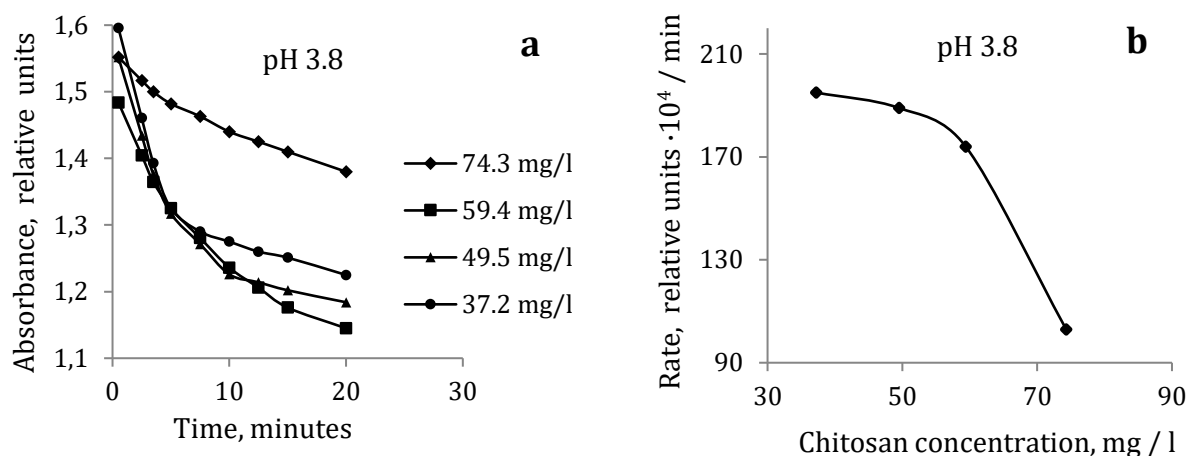


Fig. 4. Whey clarification kinetics at different chitosan-based flocculant concentrations (a) and clarification rate against chitosan concentration during 20 minutes initial period (b). The whey pH of 3.8.

Рис. 4. Кінетика освітлення сироватки за різних концентрацій флокулянта хітозану (а) та залежність швидкості освітлення сироватки від концентрації Хіт протягом перших 20 хвилин (б). рН сироватки 3.8.

З рис. 4а видно, що абсорбція після додавання Хіт поступово зменшується протягом 20 хвилин. Значення постійної абсорбції (плато) при певній концентрації флокулянта Хіт досягається протягом тривалішого часу, ніж Кр-АР, а також з меншими значеннями абсорбції, що може бути пояснено більшим вмістом аміногруп і більшою щільністю позитивних зарядів у макрокатіоні Хіт. Швидкості освітлення під дією Хіт збільшується при зменшенні концентрації Хіт до 37.2 мг/л. Дослідження при меншій концентрації не проводили. Очевидно, що і у випадку Хіт існує оптимальна концентрація, за якої швидкість флокуляції найбільша.

При порівнянні рис. 3а та 4а видно, що швидкості освітлення у сироватці під дією Хіт за однакових умов (рН 3.8 та концентрація флокулянта) на порядок більші, ніж під дією Кр-АР. Це, очевидно, зумовлено більшим вмістом амонійних груп у Хіт. До аналогічних висновків прийшли автори [27], які показали, що ефективність осадження дисперсій каоліну катіонними крохмаллями збільшується при більших значеннях СЗ і довжини макромолекули катіонних крохмалів.

Показано, що ефективність освітлення сироватки дією катіонного крохмалю залежить від рН середовища. При проведенні турбідиметричних досліджень при рН 7.4

встановлено, що освітлення сироватки не відбувається (рис. 5).

Початкова абсорбція сироватки перед додаванням Кр-АР при рН 7.4 дорівнює 1.38 в.о., а при рН 3.8 — 1.48 в.о. Це можна пояснити зміною конформациї протеїнів сироватки при рН, більшому або меншому за їх ізоелектричну точку, та зміною електростатичної взаємодії протеїнів, кислот та інших складників сироватки, що змінює оптичну густину колоїдної системи сироватки.

Вміст сухих речовин у досліджуваній сироватці складає 7.25 %. Кислотна складова (молочна кислота, інші органічні кислоти, хлоридна кислота тощо) досліджуваної сироватки складає 0.0067 г-екв/л, що відповідає 67°Т (рН 3.8). У склад протеїнів сирної сироватки входять в основному глобуліни та сироватковий альбумін. Ізоелектрична точка α -лактоглобулінів – рН 4.8, β -лактоглобуліну – близька рН 5.3, а сироваткового альбуміну – рН 5.3 згідно з [24]. З огляду на це, протеїни сироватки при рН 7.4 переважно знаходяться у вигляді макроаніонів, які електростатично миттєво взаємодіють з макрокатіонами флокулянта Кр-АР. При цьому утворюються стійкі міжмолекулярні полімерні комплекси, а абсорбція світла у сироватці миттєво зростає з 1.38 в.о. до більших значень (рис. 5).

Протягом певного часу мутність зростає, або залишається постійною. Очевидно, що збільшення мутності сироватки при pH 7.4, який є більшим ізоелектричної точки протеїнів сироватки, протягом перших 20

хвилин у присутності Кр-АР зумовлено утворенням стійких міжмолекулярних комплексів Кр-АР з протеїнами та з присутніми кислотами [24].

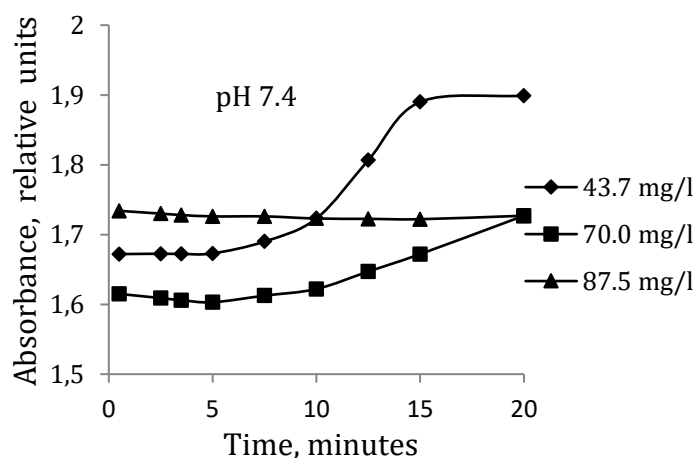


Fig. 5. Whey clarification kinetics at different St-AR flocculant concentrations. Nitrogen content in St-AR [N] = 1.46%, DS 0.21, the whey pH of 7.4. The starting whey absorbance without St-AR the pH of 7.4 equals 1.38 relative units.
Рис. 5. Кінетика освітлення сироватки за різних концентрацій Кр-АР. Вміст нітрогену у Кр-АР [N] = 1.46%, СЗ 0.21, сироватка з pH 7.4. Початкова абсорбція сироватки без Кр-АР з pH 7.4 дорівнює 1.38 в.о.

Висновки

Катіонуючий реагент 2-гідрокси-3-хлоропропілтриетиламоній хлорид одержали однореакторним методом з виходом 79 % і використали для катіонування кукурудзяного крохмалю.

Термогравіметричні дослідження показали, що термостійкість катіонного крохмалю зменшується у порівнянні з вихідним кукурудзяним крохмалем після клейстеризації, що пояснено зменшенням міжмолекулярних взаємодій і впорядкованості макроланцюгів в результаті введення у макромолекулу 2-гідроксипропілтриетиламонійного фрагменту з кватернізованим атомом нітрогену.

Синтезований катіонний крохмаль із ступенем заміщення 0.21 досліджено як флокулянт для освітлення сироватки після виробництва кисломолочного сиру. Показано, що швидкість освітлення залежить від концентрації катіонного крохмалю і pH сироватки. Найбільша швидкість освітлення спостерігається при концентраціях Кр-АР 43.7 – 58.0 мг/л і pH сироватки нижче ізоелектричних точок протеїнів сироватки – pH 3.8. Одержані результати дозволяють розглядати катіонний крохмаль, одержаний спрощеним методом, як перспективний, недорогий, біодеградабельний, нетоксичний флокулянт для осадження речовин сироватки після виробництва кисломолочного сиру і

подальших досліджень використання катіонного крохмалю як флокулянта.

Bibliography

- [1] Water Soluble Polymer Flocculants: Synthesis, Characterization, and Performance Assessment / V. Vajihinejad, S. P. Gumfekar, B. Bazoubandi [et al.] // *Macromolecular Materials and Engineering*. - 2019. - 304, 800526. 1. - 43 p.
- [2] Synthesis, Characterization, and Sludge Dewaterability Evaluation of the Chitosan-Based Flocculant CCPAD / C. Shi, W. Sun, Y. Sun [et al.] // *Polymers*. - 2019. - Vol. 11, N1. - 95.
- [3] Investigation of the role of flocculation conditions in recuperative thickening on dewatering performance and biogas production. / J. Cobbledick, V. Zhang, S. Rollings - Scattergood, D.R. Latulippe // *Environmental Technology*. - 2017. - Vol. 38(21). - P.2650 - 2660.
- [4] Synthesis of a Cationic Polyacrylamide under UV Initiation and Its Flocculation in Estrone Removal / J. Sun, X. Ma, X. Li [et al.] // *International Journal of Polymer Science*. - 2018. - Vol. 2018, Article ID 8230965.
- [5] Flocculation properties and kinetic investigation of polyacrylamide with different cationic monomer content for high turbid water purification / J. Ma, K. Fu, X. Fu [et al.] // *Separation and Purification Technology*. - 2017. - Vol. 182. - P. 134 - 143.
- [6] Implications for public health demands alternatives to inorganic and synthetic flocculants: bioflocculants as important candidates / K. Okaiyeto, U. U. Nwodo, S. A. Okoli [et al.] // *Microbiology Open*. - 2016. - Vol. 5(2). - P.177 - 211.
- [7] Synthesis, characterization and application of a novel starchbased flocculant with high flocculation and dewatering properties / J.-P. Wang, S. J. Yuan, Y. Wangb

- [et al.] // Water Research. – 2013. – Vol. 47(8). – P.2643 – 2648.
- [8] Salehizadeh H. Recent advances in polysaccharide bio-based flocculants / H. Salehizadeh, N. Yan, R. Farnood // *Biotechnology Advances*. – 2018. – Vol. 36(1). – P.92–119.
- [9] V-Initiated Graft Copolymerization of Cationic Chitosan – Based Flocculants for Treatment of Zinc Phosphate – Contaminated / Y. Sun, M. Ren, C. Zhu [et al.] // *Wastewater. Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 20016. – Vol. 55(38). – P.10025 – 10035.
- [10] S. Pal Synthesis, characterization and flocculation characteristics of cationic glycogen: a novel polymeric flocculant / S. Pal, D. Mal, R. P. Singh // *Colloids Surf. A: Physiochem. Eng. Aspects*. – 2006. – Vol. 289(1-3). – P. 193 – 199.
- [11] Orts Biopolymer additives to reduce erosioninduced soil losses during irrigation. / W. J. Orts, R. E. Sojka, G. M. Glenn // *Ind. Crops Prod.* – 2000.- – Vol. 11(1). – P.19 – 29.
- [12] Meat & bone meal extract and gelatin as renewable flocculants / G. J. Piazza, R. A. Garcia // *Bioresource Technology*. – 2010. – Vol.101(2). – P. 781 – 787.
- [13] A novel way to obtain effective cationic starch flocculants / E. Lekniute-Kyzike, J. Bendoraitiene, P. P. Danilovas [et al.] // *Desalination and Water Treatment*. – 2016. – Vol. 57(50). – P. 23728 – 23738.
- [14] Properties of acid whey as a function of pH and temperature / J. Chandrapala, M. C. Duke, S. R. Gray [et al.] // *Journal of Dairy Science*. – 2015. – Vol. 98(7). – P. 4352 – 4363.
- [15] Use of Chitosan for Selective Removal of β -Lactoglobulin from Whey / E. Casal, A. Montilla, F. J. Moreno [et al.] // *Journal of Dairy Science*. – 2006. – Vol. 89(5). – P.1384 – 1389.
- [16] Cationation of starch with an aminating reagent based on triethylamine and epichlorohydrin / O. A. Kostyk, O. H. Budishevskaya, V. B. Vostres [et al.] // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2019. – N 6. – P.113 – 120.
- [17] Mohomane S. M. Thermal Degradation Kinetics of Sugarcane Bagasse and Soft Wood Cellulose / S. M. Mohomane, T. E. Motaung, N. Revaprasadu // *Materials*. – 2017. – Vol. 10(11). – P.1246 – 1258.
- [18] Thermal Behavior of Sweet Potato Starch by Non-Isothermal Thermogravimetric Analysis / Y. Liu, L. Yang, C. Ma, Y. Zhang // *Materials (Basel)*. – 2019. – Vol. 12(5). – 699 – 710.
- [19] Y. Wang Synthesis of cationic starch with a high degree of substitution in an ionic liquid / Y. Wang, W. Xie // *Carbohydrate Polymers*. – 2010. – Vol. 80(4). –P.1172 – 1177.
- [20] A novel approach of utilizing quaternized chitosan as a catalyst for the eco-friendly cycloaddition of epoxides with CO₂ / J. Tharun, Y. Hwang, R. Roshan [et al.] // *Catalysis Science & Technology*. – 2012. – Vol. 2(8). – P.1674 – 1680.
- [21] Preparation and Characterization of Quaternized Chitosan Derivatives and Assessment of Their Antioxidant Activity / F. Luan, L. Wei, J. Zhang [et al.] // *Molecules*. – 2018. –Vol. 23(3). – 516.
- [22] A comparison of methods to quantify cationization of cellulosic pulps / N. Odabas, H. Amer, U. Henniges. [et al.] // *Journal of Wood Chemistry and Technology*. – 2016. – Vol. 37(2). – P.136 – 147.
- [23] [23] Preparing cationic cotton linter cellulose with high substitution degree by ultrasonic treatment / F. Zhang, Z. Pang, C. Dong, Z. Liu // *Carbohydrate Polymers*. – 2015. – Vol. 132. – P.214 – 220.
- [24] Wagoner T.Designing Whey Protein – Polysaccharide Particles for Colloidal Stability / T. Wagoner, B. Vardhanabhuti, E. A. Foegeding // *Annual Review Food Science and Technology*. – 2016. – Vol. 7(1). – P.93 – 116.
- [25] Zeng D. Application of a chitosan flocculant to water treatment / D. Zeng, J. Wu, J. F. Kennedy // *Carbohydr. Polym.* – 2008. – Vol. 71(1). – P.135 – 139.
- [26] Preparation and flocculation properties of cationic starch/chitosan crosslinking-copolymer / Lijun You, Feifei Lu, Dan Li [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. –Vol. 172. – P.38 – 45.
- [27] Properties and Flocculation Efficiency of Highly Cationized Starch Derivatives / D.-O. Krentz, C. Lohmann, S. Schwarz [et al.] // *Starch - Stärke*. – 2006. – Vol. 58 (3 – 4). – P. 161 – 169.

References

- [1] Vajihinejad, V., Gumfekar, S. P., Bazoubandi, B., Rostami Najafabadi, Z., Soares, J. B. P. (2018). Water Soluble Polymer Flocculants: Synthesis, Characterization, and Performance Assessment. *Macromolecular Materials and Engineering*, 304, 800526, 1 – 43 p. <https://doi.org/10.1002/mame.201800526>
- [2] Shi, C., Sun, W., Sun, Y., Chen, L., Xu, Y., Tang, M. (2019). Synthesis, Characterization, and Sludge Dewaterability Evaluation of the Chitosan-Based Flocculant CCPAD. *Polymers*, 11(1), 95 – 115. <https://doi.org/10.3390/polym11010095>
- [3] Cobbledick, J., Zhang, V., Rollings-Scattergood, S., Latulippe, D. R. (2017). Investigation of the role of flocculation conditions in recuperative thickening on dewatering performance and biogas production. *Environmental Technology*, 38(21), 2650 – 2660. <http://doi.org/10.1080/09593330.2016.1272639>
- [4] Sun, J., Ma, X., Li, X., Fan, J., Chen, Q., Liu, X., Pan J. (2018). Synthesis of a Cationic Polyacrylamide under UV Initiation and Its Flocculation in Estrone Removal *International Journal of Polymer Science*. 2018 (Article ID 8230965), 11. <https://doi.org/10.1155/2018/8230965>
- [5] Ma J., Fu, K., Fu, X., Guan, Q., Ding, L., Shi, J., Zhu, G., Zhang, X., Zhang, S., Jiang, L. (2017). Flocculation properties and kinetic investigation of polyacrylamide with different cationic monomer content for high turbid water purification. *Separation and Purification Technology*, 182, 134 – 143. <http://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.048>
- [6] Okaiyeto, K., Nwodo, U. U., Okoli, S. A., Mabinya, L. V., Okoh, A. I. (2016). Implications for public health demands alternatives to inorganic and synthetic flocculants: bioflocculants as important candidates. *Microbiol. Open*. 5(2), 177 – 211. <http://doi.org/10.1002/mbo3.334>
- [7] Wang, J.-P., Yuan, S. – J., Wang, Y., Yu, H. – Q. (2013). Synthesis, characterization and application of a novel starchbased flocculant with high flocculation and dewatering properties. *Water Research*, 47(8), 2643 – 2648.
- [8] Salehizadeh, H., Yan, N., Farnood, R. (2018). Recent advances in polysaccharide bio-based flocculants. *Biotechnology Advances*, 36(1), 92 – 119. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.10.002>
- [9] Sun, Y., Ren, M., Zhu, C., Xu, Y., Zheng, H., Xiao, X., Wu, H., Xia N., You, Z. (2016). UV-Initiated Graft Copolymerization of Cationic Chitosan-Based Flocculants for Treatment of Zinc Phosphate-

- Contaminated Wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(38), 10025 – 10035. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02855>
- [10] Pal, S., Mal, D., Singh, R. P. (2006). Synthesis, characterization and flocculation characteristics of cationic glycogen: a novel polymeric flocculant. *Colloids Surf. A: Physiochem. Eng. Aspects*, 289(3), 193 – 199. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.04.034>
- [11] Orts, W. J., Sojka, R. E., Glenn, G. M. (2000). Biopolymer additives to reduce erosion-induced soil losses during irrigation. *Ind. Crops Prod*, 11(1), 19 – 29. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(99\)00030-8](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(99)00030-8)
- [12] Piazza, G. J., Garcia, R. A. (2010). Meat & bone meal extract and gelatin as renewable flocculants. *Bioresource Technology*, 101(2), 781 – 787. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.078>
- [13] Lekniute-Kyzike, E., Bendoraitiene, J., Danilovas, P. P., Zemaitaitis, A. (2016). A novel way to obtain effective cationic starch flocculants. *Desalination and Water Treatment*, 57(50), 23728 – 23738. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2016.1138892>
- [14] Chandrapala, J., Duke, M. C., Gray, S. R., Zisu, B., Weeks, M., Palmer, M., Vasiljevic, T. (2015). Properties of acid whey as a function of pH and temperature. *Journal of Dairy Science*. 98(7), 4352 – 4363. <http://dx.doi.org/10.3168/jds.2015-9435>
- [15] Casal, E., Montilla, A., Moreno, F. J., Olano, A., Corzo, N. (2006). Use of Chitosan for Selective Removal of β -Lactoglobulin from Whey. *Journal of Dairy Science*, 89(5), 1384 – 1389. [doi:10.3168/jds.s0022-0302\(06\)72206-8](https://doi.org/10.3168/jds.s0022-0302(06)72206-8)
- [16] Kostyk, O. A., Budishevskaya, O. H., Vostres, V. B., Nadashkevych, Z. Y., Voronov S. A. (2019). Cationation of starch with an aminating reagent based on triethylamine and epichlorohydrin. *Issues of chemistry and chemical technology*, 6, 113 – 120. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-113-120>
- [17] Mohomane, S. M., Motaung, T. E., Revaprasadu, N. (2017). Thermal Degradation Kinetics of Sugarcane Bagasse and Soft Wood Cellulose. *Materials*, 10(11), 1246 – 1258. <http://dx.doi.org/10.3390/ma10111246>
- [18] Liu, Y., Yang, L., Ma, C., Zhang, Y. (2019). Thermal Behavior of Sweet Potato Starch. by Non-Isothermal Thermogravimetric Analysis. *Materials (Basel)*, 12(5), 699-710. <http://dx.doi.org/10.3390/ma12050699>
- [19] Wang, Y., Xie, W. (2010). Synthesis of cationic starch with a high degree of substitution in an ionic liquid. *Carbohydrate Polymers*, 80(4), 1172 – 1177. [doi:10.1016/j.carbpol.2010.01.042](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.042)
- [20] Tharun, J., Hwang, Y., Roshan, R., Ahn, S., Kathalikkattil, A. C., Park, D.-W. (2012). A novel approach of utilizing quaternized chitosan as a catalyst for the eco-friendly cycloaddition of epoxides with CO₂. *Catalysis Science & Technology*, 2(8), 1674 – 1680. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cy20137b>
- [21] Luan, F., Wei, L., Zhang, J., Tan, W., Chen, Y., Dong, F., Li, Q., Guo, Z. (2018). Preparation and Characterization of Quaternized Chitosan Derivatives and Assessment of Their Antioxidant Activity. *Molecules*, 23(3), 516. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules23030516>
- [22] Odabas, N., Amer, H., Henniges, U., Potthast, A., Rosenau, T. (2016). A comparison of methods to quantify cationization of cellulosic pulps. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 37(2), 136 – 147. [doi:10.1080/02773813.2016.1253100](https://doi.org/10.1080/02773813.2016.1253100)
- [23] Zhang, F., Pang, Z., Dong, C., Liu, Z. (2015). Preparing cationic cotton linter cellulose with high substitution degree by ultrasonic treatment. *Carbohydrate Polymers*, 132, 214 – 220. [doi:10.1016/j.carbpol.2015.06.055](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.06.055)
- [24] Wagoner, T., Vardhanabhuti, B., Foegeding, E. A. (2016) Designing Whey Protein – Polysaccharide Particles for Colloidal Stability. *Annual Review of Food Science and Technology*, 7(1), 93 – 116. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-food-041715-033315>
- [25] Zeng, D., Wu, J., Kennedy, J. F. (2008). Application of a chitosan flocculant to water treatment. *Carbohydr. Polym.* 71(1), 135 – 139. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.07.039>
- [26] You, L., Lu, F., Li, D., Qiao, Z., Yin, Y. (2009). Preparation and flocculation properties of cationic starch/chitosan crosslinking-copolymer. *Journal of Hazardous Materials*, 172(1), 38 – 45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.120>
- [27] Krentz, D. O., Lohmann, C., Schwarz, S., Bratskaya, S., Liebert, T., Laube, J., Heinze, T., Werner – Michael Kulicke, W. – M. (2006). Properties and Flocculation Efficiency of Highly Cationized Starch Derivatives. *Starch – Stärke*, 58, 161 – 169. <http://dx.doi.org/10.1002/star.200500431>



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 543.421:637.07

MONITORING OF CONTENT OF SODIUM, POTASSIUM, CALCIUM AND MAGNESIUM IN WHEY PROCESSED PRODUCTS

Oleg I. Yurchenko¹, Sergei M. Gubskii², Tetyana V. Chernozhuk¹, Alexandr N. Baklanov¹, Oleksii A. Kravchenko¹

¹V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

²Kharkiv State University of Food Technology and Trade, 333, Klochkivska St., 61051 Kharkiv, Ukraine

Received 9 October 2019; revised 11 June 2020; accepted 13 June 2020; available online 22 June 2020

Abstract

The influence of Triton X-100 concentration and time of ultrasonic treatment (frequency 44 kHz, intensity 1.5 W/cm²) on the determination of sodium, potassium, calcium and magnesium in whey processed products by atomic absorption spectroscopy (AAS) was studied. It was shown that the maximum value of the analytical signal is achieved with a mass fraction of Triton X-100 of 5 % and an ultrasonic treatment time of 15 min. The sensitivity of measurements increases from one and a half to two times. Procedures have been developed for determining the content of sodium, potassium, calcium and magnesium in whey and products of its processing by AAS and atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma (AES-ICP). Validation of the results of determination of magnesium and calcium by AAS and AES-ICP was carried out by varying the weight of the sample and standard addition method.

Key words: whey; triton X-100; ultrasound; atomic absorption spectroscopy; inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy.

МОНІТОРИНГ ВМІСТУ НАТРІЮ, КАЛІЮ, КАЛЬЦІЮ ТА МАГНІЮ В ПРОДУКТАХ ПЕРЕРОБКИ МОЛОЧНОЇ СИРОВАТКИ

Олег І. Юрченко¹, Сергій М. Губський², Тетяна В. Черножук¹, Олександр М. Бакланов¹, Олексій А. Кравченко¹.

¹Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, пл. Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

²Харківський державний університет харчування та торгівлі, вул. Клочківська, 333, Харків, 61051, Україна

Анотація

Досліджено вплив концентрації Тритон X-100 та часу обробки ультразвуком (частота 44 кГц, інтенсивність 1.5 Вт/см²) на визначення Натрію, Калію, Кальцію та Магнію у продуктах переробки молочної сироватки методом атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС). Показано, що максимальне значення аналітичного сигналу досягається при масовій частці Тритон X-100 5% та часі обробки ультразвуком 15 хв. Чутливість вимірювань збільшується від півтора до двох разів. Розроблені методики визначення вмісту Натрію, Калію, Кальцію та Магнію в сироватці та продуктах її переробки методами ААС та атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП). Перевірку правильності результатів визначення Магнію та Кальцію методами ААС та АЕС-ІЗП проведено методами варіювання маси наважки та добавок.

Ключові слова: молочна сироватка; тритон X-100; ультразвук; атомно-абсорбційна спектроскопія; атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою

*Corresponding author: e-mail: baklanov_oleksandr@meta.ua

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082004

МОНІТОРИНГ СОДЕРЖАННЯ НАТРІЯ, КАЛІЯ, КАЛЬЦІЯ І МАГНІЯ В ПРОДУКТАХ ПЕРЕРАБОТКИ МОЛОЧНОЇ СЫВОРОТКИ

Олег И. Юрченко¹, Сергей М. Губский², Татьяна В. Черножук¹, Александр Н. Бакланов¹, Алексей А. Кравченко¹.

¹Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

²Харьковский государственный университет питания и торговли, ул. Клочковская, 333, Харьков, 61051, Украина

Аннотация

Исследовано влияние концентрации Тритона X-100 и времени обработки ультразвуком (частота 44 кГц, интенсивность 1,5 Вт/см²) на определение натрия, калия, кальция и магния в продуктах переработки молочной сыворотки методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Показано, что максимальное значение аналитического сигнала достигается при массовой доле Тритона X-100 5% и времени обработки ультразвуком 15 мин. Чувствительность измерений увеличивается от полутора до двух раз. Разработаны методики определения содержания натрия, калия, кальция и магния в сыворотке и продуктах ее переработки методами ААС и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Проверка правильности результатов определения магния и кальция методами ААС и АЭС-ИСП проведена методами варьирования массы навески и добавок.

Ключевые слова: молочная сыворотка; Тритон X-100; ультразвук; атомно-абсорбционная спектроскопия; атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой.

Вступ

При переробці молока в процесі виробництва твердих сирів, сирів та казеїну в якості побічного продукту утворюється молочна сироватка. Переробка її в окремі компоненти є важливою проблемою сучасного стану науки і технології молочних продуктів та дозволяє вирішувати ряд проблем [1–4]. Сироватка використовується при виробництві білкових концентратів [5].

Згідно з літературними даними, сироватка має терапевтичний потенціал [6; 7], є енергетично цінним та збагаченим на корисні сполуки молочним продуктом [8; 9], в якому міститься близько 50 % сухих речовин молока і до 200 різних речовин. Серед останніх слід відзначити білки, мінеральні солі, лактозу, а також вітаміни, ферменти, органічні кислоти. Поряд з поживною цінністю, молочна сироватка та продукти її переробки мають дієтичне та лікувальне значення.

У теперішній час у зв'язку з широким розповсюдженням мембранних методів (ультрафільтрація, зворотний осмос, електродіаліз) з'явилася можливість більш глибокої переробки молочної сироватки з отриманням сухих концентратів, до яких відноситься суха молочна сироватка демінералізована (СМСД). Мембранні процеси засновані на фракціонуванні багатокомпонентного субстрату (в нашому випадку – сироватки) за допомогою мембран різної пористості, що забезпечують поділ системи на фракції «концентрат» та «фільтрат» відповідно до розмірів молекул компонентів. Напівпроникні мембрани різної пористості при цьому виступають у ролі «молекулярного сита» [10; 11]. При ультрафільтрації мембрана

затримує лише високомолекулярні сполуки та пропускає з фільтром речовини, що утворюють «істинний» розчин. Так, при ультрафільтрації молочної сироватки затримується (концентрується) білок, а у фільтрат (?) попадають солі і лактоза. У фільтрат переходить близько 30 % кальцію, 90 % калію та натрію, 70 % магнію, 80 % хлору та 50 % фосфору, які містилися в початковій сироватці. Вміст вітамінів в концентраті такий самий, як і в вихідній сироватці. Необхідний тиск для здійснення процесу ультрафільтрації (за принципом зворотного осмосу) знаходиться на рівні 0.1 – 1 МПа (1 – 10 атм).

У результаті ультрафільтрації отримують білковий концентрат (реагент), що містить високомолекулярні сполуки молочної сироватки (і, відповідно його концентрації, компоненти) і фільтрат (пермеат) – розчин лактози, мінеральних солей та інших низькомолекулярних сполук, аналогічний за складом молочній сироватці [11].

Технологічний процес виробництва СМСД є багатоетапним, з поступовим зменшенням концентрації мінеральних речовин до необхідного рівня, що визначається технічними умовами виробництва. Величина мінералізації є важливим фактором на стадії сушки, який впливає на стан вакуум-випарного і сушильного обладнання. З іншого боку, ефективність поділу багатокомпонентної системи, якою є молочна сироватка, на складові, вимагає розробки та затвердження методик контролю вмісту цих складових на всіх стадіях виробництва, що є актуальним питанням для потреб ефективного виробництва.

У якості методів дослідження вмісту мінеральних компонентів молочних продуктах доцільно використовувати різновиди атомно-абсорбційної (ААС) та атомно-емісійної (АЕС) спектроскопії [12; 13]. Ефективним методом інтенсифікації пробопідготовки для наступного визначення методами ААС, АЕС та іншими методами є використання ультразвукового випромінювання [14–17]. Переваги даних методів хімічного аналізу полягають у можливості одночасного визначення макро- і мікроелементів, експресності вимірювань, простоті градування, високій стабільності аналітичного сигналу і відносно слабких матричних ефектах.

Важливу роль при визначенні аналітів в багатоконпонентних зразках відіграють сучасні методи пробопідготовки для аналізу продуктів харчування [15; 18]. Для підвищення чутливості визначення та більш повного переведення аналіту зі зразка в досліджувану пробу використовують спосіб, що передбачає додавання поверхнево-активних речовин (ПАР) для утворення нового середовища [19]. Останній спосіб застосовується також з одночасною стабілізацією мікрооточення аналіту за допомогою ультразвукової обробки [20].

Мета даної роботи полягала в розробці методики визначення вмісту Натрію, Калію, Кальцію та Магнію, що становлять основу мінеральної частини у вихідному, проміжних (ретенат, пермеат) і кінцевому продуктах процесу переробки молочної сироватки підсирної в СМСД. Продукти переробки сироватки використовують для приготування продуктів харчування для воїнів збройних сил України. Вони мають велику енергетичну ємність. Раніше такі комплексні дослідження продуктів переробки сироватки на вміст лужних та лужноземельних металів не проводились.

Експериментальна частина

Реактиви та використане обладнання. У роботі використано атомно-абсорбційний спектрометр С-115М1 (полум'яний варіант), лампи з порожнистим катодом, полум'я ацетилен-повітря. Вимірювання проводили при довжинах хвиль: Натрій – 589.0 нм; Калій – 766.5 нм; Магній – 422.7 нм; Кальцій – 285.4 нм. Сила струму на лампі – 7.5 мА, ширина щілини монохроматора – 0.1 нм, напруга на ФЕУ – 1.1 кВ. Також використано атомно-емісійний спектрометр з індуктивно-зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП) іCAP 6300 ДУО: швидкість плазмоутворюючого потоку Аргону – 12 л/хв; потужність плазми 1350 Вт; режим спостереження плазми – аксіальний,

потік Аргону у розпилювачі – 0.55 л/хв; швидкість обертання насоса – 50 об/хв; час інтегрування сигналу – 20 с; 5 паралельних вимірювань. Для градування використовували стандартні зразки складу, виготовлені в Фізико-хімічному інституті імені А.В. Богатського НАН України (м. Одеса). Інші реактиви були кваліфікації «х.ч». Рідкі зразки молочної сироватки, ретендату та пермеату були відібрані з виробничої лінії з випуску СМСД підсирна з рівнем демінералізації 40 % (ДП «Мілкленд-Україна»), що є кінцевим продуктом процесу переробки.

Пробопідготовка. Сироватку, ретендат і пермеат розбавляли бідистильованою водою в 100, 1000 або 10000 разів (в залежності від того, який елемент визначали). Наважку сухої речовини розчиняли в мірній колбі місткістю 100 см³.

Розчини Натрію, Калію, Кальцію та Магнію для побудови градувального графіку були приготовлені шляхом розведення вихідного розчину відповідного металу з концентрацією 0.1 г/л.

Розчин для визначення вмісту Магнію та Кальцію в молочної сироватці з використанням Тритон Х-100 та ультразвукової обробки готували наступним чином. До наважки зразку ($m = 0.2056$ г) додавали 1 см³ конц. HNO₃, 4 см³ водного розчину Тритон Х-100 з масовою часткою 5 % та перемішували магнітною мішалкою 30 хв. Розчин кількісно переносили в мірну колбу місткістю 10 см³, доводили до позначки дистильованою водою та обробляли 15 хв ультразвуком. При цьому отримували стабільні та однорідні розчини, що не розшаровувалися протягом 6 діб.

Результати та їх обговорення

Дослідження вмісту Калію та Натрію в продуктах переробки сироватки методами ААС та АЕС-ІЗП. При використанні методів ААС та АЕС-ІЗП найбільше значення має ефективність розпорошення аналізованих зразків. Якісне диспергування розчинів і утворення крапель розчину якомога меншого розміру дозволяють довше утримувати в атомарному стані визначувані аналіти. Одним з простих, але дуже ефективних способів досягнення бажаного результату є використання поверхнево-активних речовин. Комбіноване використання ПАР та ультразвукового опромінювання дозволяє підвищити чутливість та прецизійність результатів аналізу.

При використанні ПАР Тритон Х-100 на межі розподілу фаз зменшується поверхневий натяг, в'язкість та розмір крапель аерозолу та

змінюються окисно-відновні характеристики полум'я, розподіл заряду молекул, ефективність енергії збудження.

У табл. 1 наведені результати визначення Калію в сироватці та продуктах її переробки методом ААС, а також другим незалежним методом АЕС-ІЗП.

The results of determination of potassium in whey and products of its processing by AAS and ICP-AES methods (n = 5, P = 0.95)

Table 1

Табл. 1

Результати визначення Калію в сироватці і продуктах її переробки методами ААС та АЕС-ІЗП (n = 5, P = 0.95)

Зразок	Вміст Калію, г/л Метод ААС	S _r	Вміст Калію г/кг Метод АЕС-ІЗП	S _r	F	t
Сироватка	1.37 ± 0.03	0.02	1.36 ± 0.03	0.02	3.65	1.30
Ретентат	2.24 ± 0.04	0.02	2.22 ± 0.03	0.02	3.80	1.28
Пермеат	1.07 ± 0.03	0.02	1.05 ± 0.03	0.02	1.90	1.67
Суша речовина	15.5 ± 0.3 г/кг	0.02	15.4 ± 0.3 мг/кг	0.02	1.80	0.38

Порівняння відтворюваності результатів визначення Калію методами ААС та АЕС-ІЗП за критерієм Фішера свідчить про відсутність значимої різниці між дисперсіями. Отримані експериментальні значення критерію Фішера у всіх випадках суттєво нижчі, ніж табличне значення. Це свідчить про те, що отримані результати належать до однієї вибірки і дозволяє порівнювати середні значення. $F_{\text{табл}} (P = 0.95; f_1 = 4; f_2 = 4) = 4.94, F < F_{\text{табл}}$. Результати

визначення методами ААС та АЕС-ІЗП для усіх досліджених зразків не відрізняються статистично значимо за критерієм Стюдента, що є доказом відсутності систематичної погрішності в результатах обох методів. $t_{\text{табл}} (P = 0.95; f = 8) = 2.31, t < t_{\text{табл}}$.

Результати визначення Натрію у сироватці і продуктах її переробки методами ААС та АЕС-ІЗП наведені у табл. 2.

Results of determination of sodium content by AAS and ICP-AES methods in whey and products of its processing (n = 5, P = 0.95)

Table 2

Табл. 2

Результати визначення вмісту Натрію методами ААС та АЕС-ІЗП у сироватці та продуктах її переробки (n = 5, P = 0.95)

Зразок	Вміст Натрію, г/л ААС	S _r	Вміст Натрію, г/л АЕС-ІЗП	S _r	F	t _{1,2}
Сироватка	0.14 ± 0.03	0.02	0.16 ± 0.03	0.03	1.76	0.68
Ретентат	0.74 ± 0.03	0.03	0.77 ± 0.04	0.03	1.16	1.30
Пермеат	0.30 ± 0.03	0.02	0.34 ± 0.04	0.03	1.89	1.43
Суша речовина	5.63 ± 0.07 г/кг	0.03	5.68 ± 0.06 г/кг	0.03	2.12	1.61

При визначенні вмісту Натрію у сироватці та продуктах її переробки методами ААС та АЕС-ІЗП отримані результати, які свідчать про задовільну правильність і високу прецизійність застосованих методик аналізу.

Атомно-абсорбційне та атомно-емісійне з індуктивно-зв'язаною плазмою визначення вмісту Магнію та Кальцію в молочній сироватці з

використанням Тритон Х-100 та ультразвукової обробки. Першим етапом роботи було дослідження впливу концентрації Тритон Х-100 на величину аналітичного сигналу при атомно-абсорбційному визначенні Магнію та Кальцію, результати якого наведені у табл. 3.

Influence of Triton X-100 concentration on the atomic absorption determination of Magnesium and Calcium in whey (n=5, P=0.95)

Table 3

Табл. 3

Вплив концентрації Тритон Х-100 на атомно-абсорбційне визначення Магнію та Кальцію у сироватці (n=5, P=0.95)

Масова частка Тритон Х-100, %	Вміст Магнію, мг/кг		Вміст Кальцію, мг/кг	
	C _{сер} ± Δ	S _r	C _{сер} ± Δ	S _r
3	2.66 ± 0.08	0.03	83.0 ± 1.5	0.02
4	2.70 ± 0.09	0.03	83.2 ± 1.5	0.02
5	2.73 ± 0.07	0.03	83.3 ± 1.5	0.02
6	2.66 ± 0.07	0.03	83.2 ± 1.6	0.02

Шляхом варіювання масової частки Тритон X-100 у розчині встановлено, що аналітичний сигнал мало залежить від вмісту ПАР у розчині при варіюванні концентрації ПАР від 3 до 6 %.

Максимальне значення аналітичного сигналу було отримано при додаванні в аналізовані та стандартні розчини Тритону X-100 з масовою часткою, що становить 5 %.

Table 4

Influence of time of ultrasonic treatment on the content of Magnesium and Calcium obtained during their atomic absorption determination in whey (n = 5, P = 0.95) (n=5, P=0.95)

Табл. 4

Вплив часу обробки ультразвуком на вміст Магнію та Кальцію, отриманий при їх атомно-абсорбційному визначенні у сироватці (n=5, P=0.95)

Час обробки УЗ, хв	Вміст Магнію, г/кг		Вміст Кальцію, мг/кг	
	$C_{сер} \pm \Delta$	S_r	$C_{сер} \pm \Delta$	S_r
10	2.73 ± 0.05	0.014	83.3 ± 1.5	0.011
15	2.85 ± 0.06	0.011	84.7 ± 1.5	0.012
20	2.79 ± 0.05	0.015	84.2 ± 1.5	0.017
25	2.76 ± 0.05	0.010	84.1 ± 1.6	0.013

При встановленні оптимального часу обробки ультразвуком розчини обробляли ультразвуком від 10 до 30 хв. При цьому отримують стабільні та однорідні розчини, які не розшаровувалися протягом 6 діб. Залежність вмісту Магнію та Кальцію в сироватці від часу обробки ультразвуком наведено в табл. 4. Видно, що вже при 10 хв обробки ультразвуком досягаються стабільні значення аналітичного сигналу.

З метою визначення ступеню впливу комбінованої обробки ультразвуком та ПАР на аналітичний сигнал були приготовані розчини без та з добавками ПАР і отримані аналітичні сигнали для водних розчинів та розчинів з до-

бавками ПАР, оброблених ультразвуком. Ступінь впливу визначали за коефіцієнтом чутливості S , який розраховували як відношення тангенсів кутів нахилу градувальної функції $tg\alpha_2/tg\alpha_1$. Встановлено, що чутливість при додаванні Тритон X-100 та ультразвукової обробки при визначенні Магнію збільшилась приблизно в півтора, а Кальцію – в два рази.

Перевірку правильності результатів атомно-абсорбційного визначення Магнію та Кальцію в молочній сироватці проводили методом «введено-знайдено» (табл. 5). З отриманих даних видно, що введена добавка Магнію та Кальцію повністю відтворюється в межах випадкової похибки. Тобто матричний ефект відсутній.

Table 5

Assessment of accuracy of the results of atomic absorption determination of Magnesium and Calcium in whey by the addition method

Табл. 5

Перевірка правильності результатів атомно-абсорбційного визначення Магнію та Кальцію у сироватці методом добавок (n=5, P=0.95)

Елемент	Вміст	Введено	Знайдено	S_r	Ступінь повернення, %
Mg, мг/кг	2.9 ± 0.1	3.0	5.8	0.02	96.7
Ca, мг/кг	84.8 ± 1.5	100.0	185.9	0.02	101.1

При визначенні вмісту Магнію та Кальцію методом АЕС-ІЗП у розчинах молочної сироватки, які були оброблені ультразвуком та містили Тритон X-100, були отримані наступні результати. Вміст Магнію у молочній сироватці складав 2.83 ± 0.05 г/кг, $S_r = 0.01$, а Кальцію – 84.5 ± 1.5 мг/кг, $S_r = 0.01$. Порівнюючи ці результати з результатами, отриманими методом ААС (табл. 4), можна зробити висновок, що вони дуже близькі, і це ще раз підтверджує на-

дійність та правильність розроблених методик аналізу. При порівнянні результатів визначення Магнію методами ААС та АЕС-ІЗП отримані значення F 1.40 та t 0.75, а для Кальцію 2.31 та 1.11, відповідно. Всі ці значення менше табличних при рівні довірчої вірогідності 0.95.

Оцінку правильності визначення Магнію та Кальцію у сироватці також проводили методом варіювання маси зразку (табл. 6).

Estimation of accuracy of determination of Magnesium and Calcium in whey by variation of sample mass (n=5, P=0.95)

Табл. 6

Оцінка правильності визначення Магнію та Кальцію у сироватці методом варіювання маси зразка (n=5, P=0.95)

Наважка сироватки, г	Вміст Mg, мг/кг		Вміст Ca, мг/кг	
	$C_{сер} \pm \Delta$	S_r	$C_{сер} \pm \Delta$	S_r
0.4	2.83 ± 0.06	0.02	84.7 ± 1.6	0.012
0.6	2.85 ± 0.07	0.01	84.8 ± 1.5	0.02
0.8	2.84 ± 0.06	0.01	84.7 ± 1.5	0.015

Висновки

Вперше проведено комплексне дослідження вмісту лужних та лужноземельних елементів, у тому числі Натрію, Калію, Магнію та Кальцію у молочній сироватці та продуктах її переробки – пермеаті та ретентаті. Для оцінки вмісту вказаних елементів використані найбільш потужні і селективні атомно-спектроскопічні методи: полуменева ААС та АЕС-ІЗП. Результати визначення вказаних елементів добре узгоджуються між собою. Додатково правильність визначення була показана методами добавок та варіювання маси зразка. Показано, що введення ПАР Тритон Х-100 та обробка ультразвуком протягом 10 хв призводить до збільшення аналітичного сигналу: півторикратного при визначенні Кальцію, і двократного при визначенні Магнію. Результати можуть бути корисними при оцінці вмісту лужних та лужноземельних елементів у молочних продуктах.

Bibliography

- [1] Onwulata C. I. Milk whey processes: current and future trends / C. I. Onwulata // *Whey Processing, Functionality and Health Benefits*. – Oxford, UK: Wiley-Blackwell, 2004. – P. 369–389.
- [2] Храмов А. Г. Феномен молочной сыворотки / А. Г. Храмов. СПб.: Профессия, 2011. – 804 с.
- [3] Нестеренко П. Г. Исторические аспекты использования и переработки сыворотки / П. Г. Нестеренко, И. А. Евдокимов, А. Г. Храмов // *Молочная промышленность*. – 2008. – № 11. – С. 32–34.
- [4] Переработка молочной сыворотки: понятная стратегия, реальные технологии, адекватные инвестиции, востребованные продукты / Д. Н. Володин, М. С. Золоторева, В. К. Топалов [и др.]. // *Молочная промышленность*. – 2015. – № 5. – 111 с.
- [5] Храмов А. Г. Технология продуктов из молочной сыворотки. А. Г. Храмов, П. Г. Нестеренко. – М.: ДеЛи принт, 2014. – 587 с.
- [6] Gupta C. Therapeutic potential of milk whey / C. Gupta, D. Prakash // *Beverages*. – 2017. – Vol. 3, N. 4. – P. 31.
- [7] Deeth H. C. Whey proteins, from milk to medicine / H. C. Deeth, N. Bansal. – Amsterdam: Elsevier, 2019. – 748 p.
- [8] Michaelidou A. Nutritional and technological aspects of minor bioactive components in milk and whey: growth factors, vitamins and nucleotides / A. Michaelidou, J. Steijns // *Int. Dairy J.* – 2006. – Vol. 16, N. 11. – P. 1421–1426.
- [9] Bioactive components in milk and dairy products / ed. Y. W. Park. – Wiley-Blackwell, 2009. – 426 p.
- [10] Реальные мембранные технологии / И. А. Евдокимов, А. С. Бессонов, М. С. Золоторева, А. П. Поверин // *Молочная промышленность*. – 2010. – № 1. – С. 49–50.
- [11] Евдокимов И. А. Мембранные технологии в молочном производстве / И. А. Евдокимов, Д. Н. Володин, В. С. Сомов [и др.] // *Молочная промышленность*. – 2013. – № 9. – С. 15–18.
- [12] Poitevin E. Official methods for the determination of minerals and trace elements in infant formula and milk products: a review / E. Poitevin // *Journal of AOAC Int.* – 2016. – Vol. 99, N. 1. – P. 42–52.
- [13] Pacquette L. H. Minerals and trace elements in milk, milk products, infant formula, and adult/pediatric nutritional formula, ICP-MS method: collaborative study, AOAC final action 2015.06, iso/dis 21424, idf 243 / L. H. Pacquette, J. J. Thompson, I. Malaviole [et al.] // *J. AOAC Int.* – 2018. – Vol. 101, N. 2. – P. 536–561.
- [14] Chmilenko F. A. Atomic absorption determination of metals in soils using ultrasonic sample preparation / F. A. Chmilenko, N. M. Smityuk, A. M. Baklanov // *J. Anal. Chem.* – 2002. – Vol. 57. – P. 313–318.
- [15] Chmilenko F. A. Ultrasonic intensification of sample preparation for the spectrophotometric determination of arsenic in foodstuffs / F. A. Chmilenko, A. M. Baklanov, L. P. Sidorova, [et al.] // *J. Anal. Chem.* – 2001. – Vol. 56. – P. 13–16.
- [16] Baklanov A. N. Use of ultrasound in sample preparation for the determination of mercury species by cold-vapor atomic absorption spectrometry / A. M. Baklanov, F. A. Chmilenko // *J. Anal. Chem.* – 2001. – Vol. 56, N. 7. – P. 641–646.
- [17] Baklanov A. N. Determination of alkali and alkaline-earth elements in table salt and sodium chloride by sonoluminescence / A. M. Baklanov, F. A. Chmilenko // *J. Anal. Chem.* – 2000. – Vol. 55, N. 12. – P. 1152–1154.
- [18] Карпов Ю. А. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин. – М.: Издательство БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – С. 19.
- [19] Vishnikin A. B. Novel indirect spectrophotometric methods for determination of phosphate and arsenate using polyoxometalates and micellar medium / A. B. Vishnikin // *J. Molec. Liquids*. – 2005. – Vol. 118, N 1-3. – P. 51–55.
- [20] Yurchenko O. I. Increasing the sensitivity of atomic absorption determination of iron / O. I. Yurchenko, I. P. Kharenko // *J. Appl. Spectr.* – 2007. – Vol. 74, N 2. – P. 295–299.

References

- [1] Onwulata, C. I. (2004). Milk whey processes: Current and future trends. In *Whey Processing, Functionality and Health Benefits*. Oxford, UK: Wiley-Blackwell. <https://doi.org/10.1002/9780813803845.ch14>
- [2] Hramcov, A. G. (2011). [The phenomenon of whey]. St.Petersburg: Professiya (in Russian).
- [3] Nesterenko, P. G., Evdokimov, I. A., Hramcov, A. G. (2008). [Historical aspects of the use and processing of whey] // *Molochnaya promyshlennost*. 11, 32-34 (in Russian).
- [4] Volodin, D. N., Zolotareva, M. S., Topalov, V. K., Evdokimov, I. A., Hramcov, A. G., Mertin, P. V. (2015). [Whey processing: clear strategy, real technology, adequate investment, sought after products]. *Molochnaya promyshlennost*. 5, 111 (in Russian).
- [5] Hramcov, A. G., Nesterenko, P. G. (2014). [Whey Products Technology]. M.: DeLi print, 2014. – 587 p. (in Russian).
- [6] Gupta, C., Prakash, D. (2017). Therapeutic Potential of Milk Whey. *Beverages*, 3(4), 31. <https://doi.org/10.3390/beverages3030031>
- [7] Deeth, H. C., Bansal, N. (2019). *Whey Proteins, from milk to medicine*. Amsterdam: Elsevier.
- [8] Michaelidou, A., Steijns, J. (2006). Nutritional and technological aspects of minor bioactive components in milk and whey: Growth factors, vitamins and nucleotides. *Int. Dairy J.* 16(11), 1421–1426. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2006.06.018>
- [9] Park, Y. W. (Ed.). (2009). *Bioactive Components in Milk and Dairy Products*. Wiley-Blackwell.
- [10] Evdokimov, I. A., Bessonov, A. S., Zolotareva, M. S., Poverin, A. P. (2010). [Real membrane technologies]. *Molochnaya promyshlennost*. 1, 49-50 (in Russian).
- [11] Evdokimov, I. A., Volodin, D. N., Somov, V. S., Chablin, B. V., Mihneva, V. A., Zolotareva, M. S. (2013). [Membrane technologies in dairy production]. *Molochnaya promyshlennost*. 9, 15-18 (in Russian).
- [12] Poitevin, E. (2016). Official Methods for the Determination of Minerals and Trace Elements in Infant Formula and Milk Products: A Review. *Journal of AOAC International*, 99(1), 42–52. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.15-0246>
- [13] Pacquette, L. H., Thompson, J. J., Malaviole, I., Zywicki, R., Woltjes, F., Ding, Y., Mittal, A. I., Sadipiralla, B., Kimura, S., Veltman, H., Miura, A. (2018). Minerals and trace elements in milk, milk products, infant formula, and adult/pediatric nutritional formula, ICP-MS method: Collaborative study, AOAC final action 2015.06, ISO/DIS 21424, IDF 243. *Journal of AOAC International*, 101(2), 536–561. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.17-0318>
- [14] Chmilenko, F. A., Smityuk, N. M., Baklanov, A. M. (2002). Atomic absorption determination of metals in soils using ultrasonic sample preparation. *J. Anal. Chem.* 57, 313–318. <https://doi.org/10.1023/A:1014946213773>
- [15] Chmilenko, F. A., Baklanov, A. M., Sidorova, L. P., Levedeva, E. V., Lebvedeva, A. V. (2001). Ultrasonic intensification of sample preparation for the spectrophotometric determination of arsenic in foodstuffs. *J. Anal. Chem.* 56, 13–16. <https://doi.org/10.1023/A:1026755025799>
- [16] Baklanov, A. M., Chmilenko, F. A. (2001). Use of ultrasound in sample preparation for the determination of mercury species by cold-vapor atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Chem.* 56 (7), 641–646. <https://doi.org/10.1023/A:1016792205748>
- [17] Baklanov, A. M., Chmilenko, F. A. (2000). Determination of Alkali and Alkaline-Earth elements in table salt and sodium chloride by sonoluminescence. *J. Anal. Chem.* 55 (12), 1152–1154. <https://doi.org/10.1023/A:1026610919456>
- [18] Karpov, Yu. A., Savostin, A. P. (2015). [Sampling and sample preparation methods]. Moscow, Russian Federation: Izdatelstvo BINOM. Laboratoriya znaniy (in Russian).
- [19] Vishnikin A. B. (2005) Novel indirect spectrophotometric methods for determination of phosphate and arsenate using polyoxometalates and micellar medium. *J. Molec. Liquids*, 118(1-3), 51-55. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2004.07.012>
- [20] Yurchenko, O. I., Kharenko, I. P. (2007). Increasing the sensitivity of atomic absorption determination of iron. *Journal of Applied Spectroscopy*, 74(2), 295–299. <https://doi.org/10.1007/s10812-007-0046-3>



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 620.175.2: 669.15

INFLUENCE OF TEMPERATURE OF THERMAL PROCESSING ON INTERCRYSTALLINE CORROSION RESISTANCE OF WELDED JOINTS

Natalia E. Kalinina,¹ Diana B. Hlushkova,² Yevgen O. Dzhur,¹ Sergey Ya. Khodyrev,² Vasily T. Kalinin,³ Sergey A. Polishko¹

¹ Oles Honchar Dnipro National University, Gagarina ave., 72, Dnipro, 49010, Ukraine

³ National Metallurgical Academy of Ukraine, Gagarina Ave., 4, Dnipro, 49600, Ukraine.

² Kharkov National Automobile and Highway University, st. Yaroslav the Wise, 25, Kharkov, 61002, Ukraine

Received 2 June 2019; accepted 14 January 2020; available online 22 June 2020

Abstract

Welded joints with corrosion-resistant steels and heat-resistant alloys requiring different modes of heat treatment to achieve the level of mechanical properties specified in the design documentation are used to manufacture parts and components of the rocket engine turbo-pump unit.

For the manufacture of parts and assemblies of liquid-propellant rocket engines at the machine-building enterprises of Ukraine there was a necessity of replacement of half-finished products because of certain difficulties at delivery of materials from EU countries.

First of all, it was necessary to replace flat products from high-alloy XH67MBTЮ and 06X15H6MBФБ with one alloy that would possess the necessary set of physicomechanical characteristics. In the work, as a replacement for the used heat-resistant alloys, the Inconel 718 alloy welded to 316L steel was chosen. As a result of comparative studies of the intercrystalline corrosion resistance of welded joints of the heat-resistant Inconel 718 alloy with stainless steel, after testing various heat treatment conditions, the low-temperature heating conditions were recommended for soldering at a temperature of 950 °C. Samples of welded joints, processed according to the recommended mode, showed increased corrosion resistance.

Keywords: heat-resistant alloy; corrosion resistance; intercrystalline corrosion; welding; structure; soldering.

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА СТІЙКІСТЬ ДО МІЖКРИСТАЛІТНОЇ КОРОЗІЇ ЗВАРНИХ З'ЄДНАНЬ

Наталія Є. Калініна,¹ Діана Б. Глушкова,² Євген О. Джур,¹ Сергій Я. Ходирев,² Василь Т. Калінін,³ Сергій А. Полішко¹

¹Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

³Національна металургійна академія України, пр. Гагаріна, 4, Дніпро, 49600, Україна

²Харківський національний автомобільно-дорожній університет, вул. Ярослава Мудрого, 25, Харків, 61002, Україна

Анотація

Для виготовлення деталей і вузлів турбонасосного агрегату ракетного двигуна застосовуються зварні з'єднання з корозійностійкими сталями і жароміцними сплавами, які вимагають різних режимів термічної обробки для досягнення рівня механічних властивостей, зазначених в конструкторській документації.

При виготовленні деталей і вузлів рідинних ракетних двигунів, у зв'язку з певними труднощами при поставчанні матеріалів з країн ЄС, на машинобудівних підприємствах України виникла необхідність заміни напівфабрикатів. В першу чергу потрібна заміна листового прокату із високолегованих сплавів XH67MBTЮ і 06X15H6MBФБ на один сплав, який володів би необхідним комплексом фізико-механічних характеристик. У роботі в якості заміни застосовуваних жароміцних сплавів обраний сплав Inconel 718 у зварному з'єднанні зі сталлю 316L. У результаті порівняльних досліджень стійкості до міжкристалітної корозії зварних з'єднань жароміцного сплаву Inconel 718 нержавіючої після різних режимів термічної обробки рекомендований режим низькотемпературного нагріву при пайці при температурі 950 °C. Зразки зварних з'єднань, оброблені за рекомендованим режимом, показали підвищену корозійну стійкість.

Ключові слова: жароміцний сплав; корозійна стійкість; міжкристалітна корозія; зварювання; структура, пайка.

*Corresponding author: e-mail address: diana.borisovna@gmail.com

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082005

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТОЙКОСТЬ К МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ КОРРОЗИИ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Наталия Е. Калинина,¹ Диана Б. Глушкова,² Евгений А. Джур,¹ Сергей Я. Ходырев,²
Василий Т. Калинин,³ Сергей А. Полишко¹

¹ Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, пр. Гагарина, 72, Днепр, 49010, Украина

³ Национальная металлургическая академия Украины, пр. Гагарина, 4, Днепр, 49600, Украина.

² Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, ул. Ярослава Мудрого, 25, Харьков, 61002, Украина

Аннотация

Для изготовления деталей и узлов турбонасосного агрегата ракетного двигателя применяются сварные соединения с коррозионностойкими сталями и жаропрочными сплавами, требующие различных режимов термической обработки для достижения уровня механических свойств, указанных в конструкторской документации.

При изготовлении деталей и узлов жидкостных ракетных двигателей, в связи с определенными трудностями при поставке материалов из стран ЕС, на машиностроительных предприятиях Украины возникла необходимость замены полуфабрикатов. В первую очередь необходима замена листового проката из высоколегированных сплавов ХН67МВТЮ и 06Х15Н6МВФБ на один сплав с высоким комплексом физико-механических характеристик. В работе в качестве замены применяемых жаропрочных сплавов выбран сплав Inconel 718 в сварном соединении со сталью 316L. В результате сравнительных исследований стойкости к межкристаллитной коррозии сварных соединений жаропрочного сплава Inconel 718 с нержавеющей сталью после различных режимов термической обработки рекомендован режим низкотемпературного нагрева при пайке при температуре 950 °С. Образцы сварных соединений, обработанные по рекомендованному режиму, показали повышенную коррозионную стойкость.

Ключевые слова: жаропрочный сплав; коррозионная стойкость; межкристаллитная коррозия; сварка; структура; пайка.

Introduction

The main operational properties of turbo-pump engine parts and units (TPA) are heat resistance, long-term durability and corrosion resistance [1–3]. These requirements are achieved by selection of materials, technology of their production and subsequent processing. Thermal influences during welding and heat treatment affect the alloy structure and change performance properties. Therefore, the effect of thermal influences on the corrosion resistance of welded joints of the main combinations of materials used in the missile carrier manufacture was studied during the work. Since most parts and assemblies of TPA are soldered and welded in different sequences, the soldering of heat-resistant alloy using band solder after corrosion-resistant steel welding was considered. This work was carried out to study various thermal influences of the soldering process on a welded joint to simulate the conditions for manufacturing real assemblies.

Problem Overview

Corrosion is a spontaneous redox process of destruction of metals and alloys due to interaction with the environment. When multi-component alloys come into contact with an electrolyte (which can be water adsorbed from air), many micro-galvanic pairs appear on the metal surface. In these pairs, atoms of a more active metal (usually Fe) play the role of an *anode*, and atoms of a less active metal play the role of a *cathode*. At the cathode, there is a reduction process of O₂ molecules in neutral and alkaline me-

diums, or of H⁺ ions in an acidic medium [5; 6; 8; 9].

Iron oxides Fe₂O₃ form a loose film does not prevent the penetration of air oxygen and corrosion. Corrosion resistance of steels is achieved by alloying steels with chromium or chromium and nickel [4]. Corrosion-resistant steels can be classified by structural class as ferritic, pearlitic, martensitic and austenitic – depending on the structure after heating the steels in the austenite field and cooling in air [9–13].

Nickel is the basis of the Inconel 718 alloy; it has an FCC crystal lattice similar to the Fcc lattice. Therefore, nickel doping broadens the austenite field [27] (Fig. 1).

The most widely used steels are nickel-chromium steels of 12X18H9 and 12X18H9T grades. The structure of these steels is austenitic, both at room temperature and upon heating, i.e. they do not undergo polymorphic transformation. Products made of these steels are subjected to heat treatment, but not for the purpose of hardening (this is impossible, since recrystallization does not occur with a change in temperature), but to increase corrosion resistance due to the chromium enrichment of solid solution [14–17]. Presence of carbon means that chromium carbides are present in the structure of the annealed steel, which means that not all chromium is in solid solution. Quench hardening at a ~1000°C temperature allows to dissolve the chromium carbides in austenite and to prevent their precipitation during quenching.

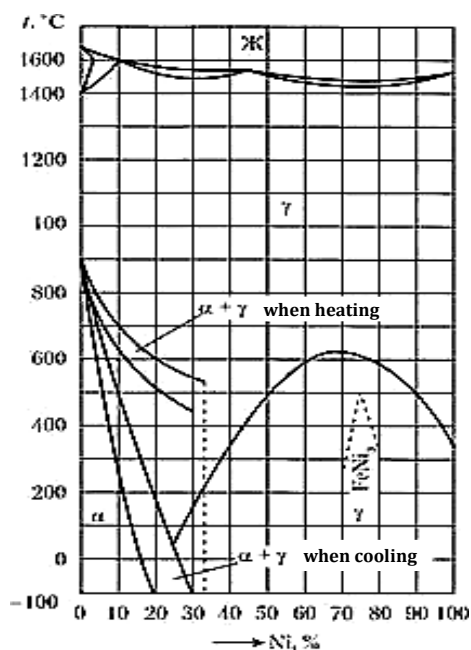


Fig. 1. System Status Chart "Fe - Ni" [27]

Materials and Methods

The Inconel 718 heat-resistant austenitic alloy of the Fe-Cr-Ni system and the 12X18H10T and SLS 316L corrosion-resistant steels were selected as the materials for the study. Inconel 718 alloy is a heat-resistant nickel alloy of the Fe-Cr-Ni system and is used in rocket engineering for the manufacture of rocket engine combustion chamber jackets, parts of turbopump assemblies and other critical duty products [18–22]. The alloy is used in the temperature range from -252.8°C to $+704.4^{\circ}\text{C}$, and is stable in chemically active gaseous environments at the temperature of up to $+980^{\circ}\text{C}$ [23–26].

316L steel is austenitic structural cryogenic steel. This steel is resistant to corrosion in aggressive environments, as well as to most external influences, it has the ability to maintain the structure integrity during an increase or decrease of temperature [26; 28]. The studied samples of 316L steel were obtained using powder raw materials and additive technology [29].

The studied materials and chemical composition are given in Table 1.

Table 1

The chemical composition of the investigated alloys

Alloy	Semi-fabricated product, mm	Chemical composition, %													
		C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Ti	Mo	W	V	Al	Cu	Fe
Inconel 718	Sheet 3.17	0.03	0.08	0.08	0.0001	0.008	18.24	53.53	0.97	2.99	-	B-0.002	0.51	0.07	17.9
	Filler wire Ø 1.6	0.04	0.06	0.07	0.001	0.008	18.75	53.44	0.98	2.88	-	B-0.004	0.58	0.11	17.8
12X18H10T	Sheet 3.0	0.05	0.57	0.59	0.002	0.029	17.58	9.05	0.3	0.1	0.023	0.029	-	0.22	Basis
316L	Sheet 3.0	0.03	2.0	1.0	0.003	0.045	16.0	14.05	0.5	3.1	0.023	-	-	-	Basis

Tests and studies were performed on the equipment of a machine-building enterprise. The ICC tests were carried out using the "AM" method in accordance with GOST 6032-89 [30]: the welded samples were boiled for 24 hours in a sulfuric acid solution with the addition of copper sulfate and copper chips, then the samples were bent by 90 degrees. The bending point was controlled by visual inspection and metallographic method using MBC and Neophot-2 microscopes with magnification up to 200 times. 5×10 mm samples for the manufacture of metallographic specimens

were cut from the bending sections. Heat treatment was carried out in a ЦП-1300 heat-treatment silit furnace, Г70HX soldering was simulated in accordance with soldering conditions and a standard process, welding was performed with a CAHE-2M welding machine.

Discussion

Weld preparation. Before welding, each workpiece underwent geometry control, magnet check and visual inspection for the presence of oxide scabs and nicks. In accordance with OST 92-1152-75, before welding, each weld edge was

cleaned of oxide films formed during heat treatment and degreased with a petroleum solvent.

Welding process. Welded assemblies were welded by manual argon-arc welding in accordance with the recommendations of the Nicrofer manufacturer: $I = 140$ A, argon consumption: 15 l/min for protection, 5 l/min for blowing. During shielded arc welding, grade 1 argon was used (volume fraction of argon – 99.90%, oxygen – 0.005%, nitrogen – 0.10 %, water vapor at 760 mm Hg – 0.03 g/m³).

Weld joint treatment. To remove the oxide film and oxidation tint, the surface of the weld joint and the weld-affected zone was treated to a Rz 40 roughness parameter and all welded joints underwent X-ray control for welding defects. According to the manufacturing process, after welding workpieces were sent for Г70HX band soldering (the solder contains Mg 70 %, as well as additional components – nickel, chromium).

Soldering was carried out in two modes:

- heating to 950 ± 10 °C, holding for 30 minutes from the moment of loading into the furnace, cooling to 300 °C in the furnace, then in the air.

- heating to 1200 ± 10 °C, holding for 20 minutes from the moment of loading into the furnace, cooling to 300 °C in the furnace, then in the air.

Determination of ICC resistance. To determine the ICC susceptibility, either welded samples or

samples after special ICC provoking heat treatment are tested. The provocative treatment conditions depend on the structural class of steel. Standard test methods and standard steels are specified in GOST 6032-89. For new non-standardized steels, the MCC control method is selected taking into account the environment for which the steel is intended.

The study of welded samples of Inconel 718-stainless steel alloy for ICC resistance was carried out on the steel side. The 316L steel surface in the weld zone was examined in the as-received condition (condition of supply), without surface conditioning. The results of the study are given in Table 2.

Etching treatment was carried out using a reagent of the composition: water – 1000 cm³, copper sulfate – 130.0 g, sulfuric acid – 120.0 g. In accordance with the GOST requirements, the sample is considered resistant if the ICC depth does not exceed 0.03 mm. Increased etchability is not considered a defect, but it indicates a tendency for the material to corrode (Table 2). When identifying ICC using structural etching, it should be noted that grain boundaries are thermodynamically more active and etched more strongly than the rest of the grain surface. Therefore, etched grain boundaries can be mistaken for ICC.

Table 2

The results of research on intercrystalline corrosion				
Sample No.	Material	Heat treatment conditions	ICC depth, mm	Conclusion
132	STS 316L - inconel 718	Soldering imitation 950 °C+ aging	No ICC (increased etchability to a 0.33 mm depth)	Resistant
133		Soldering imitation 1200 °C+ aging		
151	12X18H10T- inconel 718	After soldering:	0.24	Not resistant
141		Soldering imitation 1210 °C+ aging	0.17, (increased etchability to a 0.23 mm depth)	
2		Soldering imitation 950 °C+ aging	0.07, (increased etchability to a 0.14 mm depth)	

Before ICC susceptibility testing, a visual inspection and a metallographic study (with a welded sample surface magnification up to 200 times) on the 316L steel side were performed. It was established that the surface of the samples from the initial side is rough with the presence of recesses and protrusions of oblong and round shape, the other side is smooth and slightly rough after mechanical cleaning.

During microexamination of sections of the samples No. 132 and 133 intercrystalline corrosion was not detected. From the surface to a depth of 0.33 mm, increased etchability of grain boundaries was observed due to the precipitation of various oxide inclusions. During visual inspection, recesses up to ~0.08 mm were found (Fig. 2) in sections on the initial surface side of samples No. 132 (Fig. 2a) and No. 133 (Fig. 2b).

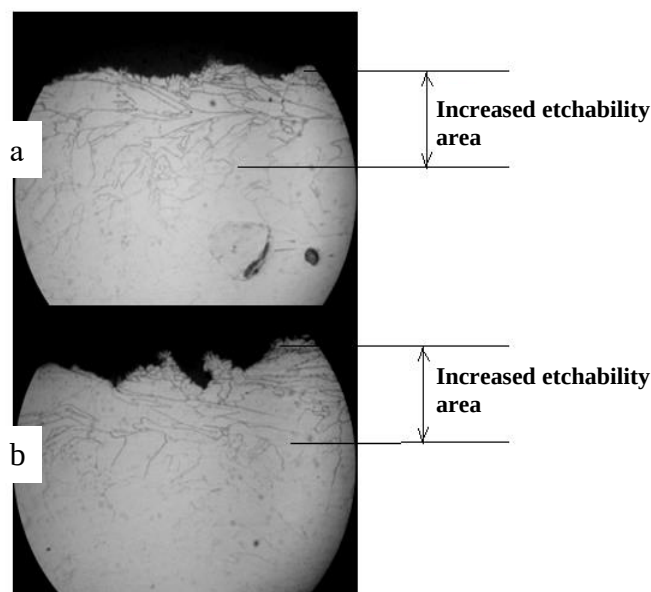


Fig. 2. Increased etchability of grains from the sample surface from the side of steel STS 316L, x200

Increased etchability of the grain boundaries of 316L steel indicates the ICC susceptibility of the alloy, but it is not definitive. When increased etchability of grain boundaries is detected in the steel structure study, it is important to note its depth. Increased etchability of grain boundaries near the edge of the sample also occurs during electrolytic etching due to the higher current density at the edge.

When examining samples that were soldered at a 1200 °C temperature, it was found that they are less resistant to ICC than those that have been soldered at a 950 °C temperature. Intercrystalline corrosion on 12X18H10T steel samples is shown in Fig. 3. The occurrence of susceptibility to corrosion damage of boundaries when steel is exposed to a corrosive environment is obviously associated with the occurrence of new grain boundary phases or segregations that differ in

composition from the average chemical composition of steel.

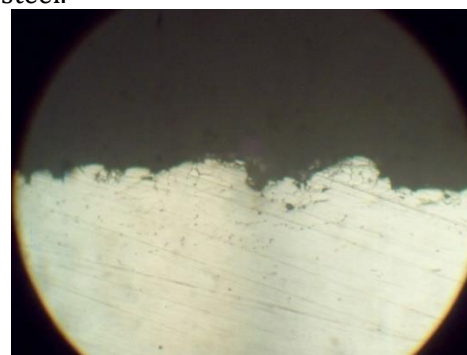


Fig. 3. Intergranular corrosion on steel samples 12X18H10T, x200

Grain corrosion areas are clearly visible in Fig. 3, which indicates that 12X18H10T steel is not ICC-resistant after soldering at a 1200 °C temperature.

The etching pattern of the steel grain boundaries during the ICC testing is shown in Fig. 4.

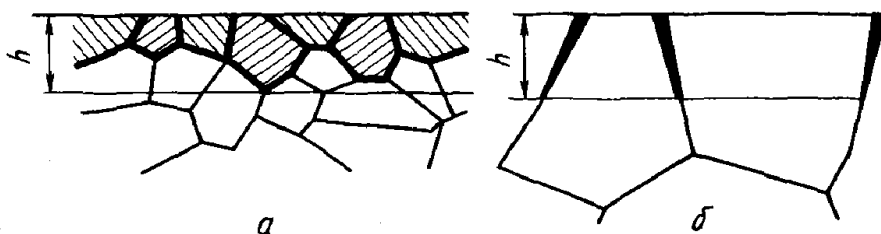


Fig. 4 Etching microstructure of steels:
a - ICC; b - grain boundary etchability

ICC susceptibility occurs as a result of structural heterogeneity of grain boundaries, secondary phase precipitation, depletion or enrichment of adjacent sections of the α -solid matrix solution of alloying elements, formation of submicro- and

micro-cavities through the drainage and coagulation of vacancies.

Conclusions

1. A comparative study of the ICC susceptibility of Inconel 718-stainless steel alloy welded

joints at various soldering temperatures was carried out.

2. The study of welded samples of heat-resistant alloy with stainless steel for ICC resistance showed that it is not advisable to use welded joints of Inconel 718 alloy with 12X18H10T steel and 316L steel when soldering in aggressive environments at a 1200°C temperature.

3. Recommended heat treatment conditions: heating to 950 ± 10 °C, holding for 30 minutes, cooling to 300 °C in the furnace, then in the air.

Welded samples of Inconel 718 alloy with 316L steel, treated in accordance with the recommended heat treatment conditions, showed high ICC resistance.

Bibliography

- [1] Большаков В.И. Повышение долговечности ответственных деталей строительных машин: монография / Д. Б. Глушкова, В. И. Большаков. – Харьков: Цифропринт, 2015. – 236 с.
- [2] Bolshakov V. I. Structure and Properties of Building Materials / V. I. Bolshakov, L. L. Dvorkin. – Trans Tech Publication, 2016. – 220 p.
- [3] Кузнецов В.П. Структура и свойства монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов: учебное пособие / В. П. Кузнецов, В. П. Лесников, Н. А. Попов. – Издательство Урал. ун-та, 2016. – 160 с.
- [4] Моделирование и разработка новых жаропрочных сплавов. Часть 1. / А. В. Логунов, Ю. Н. Шмотин, И. А. Лещенко, Б. Ю. Старков // Двигатель. – 2013. – 5(89). – С. 24–27.
- [5] Меркулова Г.А. Металловедение и термическая обработка цветных сплавов. Учебное пособие / Г. А. Меркулова. – Сиб. федер. ун-т, 2008. – 312 с.
- [6] Легирование сплавов на никелевой основе [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://mitalolom.ru/2012/04/13/2-legirovanie-splavov-na-nikelevoj-osnove>.
- [7] ДСТУ EN 10002-1:2006 Матеріали металеві. Випробування на розтяг. – К.: Держспоживстандарт України, 2006. – 40 с.
- [8] Investigating laser rapid manufacturing for Inconel-625 components / C. P. Paul, P. Ganesh, S.K. Mishra [et al.] // Optics and Laser Technology. – 2007. – 39(4). – P. 800–805.
- [9] Microstructure and tensile properties of Inconel 718 pulsed Nd-YAG laser welds / G.D.J. Ram, A.V. Reddy, K.P. Rao [et al.] // Journal of Materials Processing Technology. – 2005. – 167(1). – P. 73–82.
- [10] Машиностроение. Энциклопедия. Том 11-2. – М.: Машиностроение, 2001. – 710 с.
- [11] Богуслаев В. О. Авіаційно-космічні матеріали та технології / В. О. Богуслаєв, О. Я. Качан, Н. Є. Калініна. – МоторСич, 2005. – 385 с.
- [12] Технологическое обеспечение эксплуатационных характеристик деталей ГТД. Лопатки турбины (часть II) / В. А. Богуслаев, Ф. М. Муравченко, П. Д. Жсманюк, В. К. Яценко. – МоторСич, 2003. – 420 с.
- [13] Коломбье Л. Нержавеющие и жаропрочные стали / Л. Коломбье, И. Гохман. – М.: Металлургиздат. – 1958. – 479 с.
- [14] Артемов А. Л. Отработка конструктивных и технологических решений для изготовления опытных образцов внутренней оболочки камеры сгорания многофункционального жидкостного ракетного двигателя с использованием аддитивных технологий / А. Л. Артемов, В. Ю. Дядченко, А. В. Лукьяшко // Космическая техника и технологии – 2017. – № 1(16). – С. 50–62.
- [15] Экспериментальная отработка камеры сгорания многофункционального жидкостного ракетного двигателя с кислородным охлаждением камеры: результаты 2009–2014 гг. / Р. Э. Катков, И. Г. Лозино-Лозинская, С. В. Мосолов [и др.] // Космическая техника и технологии. – 2015. – № 4(11). – С. 12–24.
- [16] Оспенникова О. Г. Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и теплозащитных покрытий / Оспенникова О. Г. // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – № 5. – С. 19–35.
- [17] Hsieh C. C. «Precipitation Behavior of σ Phase in 19Cr-9Ni-2Mn and 18Cr-0.75Si Stainless Steels Hot-Rolled at 800 °C with Various Reduction Ratios» / C. C. Hsieh, D. Y. Lin, W. Wu // Materials Science and Engineering A. – 2017. – Vol. 467. – №. 1–2. – P. 181–189.
- [18] Rowe A. Microstructure evolution of Single Crystal and Directionally Solidified Rejuvenated Nickel Superalloys / A. Rowe, J. Wells, G. West. – Superalloys, 2012. – P. 245–254.
- [19] Effect of alloying on the composition-stable nitrogen content and phase composition of corrosion-resistant Fe-Cr-Mn-Ni-Mo-V-Nb alloys after solidification. / L. G. Rigina, M. V. Kostina, O. A. Bannykh [et al.] // 9-th Int. conf. High Nitrogen Steels, Moscow. – 2009. – P. 36–44.
- [20] Авиационно-космические материалы и технологии / В. О. Богуслаев, О. Я. Качан, Н. Е. Калинина [и др.]. – МоторСич, 2009. – 385 с.
- [21] Time-Resolved Absorbance and Melt Pool Dynamics during Intense Laser Irradiation of a Metal. / B. J. Simmonds, J. Sowards, J. Hadler [et al.] // Physical Review Applied. – 2018. – 10 (4). – P. 56–61.
- [22] Revealing internal flow behaviour in arc welding and additive manufacturing of metals / A. Lee, H. Dong, W. Mirihanage [et al.] // Nature Communications. – 2018. – 9(1). – P. 1–7.
- [23] Ерохин А. А. Основы сварки плавлением / А. А. Ерохин. – Машиностроение, 1973. – 199 с.
- [24] Дружинина О. А. Термодеструкционные процессы (усадка) в металле при проведении сварочных работ при изготовлении корпусных отсеков / О. А. Дружинина, Е. С. Болюбаш // Вестник Днепровского университета. Ракетно-космическая техника. – 26(21). – 2013. – С. 27–33.
- [25] Николаев Г. А. Расчет, проектирование и изготовление сварных конструкций: Учеб. пособие для машиностроит. вузов / Г. А. Николаев, С. А. Куркин, В. А. Винокуров. – М.: Высшая школа, 1971. – 760 с.
- [26] Reed R. C. The Superalloys Fundamentals and Applications / R.C. Reed. – United States of America Cambridge University. New York, 2006. – 372 p.
- [27] Гуляев А. П. Металловедение / А. П. Гуляев // Металлургия, 1986. – 544 с.
- [28] Шлямнев А. П. Коррозионностойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы / А. П. Шлямнев. – М.: Интермет Инженеринг, 2000. – 232 с.

- [29] Кашенкова А. В. Розробка те технології пошарового лазерного спікання конструкційних сталей / А. В. Кашенкова, Н. Є. Калініна, Є. О. Джур // Космічна наука і технологія. – 2019. – 5(18). – С. 18–24.
- [30] ГОСТ 6032-2017 Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы испытания на стойкость против межкристаллитной коррозии. – Введ. 2017-06-01. – М.: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2017. – 36 с.

References

- [1] Bol'shakov, V.I., Glushkova, D.B. (2015). Povy'shenie dolgovechnosti otvetstvenny'h detaley stroitel'ny'h mashin [Improving the durability of critical parts of construction machines]. Monogr., Har'kov: Cifroprint, 236. (in Russian).
- [2] Bolshakov, V. I. Structure and (2016). Properties of Building Materials V. I. Bolshakov, L. L. Dvorkin. Trans Tech Publication, 220. (in Russian).
- [3] Kuznecov, V.P. (2016). Struktura i svoystva monokristallicheskih jaroprochny'h nikel'evy'h splavov [Structure and properties of single-crystal heat-resistant nickel alloys]. uchebnoe posobie. V. P. Kuznecov, V. P. Lesnikov, N. A. Popov. Izdatel'stvo Ural. un-ta, 160. (in Russian).
- [4] Logunov, A.V., SHmotin, Yu. N. (2013). Lesch'enko I.A., Starkov B.YU. Modelirovanie i razrabotka novy'h jaroprochny'h splavov. CHast' 1. [Modeling and development of new heat-resistant alloys. Part 1.]. Dvigatel'. 5(89). 24–27. (in Russian).
- [5] Merkulova G.A. (2008). Metallovedenie i termicheskaya obrabotka cvetny'h splavov [Metallurgy and heat treatment of non-ferrous alloys]. Uchebnoe posobie G. A. Merkulova. Sib. feder. un-t, 312. (in Russian).
- [6] Legirovanie splavov na nikel'evoy osnove [Alloying nickel-based alloys]. <http://mitalolom.ru/2012/04/13/2-legirovanie-splavov-na-nikel'evoy-osnove>. (in Russian).
- [7] Materi'ali metalevi'. Viprovannya na roztyag. [Materials metal. Viprovannya on the ropes]. (2006) DSTU EN 10002-1:2006 Materi'ali. K. Derispojivstandart Ukrai'ni, 40. (in Ukrainian).
- [8] Paul, C., Ganesh, P., Mishra, S. (2007). Investigating laser rapid manufacturing for Inconel-625 components. Optics and Laser Technology. 39(4). 800-805.
- [9] Ram, G., Reddy A., Rao K. (2005). Microstructure and tensile properties of Inconel 718 pulsed Nd-YAG laser welds <javascript:void(0)>. Journal of Materials Processing Technology. 167(1). 73–82.
- [10] Mashinostroenie. E'nciklopediya. [Engineering. Encyclopedia]. (2001) Vol. 11-2. M. Mashinostroenie, 710.
- [11] Boguslaev, V. O. (2005) Avi'ac'yno-kosmi'chni materi'ali ta tehnologi'i. [Aviation and space technology and technology]. MotorSich, Zaporiz'jya. 385. (in Ukrainian).
- [12] Boguslaev V.A., Muravchenko, F.M., Yacenko, V.K. (2003). Tehnologicheskoe obespechenie e'kspluatatsionny'h harakteristik detaley GTD. Lopatki turbiny' (chast' II), [Technological support for the operational characteristics of gas turbine engine parts. Turbine Blades (Part II)]. Zaporiz'jya. MotorSich, 420. (in Russian).
- [13] Kolomb'e, L. (1958). Nerjaveyush'ie i jaroprochny'e stali. [Stainless and heat resistant steels]. Metallurgizdat. Moskva. 479. (in Russian).
- [14] Artemov, A. L. (2017). Otrabotka konstruktivny'h i tehnologicheskikh resheniy dlya izgotovleniya opy'tny'h obrazcov vnutrenney obolochki kamery' sgoraniya mnogofunktsional'nogo jidkostnogo raketnogo dvigatelya s ispol'zovaniem additivny'h tehnologiy. [Development of structural and technological solutions for the manufacture of prototypes of the inner shell of the combustion chamber of a multifunctional liquid rocket engine using additive technologies]. Kosmicheskaya tehnika i tehnologi. Kiev. 1(16). 50-62. (in Russian).
- [15] Katkov, R. E., Lozino-Lozinskaya, I.G., Mosolov, S.V., (2015). E'ksperimental'naya otrabotka kamery' sgoraniya mnogofunktsional'nogo jidkostnogo raketnogo dvigatelya s kislorodny'm ohlajdeniem kamery': rezul'taty'. [Experimental development of the combustion chamber of a multi-functional liquid-propellant rocket engine with oxygen-cooled chamber: results (2009-2014)]. Kosmicheskaya tehnika i tehnologii. Kiev. 4(11). 12-24. (in Russian).
- [16] Ospennikova, O. G. (2012). Strategiya razvitiya jaroprochny'h splavov i staley special'nogo naznacheniya, zasch'itny'h i teplozasch'itny'h pokritiy. [Development Strategy for Heat-Resistant Alloys and Special-Purpose Steels, Protective and Heat-Proof Coatings]. Aviacionny'e materialy' i tehnologii. Har'kov. 5. 19-35. (in Russian).
- [17] Hsieh, C. C. (2017). Precipitation Behavior of σ Phase in 19Cr-9Ni-2Mn and 18Cr-0.75Si Stainless Steels Hot-Rolled at 800 °C with Various Reduction Ratios. Materials Science and Engineering. 467. 181–189.
- [18] Rowe, A. (2012). Microstructure evolution of Single Crystal and Directionally Solidified Rejuvenated Nickel Superalloys. Superalloys, 245–254.
- [19] Rigina, L. G., Kostina, M. V., Bannykh, O. A. (2009). Effect of alloying on the composition-stable nitrogen content and phase composition of corrosion-resistant Fe-Cr-Mn-Ni-Mo-V-Nb alloys after solidification. 9-th Int. konf. High Nitrogen Steels, Moscow. 36–44.
- [20] Boguslaev, V.O., Kachan, O.Ya., Kalinina, N.E. (2009) Aviacionno-kosmicheskie materialy' i tehnologi. [Aerospace materials and technologies]. Zaporoz'e. MotorSich, 385. (in Russian).
- [21] Simonds B. J. (2018). Time-Resolved Absorptance and Melt Pool Dynamics during Intense Laser Irradiation of a Metal. Physical Review Applied. 10(4). 56–61.
- [22] Lee, A., Dong, H., Mirihanage, W. (2018). Revealing internal flow behaviour in arc welding and additive manufacturing of metals. Nature Communications. 9(1). 1–7.
- [23] Erohin, A. A. (1973) Osnovy' svarki plavlenim. [Basics of fusion welding]. Mashinostroenie. Moskva. 199. (in Russian).
- [24] Drujinina, O. A. (2013). Termodeformatsionny'e processy' (usadka) v metalle pri provedenii svarochny'h rabot pri izgotovlenii korpusny'h otsekov. [Thermal deformation processes (shrinkage) in the metal during welding work in the manufacture of hull compartments]. Vestnik Dneprovskogo universiteta. Raketno-kosmicheskaya tehnika. Dnepr. 26(21). 27-33. (in Russian).
- [25] Nikolaev, G. A. (1971). Raschet, proektirovanie i izgotovlenie svarny'h konstrukci'y. [Calculation, design and manufacture of welded structures: Textbook. allowance for machine building. universities]. Ucheb. posobie dlya mashinostroit. vuzov. Moskva. Vy'sshaya shkola, 760. (in Russian).
- [26] Reed R. C. (2006). The Superalloys Fundamentals and Applications. United States of America Cambridge University. NewYork, 372.

- [27] Gulyaev, A. P. (1986). Metallovedenie. Metallurgiya, 544. (in Russian).
- [28] Shlyamnev, A. P. (2000). Korroziionnostoykie, jarostoykie i vy'sokoprochny'e stali i splavy'. [Corrosion-resistant, heat-resistant and high-strength steels and alloys]. Intermet Injenering, Moskva. 232. (in Russian).
- [29] Kashenkova, A. V. (2019). Rozrobka te tehnologi'ï posharovogo lazernogo spi'kannya konstrukci'ynih staley. [Rosrobka te tehnologii sharovarnogo laser spikannya structural steel]. Kosmi'chna nauka i tehnologi'ya. Kii'v. 5(18). 18–24. (in Ukrainian).
- [30] Stali i splavy' korroziionnostoykie. Metody' ispy'taniya na stoykost' protiv mejkristallitnoy korrozii. (2017). [Steel and alloys are corrosion resistant. Intergranular Corrosion Resistance Test Methods]. (GOST 6032-2017 Vved. 2017-06-01). M. Mejsosudarstvenny'y sovet po standartizacii, metrologii i sertifikacii, 36. (in Russian).



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 541.183.12+549.67+546.28

SYNTHESIS AND RESEARCH OF THE CHABAZITE-TYPE ZEOLITE ON THE BASIS OF NATURAL MINERAL OF NAKHCHIVAN

Gunel A. Mamedova, Tofiq A. Aliyev

Nakhchivan Department of the Azerbaijan National Academy of Sciences, Institute of natural resources, Heydar Aliyev avenue 76, Nakhchivan, 7000, Azerbaijan

Received 22 October 2019; accepted 14 May 2020; available online 22 June 2020

Abstract

The optimal synthesis conditions for the practically important chabazite zeolite have been predicted based on the hydrothermal modification of the natural mineral of Nakhchivan of the Kyukyuchayfield. The starting component and hydrothermal reaction products have been identified by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and scanning electron microscope. The practically important chabazite zeolite has been identified by X-ray diffraction. The optimal conditions for its synthesis with a 100% degree of crystallization have been predicted. It has been established that the area of existence of chabazite is wide and the optimal conditions for its hydrothermal synthesis have been a temperature of 230°C, a concentration of a thermal solution of 15–20% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, of a mineralizer CaCl_2 of 10–15 % and a processing time of 100 hours. The obtained zeolite of chabazite was found to be stable up to 950°C and dehydrated chabazite was completely rehydrated within 72 hours, which once again proves its zeolitic character. The data allow to predetermine the synthesis conditions of a practically important chabazite-type zeolite.

Keywords: Nakhchivan mineral; zeolite; chabazite; natural mineral; hydrothermal synthesis; optimal condition.

СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ ЦЕОЛІТА ТИПУ ХАБАЗИТУ НА ОСНОВІ ПРИРОДНОГО МІНЕРАЛЬНОГО НАХЧІВІАНА

Гунель А. Мамедова, Тофіг А. Алієв

Нахічіванський відділ Азербайджанської Національної академії наук, Інститут природних ресурсів, проспект Гейдара Алієва 76, Нахічіван, 7000, Азербайджан

Анотація

Спрогнозовані оптимальні умови синтезу практично значущого цеоліту шабазиту на основі гідротермічної модифікації природного мінералу Нахічіван Кюкючай родовища. Вихідні компоненти та продукти гідротермальної реакції були визначені за допомогою рентгенівської дифракції, термогравіметричних методів аналізу та методу скануючої електронної мікроскопії. Практично важливий цеоліт шабазит був визначений рентгенографічно. Визначені оптимальні умови його синтезу зі 100%-ним ступенем кристалізації. Встановлена широка область існування шабазиту, а оптимальними умовами його гідротермічного синтезу стали: температура 230 °C, концентрація термального розчину 15–20 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, мінералізатора CaCl_2 10–15% та час обробки 100 годин. Встановлено, що отриманий цеоліт шабазит стійкий до 950 °C, а зневоднений шабазит повністю регідратується протягом 72 годин, що ще раз підтверджує його цеолітичний характер. Отримані дані дозволяють визначити умови синтезу практично важливого цеоліту типу шабазиту.

Ключові слова: Нахічівський мінерал; цеоліт; шабазит; природний мінерал; гідротермальний синтез; оптимальні умови.

**Corresponding author: +944503676948; e-mail address: gunelmamadova@mail.ru*

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082006

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕОЛИТА ТИПА ШАБАЗИТА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА НАХЧЫВАНА

Гюнель А. Мамедова, Тофиг А. Алиев

Нахчыванское Отделение Национальной Академии Наук Азербайджана, Институт природных ресурсов, пр. Гейдара Алиева 76, Нахчыван, 7000, Азербайджан

Аннотация

Спрогнозированы оптимальные условия синтеза практически значимого цеолита типа шабазита на основе гидротермальной модификации природного минерала Нахчывана Кюкючайского месторождения. Исходный компонент и продукты гидротермальной реакции были идентифицированы рентгенографическим, термогравиметрическим методами анализа и методом сканирующей электронной микроскопией. Цеолит шабазит был исследован методом рентгеновской дифракции, и были установлены оптимальные условия его синтеза со 100%-ной степенью кристалличности. Установлена широкая область существования шабазита, а оптимальными условиями его гидротермального синтеза оказались: температура 230 °C, концентрация термального раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 15–20 %, минерализатора CaCl_2 10–15 % и время обработки 100 часов. Было установлено, что полученный цеолит шабазит стабилен до 950 °C, а дегидратированный шабазит полностью регидратируется в течение 72 часов, что еще раз подтверждает его цеолитный характер. Полученные данные позволяют заранее предопределить условия синтеза практически важного цеолита типа шабазита.

Ключевые слова: минерал Нахчывана; цеолит; шабазит; природный минерал; гидротермальный синтез; оптимальные условия.

Introduction

Research activity in the field of the synthesis of zeolites based on natural minerals, as well as the study of the Nakhchivan zeolite is a promising and urgent task of our time. The fact is that research activity on the basis of natural minerals reduces the country's dependence on foreign raw materials, contributes to the rational use of natural resources of the Nakhchivan Autonomous Republic (NAR) and its use in various areas of the national economy.

It is known that zeolites, synthetic or natural, have a wide range of application – starting with a catalyst [1–7] and ending with an adsorbent [8–17].

The need to study the hydrothermal recrystallization of zeolite-containing rocks is associated with the possibility of using them to obtain zeolites of other structural types with improved properties.

The development of the scientific background of the synthesis and fields of application of zeolites, as well as the implementation of crystallization based on local mineral raw materials is currently one of the important areas of basic research.

The use of local mineral raw materials (low-cost materials) in the synthesis of zeolites becomes an area of great interest and plays an active role in advancing technological advances related to scientific research and production technologies of zeolite materials in optimized experimental conditions.

Numerous studies have been conducted on the synthesis of zeolites based on zeolite-bearing rocks of various countries.

In [18], the conversion of natural zeolite into Na-A zeolite by the two-step method has been carried out. Silicon dioxide used as a starting component was obtained from zeolite tuff and sodium aluminate from chemical reagents. The process was carried out at 90–100°C in a time interval of 0.5–4 hours, and as a result Na-A was obtained with maximum crystallinity. Despite the moderate synthesis conditions, it took a lot of time and material costs to obtain the initial components.

In the work by Tatlier and Atalay-Oral, [19] zeolite A was obtained from natural clinoptilolite under more severe conditions.

In [20], hydrothermal synthesis of ZSM-5 zeolite was carried out from natural zeolite of Bayat-Klaten at 250 °C, in the presence of tetrapropylammonium hydroxide and 40 % silica suspension in water. As can be seen, numerous chemicals were used for hydrothermal synthesis.

Our proposed method can provide more cost-efficient mass-scale production of synthetic zeolites based on cheaper natural resources.

A series of zeolites was synthesized in hydrothermal conditions, phase-wise both in its pure form and in the form of associations, on the basis of the natural zeolite of the Kyukyuchai deposit of the Nakhchivan AR [21–23]. It has been established that the use of local natural raw materials from the Kyukyuchai deposit contributes to the process under moderate

conditions, obtaining pure phase-crystalline products.

In [24–26] chabazite was obtained on the basis of organic structure-directing agents. But synthesis based on them is expensive and toxic.

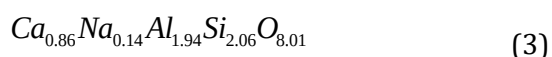
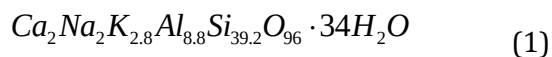
Considering the above, the purpose of this research work is to study the hydrothermal modification of the natural sample of Nakhchivan with the production of zeolite such as chabazite and the establishment of optimal conditions for its synthesis using local natural raw materials from the Kyukyuchai deposit of the Nakhchivan AR. Usage of local natural resources reduces dependency on the foreign raw stock and it leads to the reasonable use of natural resources. Furthermore, it can bring certain benefits to the national economy.

Compared with the published data [27; 28] the chabazite synthesized by us is characterized by maximum crystallinity (100 %).

We have been the first to carry out a chemical modification of the natural mineral material of Nakhchivan, to synthesize of chabazite based on it, and we have also determined the optimal synthesis conditions.

Results and discussions

Zeolitic tuffs of Nakhchivan have been used as a source of samples, 78.5 % of which is the major mineral – mordenite (1), 19.5% is quartz (2) and 2.00 % is anorthite (3).



The chemical composition of the natural zeolite of Nakhchivan is given in the Table 1.

Table 1

The percentage of oxides and elements in the composition of the natural sample of zeolite

Element	Weight (%)	Atomic (%)	Amount of oxides (%)	Formula
Na	0.42	0.37	0.56	Na ₂ O
Mg	0.38	0.32	0.63	MgO
Al	4.49	3.38	8.48	Al ₂ O ₃
Si	39.90	29.08	85.93	SiO ₂
K	0.75	0.39	0.90	K ₂ O
Ca	1.14	0.58	1.59	CaO
Fe	0.87	0.32	1.12	FeO
Ti	0.63	0.25	0.78	TiO ₂
O	51.42	65.32		
Total	100.00			

The hydrothermal synthesis experiments of the chabazite-type zeolite were conducted in a

time interval of 50–100 hours, at the temperature of 200–300 °C. The concentrations of Ca(OH)₂ thermal solution and mineralizer CaCl₂ was studied in the range of 5–30 %.

According to experimental data, the optimal temperature for the synthesis of the chabazite is 230°C, concentration of Ca(OH)₂ thermal solution is 15–20 %, concentration of mineralizer CaCl₂ is 10–15 % and the crystallization process takes 100 hours. Under the presented optimal conditions, a pure phase-stable chabazite has been obtained.

As can be seen from Table 2, the change in temperature and processing time has a significant effect on the crystallinity degree of synthesized chabazite. The crystallinity of the samples was calculated from the relative peak intensities. On standards of the American Society for Testing and Materials, the percentage of crystallinity is determined by the formula [29]:

$$\text{Crystallinity (\%)} = \frac{\text{Sample peak intensity}}{\text{Standard peak intensity}} \cdot 100\%$$

Table 2

The degree of crystallinity of synthesized chabazite at various temperatures and processing time

		Degree of crystallinity, %
Temperature, °C	200	70
	230	100
	250	80
	300	40
	320	-
Time of processing, hour	50	40
	60	50
	70	60
	90	80
	100	100

The study of the process began at a temperature of 200 °C, at which the degree of crystallinity is 70 %, i.e., the initial mass does not completely crystallize into the reaction product. In addition to chabazite, quartz and anorthite are present in the reaction products. At 230 °C, the entire initial mass recrystallizes into chabazite. A further increase in temperature (250 and 300 °C) leads to a decrease in the degree of crystallinity of chabazite, and in addition to it, albite crystallizes in the composition of the product. And at 320 °C, the synthesis products are albite and quartz.

Changes in the degree of crystallinity of synthesized chabazite are also observed with a change in processing time. The crystallization process has been investigated in a time interval of 50–100 hours. For 50 hours, the degree of crystallinity of chabazite is 40 % and besides it, anorthite and quartz are present in the reaction

products. A further increase in the processing time (60, 70, 90 hours) leads to an increase in the degree of crystallinity of chabazite, but in addition to the main product, anorthite and quartz are present in the reaction products. For 100 hours of treatment, the degree of crystallinity of chabazite reaches 100 %.

The diffraction patterns of natural mineral raw materials of Nakhchivan and the products of hydrothermal crystallization at various temperatures are presented in Figure 1 and Figures 2, and the tabulated data of X-ray diffraction analysis of chabazite is given in Table 3.

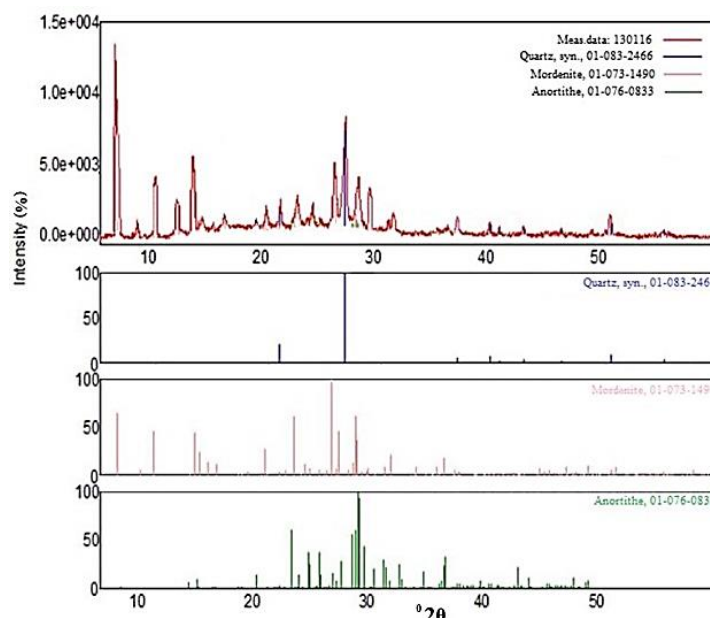


Fig. 1. XRD patterns of Nakhchivan natural zeolite

Table 3

X-ray data of synthesized chabazite			
Chabazite			
d_{exp} , Å	I_{rel}	hkl	d_{calc} , Å
9.44	100	100	9.45
6.68	20	101	6.68
5.46	25	111	5.46
4.24	50	201	4.23
3.89	40	211	3.86
3.36	10	202	3.34
3.14	10	300	3.15
3.05	10	301	3.00
2.94	70	311	2.85
2.62	15	320	2.62
2.52	20	312	2.52
2.32	10	322	2.29
2.23	10	303	2.23
2.17	10	402	2.11
2.10	15	412	2.06
2.07	10	323	2.01
1.96	10	422	1.93
1.88	10	500	1.89
1.87	10	501	1.86

When comparing X-ray diffraction experimental data with literature data [30], it was established that the sample under study is a zeolite – mordenite and the synthesized product of chabazite (Table 3). The interference maxima characteristic of the mordenite phase correspond to the values of the Bragg angle $2\theta = 6.5, 9.8, 13.5,$

14, 19.5, 22, 25.5, 26, 27, 28, etc. The relative intensity and interplanar distances obtained experimentally correspond to the literature data (within the experimental error), which indicates that mordenite is the main phase of the sample. The interplanar distances (d) and the intensities of the diffraction lines (I) equal to $d=3.34$ Å (100),

2.45 Å (30), 2.28 Å (201) and 2.12 Å (20) indicate that the sample contains silicon dioxide, i.e. α -quartz. According to the diffractogram

anortithe (4.30 Å, 3.60 Å, 3.40 Å, 3.19 Å) is also present in the sample composition in small quantitie.

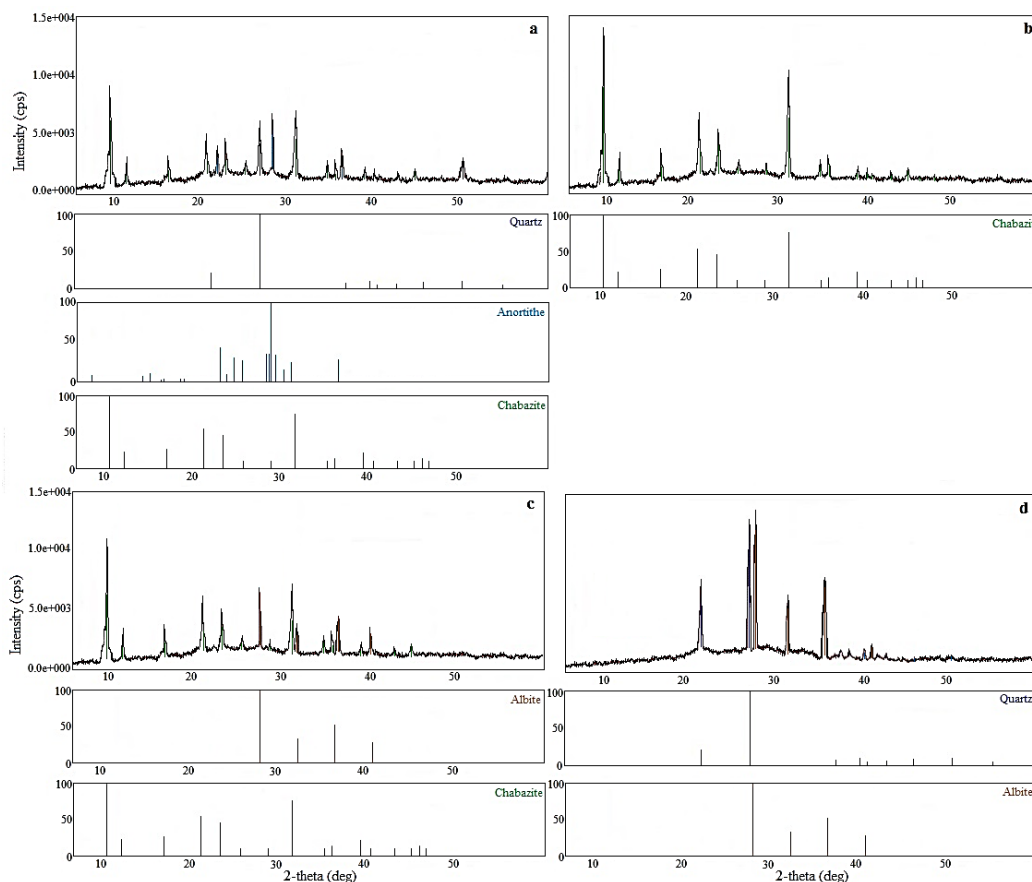


Fig. 2. XRD patterns of hydrothermal crystallization products at 200° C (a), 230 °C (b), 250 and 300 °C (c), 320 °C (d)

The obtained hydrothermal modification of natural mineral raw of Nakhchivan chabazite crystallizes in the cubic crystal system with the unit cell parameter $a = 9.459 \text{ Å}$, which agrees well with the reference data [31].

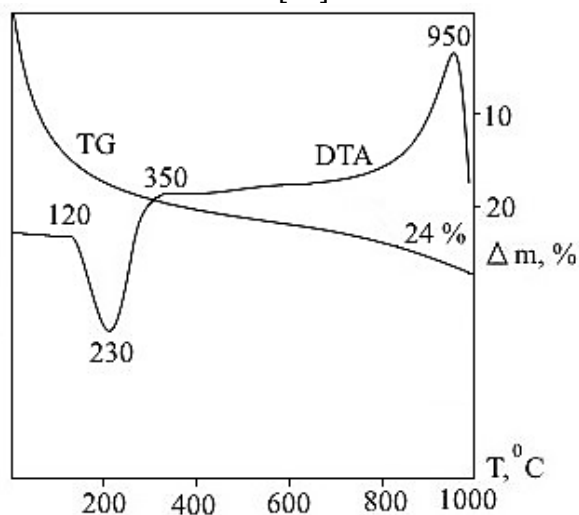


Fig. 3. DTA and TG curves of chabazite with 100% degree of crystallinity

The area of dehydration, water content and thermal stability of chabazite are determined by

the method of thermogravimetric analysis. The DTA and TG curves are presented in Fig. 3.

DTA curves are characterized by one endothermic and one exothermic effects.

The first endothermic effect refers to the dehydration of the sample. The hydration shell of cations with a maximum of 230 °C is subjected to dehydration that occurs with a loss of the TG curve of 24 %.

The dehydration and rehydration properties of the obtained chabazite were studied. Since we received chabazite thermal stability, the process of dehydration has been reversible, characteristic for zeolite. The sample dehydrated at 120–350 °C is completely rehydrated within 72 hours, i.e. dehydration is reversible.

If a change in the structure of the zeolite is observed in the process of dehydration, then the DTA curve becomes more complex, that is, multiple excesses appear. Like the wine from Figure 3, the DTA curve is smooth, that is, there is no structural change during dehydration.

The second endothermic effect, with a maximum of 950 °C, observed at high temperature, according to X-ray analysis,

corresponds to the destruction of the crystal structure of chabazite with the formation of hydrosodalite. The diffractogram of hydrosodalite is presented in Fig. 4.

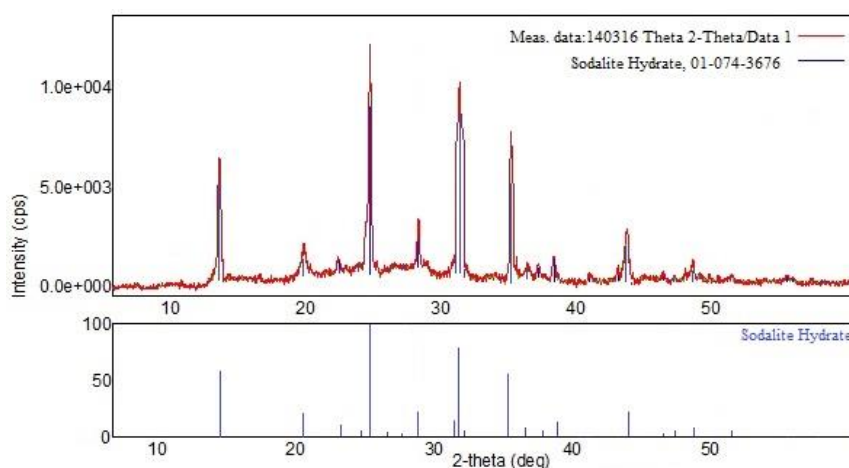


Fig. 4. XRD patterns of hydrosodalite

Hydrosodalite crystallizes in the cubic crystal system with the unit cell parameter $a = 8.85 \text{ \AA}$, which agrees well with the reference data [31].

Fig. 5 shows the micrographs of the synthesized products. As can be seen from figure 5 the individual phase of chabazite crystallizes in an indefinite form of nanoparticles.

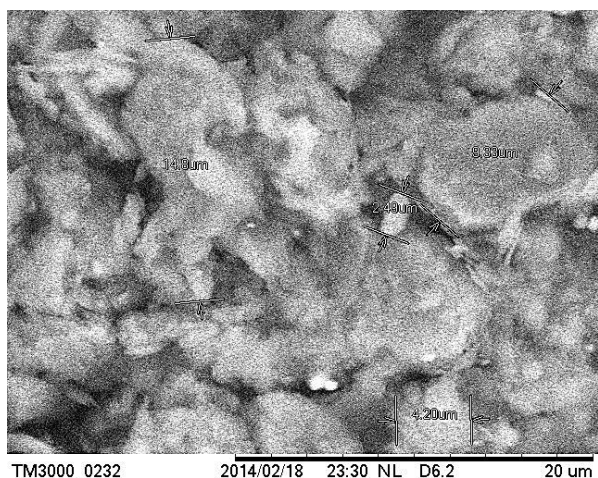


Fig. 5. Micrograph of chabazite with 100% degree of crystallinity

Materials and methods

Instrumentation. The initial component and the reaction products were examined by X-ray, thermogravimetric analysis and scanning electron microscope.

XRD analysis. The X-ray diffraction measurements were performed using the X-ray analyzer 2D PHASER "Bruker" ($\text{Cu K}\alpha$ radiation, $2\theta = 5-50^\circ$), using of NaCl , SiO_2 (quartz) and pure zeolites in internal and external standards. Samples have been placed on a front mounted plastic sample holder. The measuring conditions have been as follows: step size of $0.15^\circ/\text{step}$,

nickel filter as incident beam, slit aperture of 0.3° and scan range from 0.5° to $10^\circ 2\theta$.

Thermogravimetric analysis. The thermogravimetric analysis of the samples has been carried out on a "Q-Derivatograph 1500-D" of the Hungarian company MOM in the dynamic mode in the temperature range $20-1000^\circ\text{C}$. Shooting mode: heating rate of $20^\circ/\text{min}$; paper speed of 2.5 mm/min ; the sensitivity of DTA, DTG and TG is 500 mv ; ceramic crucibles; the standard is Al_2O_3 .

Scanning electron microscopic analysis. The scanning electron microscopic analysis of the starting materials and reaction products was carried out on a Hitachi 3000 TM high resolution microscope (magnification 30000 times). The low vacuum mode allows to examine samples without preliminary spraying. The sample is placed on a double-sided adhesive tape glued to a metal disk and vacuum to a pressure of 10^{-4} Pa , then the sample is viewed under a microscope and a micrograph is obtained.

Natural mineral. The natural sample has been obtained from the zeolite horizon in the north-west of the Kyukyuchai river where zeolite content varies in the range of $75-80\%$. The sample has thoroughly been washed with distilled water and dried at the temperature of 100°C for three days.

Chemicals. Calcium hydroxide and calcium chloride (flake, 99% purity, Alfa Aesar GmbH & Co KG, Germany) have been used as received without further purification.

Working methods. The hydrothermal synthesis has been carried out in Morey type autoclaves made of 45MNFT stainless steel with a volume of 18 cm^3 , and with the filling coefficient of $F = 0.8$. The hydrothermal crystallization experiments

have been carried out on generating a temperature gradient $\Delta T = 0$ and without stirring of the reaction mass. Solid-liquid ratio is 1:10. For each experiment, 2 g of natural zeolite has been used. After crystallization is completed, the final material is separated from the initial solution. It is washed with distilled water from excess alkali, and dried at 80 °C.

Conclusions

Thus, the hydrothermal modification of natural mineral raw materials of Nakhchivan was obtained initially and a practically important zeolite of chabazite type was synthesized. A hydrothermal modification was carried out in wide ranges of temperature, concentration of thermal solution and treatment time. It was found that the optimal conditions for the synthesis of phase-pure chabazite were temperature of 230 °C, concentration of thermal solution – 15–20 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, concentration of mineralizer – 10–15 % CaCl_2 and treatment time – 100 hours. It was established that the resulting zeolite of chabazite was dehydrated in the temperature range of 120–350 °C, stayed stable up to 950 °C, and a further increase in temperature leads to the destruction of its structure and crystallization of hydrosodalite. It was shown that dehydrated chabazite is completely rehydrated within 72 hours, which once again proves its zeolite character. Based on the natural zeolite of Nakhchivan, a series of synthetic practically important zeolites can be synthesized (directed synthesis).

Bibliography

- [1] Пат. 02311620 США, МПК⁸ B01J29/88, B01D53/94. Iron-zeolite chabazite catalyst for use in NO_x reduction and method of making / Clifford M. N. (США); заявник та патентовласник Clifford M. N. (США), Ford Global Technologies. – № 14/183969; заявл. 19.02.14; опубл. 20.08.15. – 10 с.
- [2] Пат. 0020204 США, МПК⁸ B01J29/70, B01J29/76, B01D53/56, B01J37/30, B01D50/00. Chabazite zeolite catalysts having low silica to alumina ratios / Bull I., Moini A., Rai M. (США); заявник та патентовласник Bull I. (США), Moini A. (США), Rai M. (США), BASF Catalysts LLC. – № 12/612,142; заявл. 04.11.09; опубл. 27.01.11. – 14 с.
- [3] Christopher J. R. The Properties and Applications of Zeolites // Science Progress. – 2010. – Vol. 93, N 3. – P. 1–63.
- [4] Jonghyun K. Facile Synthesis of KFI-type Zeolite and Its Application to Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH_3 / K. Jonghyun, J. C. Sung, K. Do Heui // ACS Catal. – 2017. – Vol. 7, N 9. – P. 6070–6081.
- [5] Rozanska X. A periodic density functional theory study of gallium-exchanged mordenite / X. Rozanska, M. Garcia-Sanchez, E. J. M. Hensen, R. A. Van Santen // Comptes Rendus Chimie, – 2005. – Vol. 8, N 3–4. – P. 509–520.
- [6] Alkaline-acid treated zeolite L as catalyst in ethanol dehydration process / A. T. Karolina, T. Justyna, F. Urszula [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2017. – Vol. 241. – P. 132–144.
- [7] Effect of zeolite particle size and internal grain boundaries on Pt/Beta catalyzed isomerization of n-pentane / Y. Guanghua, S. Yuanyuan, G. Zhougyuan [et al.] // Journal of Catalysis. – 2018. – Vol. 360. – P. 152–159.
- [8] Yulius D. N. Hydrothermal Transformation of Natural Zeolite from Ende-NTT and Its Application as Adsorbent of Cationic Dye / D. N. Yulius, S. Sri, A. Zaenal // Indones. J. Chem. – 2016. – Vol. 16, N 2. – P. 138–143.
- [9] Nobuyuki T. Ion-exchange properties of zeolite/glass hybrid materials / T. Nobuyuki, Y. Kohei, F. Takuya // J. of the Ceramic Society of Japan. – 2017. – Vol. 125, N 5. – P. 427–429.
- [10] Min J. G. Zeolites ZSM-25 and PST-20: Selective Carbon Dioxide Adsorbents at High Pressures / J. G. Min, B. H. Suk, K. K. Christian // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Vol. 121, N 6. – P. 3404–3409.
- [11] Nazarenko O. B. Badinsk zeolite application for ground water treatment / O. B. Nazarenko, F. Z. Rayisa, S. V. Anastasya // 7th Intern. For. on Strategic tech., Tomsk. – 2012. – P. 357.
- [12] Mokarami S.Gh. Zeolite application to sea water for ammonia absorption and its effects on growth and survival of *Penaeus indicus* / S. Gh. Mokarami, H. Emadi // Iranian Scientific Fisheries Journal. – 2007. – Vol. 16, N 2. – P. 127–136.
- [13] Karapinar N. Application of natural zeolite for phosphorus and ammonium removal from aqueous solutions // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 170, N 2–3. – P. 1186–1191.
- [14] Bacakova L. Applications of zeolites in biotechnology and medicine – a review / L. Bacakova, M. Vandrovcova, I. Kopova, I. Jirka // Biomaterials Science. – 2018. – Vol. 6, N 5. – P. 974–989.
- [15] Use of chabazite, a naturally abundant zeolite, for the investigation of the adsorption kinetics and mechanism of methylene blue dye / H. Aysan, S. Edebali, C. Ozdemir [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2016. – Vol. 235. – P. 78–86.
- [16] Sepaskhah A. R. Effects of zeolite application on nitrate and ammonium retention of a loamy soil under saturated conditions / A. R. Sepaskhah, F. Yousefi // Australian Journal of Soil Research. – 2007. – Vol. 45, N 5. – P. 368–373.
- [17] Ibrahim K. Use of natural chabazite-phillipsite tuff in wastewater treatment from electroplating factories in Jordan / K. Ibrahim, N. Ed-Deen, H. Khoury // Environmental Geology. – 2002. – Vol. 41, N 5. – P. 547–551.
- [18] Sariman. Synthesis of Na-A zeolite from natural zeolites // Indonesian Mining Journal. – 2005. – Vol. 8, N 1. – P. 37–51.
- [19] Tatlier M. Crystallization of Zeolite A Coatings from Natural Zeolite / M. Tatlier, C. Atalay-Oral // Materials Research. – 2016. – Vol. 19, N 6. – P. 1469–1477.
- [20] Synthesis and Characterization of ZSM-5 Zeolite from Dealuminated and Fragmentated Bayat-Klaten Natural Zeolite / Y. K. Krisnandi, I. Mahmuda, D. U. C. Rahayu, R. Sihombing // The 6th International Conference of the Indonesian Chemical Society, Indonesia. – 2018. – P. 250–254.

- [21] Мамедова Г. А. Модификация природного цеолита Нахчывана в щелочной среде // Вестник Московского Университета. – 2019. – Т. 74, N 1. – С. 46–53.
- [22] Мамедова Г. А. Гидротермальный синтез цеолита ZSM-10 // Вестник Московского Государственного Технического Университета им. Н.Э. Баумана. – 2018. – Т. 80, N 5. – С. 139–145.
- [23] Мамедова Г. А. Химическая модификация природного минерала Нахчывана / Г. А. Мамедова, Ф. М. Новрузова // Перспективные материалы. – 2018. – N 6. – С. 54–61.
- [24] Nuria M. G. High yield synthesis of high-silica chabazite by combining the role of zeolite precursors and tetraethylammonium: SCR of NO_x / M. G. Nuria, M. M. Manuel, C. C. Avelino // Chem. Commun. – 2015. – Vol. 51. – P. 9965–9968.
- [25] Пат. 3233734 (A1) Европа, МПК⁷ C01B39/02. Synthesis of zeolite with the cha crystal structure, synthesis process and use thereof for catalytic applications / Avelino C. C., Manuel M. M., Nuria M. G. (Испания); заявник та патентовласник Universidad Politecnica de Valencia (Испания). – № EP 3233734; заявл. 11.12.15; опубл. 25.10.17. – 15 с.
- [26] Single parameter synthesis of high silica CHA zeolites from fluoride media / E. A. Eilertsen, B. Arstad, S. Svelle, K. P. Lillerud // Micropor. Mesopor. Mat. – 2012. – Vol. 153. – P. 94–99.
- [27] Eco-friendly synthesis of kaolin-based chabazite for CO₂ capture / C. Shuai, D. Tao, Z. Sulong [et al.] // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2019. – Vol. 127, N 9. – P. 606–611.
- [28] Synthesis of nanocontainer chabazites from fly ash with a template-and fluoride-free process for cesium ion adsorption / T. Du, X. Fang, Y. C. Wei, J. Shang // Energ. Fuel. – 2017. – Vol. 31, N 4. – P. 4301–4307.
- [29] Effect of Crystallization Time on the Synthesis of Zeolite Y from Elefun Kaolinite Clay / A. A. Ayoola, F. K. Hymore, J. O. Omodara [et al.] // International Journal of Applied Engineering Research. – 2017. – Vol. 12, N 21. – P. 10981–10988.
- [30] Analysis of theoretical and experimental X-ray diffraction patterns for distinct mordenite frameworks / P. Sánchez-López, J. Antúnez-García, S. Fuentes-Moyado [et al.] // J. Mat. Sci. – 2019. – Vol. 54, N 10. – P. 7745–7757.
- [31] Treacy M. M. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites // M. M. Treacy, J. B. Higgins. – New York, USA: Elsevier, 2001. – 586 p.
- [6] Karolina, A.T., Justyna, T., Urszula, F., Agnieszka, S., Iwona, T., Kinga, G.M. (2017). Alkaline-acid treated zeolite L as catalyst in ethanol dehydration process. *Microporous and Mesoporous Materials*, 241, 132–144. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.12.035>
- [7] Guanghua, Y., Yuanyuan, S., Zhougyuan, G., Kake, Z., Honglai, L., Xinggui, Z., Coppens, M.-O. (2018). Effect of zeolite particle size and internal grain boundaries on Pt/Beta catalyzed isomerization of n-pentane. *Journal of Catalysis*, 360, 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.01.033>
- [8] Yulius, D. N., Sri, S., Zaenal, A. (2016). Hydrothermal Transformation of Natural Zeolite from Ende-NTT and Its Application as Adsorbent of Cationic Dye. *Indones. J. Chem.*, 16(2), 138–143. <https://doi.org/10.22146/ijc.21156>
- [9] Nobuyuki, T., Kohei, Y., Takuya, F. (2017). Ion-exchange properties of zeolite/glass hybrid materials. *J. of the Ceramic Society of Japan*, 125(5), 427–429. <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.17028>
- [10] Min, J.G., Suk, B.H., Christian, K.K. (2017). Zeolites ZSM-25 and PST-20: Selective Carbon Dioxide Adsorbents at High Pressures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(6), 3404–3409. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11582>
- [11] Nazarenko, O.B., Rayisa, F.Z., Anastasya, S.V. (2012). Badinsk zeolite application for ground water treatment. *7th Intern. For. on Strategic tech.*, Tomsk, 2012, 357.
- [12] Mokarami, S.Gh., Emadi, H. (2007). Zeolite application to sea water for ammonia absorption and its effects on growth and survival of *Penaeus indicus*. *Iranian Scientific Fisheries Journal*, 16(2), 127–136. <http://aquaticcommons.org/id/eprint/23651>
- [13] Karapinar, N. (2009). Application of natural zeolite for phosphorus and ammonium removal from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, 170(2–3), 1186–1191. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.094>
- [14] Bacakova, L., Vandrovcova, M., Kopova, I., Jirka, I. (2018). Applications of zeolites in biotechnology and medicine – a review. *Biomaterials Science*, 6(5), 974–989. <http://doi.org/10.1039/C8BM00028j>
- [15] Aysan, H., Edebali, S., Ozdemir, C., Karakaya, M. C., Karakaya, N. (2016). Use of chabazite, a naturally abundant zeolite, for the investigation of the adsorption kinetics and mechanism of methylene blue dye. *Microporous and Mesoporous Materials*, 235, 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.08.007>
- [16] Sepaskhah, A.R., Yousefi, F. (2007). Effects of zeolite application on nitrate and ammonium retention of a loamy soil under saturated conditions. *Australian Journal of Soil Research*, 45(5), 368–373. <http://dx.doi.org/10.1071/SR06069>
- [17] Ibrahim, K., Ed-Deen, N., Khoury, H. (2002). Use of natural chabazite-phillipsite tuff in wastewater treatment from electroplating factories in Jordan. *Environmental Geology*, 41(5), 547–551. <http://dx.doi.org/10.1007/s002540100430>
- [18] Sariman (2005). Synthesis of Na-A zeolite from natural zeolites. *Indonesian Mining Journal*, 8(1), 37–51.
- [19] Tatlier, M., Atalay-Oral, C. (2016). Crystallization of Zeolite A Coatings from Natural Zeolite. *Materials Research*, 19(6), 1469–1477. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0564>
- [20] Krisnandi, Y.K., Mahmuda, I., Rahayu, D.U.C., Sihombing, R. (2018). Synthesis and Characterization

References

- [1] Clifford, M. N. (2015). *US Patent No.0231620*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [2] Bull, I., Moini, A., Rai, M. (2011). *US Patent No. 0020204*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [3] Christopher, J.R. (2010). The Properties and Applications of Zeolites. *Science Progress*, 93(3), 1–63. <http://dx.doi.org/10.3184/003685010X12800828155007>
- [4] Jonghyun, K., Sung, J.C., Do Heui, K. (2017). Facile Synthesis of KFI-type Zeolite and Its Application to Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃. *ACS Catal.*, 7(9), 6070–6081. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00697>
- [5] Rozanska, X., Garcia-Sanchez, M., Hensen, E.J.M., Van Santen, R.A. (2005). A periodic density functional theory study of gallium-exchanged mordenite. *Comptes Rendus Chimie*, 8(3–4), 509–520.

- of ZSM-5 Zeolite from Dealuminated and Fragmentated Bayat-Klaten Natural Zeolite. *The 6th International Conference of the Indonesian Chemical Society*, Indonesia, 250–254.
- [21] Mamedova, G. A. (2019). [Modification of a Nakhchivan natural zeolite in the alkaline environment]. *Mosc. Univ. Chem. Bull.*, 74(1), 46–53 (in Russian). <http://doi.org/10.3103/S0027131419010085>
- [22] Mamedova, G. A. (2018). [Hydrothermal synthesis of zeolite ZSM-10]. *Bulletin of the Moscow State Technical University. N.E. Bauman*, 80(5), 139–145 (in Russian). <http://doi.org/10.18698/1812-3368-2018-5-125-133>
- [23] Mamedova, G. A., Novruzova, F. M. (2018). [Chemical modification of the natural mineral Nakhchivan]. *Perspective materials*, 6, 54–61 (in Russian). <http://doi.org/10.30791/1028-978x-2018-6-54-61>
- [24] Nuria, M. G., Manuel, M. M., Avelino, C. C. (2015). High yield synthesis of high-silica chabazite by combining the role of zeolite precursors and tetraethylammonium: SCR of NO_x. *Chem. Commun.*, 51, 9965–9968. <https://doi.org/10.1039/C5CC02670A>
- [25] Avelino, C. C., Manuel, M. M., Nuria, M. G. (2017). European Patent No. EP3233734A1. European Patent Office.
- [26] Eilertsen, E. A., Arstad, B., Svelle, S., Lillerud, K. P. (2012). Single parameter synthesis of high silica CHA zeolites from fluoride media. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 153, 94–99. [10.1016/j.micromeso.2011.12.026](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.12.026)
- [27] Shuai, C., Tao, D., Sulong, Z., Xin, F., Yisong, W. (2019). Eco-friendly synthesis of kaolin-based chabazite for CO₂ capture. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 127(9), 606–611. <http://doi.org/10.2109/jcersj2.19056>
- [28] Du, T., Fang, X., Wei, Y. C., Shang, J. (2017). Synthesis of nanocontainer chabazites from fly ash with a template- and fluoride-free process for cesium ion adsorption. *Energ. Fuel.*, 31(4), 4301–4307. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03429>
- [29] Ayoola, A.A., Hymore, F.K., Omodara, J.O., Oyeniyi, A.E., Ojo, S.F., Chisom U. (2017). Effect of Crystallization Time on the Synthesis of Zeolite Y from Elefun Kaolinite Clay. *International Journal of Applied Engineering Research*, 12(21), 10981–10988.
- [30] Sánchez-López, P., Antúnez-García, J., Fuentes-Moyado, S., Galván, D., Petranovskii, V. (2019). Analysis of theoretical and experimental X-ray diffraction patterns for distinct mordenite frameworks. *J. Mat. Sci.*, 54(10), 7745–7757. <http://doi.org/10.1007/s10853-019-03407-w>
- [31] Treacy, M. M., Higgins, J. B. (2001). *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*. New York, USA: Elsevier.



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 663.81:634.51

TECHNOLOGY OF DIETARY SUPPLEMENTS FROM WALNUTS

Inna S. Tiurikova¹, Mykhailo I. Peresichnyi², Yuliia A. Matsuk³, Alla P. Kainash⁴, Nina V. Budnyk⁴

¹ Higher Educational Institution of Ukoopspilka «Poltava University of Economics and Trade», 3 Kovalya str., Poltava, 36014, Ukraine

² Kyiv national University of culture and arts, 36 Konvaltsya str., Kyiv, 01601, Ukraine

³ Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72 Gagarin ave., Dnipro, 49010, Ukraine

⁴ Poltava state agrarian Academy, 1/3 Skovorody str., Poltava, 36003, Ukraine

Received 3 March 2020; accepted 13 April 2020; available online 22 June 2020

Abstract

Aim. To develop technology for dietary supplements made from walnuts to increase the biological value of beverages. **Methods.** The state of plant cells of the nut residue after extraction with various extractants was determined with a help of histological and chemical analysis. Microphotography of the areas selected for illustrations using a Biorex-3 VM-500T microscope with a DCM 900 digital microphotometer with software adapted for these studies was performed. The Statistical V. 6.0 program was used for mathematical processing of experimental results. The study of quality indicators of dietary supplements was carried out with a use of standard methods. **Results.** The expediency of using walnuts as a dietary Supplement for beverages is justified. The parameters of extraction (duration, hydromodule) of biologically active substances from fruits of milk-wax ripeness and pericarp of a ripe nut were studied. The selection of extractants was confirmed by histological studies of the plant cell of the raw material after extraction. A basic technological scheme for preparing extracts has been developed. Physical and chemical parameters of dietary supplements made from walnuts were studied. **Conclusions.** The introduction of the proposed technology will expand the range of natural dietary supplements and beverages with their use of increased biological value. The consumption of beverages in the daily diet will help to improve overall health of people and improve their quality of life.

Keywords: technology; walnut; milk-wax ripeness; pericarp; dietary Supplement; extract; extraction.

ТЕХНОЛОГІЯ ДІЄТИЧНИХ ДОБАВОК ІЗ ВОЛОСЬКОГО ГОРІХА

Інна С. Тюрікова¹, Михайло І. Пересічний², Юлія А. Мацук³, Алла П. Кайнаш⁴, Ніна В. Будник⁴

¹Вищий навчальний заклад Укоопспілки «Полтавський університет економіки і торгівлі», вул. Ковалю, 3, Полтава, 36014, Україна

²Київський національний університет культури і мистецтв, вул. Коновальця, 36, Київ, 01601, Україна,

³Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна,

⁴Полтавська державна аграрна академія, вул. Сковороди, 1/3, Полтава, 36003, Україна

Анотація

Розроблено технологію дієтичних добавок із волоського горіха для підвищення біологічної цінності напоїв. Стан рослинних клітин горіхового залишку після екстрагування різними екстрагентами визначали за допомогою гістологічно-хімічного аналізу. Мікрофотографування обраних для ілюстрацій ділянок проводили за допомогою мікроскопу Biorex-3 VM-500T із цифровою мікрофотонасадкою DCM 900 з адаптованими для даних досліджень програмами. Для математичного оброблення результатів експериментальних досліджень використовували програму Statistic v. 6.0. Дослідження показників якості дієтичних добавок проводили за стандартними методиками.

Обґрунтовано доцільність використання волоського горіха як дієтичної добавки для напоїв. Досліджено параметри екстрагування (тривалість, гідромодуль) біологічно активних речовин із плодів молочно-воскової стиглості та перикарпії стиглого горіха. Вибір екстрагентів підтверджений гістологічними дослідженнями рослинної клітини сировини після екстракції. Розроблено принципову технологічну схему приготування екстрактів. Досліджено фізико-хімічні показники дієтичних добавок із волоського горіха.

Впровадження запропонованої технології дозволить розширити асортимент натуральних дієтичних добавок та напоїв підвищеної біологічної цінності. Споживання напоїв у щоденному раціоні сприятиме покращенню загального самопочуття людини та поліпшенню якості їх життя.

Ключові слова: технологія; волоський горіх; молочно-воскова стиглість; перикарпій; дієтична добавка; екстракт; екстрагування.

*Corresponding author: Tel. +380509582693; e-mail address: tyurikovainna@gmail.com

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082007

ТЕХНОЛОГИЯ ДИЕТИЧЕСКИХ ДОБАВОК ИЗ ГРЕЦКОГО ОРЕХА

Инна С. Тюрикова,¹ Михаил И. Пересичный², Юлия А. Мацук³, Алла П. Кайнаш⁴,
Нина В. Будник⁴

¹ Высшее учебное заведение Укоопсоюза «Полтавский университет экономики и торговли», ул. Коваля, 3, Полтава, 36014, Украина

² Киевский национальный университет культуры и искусств, ул. Коновальца, 36, Киев, 01601, Украина,

³ Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, пр. Гагарина, 72, Днепро, 490106 Украина

⁴ Полтавская государственная аграрная академия, ул. Сквороды, 1/3, Полтава, 36003, Украина

Аннотация

Разработана технология диетических добавок из грецкого ореха для повышения биологической ценности напитков. Состояние растительных клеток орехового остатка после экстрагирования различными экстрагентами определяли с помощью гистологически-химического анализа. Микрофотографирование выбранных для иллюстраций участков проводили с помощью микроскопа Biogex-3 BM-500T с цифровой микрофотокамерой DCM 900 с адаптированными для данных исследований программами. Для математической обработки результатов экспериментальных исследований использовали программу Statistic v. 6.0. Исследование показателей качества диетических добавок проводили по стандартным методикам.

Обоснована целесообразность использования грецкого ореха в качестве диетической добавки для напитков. Исследованы параметры экстракции (продолжительность, гидромодуль) биологически активных веществ из плодов молочно-восковой спелости и перикарпия спелого ореха. Выбор экстрагентов подтвержден гистологическими исследованиями растительной клетки сырья после экстракции. Разработана принципиальная технологическая схема приготовления экстрактов. Исследованы физико-химические показатели диетических добавок из грецкого ореха.

Внедрение предложенной технологии позволит расширить ассортимент натуральных диетических добавок и напитков повышенной биологической ценности. Употребление напитков в ежедневном рационе будет способствовать улучшению общего самочувствия людей и качества их жизни.

Ключевые слова: технология; грецкий орех; молочно-восковая спелость; перикарпий; диетическая добавка; экстракт; экстрагирование

Вступ

Харчування є головним керованим чинником впливу на здоров'я людини, якість її життя, працездатність, активне довголіття та творчій потенціал. Правильно організоване харчування відіграє важливу роль у зниженні ризику розвитку захворювань, пов'язаних із впливом чинників навколишнього середовища, зростанням стресових ситуацій і негативних переживань, шкідливими звичками тощо [1–3].

Відомо, що забезпечення організму біологічно активними речовинами (БАР), зокрема, вітамінами (А, С, Е, групи В і β-каротином), фенольними, пектиновими та мінеральними речовинами, харчовими волокнами підсилює функціонування його захисних систем – імунної, антиоксидантної; регуляції апоптозу та метаболізму ксенобіотиків [4].

Одним із пріоритетних напрямлень Загальнодержавної програми «Здоров'я – 2020» та сучасної харчової індустрії є розширення асортименту нових технологій продуктів функціонального призначення [5].

Особливе значення набуває виробництво напоїв на основі екстрактів із рослинної сировини з високою концентрацією фізіологічно значимих для організму людини

нативних мікронутрієнтів [6]. Їх використання дозволяє створювати напої направленої дії – для стимулювання розумової діяльності, регулювання обміну холестерину, тонізуючі, заспокійливі та інші [7]. Природні БАР рослин (флавоноїди, вітаміни, каротиноїди, барвні речовини, ефірні олії та ін.) сприяють зниженню використання харчових добавок (ароматизаторів, барвників, консервантів та ін.) у технології напоїв, урізноманітненню їх смакоароматичних відтінків та підвищують стійкість у процесі зберігання.

Постановка проблеми. Враховуючи дефіцит мікронутрієнтів у харчуванні людини, сучасні концепції розвитку безалкогольної галузі передбачають збільшення виробництва напоїв у композиції із рослинними екстрактами з комплексом БАР направленої дії [8].

На території України поширені деякі види дикорослої і сільськогосподарської сировини, які є перспективним джерелом БАР резистентної дії, зокрема, плоди волоського горіха. Вони містять значну кількість БАР, що посилюють дію одна одної та ефективно впливають на підтримання і відновлення функцій організму людини [9].

Використання волоського горіха в технологіях харчової продукції обґрунтовано

якісним вмістом нутрієнтів резистентної дії, зокрема, мг/100 г: аскорбінової кислоти – 2007, токоферолу – 14.5, ретинолу – 0.80, каротиноїдів – 20.5, пиридоксину – 0.8, фолієвої кислоти – 0.06, йоду – 0.26, цинку – 2.44, поліфенолів – 5300 та харчових волокон – 8.6 %. Перикарпій стиглого горіха багатий на фенольні сполуки – 2175 мг/100 г, аскорбінову кислоту – 243 мг/100 г [10].

Сучасні технології кулінарної продукції у закладах ресторанного господарства передбачають широке використання волоського горіха в якості основної і допоміжної сировини [11]. Важливою складовою загальної схеми харчування є напої, які визнано перспективною харчовою системою для збагачення організму людини БАР [12]. Тому розроблення нових технологій напоїв за умов комплексного використання волоського горіха, які мають оздоровчий вплив на організм людини, забезпечують профілактику аліментарно-залежних захворювань, сприятимуть корекції діяльності захисної системи організму та відновленню порушених функцій органів і систем.

Грунтовних досліджень щодо використання волоського горіха в технології напоїв, які б ставили за мету підвищення їх біологічної цінності, у науковій літературі виявлено недостатньо, що стало підґрунтям для розроблення технології дієтичних добавок резистентної дії (плоди молочно-воскової стиглості (МВС), перикарпій стиглого горіха та екстракти на їх основі).

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Визначено терміни промислової заготівлі плодів молочно-воскової стиглості (червень) та перикарпії (вересень-жовтень) для центрального регіону України, які знаходяться у прямій залежності від погодних умов [9]. Цільовими речовинами для екстрагування обрано флавоноїди та аскорбінову кислоту, якими багатий волоський горіх [10]. Вивчено вплив концентрації водно-спиртової суміші на вилучення аскорбінової кислоти і фенольних речовин [13]. Встановлено суттєвий вплив типу екстрагента на ступінь екстрагування БАР горіха. Доведено, що 70 %-й водно-спиртовий розчин, якому властиві висока полярність і розчинність для гідрофільних сполук, має значну екстрагуючу здатність [9; 10; 13].

Досліджено вплив попереднього теплового оброблення горіхової сировини на процес екстракції [14]. Визначено зменшення концентрації аскорбінової кислоти на 52.1 % і

збільшення вмісту фенольних сполук в екстракті на 16.2 % для плодів горіха МВС, бланшованих за температури 80 °C впродовж 10-60 с. Екстракти із бланшованого перикарпії стиглого горіха містили вищу концентрацію аскорбінової кислоти на 14–20 %, фенольних сполук – на 3–13 %, титрованих кислот – на 30–80 %, сухих речовин – на 1–3 %. У перикарпії переважає нерозчинна протопектинова фракція, яка зміцнює стінки клітини. Цей фактор пояснює необхідність температурного оброблення ($t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10\text{--}60\text{ с}$) тільки для перикарпії для гідролізу пектинових нерозчинних речовин [9; 14].

Мета та цілі дослідження. Враховуючи результати попередніх досліджень, метою роботи було розроблення технології дієтичних добавок із волоського горіха та дослідження їх фізико-хімічних показників.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

1. Дослідити стан рослинних клітин горіху після екстрагування різними екстрагентами.
2. Встановити залежність екстракції БАР від тривалості екстрагування та гідромодуля для аскорбінової кислоти та фенольних сполук.
3. Скласти принципову технологічну схему приготування екстрактів.
4. Визначити фізико-хімічні показники дієтичних добавок із волоського горіха.

Результати та їх обговорення

Обґрунтування вибору розчинників для екстрагування БАР волоського горіха. Для розширення асортименту напоїв спрямованої дії і кола споживачів доцільним було розроблення основи для дієтичної добавки без вмісту спирта. Однак, рослинна добавка повинна залишатися стабільною у відношенні мікробного забруднення без додаткового введення консервантів [15; 16].

З метою збереження стабільності легко окислювальних речовин у горіховому екстракті (вітамін С, фенольні речовини) передбачали отримання інвертного сиропу – 50 %-го водно-цукрового розчину (ВЦР), що являє собою суміш рівної кількості глюкози й фруктози шляхом гідролізу сахарози (50 %) під час нагрівання і наявності іонів водню як каталізатора. Необхідно зазначити, що значна концентрація цукру створює високий осмотичний тиск у сиропі, що, в свою чергу, запобігає росту і розвитку мікроорганізмів у

процесі зберігання, а вода є універсальним розчинником для вилучення гідрофільно-ліпофільних речовин із рослин як в кількісному, так і в якісному відношенні [15–19].

Для підтвердження висунутої гіпотези за допомогою гістологічно-хімічного аналізу визначено стан рослинних клітин горіхового залишку після екстрагування різними екстрагентами. В якості екстрагентів обирали воду, 70 %-й ВСР та 50 %-й ВЦР, гідромодуль (сировина : екстрагент) – 1 : 1, в якості контролю – свіжий перикарпій.

Рослинний матеріал для збереження структурних властивостей клітин сировини свіжої та після її екстрагування фіксували за загальновідомими методиками [20].

Фрагменти і біоптати сировини (тканини) занурювали в 10 %-й розчин нейтрального формаліну на 3 доби. Рослинний матеріал зневоднювали у батареї спиртів за висхідною шкалою. Перекладали матеріал у суміш абсолютного спирту і хлороформу на 12 год. Для кращого просочування парафіном шматочки матеріалу занурювали у розплавлену суміш хлороформу і парафіну та витримували в термостаті 3 години за температури 40 °С. Із суміші матеріал

перекладали у розплавлений парафін і витримували до 4 годин. Після витримки у другому парафіні гарячим пінцетом тканину переносили у заздалегідь підготовлену форму і повторно заливали чистим парафіном. Охолодження парафінових блоків проводили у посудині з водою кімнатної температури. Отримані блоки наклеювали на дерев'яні колодки.

Зрізи товщиною 5–10 мкм отримували за допомогою санного мікротома і монтували їх предметні скельця за трафаретною методикою. Після забарвлення гематоксиліном та еозином заключали в полістерол і вивчали в світловому мікроскопі. Мікрофотографування обраних для ілюстрацій ділянок проводили за допомогою мікроскопу Biorex-3 BM-500T із цифровою мікрофотонасадкою DCM 900 з адаптованими для даних досліджень програмами.

Усі визначення проводили у кількох повторностях. Для отримання узагальненого результату вираховували середнє арифметичне значення. Усі аналізи виконувалися в однакових умовах.

На рис. 1 представлено гістологічні зрізи перикарпію горіха після екстракції різними екстрагентами.

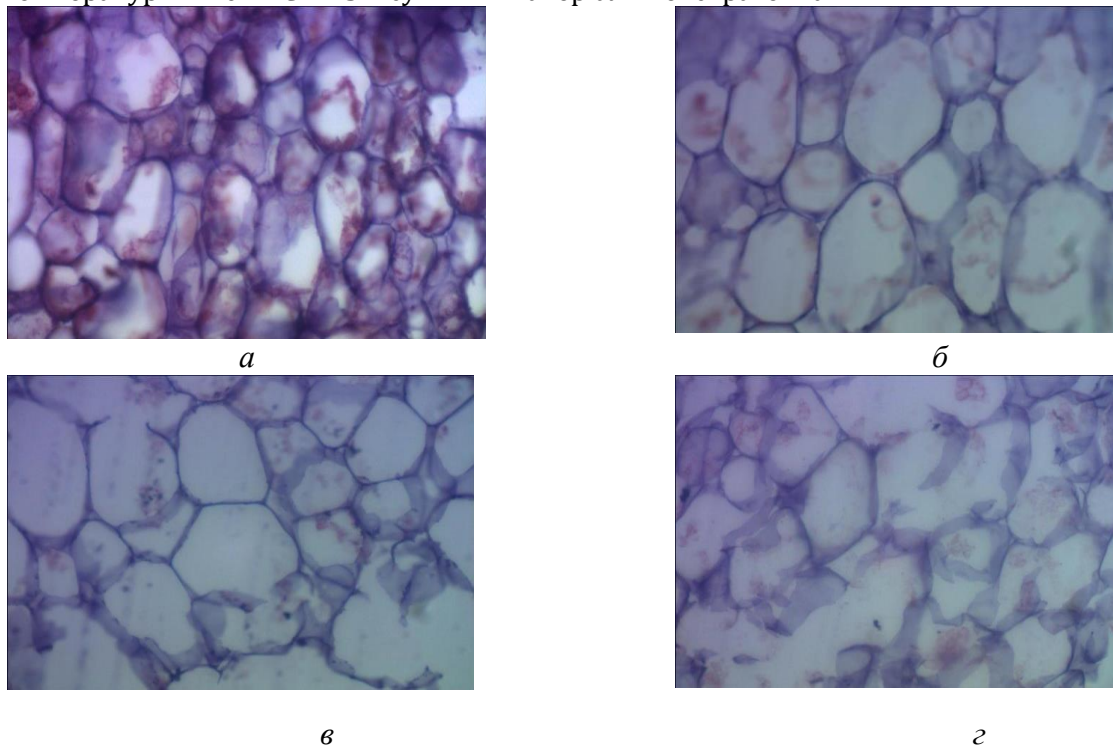


Fig. 1. Histological sections of ripe walnut pericarp before and after extraction (hydromodule 1 : 1): a-before extraction; b - with water; c - with 70 % water-alcohol solution; d - 50 % water-sugar solution

Рис. 1. Гістологічні зрізи перикарпію стиглого волоського горіха до та після екстрагування (гідромодуль 1 : 1): а – до екстрагування; б – водою; в – 70 %-м водно-спиртовим розчином; г – 50 %-м водно-цукровим розчином

Клітини сировини до екстрагування були цілими, вакуолі наповнені клітинним соком з розчиненими БАР (рис. 1а). Належність обраних цільових речовин до гідрофільних сполук пояснює їх добру екстрагуючу здатність водою, але нетривалу збереженість екстрактів. Клітинні оболонки після екстрагування водою – не ушкоджені, збільшеного розміру, еліпсоподібної та округлої форми, мають одиничну наповненість (рис. 1б). Після екстрагування водно-спиртовим розчином рослинні клітини мали вигляд порожніх, еліптичної форми, клітинні оболонки дуже тонкі (рис. 1в), тому ВСР обрано раціональним для вилучення БАР волоського горіха. Після екстрагування водно-цукровим розчином рослинні клітини виглядали деформованими, частково зруйнованими, кутової форми, зміщеними до периферії, зі стовщеною оболонкою (рис. 1г). Отже, завдяки здатності ВЦР створювати високий осмотичний тиск та запобігати росту і розвитку мікроорганізмів, є доцільним його використання як екстрагента. Стабільність екстрактів у процесі їх зберігання підсилюється вмістом у них хінонових сполук з бактерицидною дією, а саме юглону [21].

Отже, гістолого-хімічні дослідження будови зеленого волоського горіха довели вплив водно-цукрового екстрагенту на структуру його рослинної клітини, який полягає в осмотичному її зневодненні та частковому порушенні цілісності. Доведено, що під час контакту клітини з концентрованим розчином вода з розчиненими гідрофільними сполуками (поліфеноли, аскорбінова кислота) осмотично дифундує у розчин через напвпроникну оболонку клітини, зневоднює її до втрати тургору, створює стан циторізу та частково руйнує.

Обґрунтування залежності екстракції БАР від гідромодуля та тривалості екстрагування.

Зауважимо, що для досягнення максимальної концентрації БАР в екстракті оптимальним—ступенем подрібнення плодів горіха визначено розмір частинок від 10 до 25 мм [22], а оптимальна тривалість екстракції не повинна перевищувати тридцяти діб [9; 23]. Але на ефективність процесу також впливає гідромодуль – сировина і екстрагент.

Відомо [24], що технологічні, фізичні, хімічні, мікробіологічні властивості кінцевого продукту є функцією характеристик початкової сировини і параметрів технологічного процесу. Згідно з теорією системного підходу, окрему стадію

технологічного процесу представляли у вигляді параметричної моделі, на яку діють вхідні (x) і вихідні (y) параметри.

У процесі постановки плану експерименту фіксували вхідні параметри, зокрема гідромодуль і тривалість проведення процесу, і приймали їх як константи відповідно до результатів виконаних досліджень. Отже, для оптимізації процесу екстрагування приймали вхідні параметри:

- x_1 – гідромодуль;
- x_2 – тривалість екстрагування, τ , діб.

Основним вихідним критерієм оптимальності системи обирали параметри: масову концентрацію аскорбінової кислоти і фенольних речовин в екстрактах у залежності від гідромодуля та тривалості екстрагування. Основою для проведення процесу екстрагування обирали експериментальні дані, отримані із залежності:

$$y = f(x_1, x_2). \quad (1)$$

У результаті експериментальної оцінки рівнів факторів у приведених нижче інтервалах значень наведена динаміка змін вмісту аскорбінової кислоти або фенольних речовин в екстракті, тому ці інтервали обирали як граничні значення вхідних параметрів системи:

- для фактора x_1 – 0,1...1;
- для фактора x_2 – 5...30 діб.

Кодування факторів проводили за формулами:

$$x_1 = (t_i - t_0) / \lambda_1; \quad (2)$$

$$x_2 = (\tau_i - \tau_0) / \lambda_2; \quad (3)$$

де t_i, τ_i – натуральні значення факторів;

t_0, τ_0 – натуральні значення факторів на нульовому рівні;

λ_1, λ_2 – натуральні значення інтервалу варіювання відповідного фактора, які визначали за формулою:

$$\lambda_i = (N_{i+} - N_{i-}) / 2 \quad (4)$$

де N_{i+}, N_{i-} – натуральні значення вхідних параметрів відповідно на верхньому і нижньому рівнях [24].

В результаті математичного оброблення експериментальних даних на ЕОМ одержана наступна регресійна залежність для процесу екстрагування аскорбінової кислоти:

$$y = 170.17 + 137.17 \cdot x_1 + 81.17 \cdot x_2 + 96.17 \cdot x_1 \cdot x_2,$$

де y – закодоване значення критерію оптимальності для кожного процесу;

x_i – закодовані значення факторів для аналізованих процесів.

Число ступенів свободи дорівнювало $f = 8$, тоді значення критерію Стюдента становило

$t = 2.31$. У результаті перевірки значущості коефіцієнтів рівняння регресії визначено, що всі коефіцієнти були відмінними від 1.34 ($b_i = 1.34$). Регресійна залежність для процесу екстрагування фенольних речовин складала:

$$y = 12.47 + 10.83 \cdot x_1 + 9.72 \cdot x_2 + 8.48 \cdot x_1 \cdot x_2.$$

У результаті перевірки значущості коефіцієнтів рівняння регресії, всі коефіцієнти були відмінними від 1.66 ($b_i = 1.66$). Отримані результати показали, що коефіцієнти рівняння розраховані без арифметичних помилок [24].

Результати проведеного експерименту зображено на рис. 2, 3.

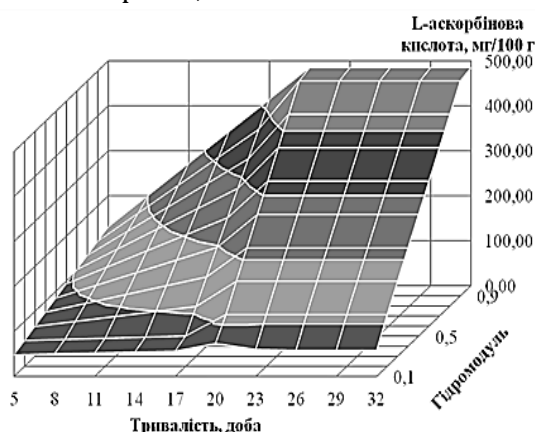


Fig 2. Response surfaces of the process of extracting L-ascorbic acid from walnut fruits of milky-waxy ripeness 70 % WAS

Рис. 2. Поверхні відгуку процесу екстрагування L-аскорбінової кислоти із плодів горіха МВС 70 %-м ВСР

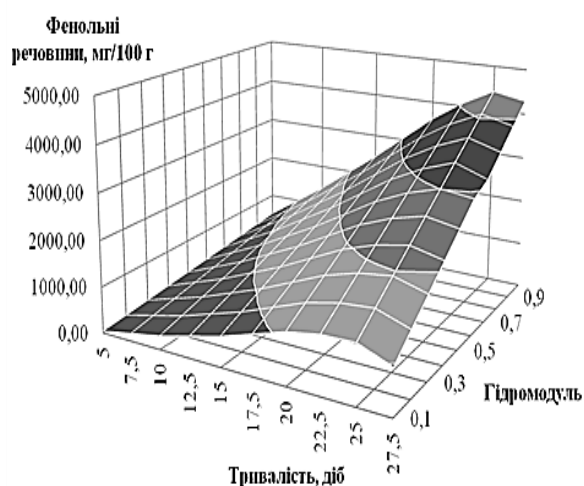


Fig. 3. Response surfaces of the process of extracting phenolic substances from the fruit of the MVD nut 70 % WAS

Рис. 3. Поверхні відгуку процесу екстрагування фенольних речовин із плодів горіха МВС 70 %-м ВСР

Узагальнені результати досліджень показали, що після 20 доби екстрагування концентрація аскорбінової кислоти зменшується. Тобто відбуваються

окислювальні процеси під дією ферментів сировини та кисню (рис. 2). Фенольні сполуки продовжують екстрагуватися, але дуже повільно, до 30 діб (рис. 3). Рациональними параметрами для екстрагування БАР плодів МВС обрано: тривалість – 20 діб, гідромодуль (сировина : 70 %-й ВСР) – 1 : 1. Масова концентрація фенольних речовин в екстракті, отриманому за розробленими параметрами, складала 3880 ± 200 мг/100 г, аскорбінової кислоти – 484 ± 30 мг/100 г.

Аналогічні дослідження проведено з екстрагентом – 50 %-м ВЦР. Встановлено, що оптимальними параметрами для екстракції БАР плодів МВС є: тривалість – 20 діб, гідромодуль (сировина: 50 %-й ВЦР) – 0.75 : 1. Масова концентрація фенольних речовин в екстракті, отриманому за заданими параметрами, складала 4480 мг/100 г, аскорбінової кислоти – 519.2 мг/100 г.

Отже, виявлено, що під час екстрагування 70 %-м ВСР концентрації аскорбінової кислоти і поліфенолів зростають у порядку збільшення частки сировини.

Під час екстрагування 50 %-м ВЦР відбувається масообмінний процес. В результаті цього процесу розчинні речовини із зони з високою концентрацією рухаються в зону з низькою концентрацією (сировина) і викликають високий плазмоліз клітини. Проникнення екстрагенту в рослинну клітину відбувається за рахунок явища осмосу. Вміст цукру в готовому екстракті нижчий від початкового, напевне, за рахунок вмісту води (34.9 %) у плодах МВС.

На підставі експериментальних досліджень екстрагування БАР із перикарпію стиглого горіха провели оптимізацію процесу. В результаті математичного оброблення експериментальних даних на ЕОМ одержана наступна регресійна залежність для процесу екстрагування аскорбінової кислоти:

$$y = 139.75 + 38.75 \cdot x_1 + 88.25 \cdot x_2 + 19.25 \cdot x_1 \cdot x_2,$$

Число ступенів свободи дорівнювало $f = 8$, тоді значення критерію Стюдента $t = 2.31$. У результаті перевірки значущості коефіцієнтів рівняння регресії, всі коефіцієнти були відмінними від 1.28 ($b_i = 1.28$). Регресійна залежність для процесу екстрагування фенольних речовин складала:

$$y = 19.50 + 5.45x_1 + 16.90x_2 + 4.45x_1 \cdot x_2.$$

В результаті перевірки значущості коефіцієнтів рівняння регресії, всі коефіцієнти були відмінними від 1.57 ($b_i = 1.57$). Отримані результати показали, що коефіцієнти

рівняння розраховані без арифметичних помилок [24]. Результати проведеного експерименту подано на рис. 4, 5.

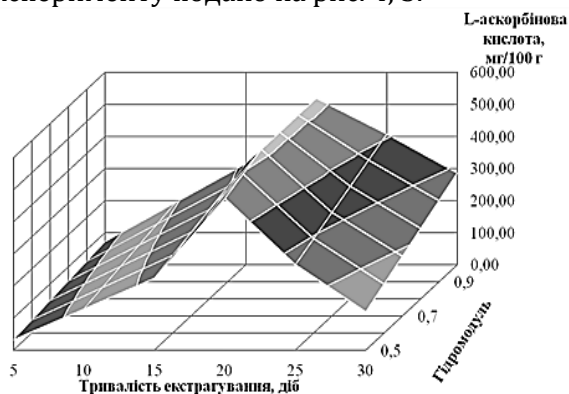


Fig 4. Response surfaces of the process of extracting phenolic substances from ripe walnut pericarp 50 % WSS

Рис. 4. Поверхні відгуку процесу екстрагування L-аскорбінової кислоти із перикарпії стиглого горіха 50 %-м ВЦР

За результатами проведених досліджень встановлено, що на 20 добу експерименту вміст аскорбінової кислоти досягає максимуму (510 мг/100 г) і починає знижуватися. Ймовірно, що відбувалися окислювальні процеси під дією кисню і ферментів сировини (рис. 4). Фенольні речовини продовжували повільно екстрагуватися до 30 діб (4680 мг/100) (рис. 5). Раціональними параметрами для екстрагування БАР перикарпії обрано: тривалість – 20 діб, гідромодуль (сировина : 50 %-й ВЦР) – 0.75 : 1.

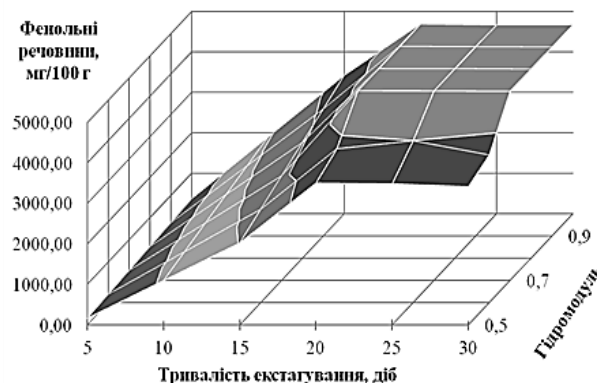


Fig 5. Response surfaces of the process of extracting L-ascorbic acid from ripe walnut pericarp 50 % WSS

Рис. 5. Поверхні відгуку процесу екстрагування фенольних речовин із перикарпії стиглого горіха 50 %-м ВЦР

Експериментально отримано і математично розраховано технологічні параметри виробництва екстракту із плодів горіха молочно-воскової стиглості та перикарпії стиглого горіха. Розроблено технологію дієтичних добавок із волоського горіха, які захищено патентами [25; 26]. Технологічну схему з виготовлення екстракту з плодів волоського горіха МВС подано на рис. 6.

В екстрактах, отриманих за розробленою технологією, визначено фізико-хімічні показники волоського горіха МВС і перикарпії стиглого горіха й екстрактів (табл.), що підтвердило їх харчову та біологічну цінність.

Table

Physical and chemical parameters of dietary supplements from walnuts and products of its processing

Таблиця

Фізико-хімічні показники дієтичних добавок із волоського горіха та продуктів його перероблення (n = 15, P ≤ 0,05)

Назва дієтичної добавки	Масова частка, %			Масова концентрація, мг/100 г		pH
	сухих речовин	титрованих кислот	пектинових речовин	L-аскорбінової кислоти	фенольних речовин	
Плоди молочно-воскової стиглості	17.8 ± 0.9	0.58 ± 0.02	0.067 ± 0.001	2000 ± 100	5300 ± 265	4.6 ± 0.2
Екстракт водно-спиртовий	10.5 ± 0.5	0.54 ± 0.02	0.011 ± 0.001	900 ± 45	3680 ± 180	4.6 ± 0.2
Екстракт водно-цукровий	35.0 ± 2.0	0.41 ± 0.01	0.012 ± 0.001	800 ± 40	3040 ± 150	4.6 ± 0.2
Перикарпій стиглого горіха	20.8 ± 1.0	0.52 ± 0.02	0.521 ± 0.020	240 ± 10	2 180 ± 250	4.2 ± 0.2
Екстракт водно-спиртовий	11.0 ± 0.6	0.40 ± 0.02	0.160 ± 0.010	75 ± 5	690 ± 25	4.1 ± 0.2
Екстракт водно-цукровий	36.7 ± 2.0	0.33 ± 0.01	0.180 ± 0.010	90 ± 5	630 ± 25	4.1 ± 0.2

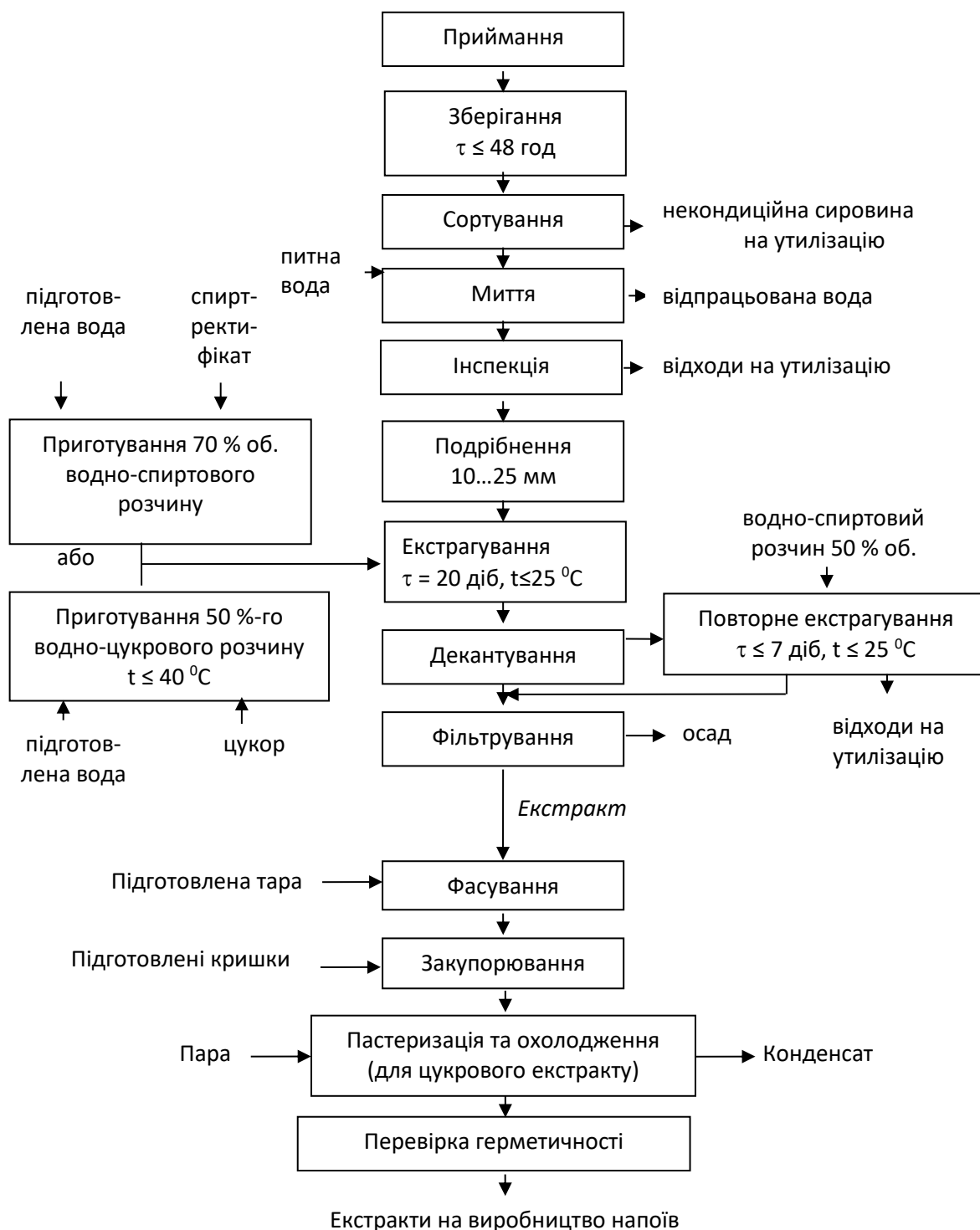


Fig. 6. Basic technological scheme of preparation of extracts from walnuts of milk-wax ripeness
Рис. 6. Принципова технологічна схема приготування екстрактів із плодів волоського горіха молочно-воскової стиглості

Висновки

Отримані результати дозволили обґрунтувати технологічні параметри для отримання екстрактів із волоського горіха підвищеної біологічної цінності.

На основі досліджень стану рослинних клітин горіху після екстрагування визначено раціональними екстрагенти 70 %-й водно-спиртовий та 50 %-й водно-цукровий розчини.

Застосування водно-цукрового розчину для горіхової сировини дозволить (не тільки) розширити асортимент напоїв з дієтичною добавкою без вмісту спирту, але (й) забезпечити мікробіологічну стабільність екстракту у процесі зберігання завдяки вмісту цукру і бактерицидного юглону.

Встановлено залежність екстракції біологічно-активних речовин від тривалості

екстрагування та гідромодуля: для 70 %-го водно-спиртового розчину гідромодуль (сировина : екстрагент) склав 1:1, для 50 %-го водно-цукрового розчину – 0.75:1, тривалість – 20 діб.

Розроблено технологію дієтичних добавок із волоського горіха, яку захищено патентом. Подано принципову технологічну схему приготування екстракту із волоського горіха МВС.

Фізико-хімічними показниками дієтичних добавок із волоського горіха підтвердили високі концентрації біологічно цінних речовин резистентної дії (аскорбінова кислота, фенольні і пектинові сполуки та ін.).

Впровадження запропонованої технології дієтичних добавок із волоського горіха дозволить розширити асортимент натуральних напоїв підвищеної біологічної цінності. Їх споживання сприятиме оптимізації харчового раціону людини, підсиленню резистентності організму до захворювань і несприятливих чинників довкілля, покращенню самопочуття та поліпшенню якості життя загалом.

Bibliography

- [1] Інноваційні технології харчової продукції функціонального призначення: монографія у 2 ч. / за ред. О. І. Черевко, М. І. Пересічного; 4-ге вид., переробл. та допов. – Х.: ХДУХТ, 2017. -962 с.
- [2] Наукові основи технології та системного використання харчових продуктів оздоровчої дії : монографія / Н. В. Дуденко, Л. Ф. Павлоцька, В. О. Коваленко [та ін.]. – Х.: ХДУХТ, 2015.- 65 с.
- [3] Технологія харчових продуктів функціонального призначення: монографія / за ред. д.т.н., проф. М. І. Пересічного; 2-ге вид., переробл. та допов. – К.: КНТЕУ, 2012. – 1116 с.
- [4] Noy N. Between death and survival: retinoic acid in regulation of apoptosis / N. Noy // *Annu Rev Nutr.* – 2010. – V.30 : 201–217.
- [5] Чуйко А. М. Проблема здорового харчування в туристичній галузі / А. М. Чуйко, Є. К. Бутчкіна // *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Серія : Міжнародні відносини. Економіка. Країнознавство. Туризм.* – 2018. – Вип. 7. – С. 150–155.
- [6] Технология экстрактов, концентратов и напитков из растительного сырья : учебник. / Под ред. А. И. Украинца. – В.:Нова книга, 2006. – 368 с.
- [7] Технологія безалкогольних напоїв: підруч. / за ред. д.т.н., проф. В. Л. Прибильського. – Київ: НУХТ, 2014. – 310 с.
- [8] Микронутриенты в питании человека / В. А. Тутельян, В. Б. Спиричев, Б. П. Суханов, В. А. Кудашева. – М: Колос, 2002. – 423 с.
- [9] Тюрікова І. С. Технологія харчової продукції з використанням волоського горіха : теорія і практика : монографія / І. С. Тюрікова. – Полтава : ПУЕТ, 2015. – 203 с.
- [10] Тюрікова І. С. Наукове обґрунтування технології напоїв резистентної дії з використанням волоського горіха : атореф. дис. ... докт. техн. наук.: 05.18.16. Київ: НУХТ. 2019. – 41 с.
- [11] Orlova O.Y. The unique characteristics of milky-wax ripe walnuts and their usage / O.Y. Orlova, U. Nasonova // *Agronomy Research.* – 2014. – Vol. 12, No. 3. – P. 769–778.
- [12] DewaAyu Anom Yuarini. Antioxidant Activity and Bioactive Compound in a Functional Instant Drink Made from Mangosteen Peel and Rosella Extract / Anom Yuarini DewaAyu // *Media Ilmiah Teknologi Pangan. Indonesia.* – 2015. – 2(1). – P. 28-30.
- [13] Тюрікова І. С. Екстракти із волоського горіха – важливий компонент для створення біологічно цінних напоїв / І. С. Тюрікова // *Acta Universitatis Pontica Euxinus.* – Т. 3. – С. 212–214.
- [14] Тюрікова І. С. Технологічні аспекти виробництва екстрактів на основі волоського горіха в молочній стадії стиглості / І. С. Тюрікова // *Обладнання та технології харчових виробництв : темат. зб. наук. пр. ДонНУЕТ ім. Михайла Туган-Барановського. Донецьк : ДонНУЕТ.* – 2012. – Вип. 28. – С. 63–69.
- [15] Astudy of the Chemical Composition and Biological Activity of Extracts from Wild Carrot (*Daucus carota* L.) Seeds Waste / I. Pavlyuk, N. Stadnytska, I. Jasicka-Misiak [et al.] // *Research Journal of pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences.* – 2015/ – V6(2). – P. 603–611.
- [16] Дмитрієвський Д. І. Розробка лікарських препаратів для педіатрії: реалії та перспективи / Д. І. Дмитрієвський, О. Д. Немятих // *Фармацевтичний кур'єр.* – 2010. – № 3. – С. 58–64.
- [17] Немятих О. Д. Розробка складу та технології дитячого сиропу «Афлуфіт» // *Український медичний альманах.* – 2012. – Т. 15, № 1. – С. 101-104.
- [18] Патент 92445 Україна, МПК А61К 36/28, А61К 31/194, А61К 36/738, А61К 36/73, А61Р 37/02. Засіб для корекції імунного статусу у дітей «Афлуфіт» / Гудзенко О. П., Немятих О. Д., Яковлева Л. В., Котов А. Г., Бондар С. І. (Україна); заявник та патентовласник Гудзенко О. П., Немятих О. Д., Яковлева Л. В., Котов А. Г., Бондар С. І. (Україна). – № а201004484; заявл. 16.04.2010; опубл. 25.10.2010, Бюл. №20. – 5 с.
- [19] Лук'янчук І. І. Цукровий сироп як дисперсійне середовище та екстрагувач БАР з рослинної сировини / І. І. Лук'янчук, Л. М. Унгуран, Д. Ю. Шевченко // *Матеріали 1-ї Міжнар. наук.-практ. конф. «Науково-технічний прогрес і оптимізація технологічних процесів створення лікарських препаратів» (6-7 квітня 2006 р. м. Тернопіль).* – Тернопіль: Укрмедкнига, 2006. – С. 62–63.
- [20] Ромейс Б. Микроскопическая техника / Б. Роймес. – М: Издательство иностранной литературы, 1953. – 718 с.
- [21] Ходжибаева С. М. Новые аспекты получения и контроля юглона / С. М. Ходжибаева, О. Ф. Филатова, А. А. Тищенко // *Химия природных соединений.* – 2000. – № 3. – С. 17–19.
- [22] Тюрікова І. С. Вплив ступеня подрібнення плодів горіха волоського молочної стадії стиглості на якість вилучення БАР / І. С. Тюрікова // *Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі: зб. наук. пр. ХДУХТ.* – 2012. – Вип. 1 (15). – С. 283–288.
- [23] Тюрікова І. С. Наукові дослідження з розробки технології виробництва екстрактів з плодів

- волоського горіха / І. С. Тюрікова, Г. М. Рибак, В. Я. Плахотін // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі: зб. наук. пр. ХДУХТ. – 2009. – Вип. 2 (10). – С. 198–204.
- [24] Остапчук М. В. Математичне моделювання на ЕОМ / М. В. Остапчук, Г. М. Станкевич. – Одеса: Друк, 2006. – 313 с.
- [25] Пат. 77238 Україна, МПК В01Д 11/02. Спосіб отримання екстракту із волоського горіха молочно-воскової стадії стиглості / Тюрікова І. С. (Україна); заявник та патентовласник ВНЗ Укоопспілки «Полтавський університет економіки і торгівлі» – № у 2012 07487; заявл. 19.06.12; опубл. 11.02.13, Бюл. № 3. – 4 с.
- [26] Пат. 88192 Україна, МПК В01Д 11/02. Спосіб отримання біологічно активної добавки із волоського горіха молочно-воскової стадії стиглості / Тюрікова І. С. (Україна); заявник та патентовласник ВНЗ Укоопспілки «Полтавський університет економіки і торгівлі» – № у 2013 08452; заявл. 05.07.2014; опубл. 11.03.2014, Бюл. № 5. – 4 с.
- ## References
- [1] Cherevko, O. I., Peresichnyi, M. I. (Ed.) (2017). [Innovative technologies of food products of functional purpose (Vols. 2) (4 ed. Rev., ext.)]. Kharkiv, Ukraine: KhDUKhT (in Ukrainian).
- [2] Dudenko, N. V., Pavlotska, L. F., Kovalenko, V. O. (Ed.) (2015). [Scientific bases of technology and systemic use of food products of health-improving action]. Kharkiv, Ukraine: KhDUKhT (in Ukrainian).
- [3] Peresichnyi, M. I. (2012). [Functional food products technology (2nd ed. Rev., ext.)]. Kiev, Ukraine: KNTEU (in Ukrainian).
- [4] Noy, N. (2010). Between death and survival: retinoic acid in regulation of apoptosis. *Annual Review of Nutrition*, 30(1), 201-17. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.nutr.28.061807.155509>
- [5] Chuiko, A. M., Butochkina, Ye. K. (2018). [The problem of healthy eating in the tourism industry] *Visnyk Kharkivskoho natsionalnoho universytetu imeni V. N. Karazina. Seriya Mizhnarodni vidnosyny. Ekonomika. Krainoznavstvo. Turyzm – Bulletin of V. N. Karazin Kharkiv National University. Series: International Relations. Economy. Local lore. Tourism*, (7), 150–155. (in Ukrainian).
- [6] Ukraynets, A. Y. (2006). [Technology of extracts, concentrates and drinks from plant materials: a textbook]. Vinnitsa, Ukraine: Nova Knyha (in Ukrainian).
- [7] Prybylskyi, V. L. (2014). [Technology of soft drinks: textbook]. Kyiv, Ukraine: NUKhT (in Ukrainian).
- [8] Tutelian, V. A., Spyrychev, V. B., Sukhanov, B. P., Kudasheva, V. A. (2002). [Micronutrients in human nutrition]. Moskva, Russian: Kolos (in Russian).
- [9] Tiurikova, I. S. (2015). [Food technology using walnuts: theory and practice]. Poltava, Ukraine: PUET (in Ukrainian).
- [10] Tiurikova, I. S. (2019). *Scientific substantiation and development of technology of drinks with resistant action with the use of walnut*. Extended abstract of candidate's thesis. Kyiv: NUKhT (in Ukrainian).
- [11] Orlova, O.Y., Nasonova, U. (2014). The unique characteristics of milky-wax ripe walnuts and their usage. *Agronomy Research*, 12 (3), 769–778 (in English).
- [12] DewaAyu, Anom Yuarini. (2015). Antioxidant Activity and Bioactive Compound in a Functional Instant Drink Made from Mangosteen Peel and Rosella Extract. *Media Ilmiah Teknologi Pangan*. Indonesia. 2 (1), 28–30. (In Indonesia).
- [13] Tiurikova, I. S. (2013). [Walnut extracts as an important component in creating biologically valuable drinks]. *Mezhdunar. nauch. zhurnal «Acta Universitatis Pontica Euxinus»*, (3), 212–214 (in Bolhariia).
- [14] Tiurikova, I. S. (2012). [Technological aspects of production of extracts from walnuts of milk-wax maturity stage.]. *Obladnannia ta tekhnolohii kharchovykh vyrobnytstv – Equipment and technology of food production*, (28), 63–69 (in Ukrainian).
- [15] Pavlyuk, I., Stadnytska, N., Jasicka-Misiak, B., Górka I., Wiczorek P.P., Novikov V. (2015) [A study of the Chemical Composition and Biological Activity of Extracts from Wild Carrot (*Daucus carota* L.) Seeds Waste]. *Research Journal of pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 6(2), 603-611 (in English).
- [16] Dmitrievskij, D. I., Nemiakykh, O. D. (2010). [Development of drugs for pediatrics: realities and prospects] *Farmatsevtichnyi kurier – Pharmaceutical Courier*, (3), 58-64 (in Ukrainian).
- [17] Nemiakykh, O. D. (2012). [Development of composition and technology of children's syrup "Aflutit"] *Ukrainskyi medychnyi almanakh – Ukrainian Medical Almanac*, 15(1), 101-104 (in Ukrainian).
- [18] Gudzenko, O. P., Nemyatikh, O. D., Yakovleva, L. V., Kotov, A. G., Bondar, S. I. (2010). *Ukraine Patent No. 92445*. Kyiv, Ukraine. Ukrainian Institute of Industrial Property.
- [19] Lukianchuk, I. I., Unhurian, L. M., Shevchenko, D. Yu. (2006). [Sugar syrup as a dispersion medium and BAS extractor from vegetable raw materials]. *Proceedings of the 1st International scientific and practical conf.: Naukovo-tekhnichnyi prohres i optymizatsiia tekhnolohichnykh protsesiv stvorennia likarskykh preparativ – Materials of the 1st International. scientific-practical conference: Scientific and technical progress and optimization of technological processes of drug development*, 62–63 (in Ukrainian).
- [20] Romeis, B. (1953). [Microscopic technics]. Moskva, USSR: Publishing house of foreign literature (in Russian).
- [21] Khodzybaeva, S. M., Fylatova, O. F., Tyshchenko, A. A. (2000). [New Aspects of the Production and Control of Juglone]. *Khymia pryrodnykh soedynenyi – Chemistry of Natural Compounds*, (3), 17–19 (in Ukrainian).
- [22] Tiurikova, I. S. (2012). [Influence of the degree of crushing of walnut fruits of the milk stage of ripeness on the quality of extraction of BAS]. *Prohresyvni tekhnika ta tekhnolohii kharchovykh vyrobnytstv restorannoho hospodarstva i torhivli: zb. nauk. pr. KhDUKhT* (pp. 283–288) (in Ukrainian).
- [23] Tiurikova, I. S., Rybak, H. M., Plakhotin, V. Ya. (2009). Research on the development of technology for the production of extracts from walnuts. *Prohresyvni tekhnika ta tekhnolohii kharchovykh vyrobnytstv restorannoho hospodarstva i torhivli: zb. nauk. pr. KhDUKhT* (pp. 198–204). (in Ukrainian).
- [24] Ostapchuk, M. V., Stankevych, H. M. (2006). [Mathematical modeling on PC]. Odessa, Ukraine: Druk (in Ukrainian).
- [25] Tiurikova, I. S. (2013). *Ukraine Patent No. 77238*. Kyiv, Ukraine. Ukrainian Institute of Industrial Property.
- [26] Tiurikova, I. S. (2014). *Ukraine Patent No. 88192*. Kyiv, Ukraine. Ukrainian Institute of Industrial Property.



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 541.45.459

INFLUENCE OF VARIOUS FACTORS ON THE FERRIC α -OXYHYDROXIDE SYNTHESIS

Liliya A. Frolova, Tatyana V. Hrydnieva

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

Received 1 May 2020; accepted 24 May 2020; available online 22 June 2020

Abstract

At present, synthetic oxides and oxyhydroxides in the form of pigments, adsorbents, and magnetic carriers are widely used in industry. This is due to their non-toxicity, chemical stability, durability, a wide variety of colours and low cost. The properties of the obtained pigments are determined primarily by the dispersion of the obtained product and its phase composition, specific surface of the powders. The problem of improving the quality of the final product is mainly a technological problem and it can be solved by improving the technological stages, especially precipitation and oxidation.

In this work, the dependence of the phase composition of the products on the synthesis conditions is investigated. Oxyhydroxides and ferric oxides are synthesized by oxidation ferrous hydroxides obtained by precipitation. Air was used as an oxidizer of Fe^{2+} ions. The study of the influence of synthesis parameters on the precipitation of α -oxyhydroxide nanoparticles was studied by the experimental design method. Particles with a different form factor and specific surface were formed depending on temperature, initial concentrations of salt and precipitant, air flow rate.

It has been established that the concentration of iron(II) sulphate has a decisive influence on the particle size of α -FeOOH and its specific surface, to a lesser extent on the concentration of sodium hydroxide and rate oxidation.

Key words: iron oxides; precipitation; oxidation; pigments; α -oxyhydroxide.

ВПЛИВ РІЗНИХ ФАКТОРІВ НА СИНТЕЗ α -ОКСИГІДРОКСИДУ ФЕРУМУ

Лілія А. Фролова, Тетяна В. Гриднєва

ДВНЗ «Український хіміко-технологічний університет»

Анотація

В даний час синтетичні ферум(III) оксиди і оксигідроксиди у вигляді пігментів, адсорбентів і магнітних носіїв широко використовуються в промисловості. Це пов'язано з їх нетоксичністю, хімічною стабільністю, довговічністю, широким розмаїттям кольорів і низькою вартістю.

Властивості отриманих пігментів визначаються, перш за все, дисперсністю отриманого продукту і його фазовим складом, питомою поверхнею порошків. Проблема підвищення якості кінцевого продукту є перш за все технологічною проблемою і може бути вирішена шляхом покращення технологічних стадій, особливо осадження і окислення.

У даній роботі досліджена залежність фазового складу продуктів від умов синтезу. Оксигідроксиди і оксиди заліза синтезували окисленням ферум(II) гідроксиду, отриманого осадженням. В якості окислювача іонів Fe^{2+} використовувався повітря. Методом планування експерименту вивчено вплив параметрів синтезу на процес утворення наночастинок α -оксигідроксиду. Частинок з різним форм-фактором і питомою поверхнею формувалися в залежності від температури, вихідних концентрацій солі і осаджувача, швидкості подачі повітря.

Встановлено, що вихідна концентрація ферум(II) сульфату має суттєвий вплив на розмір частинок α -FeOOH і його питому поверхню. У меншій мірі впливає концентрація гідроксиду натрію і швидкість подачі повітря.

Ключові слова: ферум(III) оксиди; осадження; окислення; пігменти; α -оксигідроксид.

*Corresponding author: Tel. +380973846557; e-mail address: 19kozak83@gmail.com

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082008

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СИНТЕЗ α -ОКСИДГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА

Лилия А. Фролова, Татьяна В. Гриднева

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»

Аннотация

В настоящее время синтетические оксиды и оксигидроксиды железа в виде пигментов, адсорбентов и магнитных носителей широко используются в промышленности. Это связано с их нетоксичностью, химической стабильностью, долговечностью, широким разнообразием цветов и низкой стоимостью.

Свойства полученных пигментов определяются, прежде всего, дисперсностью полученного продукта и его фазовым составом, удельной поверхностью порошков. Проблема повышения качества конечного продукта является в основном технологической проблемой и может быть решена путем улучшения технологических стадий, особенно осаждения и окисления.

В данной работе исследована зависимость фазового состава продуктов от условий синтеза. Оксигидроксиды и оксиды железа синтезировались путем окисления гидроксидов железа, полученных осаждением. В качестве окислителя ионов Fe^{2+} использовался воздух. Методом планирования эксперимента изучено влияние параметров синтеза на процесс образования наночастиц α -оксигидроксида. Частицы с различным форм-фактором и удельной поверхностью формировались в зависимости от температуры, исходных концентраций соли и осадителя, скорости подачи воздуха.

Установлено, что исходная концентрация сульфата железа(II) оказывает существенное влияние на размер частиц α - FeOON и его удельную поверхность. В меньшей степени концентрация гидроксида натрия и скорость подачи воздуха.

Ключевые слова: оксиды железа(III); осаждение; окисление; пигменты; α -оксигидроксид.

Introduction

Currently, iron oxides are commercially represented by a large group of pigments. This is due to their non-toxicity, chemical stability, durability, a wide variety of colours and cheapness [1–4].

There are many studies devoted to various methods of obtaining of goethite, magnetite, maghemite, hematite [3–10], described in literature. Such pigments are used in the paint and varnish industry for the production of various enamels, primers. They not only determine the coating colours, but also affect their technological characteristics.

The iron oxides, commonly used as pigments, are coloured in black, red, brown or yellow. A special place is occupied by a group of iron oxide pigments in the yellow-orange colour scheme (goethite, acaganèite, ferrohydride). The properties of the resulting pigments are determined primarily by the dispersity and phase composition of the product obtained [11–14].

The problem of improving the quality of the final product is mainly a technological problem and can be solved by improving all the processing steps (sedimentation, dehydration). So, achieving the necessary developed surface, necessary particles shape and powder phase composition is determined by the technological mode selection [15–21].

The establishment of the basic technological regularities in the synthesis of the dispersed systems with crystallographic particles anisotropy, as well as shape anisotropy, will make

it possible to obtain goethite particles with the maximum form factor.

Experimental Section

The pigments were obtained in the laboratory facility by precipitation from the standard solutions of iron sulphates with caustic soda. The precipitation was conducted in a three-necked flask.

The flask was set on a hotplate equipped with a mercury thermometer and a water refrigerator. During the experiment the required amount of metal sulphate necessary for the experiment with a concentration of 0.5 mol/l was placed in the three-necked flask; different amounts of sodium hydroxide were added and the mixture was stirred with a magnetic mixer.

During all the experiment nitrogen was added into the flask and the temperature about 30–45°C was supported. The value of pH was measured with a pH-meter.

At the moment when the temperature and pH of the medium reached their nominal values, the mixing was stopped. Then compressors were connected to oxidize the mixture with oxygen. The oxidation time was 1.5–2 hours. The mixture was filtered, the resulting paste was dried and ground. The filtrate was analyzed for the presence of cations and OH-groups according to the known methods. 3 parallel experiments were conducted.

The influence of different principal variables: concentration of FeSO_4 , concentration of NaOH , air feed rate and temperature were investigated using factorial matrix (2^{k-1} , k being the number of factors; $k = 4$). In this case, a half-replica type was used to plan the fractional factorial experiment.

The plan was given by the generating relation $x_4 = x_1 \cdot x_2$. The coefficients of the model were calculated using the half difference between the arithmetic average of the response values when the associated coded variable is at level (+1) and the arithmetic average of the response values when the associated coded variable is at level (-1). The experimental range investigated and the code values are shown in Table 1.

Table 1

Experimental range and levels of chosen variables

Factor	Name	Units	Levels			
			High (+1)	Low (-1)	Middle (0)	Interval
X ₁	C(FeSO ₄)	mol/l	1.0	0.3	0.65	0.35
X ₂	C (NaOH)	mol/l	1.5	0.5	1.0	0.5
X ₃	Air feed rate	·min ⁻¹	50	5	27.5	22.5
X ₄	Temperature	°C	45	30	37.5	7.5

Results and discussion

According to preliminary experiments, the main technological factors that influence the shape, size and morphology of goethite particles are the concentration of ferrous sulphate, the concentration of sodium hydroxide, temperature and air feed rate. To determine the limits of these factors changes, which affect the product output with the maximum particles anisotropy, an optimization of the experimental statistical mathematical model was carried out. This model was constructed using the results of a series of experiments implemented according to the plan for a full four-factor experiment.

As a limiting conditions were chosen the following values of factors (Table 2).

Table 2

Experimental matrix and responses for the factorial design

X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y ₁	Y ₂
+	+	+	+	3	63
-	+	+	-	9.6	39
+	-	+	-	4.5	52
-	-	+	+	11.1	42
+	+	-	+	4.7	62
-	+	-	-	11.8	38
+	-	-	-	6.9	52
-	-	-	+	14.1	40

As the response functions the form factor value (Y₁) characterized by the shape anisotropy and the specific surface value (Y₂) were chosen. The calculation of the equation coefficients, determination of their significance, verification of the model adequacy were performed by means of the program STATSGRAPHICS 10.0.

The dependence of the form factor value on the above factors is adequately described by the equation:

$$Y_1 = 12.54 - 9.01x_1 - 0.79x_2 + 3.86x_1^2 + 1.5x_1x_2$$

In Fig. 1. the dependence of the form factor from the independent variables is presented: iron (II) sulphate concentration and sodium hydroxide concentration.

The greatest influence on the particles habitus is exerted by the ferrous sulphate concentration. With its increase the length of the particles is decreasing.

The concentration of sodium hydroxide acts in the same way.

In the investigated range, the largest value of the form factor is attained at the points $x_1 = 0.3$ and $x_2 = 0.5$.

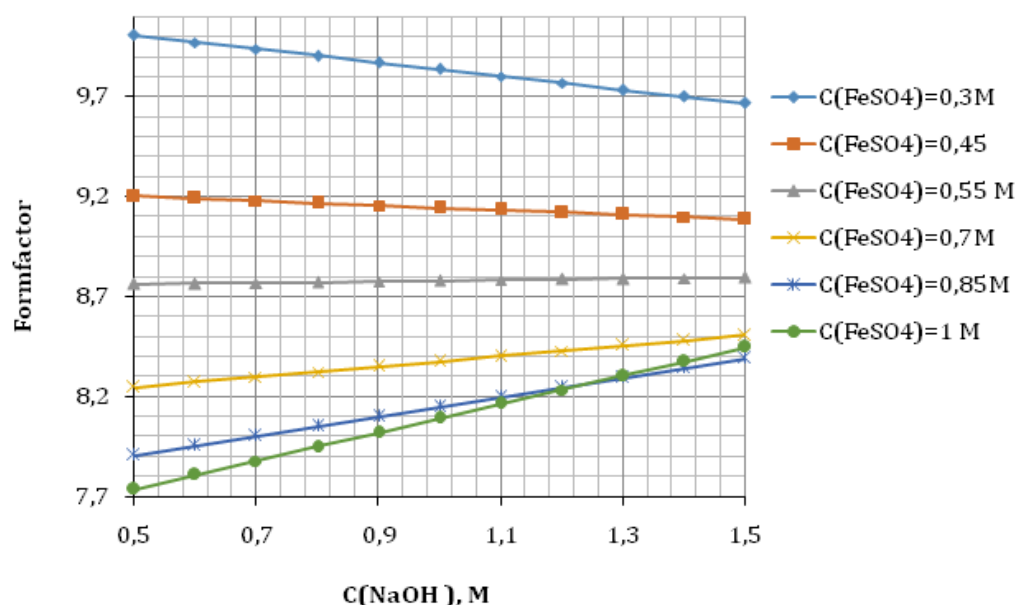


Fig. 1. Dependence of the form factor value on the concentration of sodium hydroxide

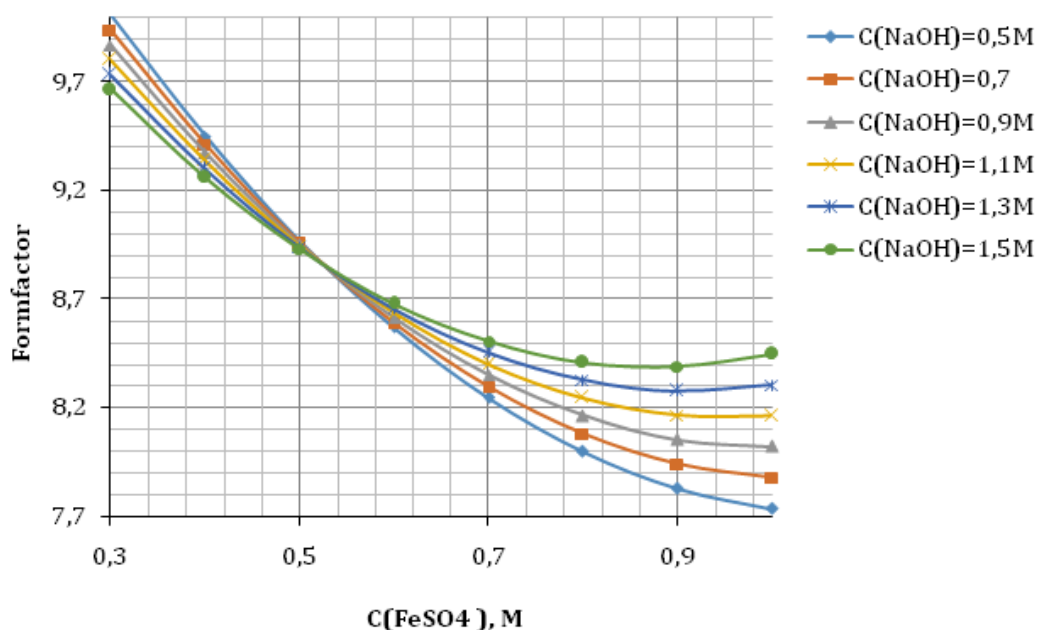


Fig. 2. Dependence of the form factor on the ferrous sulphate concentration

To verify the results of the calculation of the experimental statistical model, an additional experiment was carried out. At these levels of factors, the value of the original variable, which is in good agreement with the theoretical model, was obtained.

The dependence of the specific surface value on the above factors can be adequately described by the equation:

$$Y_2 = 6.74 - 3.26x_1 + 8.93x_2 + 0.128x_3 + 0.643x_4 + 26.87x_1^2 - 0.0021x_3^2 - 7.475x_1x_2$$

In Fig. 3, 4 the dependence of the specific surface on the independent variables is shown: the

concentration of ferrous sulphate and the concentration of sodium hydroxide.

The greatest influence on the specific surface is exerted by the concentration of ferrous sulphate. With the increase of the ferrous sulphate concentration the specific surface area increases too. With the increase of sodium hydroxide concentration, the specific surface area decreases. In the investigated range the maximum value of the specific surface of goethite was reached at the point $x_1 = 0.9$ and $x_2 = 0.5$. The use of caustic soda of higher concentration leads to the formation of a mixture of goethite and magnetite.

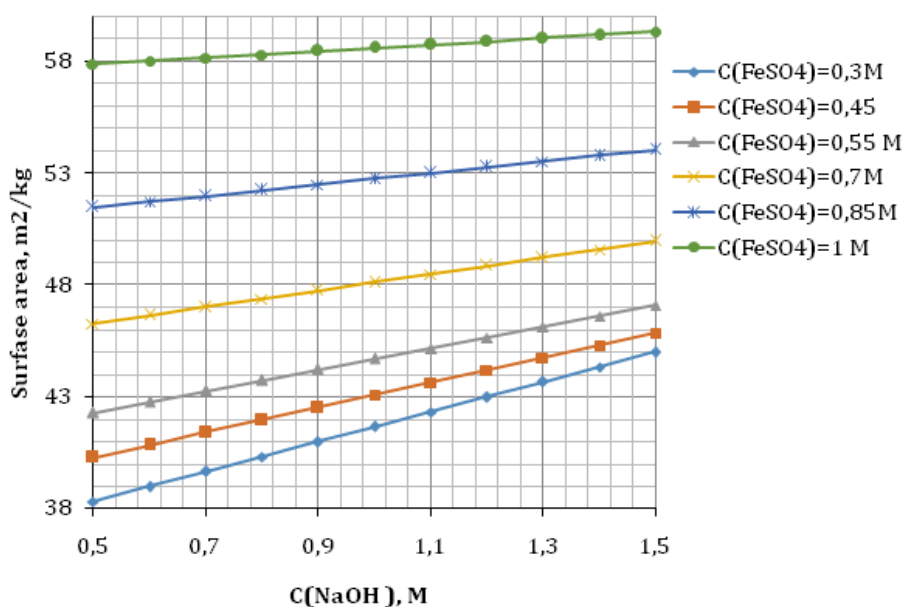


Fig. 3 Dependence of the specific surface area on the concentration of the sodium hydroxide (temperature 30°C effective air supply rate of 45°C)

The initial concentration of ferrous(II) sulphate has the determining effect on the particle size and its specific surface. The concentration of sodium hydroxide has a lesser effect, as well as the pH of the start of oxidation and the rate of oxidation. It should be noted that the use of the caustic soda of a high concentration leads to the formation of magnetite. The temperature also has a great

influence on the phase composition of the final product.

It is obvious that the temperature of the oxidation in the range 35-45°C has a significant effect on the course of the oxidation and the formation of a new phase. In addition, the X-ray analysis confirms the presence of the impurities of magnetite in the goethite obtained at a high temperature.

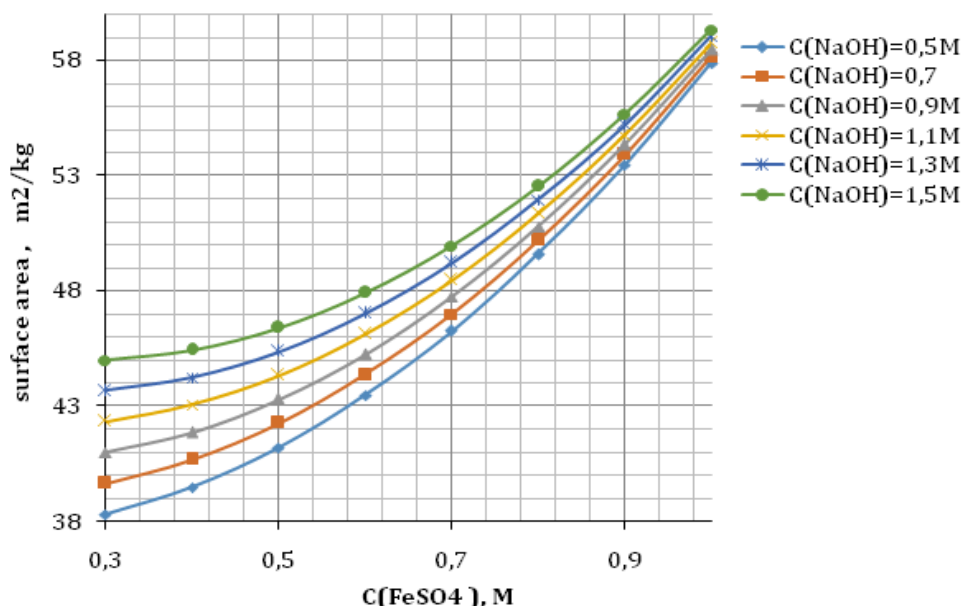


Fig. 4. Dependence of the specific surface area on the concentration of ferrous sulphate (temperature 40°C, effective air supply rate of 10 min⁻¹)

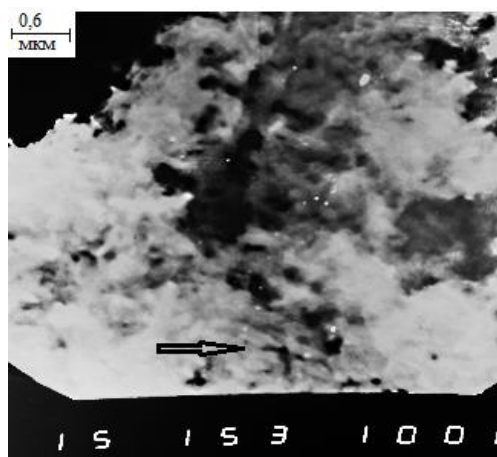


Fig.5. SEM micrograph of goethite powder

In Fig. 5 the photomicrograph of a powder of goethite obtained under the following conditions: $C(\text{FeSO}_4) = 0.3 \text{ mol/l}$, $C(\text{NaOH}) = 0.5 \text{ mol/l}$, $t = 30^\circ\text{C}$, $W = 45 \text{ min}^{-1}$ is shown.

The SEM micrograph of the goethite product (Fig. 5) showed that the formfactor was 10. The particles of bright yellow goethite were needle-like in shape and fairly monodispersing.

The XRD analysis of the powder showed the goethite to be the main phase. The slight broadening of the XRD lines (Fig. 6) may be due to the poor crystallinity and small particle sizes.

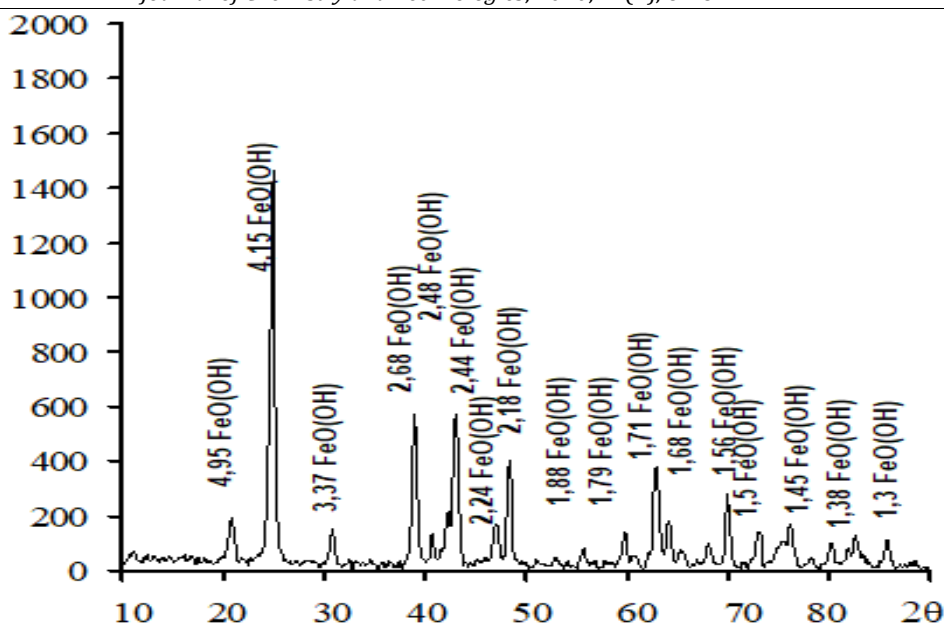


Fig.6. X-ray diffractogram of goethite powder

Conclusion

The determining effect on the size and specific surface of the α -FeOOH particles is exerted by the concentration of iron(II) sulphate. To a lesser extent it is affected by the concentration of sodium hydroxide, as well as by the pH of the onset of oxidation and its rate. It should be noted, that the use of caustic soda with a high concentration leads to the formation of magnetite.

The experimental data shows that with the increase of the temperature and air feed rate the oxidation time decreases. However, according to the X-ray data at the temperature above 40 °C a mixture of goethite and magnetite is formed.

The phase and dispersed composition of the iron oxide compounds obtained by air oxidation of iron(II) compounds depend on the pH of the iron(II) salt solution, the temperature of the reaction medium and the air feed rate.

Bibliography

- [1] Litynska M. Ferric oxyhydroxide as fouling prevention reagent for low-pressure membranes / M.Litynska, R. Antoniuk, N. Tolstopalova, I.M. Astrelin // *Journal of Ecological Engineering*. – 2019. – Vol. 20, N 3. – P. 77–84.
- [2] Frolova L. A. Production conditions of iron oxide black from pickle liquors / L. A. Frolova // *Metallurgical & Mining Industry*. – 2014. – Vol. 4. – P. 65–69.
- [3] Synthesis of ferric oxyhydroxide nanoparticles and ferric oxide nanorods by reflux assisted coprecipitation method and comparative study of their thermal properties / S. R. Khan, S. Jamil, M. R. S. A. Janjua, R. A. Khera // *Materials Research Express*. – 2017. – Vol. 4, N 11. – P. 115019.
- [4] Synthesis of highly-specific stable nanocrystalline goethite-like hydrous ferric oxide nanoparticles for biomedical applications by simple precipitation method / E. L. Kolychev, E. N. Mochalova, V. R. Cherkasov, M. P. Nikitin // *Journal of colloid and interface science*. – 2019. – Vol. 541. – P. 143–149.
- [5] Microwave-assisted synthesis of goethite nanoparticles used for removal of Cr(VI) from aqueous solution / V. D. Nguyen, J. Kynicky, P. Ambrozova, V. Adam // *Materials*. – 2017. – Vol. 10, N 7. – P. 783.
- [6] Enhancement of anti-corrosion and mechanical properties of alkyd-based protective paints for steel petroleum structures incorporating natural limonite pigment / M.I. Abdou, Hany El-Sayed Ahmed, M. A. Wahab Gaber, A. M. Fadl // *Cogent Engineering*. – 2018. – Vol. 5, N 1. – P. 1427844.
- [7] Zhang M. Comparison of arsenic adsorption on goethite and amorphous ferric oxyhydroxide in water / M. Zhang, M. Dai, S. Song // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2017. – Vol. 228, N 11. – P. 427.
- [8] Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl orange / Y. Wang, Y. Gao, L. Chen, H. Zhang // *Catalysis Today*. – 2015. – Vol. 252. – P. 107–112.
- [9] Synthesis and characterization of iron oxide pigments through the method of the forced hydrolysis of inorganic salts / M. Müller, J. C. Villalba, F. Q. Mariani [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2015. – Vol. 120. – P. 271–278.
- [10] Kong D. Synthesis and characterization of cellulose-goethite composites and their adsorption properties with roxarsone / D. Kong, L. D. Wilson // *Carbohydrate polymers*. – 2017. – Vol. 169. – P. 282–294.
- [11] Cornell R. M. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses / R. M. Cornell, U. Schwertmann // *Weinheim, Cambridge: John Wiley & Sons*, 2003. – 137 p.
- [12] Goethite, α -FeO(OH), from single-crystal data / H. Yang, R. Lu, R. T. Downs, G. Costin // *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*. – 2006. – Vol. 62, N 12. – P. 250–252.
- [13] XAS studies of pressure-induced structural and electronic transformations in α -FeOOH / N. Trcera, S. Layek, M. Shulman, A. Polian [et al.] // *Journal of*

- Physics: Condensed Matter. – 2019. – Vol. 31, N 32. – P. 325401.
- [14] Frolova L. Obtaining of brown pigments from concentrated waste water containing nickel / L. Frolova, A. Pivovarov // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10, N 2. – P. 209–212.
- [15] Suppiah D. D. One step facile synthesis of ferromagnetic magnetite nanoparticles / D. D. Suppiah, S. B. A. Hamid // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Vol. 414. – P. 204–208.
- [16] Dutrizac J. E. Behaviour of the rare earths during goethite (α -FeOOH) precipitation from sulphate-based solutions / J. E. Dutrizac, C. Soriano // Hydrometallurgy. – 2018. – Vol. 176. – P. 87–96.
- [17] Burleson D. J. Two-step growth of goethite from ferrihydrite. One step facile synthesis of ferromagnetic magnetite nanoparticles / D. J. Burleson, D. D. Suppiah, S. B. A. Hamid // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Vol. 414. – P. 204–208.
- [18] Walter D. The mechanism of the thermal transformation from goethite to hematite / D. Walter, G. Buxbaum, W. Laqua // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2001. – Vol. 63, N 3. – P. 733–748.
- [19] Khoiroh L. M. Synthesis of Goethite (α -FeOOH) Pigment by Precipitation Method from Iron Lathe Waste / L. M. Khoiroh, E. D. Nuraini, N. Aini // ALCHEMY. – 2018. – Vol. 6, N3. – P. 65–69.
- [20] Synthesis of acicular goethite with surfactants / R. Frost, H. Y. Zhu, P. Wu, T. Bostrom // Materials Letters. – 2005. – Vol. 59, N 17. – P. 2238–2241.
- [21] Frolova L. Non-equilibrium plasma-assisted hydrophase ferritization in Fe^{2+} - Ni^{2+} - SO_4^{2-} -OH⁻ System / L. Frolova, A. Pivovarov, E. Tsepich // Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications. Springer Proceedings in Physics. – 2016. – Vol. 183, – P. 213–220.
- [7] Zhang, M., Dai, M., Xia, L., Song, S. (2017). Comparison of arsenic adsorption on goethite and amorphous ferric oxyhydroxide in water. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228 (11), 427.
- [8] Wang, Y., Gao, Y., Chen, L., & Zhang, H. (2015). Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl orange. *Catalysis Today*, 252, 107–112.
- [9] Müller, M. Villalba, J. C., Mariani, F. Q., Dalpasquale, M., Lemos, M. Z., Gonzalez Huila, M. F., Anaissi, F. J. (2015). Synthesis and characterization of iron oxide pigments through the method of the forced hydrolysis of inorganic salts. *Dyes and Pigments*, 120, 271–278.
- [10] Kong, D., Wilson, L.D. (2017). Synthesis and characterization of cellulose-goethite composites and their adsorption properties with roxarsone. *Carbohydrate polymers*, 169, 282–294. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.019> 0144-8617
- [11] Cornell, R. M., Schwertmann, U. (2003). The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim, Cambridge: John Wiley & Sons.
- [12] Yang, H., Lu, R., Downs, R. T., Costin, G. (2006). Goethite, α -FeO(OH), from single-crystal data. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 62 (12), 250–252. <http://doi.org/10.1107/S1600536806047258>
- [13] Trcera, N., Layek, S., Shulman, M., Polian, A., Irifune, T., Itié, J. P., Rozenberg, G. K. (2019). XAS studies of pressure-induced structural and electronic transformations in α -FeOOH. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 31(32), 325401.
- [14] Frolova, L., Pivovarov A. (2016). Obtaining of brown pigments from concentrated waste water containing nickel. *Chemistry & Chemical Technology*, 10(2), 209–212.
- [15] Suppiah, D. D., Hamid, S. B. A. (2016). One step facile synthesis of ferromagnetic magnetite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 414, 204–208.
- [16] Dutrizac, J. E., Soriano, C. (2018). Behaviour of the rare earths during goethite (α -FeOOH) precipitation from sulphate-based solutions. *Hydrometallurgy*, 176, 87–96.
- [17] Burleson, D. J., Suppiah, D. D., Hamid, S. B. A. (2016). Two-step growth of goethite from ferrihydrite. One step facile synthesis of ferromagnetic magnetite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 414, 204–208.
- [18] Walter, D., Buxbaum, G., Laqua, W. (2001). The mechanism of the thermal transformation from goethite to hematite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 63(3), 733–748.
- [19] Khoiroh, L. M., Nuraini, E. D., Aini, N. (2018). Synthesis of Goethite (α -FeOOH) Pigment by Precipitation Method from Iron Lathe Waste. *ALCHEMY*, 6(2), 65–69.
- [20] Frost, R., Zhu, H. Y., Wu, P., Bostrom, T. (2005). Synthesis of acicular goethite with surfactants. *Materials Letters*, 59(17), 2238–2241.
- [21] Frolova, L., Pivovarov, A., Tsepich, E. (2016). Non-equilibrium plasma-assisted hydrophase ferritization in Fe^{2+} - Ni^{2+} - SO_4^{2-} -OH⁻ System. *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications. Springer Proceedings in Physics*, 183, 213–220.

References



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 664.696:531.787:544.537 – 028.77

OPTICAL PIEZOMETER AND PRECISION RESEARCHES OF FOOD PROPERTIES AT PRESSURES FROM 0 TO 1000 MPa

Valerii A. Sukmanov,² Oleg V. Radchuk,¹ Marina Y. Savchenko-Pererva,¹ Nina V. Budnik²

¹ Department of Engineering Technology of Food Production Sumy National Agrarian University

H. Kondratieva str., 160, Sumy, Ukraine, 40021

² Department of Food Technology Poltava State Agrarian Academy

1/3 Skovorody str. Poltava, 36003, Ukraine

Received 20 March 2020; accepted 22 April 2020; available online 22 June 2020

Abstract

The purpose of the research is to create an optical piezometer and a working chamber of a high-pressure apparatus for spectral studies of food products (liquid and viscous plastic) in situ; to obtain indicators of compression and spectral (optical) properties of food products of animal and plant origin with precision at pressures from 0 to 1000 MPa. Methods. The developed optical piezometer is based on the Michelson principle of interferometer. Changes in the volume of the studied food samples under pressure are recorded when the concentrically located interference rings from the laser module change. The precision of pressure recording is provided by measuring the change in the position of a more intense R_z , the line of the luminescence spectrum of a ruby located in the working chamber, when the pressure changes. Result. For the first time, the design of the high-pressure working chamber allows obtaining in situ experimental data on changes in the compressive parameters (absolute and relative volume, density, volume modulus of compression, isothermal compression coefficient) of solid, viscoplastic and liquid food products with precision. The accuracy of measuring the change in the volume of the studied samples is not less than 0.0003 mm^3 . To obtain the spectral characteristics of food products in situ, the windows of the working chamber are composed of NaCl, a ruby crystal, and protective plates made of sapphire crystals. The test sample is in a developed hydrostatic cuvette installed in a high-pressure chamber and consisting of a fluoroplastic glass, sodium chloride plates and a ruby plate 0.5 mm thick. Conclusions. The research results allow us to reasonably develop high-pressure food processing technologies and design the appropriate technological equipment.

Key words: food products; high pressure; compression properties; accuracy, piezometer; relative volume; density; bulk compression module; isothermal compression ratio; optical density.

ОПТИЧНИЙ П'ЄЗОМЕТР ТА ПРЕЦИЗІЙНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ ПРИ ТИСКАХ ВІД 0 ДО 1000 МПа

Валерій О. Сукманов,² Олег В. Радчук,¹ Марина Ю. Савченко-Перерва,¹ Ніна В. Будник²

¹Кафедра інженерних технологій харчових виробництв

Сумський національний аграрний університет

Вулиця Герасима Кондратюка, 160, Суми, Сумська обл., 40021, Україна

²Кафедра харчових технологій, Полтавська державна аграрна академія

36000, вулиця Сковороди, 1/3, Полтава

Анотація

Мета досліджень – створення оптичного п'єзометра і робочої камери установки високого тиску для спектральних досліджень харчових продуктів (рідких та в'язкопластичних) in situ; отримання показників компресійних та спектральних (оптичних) властивостей харчових продуктів тваринного та рослинного походження з прецизійною точністю при тисках від 0 до 1000 МПа. Методи. В основу розробленого оптичного п'єзометра покладено принцип інтерферометра Майкельсона. Зміни об'єму досліджуваних зразків харчових продуктів під дію тиску фіксуються при зміні концентрично розташованих інтерференційних кілець від лазерного модуля. Прецизійна точність реєстрації тиску забезпечена вимірами зміни положення більш інтенсивної R_z -лінії спектра люмінесценції рубіна, розташованого в робочій камері, при зміні тиску. Результат. Конструкція робочої камери високого тиску вперше дозволяє отримувати експериментальні дані in situ про зміну компресійних показників (абсолютний та відносний об'єм, густина), значення модуля об'ємного стиснення, ізотермічний коефіцієнт стисливості) твердих, в'язкопластичних та рідких харчових продуктів з прецизійною точністю. Точність вимірювання зміни об'єму досліджуваних зразків не нижче 0.0003 mm^3 . Для отримання спектральних характеристик харчових продуктів in situ в конструкції робочої

*Corresponding author: V. Sukmanov. Tel. +380(050)368-03-06; e-mail address: Sukmanovvaleri@gmail.com

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082009

камери розташовані вікна з NaCl, кристалу рубіну та захисних пластин вікон камери із кристалів сапфіру. Досліджуваний зразок розташовано в розробленій гідростатичній кюветі, яка складається з фторопластового стакана, пластин із хлориду натрію та пластинки рубіну товщиною 0.5 мм та яку встановлено у камеру високого тиску. Висновки. Результати досліджень дозволяють обґрунтовано розробляти технології обробки харчових продуктів високим тиском і проектувати відповідне технологічне обладнання.

Ключові слова: харчові продукти; високий тиск; компресійні властивості; точність, п'єзометр; відносний об'єм; густина; модуль об'ємного стиснення; ізотермічний коефіцієнт стисливості; оптична щільність.

ОПТИЧЕСКИЙ ПЬЕЗОМЕТР И ПРЕЦИЗИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ОТ 0 ДО 1000 МПа

Валерий А. Сукманов,² Олег В. Радчук,¹ Марина Ю. Савченко-Перерва,¹ Нина В. Будник²

¹Кафедра инженерных технологий пищевых производств

Сумской национальный аграрный университет

Улица Герасима Кондратюка, 160, Сумы, Сумская обл., 40021, Украина

²Кафедра пищевых технологий, Полтавская государственная аграрная академия

36000, улица Сквороды, 1/3, Полтава, Украина

Аннотация

Цель исследований – создание оптического пьезометра и рабочей камеры установки высокого давления для спектральных исследований пищевых продуктов (жидких и вязкопластичных) *in situ*; получение показателей компрессионных и спектральных (оптических) свойств пищевых продуктов животного и растительного происхождения с прецизионной точностью при давлениях от 0 до 1000 МПа. Методы. В основу разработанного оптического пьезометра положен принцип интерферометра Майкельсона. Изменения объема исследуемых образцов пищевых продуктов под действием давления фиксируются при изменении концентрически расположенных интерференционных колец от лазерного модуля. Прецизионная точность регистрации давления обеспечена измерениями изменения положения более интенсивной R₂-линии спектра люминесценции рубина, расположенного в рабочей камере, при изменении давления. Результат. Конструкция рабочей камеры высокого давления впервые позволила получать экспериментальные данные *in situ* об изменении компрессионных показателей (абсолютный и относительный объем, плотность, значение модуля объемного сжатия, изотермический коэффициент сжатия) твердых, вязкопластичных и жидких пищевых продуктов с прецизионной точностью. Точность измерения изменения объема исследуемых образцов не меньше 0.0003 мм³. Для получения спектральных характеристик пищевых продуктов *in situ* в конструкции рабочей камеры расположены окна, состоящие из NaCl, кристалла рубина и защитных пластин из кристаллов сапфира. Исследуемый образец находится в разработанной гидростатической кювете, установленной в камеру высокого давления, и состоящей из фторопластового стакана, пластин из хлорида натрия и пластинки рубина толщиной 0.5 мм. Выводы. Результаты исследований позволяют обоснованно разрабатывать технологии обработки пищевых продуктов высоким давлением и проектировать соответствующее технологическое оборудование.

Ключевые слова: пищевые продукты; высокое давление; компрессионные свойства; точность; пьезометр; относительный объем; плотность; модуль объемного сжатия; изотермический коэффициент сжатия; оптическая плотность.

Вступ

У 1895 році вперше була описана методика використання високого тиску (ВТ) для знищення бактерій. Кількома роками пізніше було встановлено, що обробкою тиском в 450 МПа або більше можна збільшити термін зберігання молока до 4 діб. У 1911 році Bridgman передбачив поведінку об'ємних фрагментів макромолекул в компресійних рідких середовищах. Було встановлено, що яєчний білок і протеїди м'яса згортаються під дією тиску близько 6000 атм при кімнатній температурі [1].

На сьогоднішній день використання ВТ є найбільш інноваційною технологією в області виробництва харчових продуктів (ХП) та широко використовується практично всіма промислово розвинутими країнами світу. У світовій практиці обробка ВТ (300 – 900 МПа) розглядається як технологічний етап процесу виробництва ХП, який може включати в себе

консервування, модифікацію або екстракцію харчової сировини і готової продукції, створювати їх нові форми та технології [2].

Використання ВТ у харчових технологіях дозволяє зберегти всі цінні нативні компоненти (вітаміни, ферменти) і відмовитися від консервантів, які негативно впливають на якість ХП, забезпечити стабільність якості в процесі їх зберігання, і в першу чергу – їх мікробіологічну безпеку. Обробка ХП (готових продуктів, напівфабрикатів з м'яса, риби; молока та молочних продуктів, соків, фруктів і овочів; кондитерських виробів та ін.) ВТ у діапазонах 300 – 900 МПа дозволяє не лише зберегти якість, натуральний аромат, колір і текстуру, а й без істотної втрати нутрієнтів поліпшити окремі їх властивості (харчову і енергетичну цінність, ступінь перетравлення, дисперсність, колір, реологічні показники та інше). При вищезазначеній обробці відбуваються

функціональні зміни в структурі протеїдів і складних вуглеводів, що в багатьох випадках призводить до зростання їх харчової цінності. Завдяки низькій стисливості води, кількість енергії, яка необхідна для стиснення ХП, в 3–4 рази менше у порівнянні з енергією для температурної стерилізації. Таким чином, даний метод потребує лише електроенергії і води, у зв'язку з чим він є значно чистішим екологічно, бо суттєво знижує відходи виробництва [2; 3].

При 1000 МПа підвищується в'язкість води, вода стискається на 25% і більшість її властивостей змінюється; відбуваються зміни на молекулярному і міжмолекулярному рівнях: при стисканні речовина набуває енергії, якої достатньо для зміни атомної структури, що в свою чергу активує реакційну здатність речовини, перетворює одні молекулярні структури в інші, змінює функціональні властивості білків, знищується патогенна мікрофлора, віруси, паразити та ін. Наближені закони, які характеризують поведінку і властивості систем та їх компонентів в умовах низьких тисків є недосконалими і вимагають істотних поправок [4].

Згідно з принципом Ле Шательє, для систем, що стискаються із зменшенням показників об'єму, збільшуються показники тиску і навпаки. Таким чином, під дією тиску реакція рівноважної системи зміщується у бік найбільш компактного стану, а константа швидкості реакції збільшується або зменшується [5]. Ковалентні зв'язки значно міцніші у порівнянні з іонним та міжмолекулярним [6], отже не руйнуються під впливом підвищеного тиску. У той час як ВТ стимулює деякі феномени (наприклад, фазові переходи), хімічну реактивність, зміну молекулярної конфігурації, хімічну реакцію), які супроводжуються зменшенням об'єму, і протистоїть реакціям, які включають збільшення об'єму [7].

Зміни об'єму різних ХП під тиском впливають на денатурацію білка, включаючи денатурацію колагену, і хімічні реакції, крім мікробної інактивації. Величина стандартної зміни об'єму, що виникає у результаті незгортання глобулярних білків, забезпечує унікальне розуміння відмінностей структурування та гідратації між згорнутими і незгорнутими білками [8]. Парціальний молярний об'єм денатурованої білкової системи зменшується зі збільшенням тиску по відношенню до нативного білка. На відміну від

глобулярних білків, для колагену незгортання (денатурація колагену) призводить до збільшення парціального питомого об'єму за умови низького тиску та зменшення парціального питомого об'єму за умови тиску вище 324 МПа [9]. Доведено, що перенесення гідрофобних сполук у воду супроводжується значним зменшенням питомого об'єму за умови низького тиску [9]. При практичному застосуванні ВТ може порушувати тривимірні структури великих молекул або клітинних структур (наприклад, білків, включаючи ензими, ліпідів клітинних мембран і т. д.), але не впливає на малі молекули з ковалентним зв'язком, наприклад, такі речовини, як вітаміни, смакові компоненти і деякі пігменти.

У даний час існує обмежений перелік джерел інформації, що стосуються досліджень змін об'єму та компресійних властивостей ХП або структурних змін їх компонентів під дією ВТ. Крім того, існуюче дослідне обладнання не дозволяє проводити дослідження з прецизійною точністю, яка дозволила б встановлювати вплив параметрів процесу (тиск, температура та ін.) на технологічні та споживчі властивості твердих, рідких, в'язкопластичних ХП.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. На розробку лабораторного обладнання, що дозволяє досліджувати вплив ВТ на властивості ХП, і в першу чергу на їх компресійні властивості, спрямовані зусилля провідних університетів світу, які розробляють та впроваджують технології ВТ у галузях харчової промисловості [1; 2; 4; 5]. Вимірювання об'ємних і компресійних властивостей ХП під тиском необхідно для вирішення проблеми проектування технологічних процесів і відповідного технологічного обладнання, оцінки компресійного нагріву матеріалів, розрахунку транспортних явищ і роботи стиснення [10].

Методи експериментального визначення тиску, об'єму, компресійних і температурних властивостей досліджуваних зразків можуть бути поділені на дві групи: прямі і непрямі методи. Прямі методи передбачають вимірювання як трьох змінних процесу (p , v або T), так і однієї з трьох змінних як функції двох інших. Зазвичай об'єм – це вимірювальна змінна як функція температури і тиску. Непрямі методи використовують будь-які залежності між властивостями рідини (наприклад, показником заломлення, діелектричною проникністю, швидкістю

звуку, теплоємністю) і поведінкою рідини при стисненні (або розширенні). Прямі методи більш точні, ніж непрямі. На жаль, вимірювальні прилади для прямих визначень зазвичай більш складні. Бриджмен [1] був піонером у експериментальному визначенні термодинамічних властивостей води при ВТ (до 5000 МПа) і розробці методів для визначення зміни об'єму рідини при ВТ і різній температурі. У одного з перших пристроїв для вивчення об'ємних властивостей води до температури 323 К і тиску до 350 МПа реєструвалися зміненням об'єму при зміщенні поршня усередині циліндричного контейнера з досліджуванним зразком; точність вимірювання складає $\pm 0.04\%$ [11]. Asada і співавт. [12] також визначили питомий об'єм води від 253 К до 298 К і від 200 МПа до 350 МПа з оціночною невизначеністю нижче, ніж $\pm 0,1\%$. Pecar and Dolecek, Piñeiro et al. і López [13–15] визначили питомий об'єм різних рідин із вимірюванням густини денсиметром до 40 МПа з невизначеністю $\pm 0.01\%$.

Конструкція оптичного п'єзометра, елементами якого були пластинка з хлориду натрію і пластинка із кристалу рубіну призначена для дослідження зміни об'єму зразків продукту під дією тиску та виміру оптичних параметрів у широкому діапазоні температур та тисків [16]. На жаль, недоліками цього пристрою є висока похибка виміру, необхідність системи охолодження й стабілізації температури, складність конструкції.

Дослідниками [17] отримані експериментальні дані про питомий об'єм томатної пасти в залежності від тиску (від 0.1 до 350 МПа) і температури (від 273.16 К до 323.16 К з похибкою 0.01 К). При цьому емпіричні рівняння для конкретного об'єму та ізотермічної стисненості були отримані як функція параметрів тиску і температури. При визначенні змінення об'єму зразка, зміни тиску і температури викликали зсув рухомого поршня у циліндричній камері. Рух його феромагнітного хвостовика в диференціальному трансформаторі перетворював переміщення в напругу, яка записувалася системою збору даних одночасно з реєстрацією тиску і температури 2 c^{-1} .

Дослідження стисненості і методи вимірювання густини описані в ряді робіт [17–20]. Отримано експериментальні дані про вплив ВТ на густину томатної пасти і яблучної м'якоті [17], розчинів сахарози, глюкози,

лимонної кислоти і NaCl [20], пюре фруктів та овочів [21].

П'єзометри зі змінним об'ємом сильфонів вимірюють стисненість рідини до 300 °C і 1200 МПа, однак сильфони, які можна застосовувати для рідини, не можуть бути використанні при дослідженні твердих біоматеріалів. Потенціометри або лінійні змінні датчики диференціал трансформатора [22; 23] вимагають використання в якості проміжної робочої рідини середовища з низькою теплопровідністю, тому що значне компресійне нагрівання створює експериментальні труднощі при дослідженні біоматеріалів, де контроль температури має вирішальне значення.

При вимірюванні густини рідини під тиском можливе використання вимірювання швидкості звуку, однак при дослідженні більшості ХП, які є багатофазними, полідисперсними і неоднорідними системами, розсіювання звукової хвилі ускладнює інтерпретацію результатів [20]. Оптичне вимірювання показника заломлення прозорого розчину при температурі від 20 °C та тисках до 500 МПа корелювали з густиною згідно зі співвідношенням Лоренца-Лоренца; однак вплив властивостей речовин, які використовуються для нанесення зразків продуктів на непрозорі матеріали, не вивчено.

У конструкції п'єзометра зі змінним об'ємом, здатного вимірювати змінення об'єму рідких і твердих ХП до 700 МПа при 25 °C, використана магнітна дротова котушка і мідний поршень в якості датчика вихрових струмів, яка реагує на зміщення поршня при підвищенні тиску. Точність вимірювання тиску $\pm 0.4\%$ і температури до $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ [23].

З огляду на важливість вимірювань густини і стисненості *in situ* для ХП методи експериментального визначення даних показників удосконалюються. Denys [24] розрахункову густину томатної пасти і яблучної м'якоті до 540 МПа при температурі 20 і 60 °C досліджував шляхом вимірювання об'єму рідини, що передає тиск, необхідний для стиснення зразків. Barbosa [25] використовував ультразвукові вимірювання для визначення густини розчинів сахарози, глюкози і лимонної кислоти при температурах від 10 до 30 °C і тиск до 600 МПа. Eder і Delgado [26] використовували вимірювання оптичного показника заломлення для визначення густини розчинів хлориду натрію і сахарози при тисках до 500 МПа і температурі 20 °C. Kowalczyk [27] використовував комбінований

експериментально-теоретичний підхід до оцінки компресійних властивостей і густини картоплі, свинини і тріски до 200 МПа; густина вважалася незалежною від температури і поправки до розрахункової температури визначалися відповідними експериментальними значеннями.

Результати вимірювання стисливості і густини ряду рідких і твердих продуктів: розчинів сахарози (2.5–50 %), розчинів соєвого білка (2.5–10 %), соєвої олії, курячого жиру, освітленого вершкового масла, курячої грудки, шинки, сиру чеддер, моркви, гуакамолі, яблучного соку і меду при 25 °C і тисках від 0.1 до 700 МПа виконано з використанням п'єзометра змінного об'єму [28].

При експериментальному дослідженні значення густини *in situ* ряду продуктів в залежності від тиску встановлено [29], що густина води збільшилась з 997 кг/м³ при 0.1 МПа до 1189 кг/м³ при 700 МПа; яблучний сік показав найбільше зростання щільності (17.4 %) при підвищенні тиску від 0.1 до 700 МПа; топлене вершкове масло (17.2 %) посів друге місце за змінням густини, потім соєва олія (16.9 %), курячий жир (16.2 %), морква (14.6 %), куряча грудка (14.1 %), сир чеддер (13.7 %), делікатесна шинка (13.0 %), мед (8.9 %) і лосось (8.6 %).

В даний час більшість дослідників, що працюють у галузі використання ВТ у харчових технологіях, відзначають відсутність достовірних експериментальних даних про зміну об'єму та інших компресійних властивостей для різних ХП в широкому діапазоні тисків (до 900 МПа) [30; 31].

Властивості води при ВТ досить добре вивчені [32; 33], і дана інформація корисна для моделювання поведінки ХП з високим вмістом вологи. Проте, мають місце деякі значні розбіжності в прогнозах моделювання при експериментальних дослідженнях рідких і в'язкопластичних ХП. Це особливо очевидно на прикладі жировмісних ХП, для яких адіабатичне тепло вище, ніж для води [34; 35]. Створені і протестовані деякі моделі для розрахунку теплофізичних властивостей ХП при ВТ з урахуванням властивостей води при ВТ і розчиненої речовини при атмосферному тиску [36]. На жаль, перевірка цих моделей не завжди була можлива через відсутність високоточного експериментального обладнання.

В роботі [37] були експериментально досліджені питомий об'єм, ізотермічна

стисливість і теплове розширення оливкової і соняшникової олії і представлено залежністю від тиску і температури. Питомий об'єм було виміряно як функцію тиску і температури; для отримання ізотермічної стисливості і теплового розширення були розроблені емпіричні рівняння стану. На жаль, дослідження об'ємних властивостей соняшникової та оливкової олії були виконані в діапазоні тисків лише до 350 МПа.

Компресійні властивості рослинних олій під ВТ розглянуті в ряді робіт [38-41]. У всіх дослідженнях зареєстрований фазовий перехід першого роду і затвердіння цих олій.

У статті [38] представлені дослідження стисливості деяких рослинних олій (рапсове, соєве, соняшникове, лляне) в діапазоні до 1 ГПа. Використання п'єзометра, в якому переміщення поршня було виміряно електронним цифровим штангенциркулем з інтерфейсом RS232 з комп'ютерною системою збору даних дозволило вивчити можливі модифікації тригліцеридів і незворотні зміни, викликані фазовими переходами, які спостерігаються як у жирних кислотах, так і в їх тригліцеридах. Використання модифікованого рівняння Тейта дозволило отримати рівняння стану, яке описує як рідку, так і тверду фази досліджених олій.

В роботі [42] для отримання експериментальних даних про об'ємні властивості апельсинового соку в відносно широкому діапазоні тисків і температур (температура від +20 °C до +40 °C і тиск до 350 МПа) та впливу концентрації розчинених речовин на його об'ємні властивості під тиском, був використаний п'єзометр зі змінним об'ємом. Спроба прогнозування властивості продукту при інших значеннях тиску і температури показала значну невизначеність при розрахунку адіабатичного тепла і компресійних властивостей, що в черговий раз засвідчило потребу в точних експериментальних даних по визначенню компресійних характеристик ХП при ВТ.

Експериментальне визначення компресійних і теплофізичних властивостей під тиском є складним завданням [43]. Ряд дослідників відзначають відсутність експериментальних даних стосовно фізичних властивостей як рідини, що передає тиск, так і ХП під тиском, що ускладнює надійне чисельне моделювання технологічних процесів під тиском [44; 45]. Вплив компонентів, крім води, в системі *pVT*-властивостей розглянутий для деяких робочих рідин, що передають тиск [46].

При використанні в якості проміжної робочої рідини води і суміші, що складається з пропіленгліколь/вода (50/50), були зафіксовані суттєві відмінності компресійних і теплофізичних властивостей у контексті точності прогнозування моделі технологічного процесу [47].

При дослідженні і прогнозування об'ємних властивостей сирого незбираного молока і знежиреного молока густини, питомого об'єму, ізотермічної стисливості і коефіцієнту теплового розширення) при параметрах процесу: температура від 0 до 60 °C і тиск до 350 МПа, використовували п'єзометр змінного об'єму з об'ємним поршневым витратоміром [48].

Врахування змін фізико-хімічних характеристик як при зміні тиску, так і при зміні температури, важливе для контролювання характеристик одержуваного продукту [49]. Так як вода і ліпіди мають різну густину і характеристики адіабатичного нагрівання, при дослідженні молока, у якому крім лактози, одного з основних вуглеводів, є білки та молочні жири, які піддаються модифікації під тиском, було встановлено, що лактоза, ймовірно, не піддається впливу тиску, бо в її структурі переважають ковалентні зв'язки (що не руйнуються під тиском); карамелізація і реакція потемніння гальмуються під тиском при 60 °C [50], на відміну від жиру і білків, молекули яких утворені нековалентними зв'язками, чутливими до тиску. ВТ викликає кристалізацію жирів [51; 52], конформацію білків – міцел казеїну і сироваткових білків. Багато авторів відзначають, що розмір казеїнцелюлярних клітин зменшується при ВТ, особливо між 150 і 300 МПа [53;-56], в той час як їх розмір підвищується при 40 °C та при взаємодії з денатурованою сироваткою. Найбільш чутливим до денатурації тиском є β -лактоглобулін [55].

З метою підвищення точності реєстрації вимірювань об'ємних властивостей матеріалу під тиском (густина, стисливості і ін.) і подальшої оцінки теплоти стиснення матеріалів, був розроблений п'єзометр змінного об'єму і лінійний змінний диференційний трансформатор [56]. З метою збільшення діапазону вимірювань тиску і підвищення точності реєстрації тиску був розроблений п'єзометр для вимірювання зміни об'єму ХП та інших біоматеріалів у залежності від тиску до 700 МПа при 25 °C [28]. При цьому точність датчика склала 0.3 % від

вимірюваного об'єму; його похибка дозволяє вимірювати зміни мікролітрових обсягів.

На сьогодні одним з найпоширеніших стандартів вимірювання тиску в експериментах є рубінова шкала тисків, у якій тиск вимірюється за зміщенням ліній люмінесценції кристала рубіну R_1 і R_2 . Найбільш популярним є калібрування цієї шкали тисків, які вимірювали зрушення R_2 -лінії люмінесценції рубіну в аргонівому середовищі до тиску 80 ГПа [57]. Тиск визначався за ізотермами Cu і Ag, які були розраховані у роботі [58].

Аналіз наявної інформації дозволив констатувати, що створення п'єзометра для вимірювання компресійних властивостей ХП з прецизійною точністю і проведенням спектральних досліджень ХП може бути реалізовано на основі оптичних методів дослідження і використання принципово нових підходів до реєстрації зміни об'єму досліджуваних зразків.

Спектральні характеристики ХП достатньо конкретно описують зміни фізико-хімічних властивостей при дії ВТ; мають місце функціональні залежності між фізико-хімічними та спектральними (оптичними) характеристиками ХП. Розробка приладових методів дослідження спектральних властивостей ХП під ВТ *in situ* дозволить отримати нові знання про вплив ВТ на властивості, які експериментально дослідити *in situ* в даний час немає можливості

Мета досліджень – створення оптичного п'єзометра і робочої камери установки ВТ для спектральних досліджень ХП *in situ*; отримання показників компресійних та спектральних (оптичних) властивостей ХП з прецизійною точністю при тисках від 0 до 1000 МПа. Визначення достовірності та похибки вимірювань за стандартними методами математичної статистики.

Завдання дослідження:

- обґрунтувати концепцію створення та принцип роботи оптичного п'єзометра і конструктивних елементів робочої камери ВТ;
- створити оптичний п'єзометр і робочу камеру для прецизійних досліджень властивостей ХП при тисках від 0 до 1000 МПа;
- розробити методику проведення прецизійних експериментальних досліджень компресійних і спектральних властивостей ХП під ВТ;
- провести прецизійні вимірювання зміни об'єму досліджуваних зразків; дослідити

компресійні і оптичні властивості ХП при тисках від 0 до 1000 МПа.

Матеріали і методи досліджень

Експериментальні дослідження були виконані на дослідному комплексі ВТ, що дозволяє проводити різноманітні дослідження в області ВТ.

Дослідження компресійних властивостей. Термодинамічний коефіцієнт стисливості (ізотермічна стисливість):

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1)$$

З рівняння (1) витікає, що:

$$V\chi = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2)$$

Об'єм системи, що складається із N компонентів, дорівнює сумі їх об'ємів:

$$V_{\text{сис}} = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_N = \sum_{i=1}^N (V_i) \quad (3)$$

Зміна об'єму системи з N компонентів становить:

$$\partial V_{\text{сис}} = \sum_{i=1}^N (\partial V_i) \quad (4)$$

Рівняння (2) з урахуванням (3) і (4) прийме вигляд:

$$\sum_{i=1}^N (V_i \chi_i) = \left(-\frac{1}{\partial P} \sum_{i=1}^N (\partial V_i) \right)_T \quad (5)$$

Рівняння (5) дозволяє визначити термодинамічний коефіцієнт стисливості окремого компонента системи, коли відомі коефіцієнти стисливості інших. Дане рівняння було використано в програмному забезпеченні установки ВТ.

Визначення коефіцієнта стисливості досліджуваних зразків здійснювали у три етапи.

Перший етап. Робочий об'єм камери ВТ наповнювали робочою рідиною, визначаючи об'єм робочої рідини. Готували до роботи камеру ВТ і проводили вимірювання коефіцієнта стисливості робочої рідини в необхідному діапазоні тисків. Знайдену таким чином величину коефіцієнта стисливості робочої рідини вводили в якості параметра у програмне забезпечення роботи установки.

Другий етап. Відповідно до методу визначення об'єму тіл неправильної форми, визначали об'єм пакувального матеріалу. Об'єм порожньої камери ВТ на половину заповнювали робочою рідиною, визначаючи при цьому її об'єм. Далі в робочий об'єм камери поміщали пакувальний матеріал і додавали такий об'єм рідини, щоб заповнити повністю

об'єм камери. Проводили вимірювання коефіцієнта стисливості пакувального матеріалу в необхідному діапазоні тисків. Отриману таким чином величину коефіцієнта стисливості пакувального матеріалу за допомогою програмного забезпечення вводили в якості параметра у програму управління процесом подальшого вимірювання.

Третій етап. Вимірювані зразки герметично пакували в пакувальний матеріал і методом визначення об'єму тіл неправильної форми визначали їх об'єм з урахуванням об'єму пакувального матеріалу. Об'єм порожньої робочої камери ВТ на чверть заповнювали робочою рідиною, віднімаючи при цьому її об'єм. Далі в робочий об'єм камери поміщали досліджувані зразки і додавали таку кількість робочої рідини, щоб робочий об'єм був повністю заповнений і проводили вимірювання коефіцієнта стисливості зразків ХП.

Модуль об'ємного стиснення (модуль об'ємної пружності) β , визначали як відношення величини нормальної напруги σ до величини відносного об'ємного стиснення Δ , викликаного цією напругою:

$$\beta = \frac{\sigma}{\Delta} \quad (6)$$

Ізотермічний коефіцієнт стиснення χ виражає зменшення одиничного об'єму тіла при збільшенні тиску P на одну одиницю при постійній температурі T :

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta P} \right)_{T=\text{Const}}, \quad (7)$$

де ΔV – зміна об'єму V при зміні тиску P на величину ΔP .

Модуль об'ємної пружності β пов'язаний з ізотермічним коефіцієнтом стисливості χ співвідношенням:

$$\beta = \frac{1}{\chi} \quad (8)$$

Проводячи вимірювання для різних значень P , знаходили залежність ізотермічного коефіцієнта стисливості від тиску $\chi = \chi(P)$. Пружні властивості досліджуваних зразків продуктів визначали при підвищенні тиску від атмосферного до величини P_i .

Знаючи експериментально визначену величину, знаходили ізотермічний коефіцієнт стисливості зразка для тиску P при постійній температурі T :

$$\chi_{Обр} = \frac{1}{V_{Обр}^0} \cdot \left(\frac{\Delta V_{Рок}}{P - P^0} - \chi_{РЖ} \cdot V_{РЖ}^0 \right)_{T=Const} \quad (9) \quad \text{де } T(\lambda_0) = \frac{I(\lambda_0)}{I_0(\lambda_0)}.$$

де $V_{РЖ}^0$ і $V_{Обр}^0$ – початкові об'єми робочої рідини і зразка відповідно;

- P^0 – нульовий (атмосферний) тиск;
- $V_{Рок}$ – зміни робочого об'єму камери в результаті стиснення;
- $\chi_{РЖ}$ – ізотермічний коефіцієнт стиснення робочої рідини.

Результати експериментальних досліджень реєструються на комп'ютері установки ВТ як у цифровому вигляді (200 реєстрацій в секунду кожного з контрольованих параметрів), так і в графічному вигляді.

Для врахування гістерезисних явищ при дослідженні компресійних властивостей ХП запис контрольованих параметрів здійснювали як в період збільшення тиску від 0 до величини P_i ($0 \rightarrow P_i$), так і в зворотному напрямку, при зменшенні величини тиску від значення P_i до 0 МПа ($P_i \rightarrow 0$).

З метою отримання результатів вимірювань з прецизійної точністю була розроблена авторська програма управління процесом вимірювань, яка враховує компресійні властивості робочої рідини, пакувального матеріалу, вплив зміни температури при стисненні зразків (рис. 1).

Вхідними даними програми були як залежності і значення параметрів, визначених апіорно, так і значення властивостей досліджуваних зразків, отриманих у ході попередніх досліджень.

Спектральні дослідження. Методика вимірювання спектрів поглинання в певній спектральній області полягала у реєстрації спектрометром суцільного спектра будь-якого джерела безпосередньо, а потім спектра, що пройшов через зразок випромінювання. При реєстрації спектра джерела:

$$I_0(\lambda_0) = \Gamma(\lambda_0)E(\lambda_0), \quad (10)$$

де $I_0(\lambda_0)$ – інтенсивність випромінювання, $\Gamma(\lambda_0)$ – спектральна чутливість спектрометра, $E(\lambda_0)$ – освітленість.

При пропусканні випромінювання із джерела через зразок:

$$I(\lambda_0) = \Gamma(\lambda_0)E(\lambda_0)T(\lambda_0), \quad (11)$$

де $T(\lambda_0)$ – спектр пропускання зразка.

Спектральна залежність оптичної щільності зразка:

$$D(\lambda_0) = \lg \left(\frac{1}{T(\lambda_0)} \right) = \lg \left(\frac{I_0(\lambda_0)}{I(\lambda_0)} \right), \quad (12)$$

Вимірювання оптичної щільності шару досліджуваних зразків проводили в два етапи.

Перший етап – визначення спектра джерела випромінювання. Пластину з прозорого пакувального матеріалу поміщували в кювету оптичної камери ВТ і закріплювали в робочому об'ємі, який заповнювали робочою рідиною. У оптичній камері створювали ВТ, закручували фіксуючу гайку, виймали камеру з установки ВТ, розташовували на оптичній осі спектральної установки відповідно до рис. 2 і записували спектр випромінювання, що пройшов через камеру без зразків ХП (спектр джерела).

Другий етап – визначення спектра пропускання досліджуваних зразків, для чого вищеописані операції повторювали з пластиною, що містить тонкий шар досліджуваного продукту.

Дослідження оптичної щільності (спектри поглинання у видимій області спектра) зразків проводили на однопроменевому спектрофотометрі з плоскою дифракційною решіткою PGS-2 «Carl Zeiss», (роздільна здатність – 45600; зворотна лінійна дисперсія – 7.4 Å/мм; робоча область довжин хвиль спектрометра – 2000–8500 Å). Як джерело використовували лампу розжарювання з безперервним природно поляризованим випромінюванням. Приймачем випромінювання був фотоелектронний помножувач ФЕП-118. Реєстрацію спектра здійснювали диференціальним десятирозрядним аналого-цифровим перетворювачем на базі процесора Kp1113PB1 і персонального комп'ютера. Підготовка досліджуваних зразків для дослідження їх оптичної щільності проводилася за стандартною методикою для даного спектрофотометра. Досліджувані зразки поміщували в стандартну оптичну кювету з товщиною шару зразка 0.6 мм. На рис. 2 наведена схема експериментальної установки.

Випромінювання від лампи розжарювання (S_1), проходячи через поглинаючий випромінювальний фільтр (Φ), досліджуваний зразок (Обр) і систему конденсорів (L_1 і L_2), потрапляло на вхідну щілину спектрографа (СП). Отриманий промінь в площині вихідної щілини спектра реєстрували фотоелектронним помножувачем (ФП), живлення якого

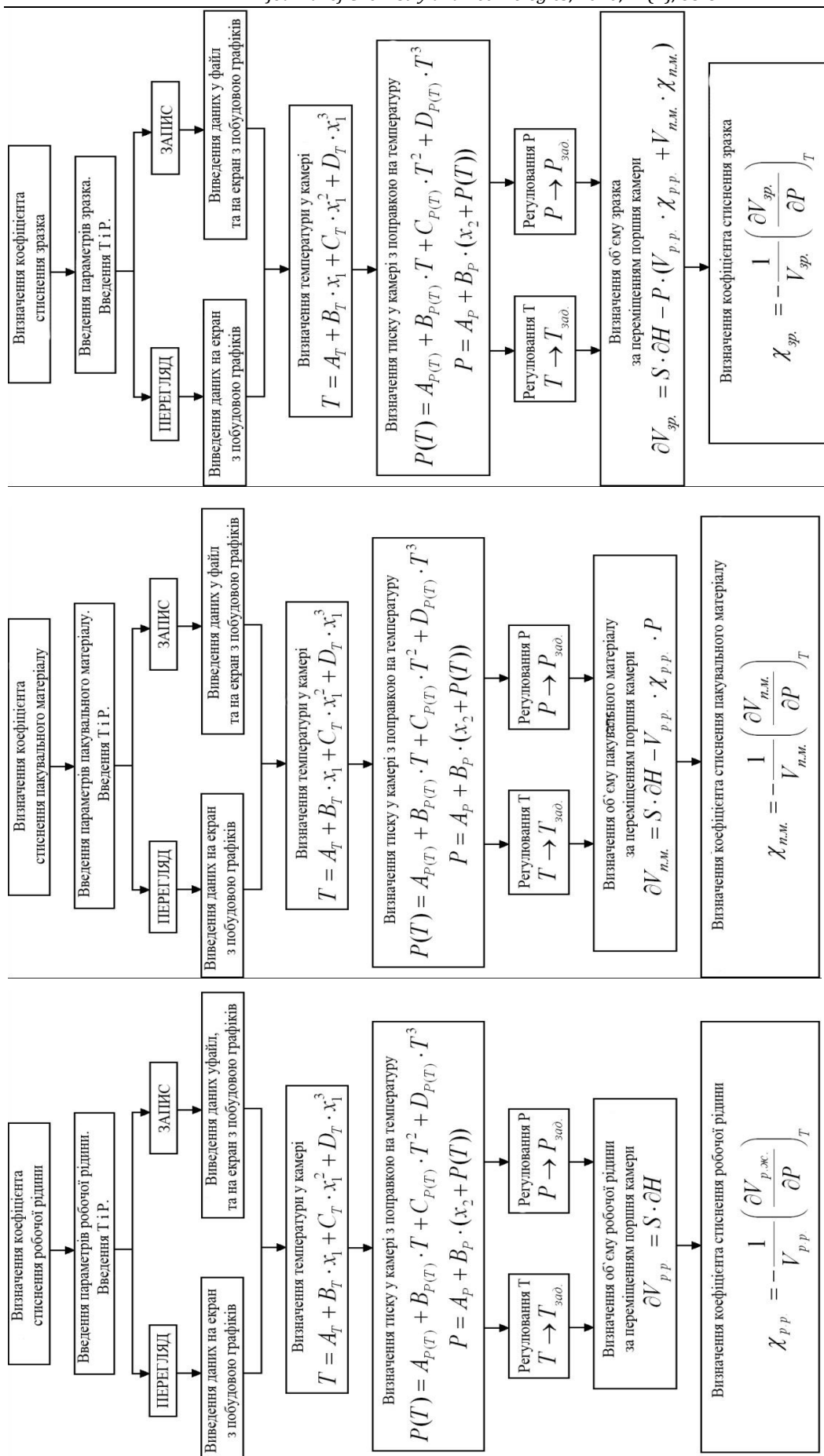


Рис. 1. Блок-схема програми вимірювання компресійних властивостей ХП

Fig.1. Flowchart of the program to measure the compression properties of food products

здійснювали стабілізованим джерелом живлення (БП).

Сигнал з фотоприймача подавали на компенсаційний підсилювач постійного струму (У) і реєстрували електронним автоматичним потенціометром (С). Для градування спектра поглинання зразка по

довжинах хвиль в якості джерела еталонних ліній використовували неонову лампу тліючого розряду (S_2), випромінювання якої, проходячи конденсор (L_3), направляли плоским дзеркалом (З) на вхідну щілину спектрографа.

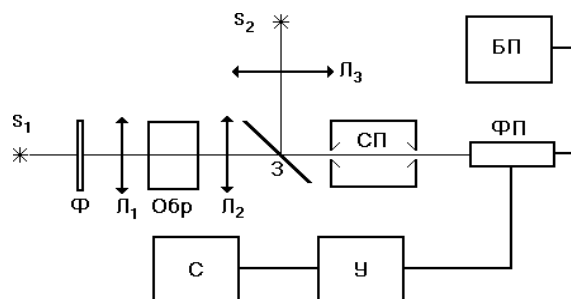


Рис. 2. Схеми експериментальної установки визначення спектральних характеристик ХП при ВТ
Fig. 2. Schemes of the experimental setup for determining the spectral characteristics of foods at high pressure

Результати та їх обговорення

У основі розробленого оптичного п'єзометра для прецизійних досліджень ХП лежить конструкція оптичної камери ВТ типу "циліндр-поршень", малогабаритний прес на 50 т.

Для досягнення заданої точності реєстрації тиску була визначена необхідна товщина кристалу рубіну. Із цією метою у камері створювали різні фіксовані тиски, при яких дискретно змінювалася температура в діапазоні від 5 до 95 °С із кроком 20 °С. Під час експериментів реєстрували R_1 і R_2 та величину тиску визначали за вимірами зміни положення більш інтенсивної R_2 -лінії спектра люмінесценції рубіна при зміні тиску щодо її положення при атмосферному тиску та негідростатичності стиснення кристалу рубіна даної товщини, яка з'являється внаслідок розходження величин тиску на його плоскопаралельних поверхнях.

Із застосуванням ітерації було аналітично описано R_2 -лінію спектра люмінесценції рубіна з фактором вірогідності від 0.9905 до 0.9964. Було визначено, що при товщині кристала рубіна 0.5 мм точність реєстрації тиску становить не більше ± 10 МПа. Кристал даної товщини і був використаний у конструкції вікон камери ВТ з оптичним п'єзометром

На рис. 3 представлена конструкція оптичного п'єзометра. Для реалізації прецизійного вимірювання змінення об'єму

продуктів, що обробляються, за основу оптичного п'єзометра було взято зміни інтерференційної картини у вигляді концентрично розташованих інтерференційних кілець, яка спостерігається у фокальній площині коліматора (9), де перебуває фотоприймач (10) (рис. 3).

Корпус (1) оптичної камери ВТ виготовлений з термообробленої цільної сталевий заготовки марки 40Х. Зусилля гідравлічного преса передається штовхачу поршня (4), жорстко пов'язаному з кронштейном (24) рухомого плеча (25) датчика переміщення (26) і поршнем (2) для створення тиску в камері. Кронштейн нерухомого плеча датчика переміщення (27) жорстко пов'язаний з підставкою (12), на яку встановлюють камеру. Середовищем (28), що передає тиск зразку, є поліетилсілоксанова рідина марки ПЕС-3. Для запобігання витікання рідини ПЕС-3 з робочого об'єму камери використовується кільце ущільнювача обтюратора (10), ущільнююча втулка (23) накінецьник (22) поршня (2) і кільця ущільнювачів оптичних вікон (17). Корпуси вікон (5) виготовлені зі сталі марки 40Х. Оптичне вікно (9) складається з двох частин, виготовлених з сапфіра, між якими розміщується прокладка (8) з індію. Для захисту оптичних вікон від механічних пошкоджень використовуються захисні вікна (7), що фіксуються гайкою (16). Вікно в зборі до камери кріпиться гайкою фіксації (6).

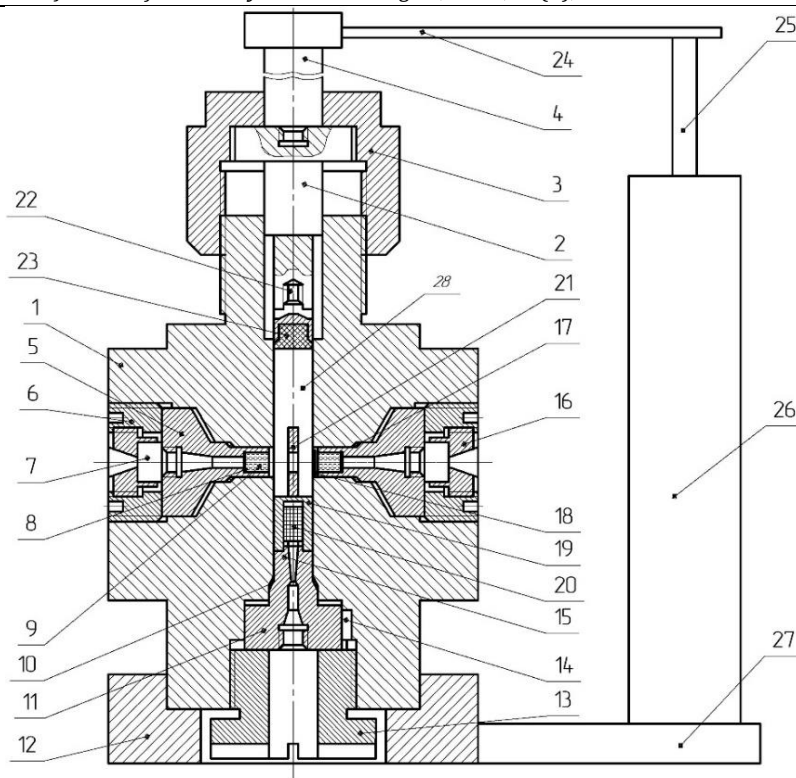


Рис. 3. Конструкція камери з оптичним п'єзометром та вікнами для спектральних досліджень
 1 - корпус камери; 2 - поршень для створення тиску в камері; 3 - гайка фіксації тиску; 4 - штовхач поршня; 5 - корпус вікна; 6 - гайка фіксації вікна; 7 - захисне вікно (сапфір); 8 - прокладка (індій); 9 - оптичне вікно (сапфір); 10 - кільце ущільнювача обтюратора; 11 - обтюратор; 12 - підставка камери; 13 - гайка фіксації обтюратора; 14 - направляючий штифт обтюратора; 15 - конус обтюратора; 16 - гайка фіксації захисного вікна; 17 - кільце ущільнювача вікна; 18 - рубін; 19 - захисний кожух датчиків; 20 - котушка датчика тиску; 21 - кювета для зразка при оптичних вимірах; 22 - накінецьник поршня; 23 - прокладка втулка; 24 - кронштейн рухомого плеча інтерферометра; 25 - рухоме плече датчика переміщення; 26 - датчик переміщення; 27 - кронштейн нерухомого плеча датчика переміщення; 28 - середовище, що передає тиск зразку.

Fig. 3. Construction of a camera with optical piezometer and windows for spectral studies
 1 - chamber body; 2 - piston for creating pressure in the chamber; 3 - pressure fixing nut; 4 - piston pusher; 5 - window body; 6 - window fixing nut; 7 - protective window (sapphire); 8 - gasket (indium); 9 - optical window (sapphire); 10 - the ring of the seal of the obturator; 11 - obturator; 12 - camera stand; 13 - obturator fixing nut; 14 - obturator guide pin; 15 - cone of obturator; 16 - fixing nut of the protective window; 17 - window seal ring; 18 - ruby; 19 - protective cover of sensor; 20 - pressure sensor coil; 21 - sample cuvette for optical measurements; 22 - piston tip; 23 - bushing gasket; 24 - interferometer movable arm bracket; 25 - displacement sensor movable arm; 26 - displacement sensor; 27 - displacement sensor fixed arm bracket; 28 - medium transmitting the sample pressure

При оптичних вимірах тиск в робочому об'ємі після фіксації поршня (2) гайкою (3) визначається за зсувом ліній R_1 і R_2 люмінесценції кристала рубіна (18) під тиском. Досліджуваний зразок, ізольований прозорим пакувальним матеріалом від середовища, що передає тиск, поміщується в кювету (21).

З метою проведення оптичних досліджень спектральних властивостей продуктів робоча камера має оптичні вікна, елементи яких зображені на рис. 4.

При неоптичних вимірах тиск у робочому об'ємі визначається за допомогою манганінового манометра опору, який намотаний на котушці (20) і закріплений на

верхній частині конуса (15) обтюратора (11). Направляючий штифт (14) визначає положення обтюратора, який закріплюється за допомогою фіксуючої гайки (13). Манганіновий манометр захищений від механічних пошкоджень кожухом (19). Деформаційні поправки при вимірах зміни обсягу досліджуваного зразка враховуються автоматично.

Переміщення поршня для створення тиску в камері (2) і, відповідно, зміна об'єму досліджуваного зразка, визначається безпосередньо за допомогою датчика переміщення (26), виготовленого на основі інтерферометра Майкельсона. Конструкція датчика переміщення наведена на рис. 5.

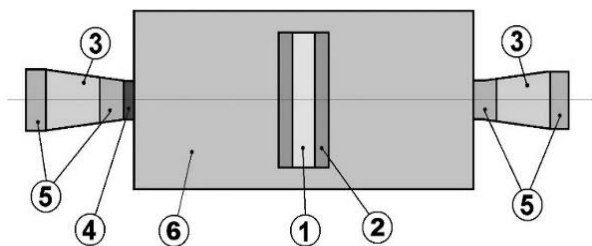


Рис. 4. Схема оптичних деталей вікон у камері високого тиску:

1 - досліджуваний зразок, 2 - кварцові вікна для зразка, 3 - вікна камери з NaCl, 4 - кристал рубіну, 5 - захисні пластини вікон камери із кристалів сапфіру, 6 - робоча рідина.

Fig. 4. Diagram of optical details of windows in a high-pressure chamber:

1-the test sample, 2-quartz windows for the sample, 3-chamber windows with NaCl, 4-ruby crystal, 5-protective plates of the chamber windows made of sapphire crystals, 6-working fluid.

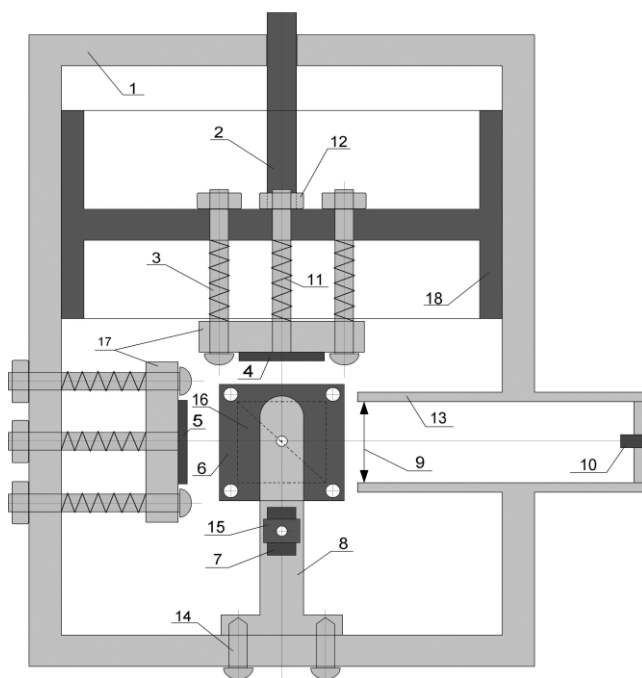


Рис. 5 Датчик переміщення.

1 - циліндричний корпус датчика переміщення; 2 - рухоме плече датчика переміщення; 3 - юстувальний гвинт; 4 - рухливе дзеркало інтерферометра; 5 - нерухоме дзеркало інтерферометра; 6 - фіксатор кубика; 7 - модуль лазерний; 8 - тримач кубика; 9 - коліматор; 10 - фотоприймач; 11 - поворотна пружина; 12 - фіксуюча гайка; 13 - тубус коліматора; 14 - кріпильний гвинт; 15 - тримач лазера; 16 - світлоподільний кубик інтерферометра; 17 - тримач дзеркал; 18 - рухливий тубус датчика.

Fig. 5 displacement Sensor

1 - cylindrical body of the displacement sensor; 2 - movable arm of the displacement sensor; 3 - half-length screw; 4 - movable mirror of the interferometer; 5 - fixed mirror of the interferometer; 6 - cube retainer; 7 - laser module; 8 - cube holder; 9 - collimator; 10 - photodetector; 11 - return spring; 12 - fixing nut; 13 - tube of the collimator; 14 - fixing screw; 15 - laser holder; 16 - light-split cube of interferometer; 17 - mirror holder; 18-movable sensor tube.

Рухоме плече датчика переміщення (2) (рис. 5) жорстко пов'язано з поршнем для створення тиску в камері і рухомим тубусом датчика (18), до якого кріпиться юстувальний блок рухомого дзеркала інтерферометра (4), закріпленого на тримачі дзеркала (17). Юстування рухомого дзеркала інтерферометра виконується за допомогою обертання юстувальних гвинтів (3), які фіксують гайки (12) і зворотних пружин (11). Юстувальний блок нерухомого дзеркала інтерферометра (5) пов'язаний з циліндричним корпусом датчика переміщення (1), а його конструкція і спосіб юстування нерухомого дзеркала ідентичні конструкції юстувального блоку і способу юстування рухомого дзеркала інтерферометра відповідно. Тримач кубика (8) за допомогою кріпильних гвинтів (14) прикріплюється до циліндричного корпусу датчика переміщення. Світлоподільний кубик інтерферометра (16)

знаходиться між фіксаторами кубика (6), жорстко пов'язаними з тримачем кубика. Як джерело опорного випромінювання використовується лазерний модуль (7) HLDP-650-A-5-02 потужністю 5 мВт, зафіксований тримачем лазера (15) на тримачі кубика.

Інтерференційна картина у вигляді концентрично розташованих кілець спостерігається в фокальній площині коліматора (9), де знаходиться фотоприймач (10). Для зменшення шуму коліматор і фотоприймач поміщаються в тубусі коліматора (13). При використанні даного методу для вимірювання зміни об'єму досліджуваного зразка досягається точність не менше 0.0003 мм³.

Для проведення спектральних (оптичних) досліджень зразків ХП була розроблена спеціальна кювета, прозора у видимому спектральному діапазоні (рис. 6). Гідростатична кювета для оптичних камер ВТ

містить стакан, пластини із хлориду натрію, пластинку рубіну, що знаходиться між ними, зразок, згідно з корисною моделлю, стакан, виконаний із фторопластового матеріалу, який має в нижній частині пластину із хлориду натрію, що використовують в якості пробки, причому стакан заповнюють рідиною ПЕС-3, в

якій розташовують досліджуваний зразок, який знаходиться між пластинами прозорого матеріалу, а пластинка рубіну і пластини хлориду натрію ізольовані один від одної рідиною ПЕС-3 і зверху фторопластовий стакан закривають кришкою із хлориду натрію.

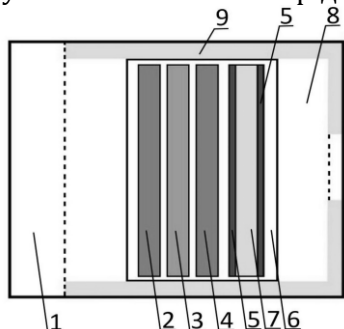


Рис. 6. Поздовжній розріз кювети.

1 - кришка із хлориду натрію; 2, 4, - пластини із хлориду натрію; 3 - пластинка рубіну; 5 - пластина із прозорого матеріалу; 6 - рідина ПЕС-3; 7 - досліджуваний зразок; 8 - пробка із хлориду натрію; 9 - стакан із фторопласта.

Fig. 6. Longitudinal section of the cuvette.

1 - sodium chloride cover; 2, 4, sodium chloride plates; 3 - ruby plate; 5 - transparent material plate; 6 - liquid PES-3; 7 - investigated sample; 8 - sodium chloride tube; 9 - fluoroplastic glass.

При проведенні виміру тиску гідростатичну кювету встановлювали в камеру ВТ. У якості середовища, яке передає тиск, використовували хімічно нейтральну до всіх елементів кювети рідину ПЕС-3 (низька стисливість, антифрікційність, низький поверхневий натяг і високий мастильний ефект при ковзанні металу по металу; мала в'язкість, нейтральність до досліджуваних об'єктів, екологічна безпека, діелектрик, не викликає корозії, хімічно інертна, без запаху, недефіцитність, відносно невисока вартість), з суцільним спектром поглинання в оптичному діапазоні. Для усунення можливості витікання рідини із кювети на дно фторопластового стакана (9) поміщали пластину із хлориду натрію (8). Далі заливали рідину ПЕС-3 та поміщали зразок (7), який знаходився між пластинами прозорого матеріалу (5), пластиною із хлориду натрію (4) і пластинкою рубіну (3) товщиною 0.5 мм.

Простір між пластинкою рубіну (3) і кришкою із хлориду натрію (1) заповнювали пластиною із хлориду натрію (2) такої товщини, щоб сумарна товщина шару рідини між всіма внутрішніми елементами кювети була не більше 1мм. Після цього фторопластовий стакан (9) закривали кришкою і розміщували в стакані із хлориду натрію, який розташовували в робочий камері. Для виключення зміни положення зразка щодо осі кювети, вікна фіксували в її корпусі за допомогою кільцевого тримача вікон.

Використання даної гідростатичної кювети дало можливість проводити спектральні оптичні виміри властивостей рідких продуктів

та продуктів в'язкопластичних, щільність яких може бути пропорційно знижена шляхом їх розведення дистильованою водою при низькій нерівномірності робочого тиску, внаслідок чого було суттєво підвищено точність виміру та виключена можливість руйнування рубінової пластинки і зразка, що досліджується.

Заданий тиск у камері ВТ автоматично створювався гідравлічним пресом, що передає зусилля поршню камери. Гідравлічний блок із насосом і прес регулюють величину тиску в камері відповідно з командами персонального комп'ютера блоку керування установкою. Створення та підтримка заданої температури в камері ВТ забезпечується комп'ютерною системою управління процесом.

При вимірюванні безперервно реєструються тиск, температура, об'єм, коефіцієнт стисливості і поточний час. Документування даних ведеться в режимі реального часу графічно і у вигляді текстового файлу, формат якого показаний в таблиці 1.

Апробація результатів досліджень

Використання розробленого оптичного п'єзометра, камери ВТ з можливістю проведення спектральних досліджень ХП *in situ* дозволило вперше отримати компресійні та спектральні характеристики низки ХП: цільном'язові м'ясні вироби, ковбасні та печінкові фарші, молоко, м'який сир, вершкове масло, вишневий сік, яблучне пюре, пасти з пряних трав, курячі яйця (білок, жовток, меланж) та інше.

Формат текстового файлу при документуванні даних

N, (п/п)	Поточний час, (ч:м:хв)	Температура, (С°)	Тиск, (кбар)	Об'єм, (см ³)	Коеф. стислості, (кбар ⁻¹)
1	9:56:40	27.40	0.915	4.606798	0.0859741808
2	9:56:41	27.41	0.914	4.606761	0.0860101693
3	9:56:42	27.42	0.913	4.606739	0.0862783043
4	9:56:43	27.43	0.915	4.606718	0.0859914627
5	9:56:44	27.44	0.914	4.606688	0.0863420359

Результати досліджень компресійних властивостей м'якого сиру у графічному вигляді наведені на рис. 7.

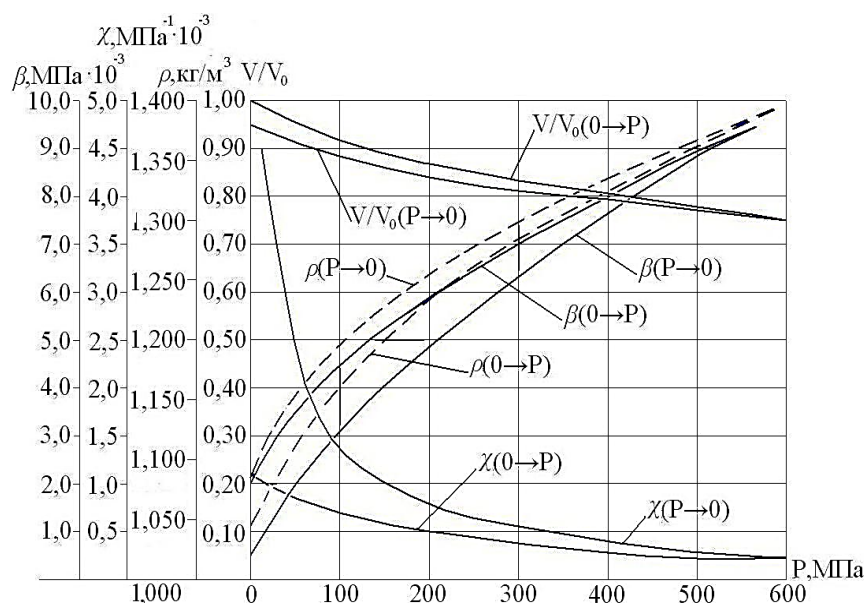


Рис. 7. Зміни компресійних показників м'якого сиру під дією високого тиску
Fig. 7. Changes in compression parameters of soft cheese under high pressure

Аналіз отриманих залежностей свідчить, що в процесі обробки сиру ВТ від 0 до 600 МПа відбуваються такі зміни його реологічних показників: відносний об'єм продукту зменшується до 0.76, але після зняття тиску повертається і становить 0.95 від початкового його значення; щільність продукту збільшується на 29 % (з 1047 кг/м³ до 1351 кг/м³); після зняття тиску щільність знижується до значення 1085 кг/м³, що становить 3.6 % від початкового; значення модуля об'ємного стиснення при збільшенні тиску збільшується практично в 17 разів (з 0.55·10⁻³ МПа до 9.4·10⁻³ МПа) і потім повертається до величини 2.0·10⁻³ МПа; ізотермічний коефіцієнт стисливості при підйомі тиску знижується на 77.3 % (від 1.1·10⁻³ до 0.25·10⁻³ МПа⁻¹), і потім, при знятті тиску, його значення перевищує 4.5·10⁻³ МПа⁻¹.

На рис. 8 наведено спектральні характеристики молока сирого, пастеризованого та обробленого при різних режимах ВТ у видимому й ультрафіолетовому діапазоні. Жирність досліджуваних зразків

молока становила 3.43 ± 0.12 %. Слід зазначити, що високий гомогенізуючий ефект жирової фракції молока, обробленого ВТ, досягається за рахунок збільшення загального числа жирових кульок і зменшення їх розмірів ідентично пастеризованому гомогенізованому молоку. Якщо у 100 мл сирого молока знаходилося 2,48·10¹¹ жирових кульок, то в паскалізованому і пастеризованому гомогенізованому молоці їх кількість зростає більш ніж в 800 і в 1000 разів і склала відповідно 2.88·10¹⁴ – при 300 МПа, 2.96·10¹⁴ – при 330 МПа і 3.29·10¹⁴ – гомогенізація. Середній діаметр жирових кульок у сирому молоці був 3.54 мкм, у процесі гомогенізації і паскалізації середній розмір жирових кульок не перевищував 2 мкм і складав 1.47 мкм в молоці, що гомогенізовано, 1.93 у паскалізованому при 300 МПа і 1.89 – при 330 МПа.

Результати дослідження оптичної щільності свідчать, що найбільше смуг поглинання спостерігається у сирому молоці. Смуга поглинання 440 нм спостерігається і в

інших дослідних зразках. Спектри пастеризованого молока порівняно із сирим значно відрізняються. Це проявляється в тому, що смуги 390, 515, 800 і 820 (нм) зникають, причому з'являються смуги 810 і 830 (нм).

У результаті обробки сирого молока ВТ спостерігається частково ідентична картина із спектром поглинання пастеризованого молока. Зокрема, в спектрі поглинання

молока, обробленого тиском 330 МПа протягом 30 хвилин при температурі 43⁰С, і молока, підданого тепловій обробці, спостерігаються три видимі смуги поглинання на довжинах хвиль 440, 810 і 830 нм. У спектрах молока, обробленого тиском 300 МПа, виявлено дві видимі смуги поглинання (440 і 810 нм), які також присутні у двох попередніх зразках.



Рис. 8. Спектральні характеристики дослідних зразків молока при товщині шару 0.6 мм
Fig. 8. Spectral characteristics of experimental samples milk at a layer thickness of 0.6 mm

У результаті обробки сирого молока ВТ спостерігається частково ідентична картина із спектром поглинання пастеризованого молока. Зокрема, в спектрі поглинання молока, обробленого тиском 330 МПа протягом 30 хвилин при температурі 43⁰С, і молока після теплової обробки спостерігаються три видимі смуги поглинання на довжині хвиль 440, 810 і 830 нм. У спектрах молока, обробленого тиском 300 МПа, виявлено дві видимі смуги поглинання (440 і 810 нм), які також присутні у двох попередніх зразках. Змінення світлопоглинаючих властивостей молока можна пояснити зміною його складових частин, зокрема білкової та жирової фракцій.

Залежність оптичної щільності від властивостей досліджуваних зразків молока в діапазоні довжин хвиль від 550 до 750 нм має лінійний характер. Так, при застосуванні більш високого тиску в обробці молока зміна оптичної щільності у відміченому діапазоні хвиль наблизатиметься до оптичної

щільності пастеризованого молока. Із рис. 8 видно, що молоко, оброблене ВТ, займає проміжне положення між молоком, пастеризованим при певній температурі, та необробленим (сирим) молоком за значенням оптичної щільності.

Таким чином, доведено, що традиційна високотемпературна обробка і паскалізація мають різну кінетику дії на компоненти молока. Причому процеси денатурації, що відбуваються з компонентами продукту, залежать від використовуваних параметрів ВТ.

Висновки

Вперше запропоновано концепцію, принцип роботи та конструкцію п'єзометра, яка базується на використанні принципу інтерференційних кілець. Розроблений оптичний п'єзометр та конструкція робочої камери ВТ вперше дозволяють отримувати експериментальні дані in situ про зміну компресійних показників (абсолютний та відносний об'єм, густина, значення модуля

об'ємного стиснення, ізотермічний коефіцієнт стиснення) твердих, в'язкоплатичних та рідких ХП з прецизійною точністю.

Запропонована методика проведення прецизійних експериментальних досліджень компресійних і спектральних властивостей ХП під ВТ забезпечує точність вимірювання змінення об'єму досліджуваних зразків не нижче 0.0003 мм³.

Вперше проведені дослідження компресійних властивостей цілого ряду ХТ. Описання відповідними математичними функціями отриманих експериментальних залежностей дозволить використовувати їх при прогнозуванні стану продукту за різних значень параметрів процесу, у розрахунках і проектуванні технологічного обладнання для виробництва харчових продуктів із використанням технології ВТ.

Отримання спектральних характеристик харчових продуктів у видимому й ультрафіолетовому діапазонах in situ дозволять фіксувати та аналізувати зміни їх властивостей у процесі обробки ВТ.

Подальшу роботу доцільно спрямувати на розширення переліку досліджуваних продуктів та формування банку даних про спектральні та компресійні властивості ХП, що визначені з прецизійною точністю.

Bibliography

- [1] Sukmanov V. A. Effect of high pressure processing on meat and meat products. A review / V. A. Sukmanov, Hanjun Ma, Li Yan-ping Ma // *Ukrainian Food Journal*. – 2019. – Vol. 8, N 3. – P. 448–469.
- [2] High Pressure Processing of Foods: A Review / M. Sai. Srinivas, B. Madhu, G. Srinivas, S. K. Jain // *The Andhra Agric.* – 2018. Vol. 65. – P. 467–476.
- [3] Effect of soy protein isolate on the techno-functional properties and protein conformation of low-sodium pork meat batters treated by high pressure / Yan-ping Li, Valerii Sukmanov, Zhuang-Li Kang, Hanjun Ma // *Journal of Food Process Engineering*. – 2019. – Vol. 43, N 2. – P. 1–6.
- [4] The influence of high pressure on bio-system reaction kinetics and the preservation of vitamin C / Valerii Sukmanov, Vladimir Shatalov, Juliya Petrova [et al.] // *LWT - Food Science and Technology*. – 2014 – Vol. 58, N 2. – P. 375–380.
- [5] Opportunities and challenges in high pressure processing of foods / N. K. Rastogi, K. S. Raghavarao, V.M. Balasubramaniam [et al.] // *Critical reviews in food science and nutrition*. – 2007. – Vol. 47, N 1. – P. 69–112.
- [6] Roche J. Lessons from pressure denaturation of proteins/Roche J, Royer C.A.//*Journal. R. Soc. Interface*. – 2018. – Vol. 15,147. – P. 1–21.
- [7] . Recent Advances in Food Processing Using High Hydrostatic Pressure Technology/ Chung-Yi Wang, Hsiao-Wen Huang, Chiao-Ping Hsu & Binghuei Barry Yang // *Journal Critical Reviews in Food Science and Nutrition*.– 2016. – Vol. 56, N 4. – P. 527 – 540.
- [8] Chen C.R. Molecular determinant of the effects of hydrostatic pressure on protein folding stability/C.R. Chen, G.I. Makhatadze//*Nature Communications*.– 2017. – Vol. 8, N 14561. – P. 1– 9.
- [9] High pressure Raman study of type-I collagen/Paschou Amalia Maria, Katsikini Maria, Christofilos Dimitrios, Arvanitidis John, Ves Sotirios//*The FEBS Journal. Federation of European Biochemical Societies*.– 2018. – Vol. 285. – P. 2641 –2653.
- [10] Balasubramaniam V.M. Principles and Application of High Pressure-Based Technologies in the Food Industry/V.M. Balasubramaniam, Sergio I. Martinez-Monteagudo, Rockendra Gupta// *Review of Food Science and Technology*. – 2015. – Vol. 6. –P. 435–462.
- [11] Guignon Bérengère. Specific Volume of Liquid Water from (253 to 323) K and Pressures up to 350 MPa by Volumetric Measurements / Bérengère Guignon, Cristina Aparicio, Pedro D. Sanz.// *J. Chem. Eng.* – 2010. – Vol. 55, N 9. – P. 3338–3345.
- [12] Density of water at subzero temperature under high pressure: measurements and correlation/ S. Asada, T. Sotani, J. Arabas [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2002. – Vol. 14. – P. 1447–1452.
- [13] Pecar D. Isothermal compressibilities and isobaric expansibilities of pentane, hexane, heptane and their binary and ternary mixtures from density measurements / D. Pecar, V. Dolecek // *Fluid Phase Equilibria*. –2003. –Vol. 21. – P. 109–127.
- [14] PqT measurements of nonafluorobutyl methyl ether and nonafluorobutyl ethyl ether between 283.15 and 232.15 K at pressures up to 40 MPa/ M. M. Piñeiro, D. Bessières, J. L. Legido, H. Saint-Guirons // *International Journal of Thermophysics*. – 2003. –Vol. 24. – P. 1265–1279.
- [15] Liquid density measurements of diethylene glycol monoalkyl ethers as a function of temperature and pressure / E.R López, L. Lugo, M.J.P. Comuñas [et al.] // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2004. – Vol.49, N 2. – P. 376 – 379.
- [16] Pangilinan G. I. All-optical technique for measuring thermal properties of materials at static high pressure/G. I. Pangilinan, H. D. Ladouceur, T. P. Russell // *Review of Scientific Instruments*. – 2000. – Vol.7, N 10. – P. 38–46.
- [17] Specific volume and compressibility measurements of tomato paste at moderately high pressure as a function of temperature / C. Aparicio, L. Otero, P.D. Sanz, B. Guignon // *Journal of Food Engineering*. – 2011. – Vol. 103, N 3. – P. 251–257.
- [18] Min Stephen. Variable volume piezometer for measurement of volumetric properties of materials under high pressure / Stephen Min, Sudhir Sastry &V. M. Balasubramaniam // *Journal High Pressure Research*. – 2009. –Vol. 29, N 2. – P. 278–289.
- [19] Denys S. A modeling approach for evaluating process uniformity during batch high hydrostatic pressure processing: Combination of a numerical heat transfer model and enzyme inactivation kinetics / S. Denys, A. Van Loey, M. Hendrickx // *Innovat. Food. Sci. Emerg. Technol.* – 2000. –Vol. 1. – P. 5–19.
- [20] Barbosa R. D. High dependence on high pressure and temperature of thermodynamic properties of model food solutions received by means of ultrasonic measurements in situ: candidate's dissertation / R. D. Barbosa.- University of Florida, 2003.-289p.
- [21] Gopal K. R. High pressure processing of fruits and vegetable products: A review / K. R. Gopal, A. M. Kalla,

- K. Srikanth // International Journal of Pure and Applied Bioscience. – 2017. – Vol. 5, N 5. – P. 680–692.
- [22] Daridon Jean-Luc. Computation of Liquid Isothermal Compressibility from Density Measurements: An Application to Toluene / Jean-Luc Daridon, Jean-Patrick Bazile // Journal of Chem. Eng. Data. – 2018. – Vol. 63, N 6. – P. 2162–2178.
- [23] Min Stephen. Variable volume piezometer for measurement of volumetric properties of materials under high pressure / Stephen Min, Sudhir Sastry & V. M. Balasubramaniam // International Journal High Pressure Research. – 2009. – Vol. 29, N 2. – P. 278–289.
- [24] Modeling conductive heat transfer and process uniformity during batch high pressure processing of foods / S. Denys, L. Ludhikhuyze, A. Van Loey, M. Hendrickx // Biotechnology Progress. – 2000. – Vol. 16. – P. 92–101.
- [25] Barbosa R.D., Balaban, M., Texeira, A., 2003. Temperature and concentration dependence of density of model liquid foods / R.D. Barbosa, M. Balaban, A. Texeira // International Journal of Food Properties. – 2003. – Vol. 16, N 2. – P. 195–214.
- [26] Eder C. Interferometrische messung der dichte wassriger losungen unter ultra-hochdruck / C. Eder, A. Delgado // Technisches Messen. – 2007. – Vol. 74, N 2. – P. 45–50.
- [27] Determination of thermophysical properties of foods under high hydrostatic pressure in combined experimental and theoretical approach / W. Kowalczyk, C. Hartmann, C. Luscher [et al.] // Innovative Food Science and Emerging Technologies. – 2005. – Vol. 6, N 3. – P. 318–326.
- [28] Min Stephen. Compressibility and density of select liquid and solid foods under pressures up to 700 MPa / Stephen Min, S. K. Sastry, V. M. Balasubramaniam // Journal of Food Engineering. – 2010. – Vol. 96, N 4. – P. 568–574.
- [29] Park S.H. Practical Estimation of the In situ physical properties of foods under high pressure / S.H. Park, S. Jun // Food Sci. Biotechnol. – 2015. – Vol. 24 N 3. – P. 777–782.
- [30] Guignon Bérengère. Volumetric properties of sunflower and olive oils at temperatures between 15 and 55 °C under pressures up to 350MPa. / Bérengère Guignon, Cristina Aparicio, Pedro D. Sanz // High Pressure Research. – 2009. – Vol. 29, N 41. – P. 38–45.
- [31] Gutiérrez-López, G. F. Food Engineering: Integrated Approaches / G. F. Gutiérrez-López, G. V. Barbosa-Cánovas, J. Welti-Chanes, & E. Parada-Arias // Food Engineering Series. – 2008.
- [32] Feistel R. A new equation of state for H₂O ice Ih / R. Feistel, W. Wagner, // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2006. – Vol. 35 N 2. – P. 1021–1047.
- [33] Otero L. Some interrelated thermophysical properties of liquid water and ice I. A user-friendly modelling review for food high pressure processing / L. Otero, A. D. Molina-Garcia, P.D. Sanz // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. – 2002. – Vol. 42, N 4. – P. 339–352.
- [34] E. Patazca, T. Koutchma, and V.M. Balasubramaniam, Quasi-adiabatic temperature increase during high pressure processing of selected foods / E. Patazca, T. Koutchma, V.M. Balasubramaniam // J. Food Eng. – 2007. – Vol. 80, N 1. – P. 199–205.
- [35] Thermal diffusivity estimation of the olive oil during its high-pressure treatment / M. Kubásek, M. Houska, A. Lanfeld [et al.] // J. Food Eng. – 2006. – Vol. 74, N 3. – P. 286–291.
- [36] Modeling thermophysical properties of food under high pressure / L. Otero, B. Guignon, C. Aparicio, P. D. Sanz // Crit. Rev. Food Sci. – 2010. – Vol. 50, N 4. – P. 344–368.
- [37] Guignon Bérengère. Volumetric properties of sunflower and olive oils at temperatures between 15 and 55 °C under pressures up to 350MPa / Bérengère Guignon, Cristina Aparicio, Pedro D. Sanz // High Pressure Research. – 2009. – Vol. 29, N 1. – P. 38–45.
- [38] Rostocki A.J. High pressure phase transition in rapeseed oil / A.J. Rostocki, R. Wiśniewski, T. Wilczyńska // J. Mol. Liq. – 2007. – Vol. 135. – P. 120–122.
- [39] Rostocki A. J. Compressibility studies of some vegetable oils up to 1 GPa / A. J. Rostocki, D. B. Tefelski, S. Ptasznik // High Pressure Research. – 2009. – Vol. 29, N 4. – P. 721–725.
- [40] Pressure induced volume changes in triolein with addition of methyl alcohol / D.B. Tefelski, A.J. Rostocki, A. Kos [et al.] // High Press. Res. – 2007. – Vol. 27. – P. 57–61.
- [41] Rostocki A. J. Compressibility studies of some vegetable oils up to 1 GPa. / A. J. Rostocki, D. B. Tefelski, S. Ptasznik // High Pressure Research. – 2009. – Vol. 29, N 4. – P. 721–725.
- [42] Orange juice pvT-properties for high pressure processing and modeling purposes: Importance of soluble solids concentration / Bérengère Guignon, Aparicio Cristina, D. Sanz Pedro, Laura Otero // Food Research International. – 2012. – Vol. 46 N 1. – P. 83–91.
- [43] The needs for thermophysical properties in simulating emerging food processing technologies / P. Juliano, F. J. Trujillo, G. V. Barbosa-Cánovas, K. Knoerzer // Innovative Food Processing Technologies: Advances in Multiphysics Simulation. – 2011. – Vol. 2. – P. 23–38.
- [44] Potential and limitations of methods for temperature uniformity mapping in high pressure thermal processing / T. Grauwet, C. Rauh, I. Van der Plancken [et al.] // Trends in Food Science & Technology. – 2011. – Vol. 23. – P. 97–110.
- [45] Knoerzer K. Effect of material properties and processing conditions on the prediction accuracy of a CFD model for simulating high pressure thermal (HPT) processing / K. Knoerzer B. Chapman // Journal of Food Engineering. – 2011. – Vol. 104, N 3. – P. 404–413.
- [46] Guignon B. Volumetric properties of pressuretransmitting fluids up to 350 MPa: Water, ethanol, ethylene glycol, propylene glycol, castor oil, silicone oil, and some of their binary mixture / B. Guignon, C. Aparicio, P. D. Sanz // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2010. – Vol. 55, N 9. – P. 3017–3023.
- [47] Adiabatic compression heating coefficients for high-pressure processing of water, propylene-glycol and mixtures — A combined experimental and numerical approach / K. Knoerzer, R. Buckow, P. Sanguansri, C. Versteeg // Journal of Food Engineering. – 2010. – Vol. 96, N 2. – P. 229–238.
- [48] Guignon Bérengère. Determination, analysis and prediction of the volumetric behavior of milk at high pressure / Bérengère Guignon, Iván Rey-Santos, Pedro D. Sanz // Food Research International. – 2014. – Vol. 69. – P. 336–347.
- [49] Potential and limitations of methods for temperature uniformity mapping in high pressure thermal processing / Grauwet T., Rauh C., Van der Plancken I. [et al.] // Trends in Food Science & Technology. – 2012. – Vol. 23, N 2. – P. 97–110.
- [50] Moreno F. J. Effect of high pressure on isomerization and degradation of lactose in alkaline media /

- F. J. Moreno, M. Villamiel, A. Olano // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2003. – Vol. 51, N 7. – P. 1894–1896.
- [51] High pressure solid–liquid equilibria of fatty acid/ Costa M. C., Krähenbühl M.A., Meirelles A. J. [et al.] // *Fluid Phase Equilibria*. – 2007. – Vol. 253, N 2. – P.118–123.
- [52] Huppertz T. Effects of high pressure on constituents and properties of milk / T. Huppertz, A. L. Kelly, P. F. Fox // *International Dairy Journal*. – 2002. – Vol. 12, N 7. – P. 561–572.
- [53] Knudsen J. C. High pressure effects on the structure of caseinmicelles in milk as studied by cryo-transmission electron microscopy / J. C. Knudsen, L. H. Skibsted // *Food Chemistry*. – 2010. – Vol. 119, N 1. – P. 202–208.
- [54] Orlén V. Casein micelle dissociation in skim milk during high-pressure treatment: Effect of pressure, pH, and temperature / V. Orlén, L. Boserup K. Olsen // *Journal of Dairy Science*. – 2010. – Vol. 93, N 1. – P. 12–18.
- [55] [55]. López-Fandiño R. High pressure-induced changes in milk proteins and possible applications in dairy technology / R. López-Fandiño // *International Dairy Journal*. – 2006. – Vol. 16, N 10. – P. 1119–1131.
- [56] High Pressure Processing of Food. Principles, Technology and Applications / V. M. Balasubramaniam, Gustavo V. Barbosa-Cánovas, Huub L.M. Lelieveld // Springer Science+Business Media New York. – 2016. – P. 762.
- [57] Silvera I. F. Calibration of the ruby pressure scale to 150 GPa. *Physica status solidi* / I. F. Silvera, W. J. Nellis, A. D. Chijioke, A. V. Soldatov // *High Pressure Semiconductor Physics (HPSP-12)*. – 2007. – Vol. 244, N 1. – P. 460 – 467.
- [58] Hazen Robert M. High-Temperature and High Pressure Crystal Chemistry/ Robert M. Hazen, Robert T. Downs. // Walter de Gruyter GmbH & Co KG. – 2018. – P. 604.
- [6] Roche, J., Royer, C.A. (2018). Lessons from pressure denaturation of proteins. *Journal R. Soc. Interface* 15(147), 1-21, (in USA). <http://dx.doi.org/10.1098/rsif.2018.0244>.
- [7] Chung-Yi Wang, Hsiao-Wen Huang, Chiao-Ping Hsu & Binghuei Barry Yang.(2016). Recent Advances in Food Processing Using High Hydrostatic Pressure Technology. *Journal Critical*, 56(4), 527–540. <https://doi.org/10.1080/10408398.2012.745479>.
- [8] Chen, C.R., Makhataдзе, G.I. (2017). Molecular determinant of the effects of hydrostatic pressure on protein folding stability. *Nature Communications*, 8(14561), 1-9, (in USA, New York). <https://doi.org/10.1038/ncomms14561>.
- [9] Paschou, Amalia Maria, Katsikini, Maria, Christofilos, Dimitrios, Arvanitidis, John, Ves, Sotirios. (2018). High pressure Raman study of type-I collagen. *The FEBS Journal Federation of European Biochemical Societies*, (285), 2641–2653. <https://doi.org/10.1111/febs.14506>
- [10] Balasubramaniam, V.M., Martinez-Monteagudo, Sergio I., Gupta, Rockendra. (2015). Principles and Application of High Pressure–Based Technologies in the Food Industry. *Review of Food Science and Technology*, (6), 435–462. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-022814-015539>.
- [11] Guignon, Bérengère, Aparicio, Cristina, Sanz, Pedro D. (2010). Specific Volume of Liquid Water from (253 to 323) K and Pressures up to 350 MPa by Volumetric Measurements. *J. Chem. Eng.*, 55(9), 3338–3345. <https://doi.org/10.1021/je100083w>.
- [12] Asada, S., Sotani, T., Arabas, J., Kubota, H., Matsuo, S., Tanaka, Y.(2002). Density of water at subzero temperature under high pressure: measurements and correlation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, (14), 1447–1452.
- [13] Pecar, D., Dolecek, V. (2003). Isothermal compressibilities and isobaric expansibilities of pentane, hexane, heptane and their binary and ternary mixtures from density measurements. *Fluid Phase Equilibria*, (21), 109–127.
- [14] Piñeiro, M.M., Bessièrès, D., Legido, J.L., Saint-Guirons, H. (2003). PqT measurements of nonafluorobutyl methyl ether and nonafluorobutyl ethyl ether between 283.15 and 232.15 K at pressures up to 40 MPa. *International Journal of Thermophysics*, (24), 1265–1279.
- [15] López, E.R., Lugo, L., Comuñas, M.J.P., García, J., Fernández, J. (2004). Liquid density measurements of diethylene glycol monoalkyl ethers as a function of temperature and pressure. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(2), 376–379. <https://doi.org/10.1021/je034218>
- [16] Pangilinan, G. I., Ladouceur, H. D., Russell, T. P. (2000). All-optical technique for measuring thermal properties of materials at static high pressure. *Review of Scientific Instruments*, 71 (10), 38–46. <https://doi.org/10.1063/1.1286309>
- [17] Aparicio, C., Otero, L., Sanz, P.D., Guignon, B. (2011). Specific volume and compressibility measurements of tomato paste at moderately high pressure as a function of temperature. *Journal of Food Engineering*, 103(3), 251–257. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.10.021>
- [18] Min, Stephen, Sastry, Sudhir & Balasubramaniam, V. M. (2009). Variable volume piezometer for measurement of volumetric properties of materials under high pressure. *Journal High Pressure Research*, 29(2), 278–289. <https://doi.org/10.1080/08957950902734021>

References

- [1] Sukmanov, V. A., Hanjun, Ma, Yan-ping, Li. (2019). Effect of high pressure processing on meat and meat products. A review. *Ukrainian Food Journal*, 8(3), 448–469 (in Ukrainian, Kyiv). <http://ufj.ho.ua>
- [2] Srinivas, M Sai Madhu, B., Srinivas, G., Jain, S. K. (2018). High Pressure Processing of Foods. A Review. *The Andhra Agric*, (65), 467–476. https://www.researchgate.net/publication/328652367_High_Pressure_Processing_of_Foods_A_Review
- [3] Yan-ping, Li, Sukmanov, Valerii, Zhuang-Li, Kang, Hanjun, Ma. (2019). Effect of soy protein isolate on the techno-functional properties and protein conformation of low-sodium pork meat batters treated by high pressure. *Journal of Food Process Engineering*, 43(2), 1–6 (in USA, state of Ohio). <https://doi.org/10.1111/jfpe.13343>
- [4] Sukhmanov, Valerii, Shatalov, Vladimir, Petrova, Juliya, Birca, Adriana, Gaceu, Liviu. (2014). The influence of high pressure on bio-system reaction kinetics and the preservation of vitamin C. *LWT - Food Science and Technology*, 58(2), 375–380 (in USA). <https://www.sciencedirect.com/journal/lwt>
- [5] Rastogi, N.K., Raghavarao, K.S., Balasubramaniam, V.M., Niranjana, K., Knorr, D. (2007). Opportunities and challenges in high pressure processing of foods. *Critical reviews in food science and nutrition*, 47(1), 69–112. <https://doi.org/10.1080/10408390600626420>

- [19] Denys, S., Van Loey, A., Hendrickx, M. (2000). A modeling approach for evaluating process uniformity during batch high hydrostatic pressure processing: Combination of a numerical heat transfer model and enzyme inactivation kinetics. *Innovat. Food. Sci. Emerg. Technol.*, (1), 5–19.
- [20] Barbosa, R.D. (2003) *High dependence on high pressure and temperature of thermodynamic properties of model food solutions received by means of ultrasonic measurements in situ* (Candidate's dissertation). http://etd.fcla.edu/UF/UFE0000671/darrosbarbosa_r.pdf
- [21] Gopal, K. R., Kalla, A. M., Srikanth, K. (2017). High pressure processing of fruits and vegetable products. A review. *International Journal of Pure and Applied Bioscience*, 5(5), 680–692. <https://doi.org/10.18782/2320-7051.2930>
- [22] Daridon, Jean-Luc, Bazile, Jean-Patrick. (2018). Computation of Liquid Isothermal Compressibility from Density Measurements: An Application to Toluene. *Journal of Chem. Eng. Data*, 63 (6), 2162–2178. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00148>
- [23] Min, Stephen, Sastry, Sudhir & Balasubramaniam, V. M. (2009). Variable volume piezometer for measurement of volumetric properties of materials under high pressure. *International Journal High Pressure Research*, 29(2), 278–289. <https://doi.org/10.1080/08957950902734021>
- [24] Denys, S., Ludhikhuyze, L., Van Loey, A., Hendrickx, M. (2000). Modeling conductive heat transfer and process uniformity during batch high pressure processing of foods. *Biotechnology Progress*, (16), 92–101.
- [25] Barbosa, R. D., Balaban, M., Texeira, A. (2003). Temperature and concentration dependence of density of model liquid foods. *International Journal of Food Properties*, 6 (2), 195–214. <https://doi.org/10.1081/JFP-120017815>
- [26] Eder, C., Delgado, A. (2007). Interferometrische messung der dichte wassriger losungen unter ultra-hochdruck. *Technisches Messen*, 74(2), 45–50.
- [27] Kowalczyk, W., Hartmann, C., Luscher, C., Pohl, M., Delgado, A., Knorr, D. (2005) Determination of thermophysical properties of foods under high hydrostatic pressure in combined experimental and theoretical approach. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 6(3), 318–326. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2005.03.007>
- [28] Min, Stephen, Sastry, S. K., Balasubramaniam, V.M. (2010) Compressibility and density of select liquid and solid foods under pressures up to 700 MPa. *Journal of Food Engineering*, 96(4), 568–574. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.09.003>
- [29] Park, S.H., Jun, S. (2015). Practical estimation of the In situ physical properties of foods under high pressure. *Food Sci. Biotechnol.*, 24(3), 777–782. <https://doi.org/10.1007/s10068-015-0101-4>
- [30] Guignon, Bérengère, Aparicio, Cristina Sanz, Pedro D. (2009). Volumetric properties of sunflower and olive oils at temperatures between 15 and 55 °C under pressures up to 350MPa. *High Pressure Research*, 29(1), 38–45. <https://doi.org/10.1080/08957950802659823>
- [31] Gutiérrez-López, G. F., Barbosa-Cánovas, G. V., Welti-Chanes, J., & Parada-Arias, E. (2008). Food Engineering: Integrated Approaches. *Food Engineering Series*. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-75430-7>
- [32] Feistel, R, Wagner, W. (2006). A new equation of state for H₂O ice Ih. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 35(2), 1021–1047. <https://doi.org/10.1063/1.2183324>
- [33] Otero, L., Molina-Garcia, A. D., Sanz, P.D. (2002). Some interrelated thermophysical properties of liquid water and ice I. A user-friendly modeling review for food high pressure processing. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 42(4), 339–352. <https://doi.org/10.1080/10408690290825565>
- [34] Patazca, E., Koutchma, T., Balasubramaniam, V.M. (2007). Quasi-adiabatic temperature increase during high pressure processing of selected foods. *J. Food Eng.* 80(1), 199–205. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.05.014>
- [35] Kubásek, M., Houska, M., Lanfeld, A., Strohm, J., Kamarad, J., Zitny, R. (2006). Thermal diffusivity estimation of the olive oil during its high-pressure treatment. *J. Food Eng.* 74(3), 286–291.
- [36] Otero, L., Guignon, B., Aparicio, C., Sanz, P.D. (2010). Modeling thermophysical properties of food under high pressure. *Crit. Rev. Food Sci.*, 50(4), 344–368. <https://doi.org/10.1080/10408390802248817>
- [37] Guignon, Bérengère, Aparicio, Cristina, Sanz, Pedro D. (2009). Volumetric properties of sunflower and olive oils at temperatures between 15 and 55 °C under pressures up to 350MPa. *High Pressure Research*, 29(1), 38–45.
- [38] Rostocki, A. J., Wisniewski, R., Wilczynska, T. (2007). High pressure phase transition in rapeseed oil. *J. Mol. Liq.*, 135, 120–122.
- [39] Rostocki, A. J., Tefelski, D. B., Ptaszniak, S. (2009). Compressibility studies of some vegetable oils up to 1 GPa. *High Pressure Research*, 29(4), 721–725. <https://doi.org/10.1080/08957950903457804>
- [40] Tefelski, D. B., Rostocki, A. J., Kos, A., Kościesza, R. R., Siegoczyński, M. (2007). Pressure induced volume changes in triolein with addition of methyl alcohol. *High Press. Res.*, 27, 57–61.
- [41] Rostocki, A. J., Tefelski, D., Ptaszniak, B. S. (2009). Compressibility studies of some vegetable oils up to 1 GPa. *High Pressure Research*, 29(4), 721–725. <https://doi.org/10.1080/08957950903457804>
- [42] Guignon, Bérengère, Aparicio, Cristina, D. Sanz, Pedro, Otero, Laura. Orange juice pVT-properties for high pressure processing and modeling purposes: Importance of soluble solids concentration. *Food Research International*, 46(1), 83–91.
- [43] Juliano, P., Trujillo, F. J., Barbosa-Cánovas, G. V., Knoerzer, K. (2011). The needs for thermophysical properties in simulating emerging food processing technologies. *Innovative Food Processing Technologies: Advances in Multiphysics Simulation*, 2, 23–38.
- [44] Grauwet, T., Rauh, C., Van der Plancken, I., Vervoort, L., Hendrickx, M., Delgado, A., Van Loey, A. (2011). Potential and limitations of methods for temperature uniformity mapping in high pressure thermal processing. *Trends in Food Science & Technology*, 23, 97–110. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2011.09.002>
- [45] Knoerzer, K., Chapman, B. (2011). Effect of material properties and processing conditions on the prediction accuracy of a CFD model for simulating high pressure thermal (HPT) processing. *Journal of Food Engineering*, 104(3), 404–413. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.01.003>
- [46] Guignon, B., Aparicio, C., Sanz, P. D. (2010). Volumetric properties of pressuretransmitting fluids up to 350 MPa: Water, ethanol, ethylene glycol, propylene glycol, castor oil, silicone oil, and some of their binary mixture. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(9), 3017–3023. <https://doi.org/10.1021/jc9010568>
- [47] Knoerzer, K., Buckow, R., Sanguansri, P., Versteeg, C. (2010). Adiabatic compression heating coefficients for

- high-pressure processing of water, propylene-glycol and mixtures — A combined experimental and numerical approach. *Journal of Food Engineering*, 96(2), 229–238.
- [48] Guignon, Bérengère, Rey-Santos, Iván, Sanz, Pedro D. (2014). Determination, analysis and prediction of the volumetric behavior of milk at high pressure. *Food Research International*, 64, 336–347.
- [49] Grauwet, T., Rauh, C., Van der Plancken, I., Vervoort, L., Hendrickx, M., Delgado, A. (2012). Potential and limitations of methods for temperature uniformity mapping in high pressure thermal processing. *Trends in Food Science & Technology*, 23(2), 97–110.
- [50] Moreno, F. J., Villamiel, M., Olano, A. (2003). Effect of high pressure on isomerization and degradation of lactose in alkaline media. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(7), 1894–1896.
<https://doi.org/10.1021/jf020624>
- [51] Costa, M. C., Krähenbühl, M.A., Meirelles, A. J. A., Daridon, J. L., Pauly, J., Coutinho, J. A. P. (2007). High pressure solid–liquid equilibria of fatty acid. *Fluid Phase Equilibria*, 253(2), 118–123.
- [52] Huppertz, T., Kelly, A. L., Fox, P. F. (2002). Effects of high pressure on constituents and properties of milk. *International Dairy Journal*, 12(7), 561–572.
[https://doi.org/10.1016/S0958-6946\(02\)00045-6](https://doi.org/10.1016/S0958-6946(02)00045-6).
- [53] Knudsen, J. C., Skibsted, L. H. (2010). High pressure effects on the structure of caseinmicelles in milk as studied by cryo-transmission electron microscopy. *Food Chemistry*, 119(1), 202–208.
- [54] Orlén, V., Boserup, L., Olsen, K. (2010). Casein micelle dissociation in skim milk during high-pressure treatment: Effect of pressure, pH, and temperature. *Journal of Dairy Science*, 93(1), 12–18.
<https://doi.org/10.3168/jds.2009-2244>
- [55] López-Fandiño, R. (2006). High pressure-induced changes in milk proteins and possible applications in dairy technology. *International Dairy Journal*, 16(10), 1119–1131.
<https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2005.11.007>
- [56] Balasubramaniam, V.M., Barbosa-Cánovas, Gustavo V., Huub, L.M. Lelieveld. (2016). High Pressure Processing of Food. Principles, Technology and Applications. *Springer Science+Business Media New York*, 2016, 762.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4939-3234-4>.
- [57] Silvera, I. F., Nellis, W. J., Chijioke, A. D., Soldatov, A. V. (2007). Calibration of the ruby pressure scale to 150 GPa. *Physica status solidi. High Pressure Semiconductor Physics (HPSP-12)*, 244(1), 460 – 467.
<https://doi.org/10.1002/pssb.200672587>.
- [58] Hazen, Robert M., Downs, Robert T. (2018). High-Temperature and High Pressure Crystal Chemistry. *Walter de Gruyter GmbH & Co KG*, 604.



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 6 81.11.031.12:519.673

DETERMINATION OF HEAT TRANSFER COEFFICIENTS DURING THE FLOW OF NON-NEWTONIAN FLUIDS IN PIPES AND CHANNELS OF CHEMICAL PROCESS EQUIPMENT

Eduard V. Biletsky,¹ Elena V. Petrenko*,² Dmitriy P. Semeniuk²

¹ National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine

² Kharkiv State University of Food Technology and Trade, 333 Klochkovskaya str., Kharkiv, 61051, Ukraine

Received 20 March 2020; accepted 1 June 2020; available online 22 June 2020

Abstract.

The problem of heat transfer of non-Newtonian fluids in the channels of chemical-technological equipment is considered. A mathematical model is proposed for determining heat transfer characteristics during the flow of Bingham fluids, generalized displaced fluids and power fluids in channels of different geometries. During the Bingham fluid flow, for the calculation of heat transfer coefficients, the convective temperature transfer equation is given in the approximation of the thermal boundary layer so that only the transverse derivative with respect to y is stored on the right side, and the x coordinate is assumed to be aligned along the tangent component of the fluid flow velocity. Nusselt numbers are determined by the derivatives of the tangent velocity on the walls of the channels and at the boundaries of the solid core. If the tangent of the fluid velocity on the wall has two components, then the velocity, the derivative of the Nusselt number, is determined through these components in accordance with the Pythagorean theorem. When a generalized shear fluid is used to calculate the Nusselt numbers, it must be taken into account that in a flat channel with longitudinal and longitudinal-transverse flows there are two heat transfer coefficients, and in a rectangular channel there are four heat transfer coefficients. The determination of the heat transfer coefficients of a power-law fluid is considered only for longitudinal flow in a flat channel and is carried out similarly to the calculation procedure for Bingham and generalized-shear fluids. The obtained expressions, when carrying out engineering calculations, allow us to calculate the corresponding heat transfer and heat transfer coefficients during the flow of non-Newtonian fluids in the channels and with the environment.

Keywords: non-Newtonian fluid; flow; heat transfer; pipe; channel; Nusselt number.

ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТІВ ТЕПЛОВІДДАЧІ ПРИ ТЕЧІЇ НЕНЬЮТОНІВСЬКИХ РІДИН У ТРУБАХ І КАНАЛАХ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ

Едуард В. Білецький,¹ Олена В. Петренко,² Дмитро П. Семенюк³

¹ Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 2, Харків, 61002, Україна

² Харківський державний університет харчування та торгівлі вул. Клочківська, 333, Харків 61051, Україна

Анотація

Розглянуто проблему теплообміну неньютоновських рідин в каналах хіміко-технологічного обладнання. Запропоновано математичну модель визначення теплообмінних характеристик при течії бінгамовських, узагальнено-зрушених та степеневих рідин в каналах різної геометрії. При течії бінгамовської рідини для обчислення коефіцієнтів тепловіддачі рівняння конвективного переносу температури приведено в наближенні теплового прикордонного шару так, що в правій частині збережена тільки поперечна похідна по змінній y , а координата x вважається спрямованою уздовж дотичної компоненти швидкості течії рідини. Числа Нуссельта визначаються похідними дотичній швидкості на стінках каналів і на кордонах твердого ядра. Якщо дотична швидкості течії рідини на стінці має дві складові, то швидкість, похідна числа Нуссельта, визначається через ці складові відповідно до теореми Піфагора. При течії узагальнено-зрушеної рідини для обчислення чисел Нуссельта необхідно враховувати що в плоскому каналі при поздовжній і поздовжньо-поперечній течіях є два коефіцієнта тепловіддачі, а в прямокутному каналі – чотири коефіцієнта тепловіддачі. Визначення коефіцієнтів тепловіддачі степеневих рідин розглянуто тільки для поздовжньої течії в плоскому каналі і проводиться аналогічно методики обчислень для бінгамовської та узагальнено-зрушеної рідин. Отримані вирази, при проведенні інженерних розрахунків дозволяють визначати відповідні коефіцієнти тепловіддачі і теплопередачі при течії неньютоновських рідин в каналах і з зовнішнім середовищем.

Ключові слова: неньютонівська рідина; течія; теплообмін; труба; канал; число Нуссельта.

*Corresponding author: +380677542916; e-mail: elenalion71@gmail.com

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082010

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛОТДАЧИ ПРИ ТЕЧЕНИИ НЕНЬЮТОНОВСКИХ ЖИДКОСТЕЙ В ТРУБАХ И КАНАЛАХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Эдуард В. Белецкий,¹ Елена В. Петренко,² Дмитрий П. Семенюк²

¹ Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», ул. Кирпичева, 2, Харьков, 61002, Украина

² Харьковский государственный университет питания и торговли, ул. Клочковская, 333, Харьков, 61051, Украина

Аннотация

Рассмотрена проблема теплообмена неньютоновских жидкостей в каналах химико-технологического оборудования. Предложена математическая модель определения теплообменных характеристик при течении бингамовских, обобщенно-сдвиговых и степенных жидкостей в каналах разной геометрии. При течении бингамовской жидкости для вычисления коэффициентов теплоотдачи уравнение конвективного переноса температуры приведено в приближении теплового пограничного слоя так, что в правой части сохранена только поперечная производная по переменной y , а координата x считается направленной вдоль касательной компоненты скорости течения жидкости. Числа Нуссельта определяются производными касательной скорости на стенках каналов и на границах твердого ядра. Если касательная скорости течения жидкости на стенке имеет две составляющие, то скорость, производная числа Нуссельта, определяется через эти составляющие в соответствии с теоремой Пифагора. При течении обобщенно-сдвиговой жидкости для вычисления, чисел Нуссельта, необходимо учитывать, что в плоском канале при продольном и продольно-поперечном течениях есть два коэффициента теплоотдачи, а в прямоугольном канале – четыре коэффициента теплоотдачи. Определение коэффициентов теплоотдачи степенной жидкости рассмотрено только для продольного течения в плоском канале и проводится аналогично методики вычислений для бингамовской и обобщенно-сдвиговой жидкостей. Полученные выражения, при проведении инженерных расчетов позволяют вычислять соответствующие коэффициенты теплоотдачи и теплопередачи при течении неньютоновских жидкостей в каналах и с окружающей средой.

Ключевые слова: неньютоновская жидкость; течение; теплообмен; труба; канал; число Нуссельта.

Introduction

Heat exchange plays an important role in the processes of the chemical and food industries. A detailed study of the structure of heat flow allows a high level of organization of technological processes. It is known that most liquids used in the production of chemical and food products have an abnormal flow character, so studying the process of heat exchange of non-Newtonian fluids is very relevant. Nowadays, there is little scientific work on the study of heat transfer in non-Newtonian fluids, usually theoretical analytical studies [1]. The nonlinearity of the flow of non-Newtonian fluids creates additional difficulties in solving the problems of convective heat transfer, so very often researchers solve problems in a simplified form and, as a rule, for the laminar mode of motion [2]. It should be noted that turbulent flow conditions are more favorable for the intensification of the heat transfer process, but given that most non-Newtonian fluids are high molecular weight fluids, creating flow turbulence under real conditions is quite a difficult task. When forming a mathematical task for the study of convective heat transfer, a technique is used that leads to the compilation of a complex system of equations. It includes equations of rheological state of material, equation of continuity, energy and equation of thermodynamic composition of liquid [3]. The solution to this problem is the functions

that satisfy the specified equation and defined boundary conditions. The boundary conditions include initial conditions consisting of the distribution of velocity, temperature, etc. in the initial time period. If fluid flow and heat transfer are stationary, then the initial conditions are no longer present. The boundary conditions include the geometric shape of the system and the directions of movement and heat transfer. The fluid flow in the pipe is limited by the inner surface of the walls, the inlet and outlet sections, which also constitute boundary conditions. As a rule, the boundary conditions for velocity on the wall surface are set without taking into account the motion of the fluid. The boundary conditions for temperature are formed on the basis of the continuity of the temperature carrier at the liquid-wall boundary [4].

Analysis of recent research and publications. Non-isothermal conditions of technological processes in chemical-technological equipment are much more common than isothermal ones. Today, there are many methods of supply and removal of heat flows to or from the heat transfer surface of machines and apparatus: including the “pipe in pipe” principle or those with an intermediate shell. The magnitude of the heat flow through a solid surface is determined by its thermal resistance and the heat transfer coefficients from the sides of the heat exchanging media [5]. If the medium is Newtonian, then the

heat transfer coefficients are determined using known formulas [6]. As mentioned above, much less is studied in the non-Newtonian medium [1]. In this work the authors study the calculation of the coefficients of heat transfer during the flow of non-Newtonian fluid in a pipe or channel of chemical and technological equipment. From the analysis of the technical literature, we can conclude that among the variety of non-Newtonian fluids, the most common are three classes: Bingham fluids, generalized displaced fluids and power fluids. Under the term "generalized-displaced fluids" we mean liquids whose viscosity depends on the shear rate in an arbitrary manner. A special case of such fluids is power fluid [7]. Flow sections such as pipes and ducts are chosen because the pipe is the main element of the heat exchangers and the duct is the main element of the working chamber of the worm extruder [8]. The content of this work is based on a number of results on the flow of the fluids mentioned above in pipes and ducts [9, 10, 11, 12, 13, 14]. In particular, [14, 15] considered the flow in channels of flat and rectangular shapes whose boundaries move along themselves, as well as in longitudinal and transverse directions. In [14, 15, 16], three-dimensional fields of non-Newtonian fluid flow were constructed at different boundary conditions, which form the necessary conditions for calculating the heat transfer coefficients. As it is known, the flow of fluid in a pipe or duct can be organized so that in the process of supply or removal of heat the thermal boundary layer is formed (or not formed) [17]. The flow of the fluid itself also may (or may not) form a hydrodynamic boundary layer. The flow in which the hydrodynamic layer is absent or, in the same way, occupies the entire cross-section of a pipe or channel is called stabilized [18]. Otherwise, it is unstable [18]. The same is true of the temperature transfer process [19]. The measure of the ratio of the thickness of the hydrodynamic and thermal boundary layers is the Prandtl number [18, 19]. For most of the flows, the thickness of the hydrodynamic boundary layer is greater than the thermal one, and the Prandtl number is greater than one. This is especially true if the hydrodynamic boundary layer occupies the entire cross section of a pipe or channel [18, 19].

Results of the research and their discussion

This paper deals with stabilized flows of non-Newtonian fluids in a hydrodynamic sense and with destabilized temperature transfer with respect to the thermal boundary layer. The latter condition means that the Péclet number is much greater than one [20]. The convective temperature transfer equation is used to calculate the heat transfer coefficients [1,2,3]. The heat transfer is affected by the velocity component, which can be both tangent and normal relative to the heat transfer surface [1]; in straight channels and pipes with a stable flow, the normal velocity component is absent. A tangential velocity component can have two components - along and across the longitudinal axis of a pipe or channel. In this case, the tangent velocity component is the vector sum of these components, and it is this sum that determines the heat transfer coefficient.

The equation of convective temperature transfer is written as follows:

$$u_x \frac{\partial T}{\partial x} + u_y \frac{\partial T}{\partial y} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad \chi = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (1)$$

where u_x and u_y - tangent and normal components of non-Newtonian fluid velocity vector, m/s; T - absolute temperature of the liquid, K; χ - temperature conductivity of the liquid, m²/s; λ - thermal conductivity of the liquid, W/m·K; ρ - fluid density, kg/m³; c_p - heat capacity of the liquid, J/kg·K. Equation (1) is written in the approximation of the thermal boundary layer so that only the transverse derivative of the variable y is preserved in its right side. The x coordinate is considered to be aligned along the tangent component of the velocity of the fluid (in the case of purely longitudinal flow, the tangent component is directed along the axis of the pipe or channel). The above is shown in Fig. 1.

Consider $u_y \equiv 0$, given the fact that there is a thermal boundary layer and the heat flux near the solid surface depends on the behavior of the velocity field only near that surface. The second and first order decompositions for Bingham and non-Bingham fluids, respectively, should be used according to the small distance to the solid surface. If this distance is denoted as, the $\tilde{y}$ following expression should be used for Bingham and non-Bingham fluids near the boundaries of sections of the flow (channel pipe walls):

$$u_x = v + \frac{\partial v}{\partial \tilde{y}}, \quad (2)$$

while for Bingham fluid near a solid core, the following expression should be used:

$$v_x = v_k + \frac{\partial v_x}{\partial y} \tilde{y}, \quad (3)$$

where w_T - velocity of the flow near wall, m/s; v_k - velocity of the solid core, m/s. In (3) addition, proportional to $\tilde{y}$ is absent because the second invariant of the deformation rate tensor turns to zero [7].

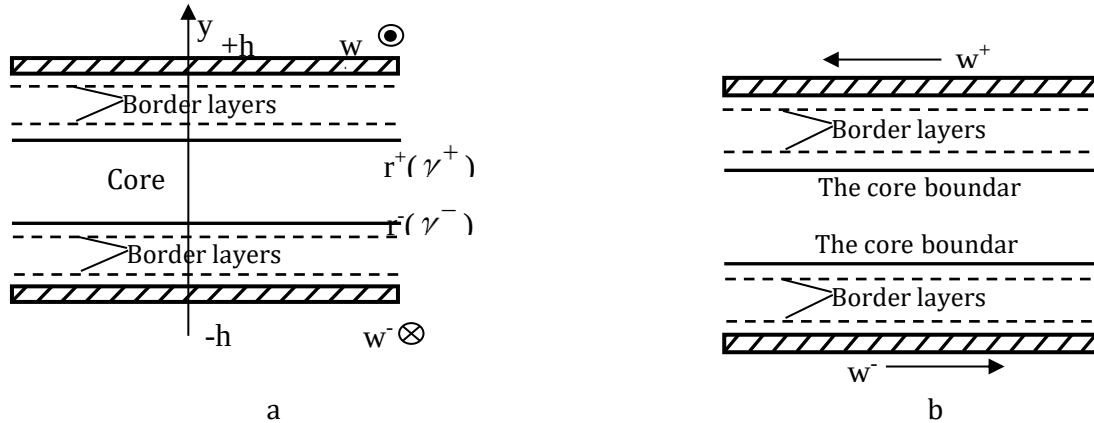


Fig. 1. Thermal boundary layers in Bingham fluid: a - cross-sectional view; b - view along a flat channel

Equations (1) from v_x to (2) and (3) allows self-driving solutions with the help of substitutions of this following kind [17]:

$$\omega = \left(\frac{2\alpha_x}{\alpha\tilde{y}} \right)^{13} \frac{\tilde{y}}{\tilde{x}^{13}} \quad (\text{for } v_x \text{ according to formula (2)}); \quad (4)$$

$$\omega = \left(\frac{2\beta_x}{\alpha\tilde{y}^2} \right)^{14} \frac{\tilde{y}}{\tilde{x}^{14}} \quad (\text{for } v_x \text{ according to formula (3)})$$

as see from (4), the heat flow density decreases along the direction of the tangent velocity $\tilde{x}^{-1/3}$ and $\tilde{x}^{-1/4}$ for first and second cases respectively. By entering the average value of the heat flow

density at some length L and considering the standard definition of the Nusselt number for the latter, we obtain the following expressions:

$$N = \frac{2h}{3L} \left(\frac{1\alpha_x}{\alpha\tilde{y}} \right)^{13}, \quad (5)$$

$$N = \frac{8h}{5L} \left(\frac{1\alpha_x}{\alpha\tilde{y}} \right)^{14},$$

in which h - half-width of the channel, pipe, m. Thus, it follows from (5) that the Nusselt numbers are determined by the derivatives of the velocity tangent to the wall on the walls of channels, pipes and at the boundaries of the solid core for the Bingham fluid. Below are the flows of bingham fluid in the flat and rectangular channels (see Figs. 2 and 3).

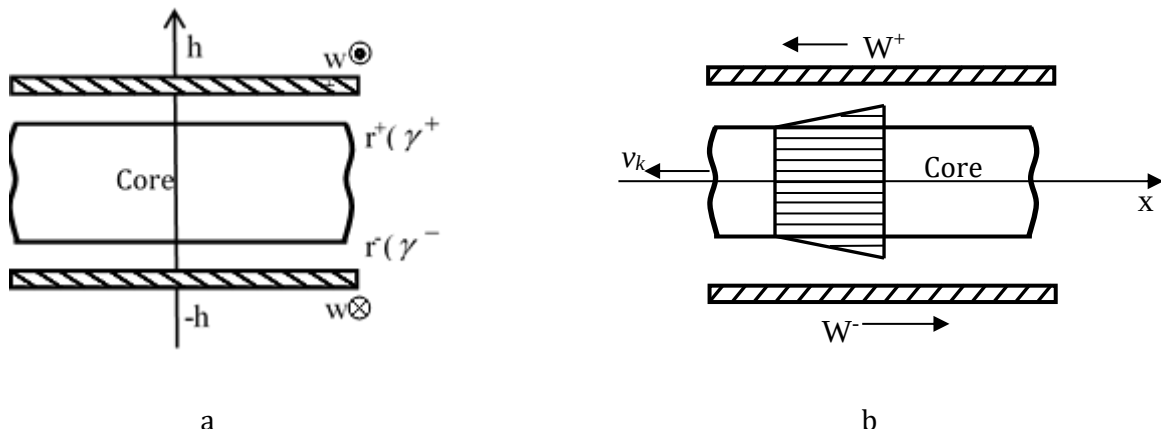


Fig. 2. Longitudinal flow of bingham fluid in a flat channel: a - cross-sectional view; b - view along the channel

The velocity of the longitudinal flow in a flat channel is as follows [7]

$$\xi_y = y/h, \quad (6)$$

$$\gamma^\pm = \frac{\tau_0}{P} + \frac{1}{\mu} \frac{dP}{dx}, \quad \xi_h = x/h,$$

$$\mu_{ef} = \mu + \frac{\tau_0}{\sqrt{I_2}},$$

where $u_{||}$ – velocity of the flow, m/s; μ – the viscosity of the Bingham fluid, Pa s; P – pressure in the Bingham fluid, Pa; $w_{||}^\pm$ – velocities of the upper and lower boundaries of the channel, respectively, m/s (see Figure 2); $\gamma^\pm$ – dimensionless coordinates of the solid core; τ_0 – the boundary of the flow, Pa.

The velocity of the longitudinal flow of bingham fluid in a rectangular channel is written as follows [14; 15]:

$$\alpha = h/a; \quad \xi_y = y/h; \quad \xi_x = x/a; \quad \xi_h = z/h; \quad \xi_a = z/a, \quad (7)$$

where a – the width of the rectangular channel, m; h – the height of this channel, m; $\gamma_y^\pm$ and $\gamma_x^\pm$ – dimensionless boundaries of the solid core. The values for $\gamma_x^\pm$ and $\gamma_y^\pm$ are determined by the

authors [14; 15]. Their precise view is the linear combination of expressions (6) for $\gamma^\pm$ with weight factors, dependent on the channel shape parameter α [14; 15].

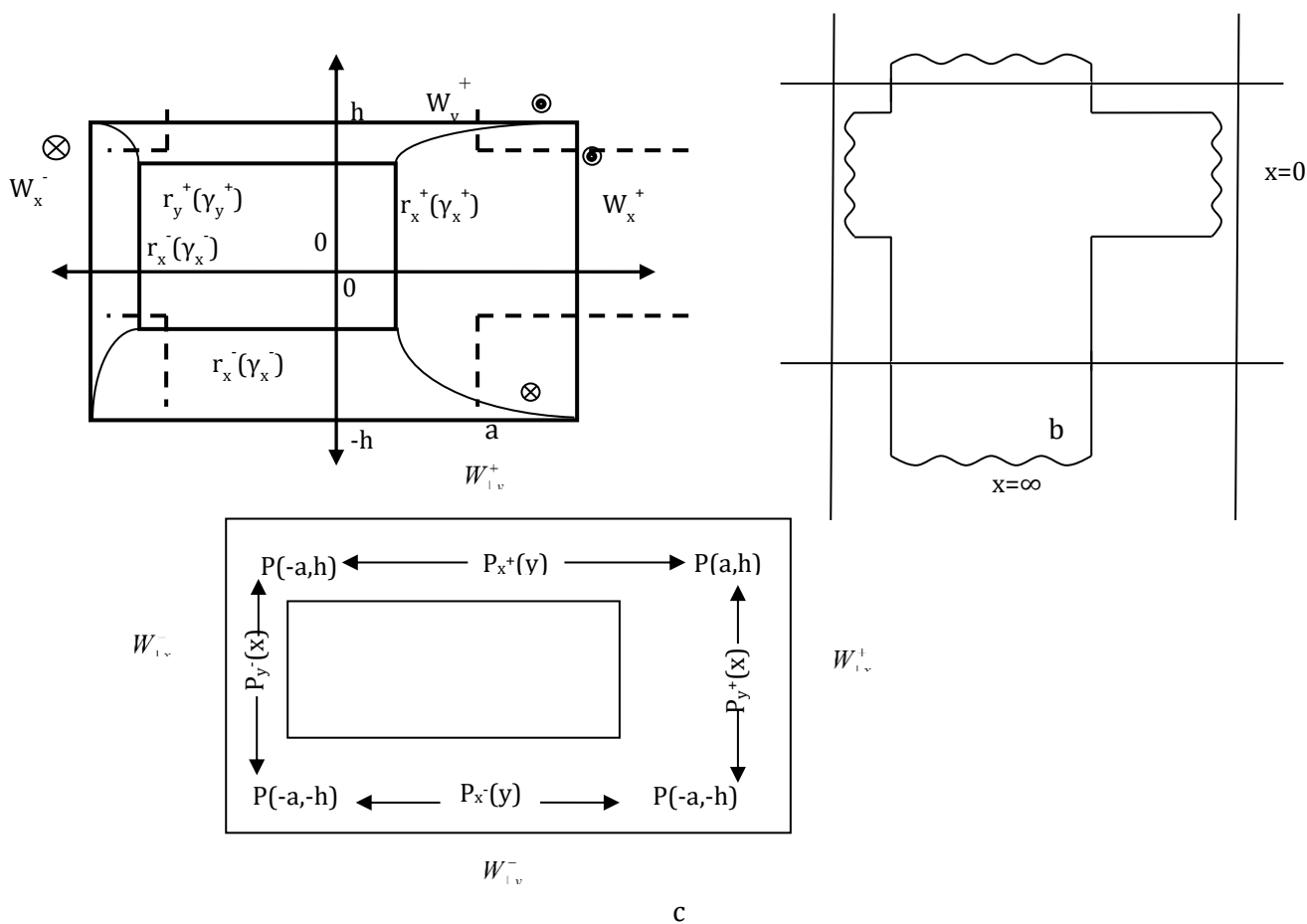


Fig. 3. Longitudinal and transverse flow of bingham fluid in a rectangular channel: a - longitudinal flow of bingham fluid in a rectangular channel; b - longitudinal flow of bingham fluid in a rectangular channel, as a composition of flat liquids; c - transverse flow of bingham fluid in a rectangular channel

The velocity of the longitudinal and transverse flows of bingham fluid in a rectangular channel with velocity boundaries (see Fig. 3) for the longitudinal velocity component coincides with

the expressions (7), and the transverse velocity components $v_{\perp y}^{\pm}$ and $v_{\perp x}^{\pm}$ are represented by the following expressions [7]:

$$\begin{aligned} \theta_h = x/h; \quad \xi_y = y/h; \\ \theta_y = y/a; \quad \xi_x = x/a; \end{aligned} \quad (8)$$

where $dP_y/d\theta_h$, $dP_x/d\theta_a$ - transverse pressure gradients in the cross-sectional plane of the channel, Pa/m. (see Fig. 3).

In formulas (7) and (8) there are values $\rho_y^{\pm}$, $\rho_x^{\pm}$, $r^{\pm}$, $s^{\pm}$, which depend on the combinations of boundary conditions in fractional and rational ways, which are not presented here due to the complexity of the calculations [7]. Based on formulas (4) and (5), the corresponding derivatives should be calculated. For the flat channel and the longitudinal flow there are two coefficients of heat transfer - on the upper and lower walls; and two heat transfer coefficients, at the upper and lower bounds of the solid core. This means that the first derivatives of (6) in points $\xi_y = \pm 1$ and the second derivatives of the same expression in points $\xi_y = \gamma^{\pm}$ must be calculated. By omitting simple intermediate actions, you can write the following result:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} = \frac{1}{\mu h} \frac{dP}{d\theta_h} \quad (9)$$

Therefore, Nusselt numbers are proportional to the cubic root of the first expression and the fourth degree root of the second expression (9).

Taking into account expression (6) for $\gamma^{\pm}$, it turns out that Nusselt numbers in a rather complicated way depend on all the parameters of the flow: pressure gradient, flow threshold, velocity differences of the flow near walls.

In the longitudinal flow of Bingham fluid in a rectangular channel there are eight boundaries - four walls and four boundaries of the solid core. Therefore, there are eight heat transfer coefficients. To calculate them, it is necessary to determine four first derivatives of expressions (7) by y and x respectively in points $\xi_y = \pm 1$; $\xi_x = \pm 1$ and four second derivatives by y and x respectively in points $\xi_y = \gamma_y^{\pm}$, $\xi_x = \gamma_x^{\pm}$. By omitting the intermediate transformations, the final result can be written as follows:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} = \frac{1}{\mu h} \frac{dP}{d\theta_h} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} = \frac{1}{\mu h} \frac{dP}{d\theta_h} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} = \frac{1}{\mu h} \frac{dP}{d\theta_h} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} = \frac{1}{\mu h} \frac{dP}{d\theta_h} \end{aligned} \quad (10)$$

Finally, in the longitudinal-transverse flow in the rectangular channel there are eight coefficients of mass transfer. The calculation is exactly the same as the calculation for the longitudinal flow. Formulas (7) and (8) should be used. The only difference from the longitudinal-transverse flow is that instead of $v_{\parallel y}^{\pm}$ and $v_{\parallel x}^{\pm}$ we

should calculate the first and second derivatives from $\sqrt{(v_{\parallel y}^{\pm})^2 + (v_{\parallel x}^{\pm})^2}$ and $\sqrt{(v_{\parallel y}^{\pm})^2 + (v_{\parallel x}^{\pm})^2}$. An example below is a calculation for speed with index « y ». The following expressions are relevant:

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{\sqrt{(\frac{\partial \psi}{\partial x})^2 + (\frac{\partial \psi}{\partial y})^2}} \left\{ \frac{\partial \psi}{\partial x} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right] + \frac{\partial \psi}{\partial y} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial x} \right] \right\} \\
 & \frac{1}{\sqrt{(\frac{\partial \psi}{\partial x})^2 + (\frac{\partial \psi}{\partial y})^2}} \left\{ \frac{\partial \psi}{\partial x} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right] + \frac{\partial \psi}{\partial y} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial x} \right] \right\} \\
 & \left\{ \frac{\partial \psi}{\partial x} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right] + \frac{\partial \psi}{\partial y} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial x} \right] \right\}
 \end{aligned} \quad (11)$$

If expressions (11) are taken in points $\xi_y = \pm 1$ and $\xi_y = \gamma_y^\pm$, then (11) are simplified, so we receive the following results:

$$\frac{1}{\sqrt{(\frac{\partial \psi}{\partial x})^2 + (\frac{\partial \psi}{\partial y})^2}} \left\{ \frac{\partial \psi}{\partial x} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right] + \frac{\partial \psi}{\partial y} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial x} \right] \right\} \quad (12)$$

ijn which U_k - velicity of the colid core, m/s. This value is defined in the work of the authors [7] and due to the complexity of the calculations it is not given here.

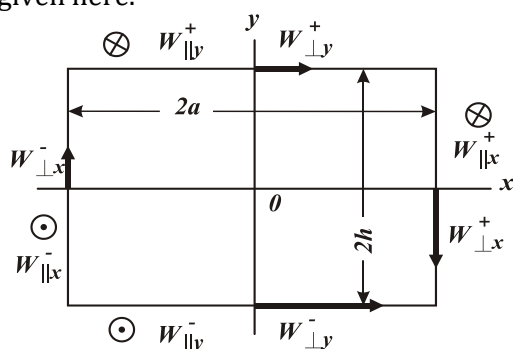


Fig. 4. Rectangular channel and boundary conditions of three-dimensional flow in the channel: $W_{||y}^\pm$ - value of longitudinal velocity on the walls of the channel, normal to the OY axis; $W_{||x}^\pm$ - the value of the longitudinal velocity on the walls of the channel, normal to the OX axis; $W_{\perp x}^\pm, W_{\perp y}^\pm$ - values of the transverse velocities at the channel boundaries.

Derivatives from components $U_x^\pm$ by $\tilde{x}$ are calculated in the same way. The result coincides with (12), taking into account the replacement of

index «Y» with index «X» and values $W_{||y}^\pm, W_{\perp y}^\pm$ with values $W_{||x}^\pm$ i $W_{\perp x}^\pm$ (see Fig. 3). The very first and second derivatives included in (11) and (12) are calculated from expressions (8).

According to the written above for the Bingham fluid, the calculation of the heat transfer coefficients for the flow of generalized and power fluids should be considered. Below, we consider the longitudinal flow in a flat channel as the base flow, similar to the same flow of Bingham fluid. Then the longitudinal and transverse flow in the flat channel and the longitudinal flow in the rectangular channel are considered (see Figs. 4-7). The boundary conditions for the basic problem of the Couett flow are shown in Fig. 5.

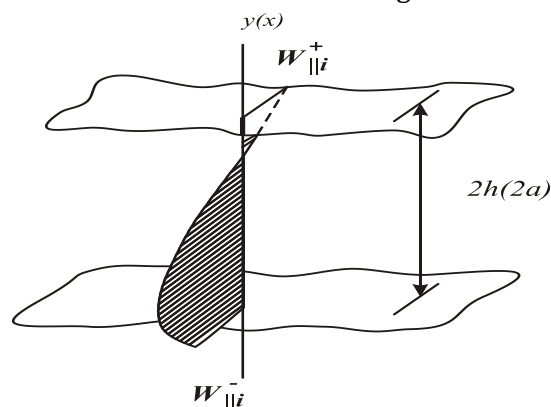


Fig. 5. Slit channel fragment and boundary conditions: $i = x, y$; $i = x$, width of channel - $2a$; $i = y$, width of channel $2h$

The expression for a longitudinal flow profile in a flat channel is as follows [7]:

$$\begin{aligned}
 & y^* = \frac{W - W_0}{\frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{h \mu}{\beta t} \right)^2}; \quad \mu_{ef} = \alpha + \beta \sqrt{I_2}, \quad (13)
 \end{aligned}$$

in which μ_{ef} - the viscosity of the generalized fluid Pa·s; α, β - viscosity parameters; w^+ and w^- - movement velocity of the flow near channel walls, m/s. (see Figure 4); z - coordinate along the axis of the channel, m. The expressions for the velocity of a longitudinal transverse flow in a flat channel in the longitudinal direction have the

form similar to (13), but due to the fact that there are two velocity components in this flow, the value β varies by this rule: $\beta = \beta_0 \sqrt{1 + k}$, where value k depends on the velocities at the boundaries of the channel in the following way [14].

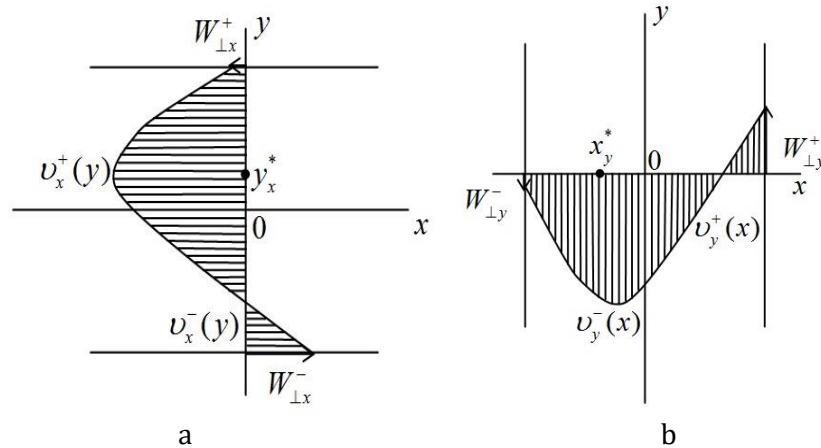


Fig. 6. Transverse flow in the slit channel: a - depending on the coordinate y , b - depending on the coordinate x

$$k = \frac{w_{\perp}^+ - w_{\perp}^-}{w^+ - w^-} \quad (14)$$

where $w_{\perp}^+, w_{\perp}^-$ - velocities of the of the flow near channel walls in the longitudinal and transverse directions, respectively. The value of α in the longitudinal transverse flow coincides with the same value of the longitudinal flow. Transverse velocity component v_y^+ is also described by the formula (13), in which the longitudinal pressure gradient dP/dz must be replaced with a transverse gradient dP/dy ; and value β should be replaced with value β_x according to the rule: $\beta = \beta_0 \sqrt{1 + k}$. The value of α remains equal to its value in the longitudinal flow. The longitudinal transverse flow is characterized by

two special points y_z^* and y_y^* , expressions for which are derived from expression (13) for coordinate y^* according to the rules:

$$\frac{dP}{dy} = \frac{dP}{dz} \frac{dz}{dy} \quad (15)$$

Value dP/dx is calculated from the following formula[7]:

$$\frac{dP}{dx} = \frac{dP}{dz} \frac{dz}{dx} \quad (15)$$

in which m and n - numerical parameters.

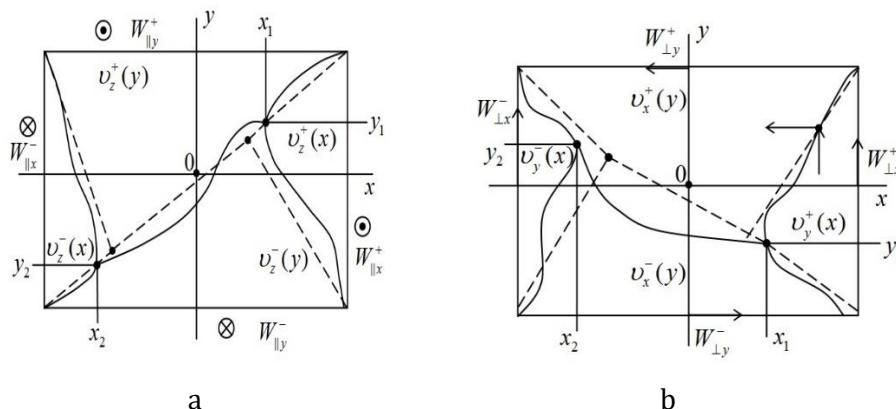


Fig. 7. Rectangular channel breakdown and breakdown Linearization:

a - for longitudinal flow; b - for transverse flow

A longitudinal flow in a rectangular channel is also constructed from velocity profiles (13) as the main parameters. This is done by splitting the rectangular cross-section of the channel into

subdomains in which the longitudinal velocity depends on the x and y coordinates separately [14]. The compact expression of the expression for longitudinal velocity is as follows:

$$v_{zi}^{\pm} = \frac{\alpha_i}{2\beta_i} (l_i \mp x_i) + \left(\frac{\alpha_i^2}{4\beta_i^2} \pm \frac{x_i x_i^*}{\beta_i} \frac{dP}{dz} \right)^{3/2} \frac{2}{3} \frac{\beta_i}{dP/dz} - \left(\frac{\alpha_i^2}{4\beta_i^2} + \frac{\alpha_i \mp x_i^*}{\beta_i} \frac{dP}{dz} \right)^{3/2} \frac{2}{3} \frac{\beta_i}{dP/dz};$$

$$x_i^* = \frac{\bar{W} - \bar{W}}{\frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{\alpha}{4\beta} + \frac{l_i dP}{\beta dz} \right)^{3/2}}; \quad i = y, x; \quad l_i = h, a; \quad x = h/a;$$

$$\alpha = a(1 + a^2); \quad \beta = a(1 + a^2)^{3/2};$$

$$\alpha = a(1 + a^2); \quad \beta = a(1 + a^2)^{3/2};$$

where a – the width of the rectangular channel, m.

When calculating the heat transfer coefficients of the flows whose velocities are represented by formulas (13), (14), (15), and (16), it is necessary to use formulas (5), while taking into account that in a plane channel in the longitudinal and longitudinal transverse flows there two coefficients of heat transfer, and in a rectangular channel — there are four coefficients of heat transfer. In a longitudinal transverse flow in a flat channel, it is necessary to add two components of tangent velocity according to Pythagorean theory. As for the Bingham fluid flow, the calculation of the heat transfer coefficients is reduced to calculating

the first velocity derivatives near the channel boundaries. For a longitudinal flow in a flat channel, the values of the derivatives in points $y = \pm h$ are equal to:

$$\frac{\partial v}{\partial y} = \left(\frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{\alpha}{4\beta} + \frac{l_i dP}{\beta dz} \right)^{3/2} \right)^{1/2} \quad (17)$$

For the longitudinal transverse flow, the rule of finding the vector module (see formula (17) of the expression for $v_y^{\pm}$) must be used in the calculation of the derivatives. As a result of calculations for derivatives, the following expressions are correct:

$$\frac{\partial v}{\partial y} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^2}} \left[\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial x} \right];$$

$$\frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{\alpha}{4\beta} + \frac{l_i dP}{\beta dz} \right)^{3/2}; \quad \beta = a(1 + a^2)^{3/2};$$

$$\frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{\alpha}{4\beta} + \frac{l_i dP}{\beta dz} \right)^{3/2}; \quad \beta = a(1 + a^2)^{3/2};$$

$$y_z^* = \frac{\bar{W} - \bar{W}}{\frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{\alpha}{4\beta} + \frac{h dP}{\beta dz} \right)^{3/2}}; \quad (18)$$

$$y_x^* = \frac{\bar{W} - \bar{W}}{\frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{\alpha}{4\beta} + \frac{h dP}{\beta dz} \right)^{3/2}}.$$

The calculation of derivatives for longitudinal flow in a rectangular channel is performed according to the formulas (16) and is reduced to formulas of type (17) with corresponding values α_i, β_i, x_i^* .

It makes sense to separately consider the calculation of heat transfer coefficients for the flow of a power fluid. Due to the fact that a

number of coolants is characterized by the viscosity of a power fluid [15]. Due to the fact that the main points of the calculations are exactly similar to those described for Bingham and generalized liquids, only the longitudinal flow of a power fluid in a flat channel is considered below. The expression for the velocity of the longitudinal flow of a power fluid with exponent is as follows:

$$\frac{\partial \psi}{\partial y} = \left(\frac{h \bar{y}^* dP}{\beta dz} \right)^{\frac{1}{n+1}}$$

$$y^* = \frac{w^+ - w^-}{2 \left(\frac{h dP}{\beta dz} \right)^{\frac{1}{n+1}}}, \quad \mu = \beta \left| \frac{dw^+}{dy} \right|^n. \quad (19)$$

The calculation of the derivative of (19) for the heat transfer coefficient results in the following result:

$$\frac{\partial \psi}{\partial y} = \left(\frac{h \bar{y}^* dP}{\beta dz} \right)^{\frac{1}{n+1}}. \quad (20)$$

The presented results indicate that the dependency of the Nusselt number on the pressure gradients (longitudinal and transverse) of the rheological and geometric characteristics of liquids and channels is nonlinear and very complex. In order to make this dependency

simpler and clearer, you should write down the expressions for the Nusselt number for the simplest flow, that is, for the longitudinal flow in a flat channel. The more complex flows also have Nusselt numbers, but the numbers are more quantitative than the complicated ones.

The expressions for the Nusselt numbers below are written according to formulas (5) up to the trivial factors at velocity derivatives. For Bingham fluid, the Nusselt number is proportional to the following expression:

$$\text{Nu} = \left[\frac{h dP}{\beta dz} \right]^{\frac{1}{n+1}} \left(\frac{w^+ - w^-}{2} \right) \quad (\text{on the walls})$$

$$\text{Nu} = \left(\frac{1 dP}{\mu dz} \right)^{\frac{1}{n+1}}, \quad (\text{at the boundaries of the solid nucleus}) \quad (21)$$

From this expression it follows that the first two Nusselt numbers depend on three parameters: $(1/\mu)(dP/dz)$; $\tau_0/(dP/dz)$; $(w^+ - w^-)/2h$, the last of which is the kinematic

velocity of the displacement of the Couett flow of the Newtonian fluid.

For a generalized fluid, the correct expression for Nusselt numbers is the following:

$$\text{Nu} = \left[\frac{\alpha}{2\beta} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1 dP}{\beta dz} \right) \right]^{\frac{1}{n+1}} \left(\frac{w^+ - w^-}{2} \right) \quad (22)$$

From which it can be seen that the Nusselt number also depends on the following three parameters: $\alpha/2\beta$; $(1/\beta)(dP/dz)$; $(w^+ - w^-)/2h$.

The power fluid has a Nusselt number proportional to the following expression:

$$\text{Nu} = \left[\frac{1 dP}{\beta dz} \right]^{\frac{1}{n+1}} \left(\frac{w^+ - w^-}{2} \right) \quad (23)$$

which includes two parameters: $(1/\beta)(dP/dz)$ and $(w^+ - w^-)/2h$.

Conclusion

Based on the above, we can draw the following conclusions. All presented results refer to hydrodynamically stabilized flows. Nusselt

numbers for Bingham fluid and other non-Newtonian fluids at the walls of the channels are determined by the first derivative of the velocity aligned along the normal to the wall. Nusselt numbers for the Bingham fluid within the solid core are determined by the second derivative of the velocity for to the normals to the boundary. If

the tangent velocity of the fluid flow at the walls has two components, then the velocity, the derivative of which is included in the Nusselt number, is determined through these components according to Pythagoras' theorem. Nusselt numbers for Bingham and generalized fluids depend on three parameters for longitudinal flow in a flat channel. If a flow is more complex, that is, two or three-dimensional, then the number of parameters increases so that these parameters are generated by each velocity component of the multidimensional flow and form all possible combinations.

Subsequently, the value of Nusselt numbers allows us to calculate the corresponding coefficients of heat transfer and heat return between non-Newtonian fluids, pipes and channels, and the environment.

Bibliography

- [1] Харламов С. Гидродинамика и теплообмен: Новые тенденции и перспективы моделирования внутренних течений / С. Харламов – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. – 116 с.
- [2] Ульев Л. М. Ламинарное течение в соосных конических каналах / Л. М. Ульев – Харьков: НТУ «ХПИ», 2006 – 660 с.
- [3] Cantelli A. Uniform Flow of Modified Bingham Fluids in Narrow Cross Sections / A. Cantelli // Journal of Hydraulic Engineering, 2009. – 135(8). – P. 640–650.
- [4] Baptista A. Heat transfer in fully developed laminar flow of power law fluids / A. Baptista, M.A. Alves, P.M. Coelho // Journal of Heat Transfer, 2014. – 136(4). – P. 1–8.
- [5] Голованчиков А. Б. Моделирование течения вязкопластической реакционной массы в шнековом реакторе с маловязким пристенным слоем / Голованчиков А. Б., Шагарова А. А. // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58, № 12. – С. 69–72.
- [6] Пономарева М. А. Циркуляционное течение высоковязкой неньютоновской жидкости в канале одношнекового экструдера / М. А. Пономарева, М. П. Филина, В. А. Якутенко // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2016. – № 2(40). – С. 97–107.
- [7] Товажнянський Л. Л. Моделювання течій неньютонівських рідин у каналах базової геометрії / Л. Л. Товажнянський, Е.В. Білецький, Ю. А. Толчинський – Харьков: НТУ «ХПИ», 2013 – 319 с.
- [8] Колгрюбер К. Двухшнековые сонаправленные экструдеры. Основы, технология, применение / К. Колгрюбер – СПб.: Профессия, 2016. – 352 с.
- [9] Рябинин М. В. Методика определения потерь на трение в гидравлически гладкой круглой трубе для псевдопластичных жидкостей / М. В. Рябинин, К. А. Труханов // Современные проблемы науки и образования. 2015. – № 1-1. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.science-education.ru>

- [10] M. Anandha Rao. Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods: Principles and Applications / Rao M. Anandha - New York: Imprint: Springer, 2014. – 461 p.
- [11] Перминов А. В. Устойчивость стационарного плоскопараллельного течения псевдопластической жидкости в плоском вертикальном слое / А. В. Перминов, Т. П. Любимова // Вычислительная механика сплошных сред. – 2014. – Т. 7, № 3. – С. 270 – 278.
- [12] Mitsoulis E. Numerical simulations of complex yield-stress fluid flows / E. Mitsoulis, J. Tsamopoulos // Rheologica Acta 56. – 2017. – P. 231–258.
- [13] Frigaard I. A. Bingham's model in the oil and gas industry / I. A. Frigaard, K. Paso, P. de Souza Mendes // Rheologica Acta 56. – 2017. – P. 259–282.
- [14] Biletsky E. Theoretical aspects of non-newtonian fluids flow simulation in food technologies / E. Biletsky, E. Petrenko, D. Semeniuk // Ukrainian Food Journal, - 2014. – 3(2). - P. 271–280.
- [15] Biletsky E. Three-dimensional model of non-Newtonian fluid flow in the rectangular channel / E. Biletsky, E. Petrenko, D. Semeniuk // Ukrainian Food Journal. - 2016. – 5(3). - P. 550–560.
- [16] Petrenko E. Modeling of the viscoplastic flow of a bingham fluid with transverse circulation in a rectangular channel of a worm machine / E. Petrenko E. Biletsky, D. Semeniuk // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – 27(2). – P. 550–560.
- [17] Кирсанов Е. А. Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем: структурный подход / Е. А. Кирсанов, В. Н. Матвеев – Москва: Техносфера, 2016. – 383 с.
- [18] Borzenko E. Nonisothermal filling of a planar channel with a power-law fluid / E. Borzenko, I. Ryltsev, O. Frolov, G. Shrager. // Journal of Physics: Conf. Series. - 2017. - 899. P. 1–6.
- [19] Saramito P. Progress in numerical simulation of yield stress fluid flows / P. Saramito, A. Wachs // Rheologica Acta 56. – 2017. – P. 211 – 230
- [20] Frank-Kamenetskii D.A. Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics / D.A. Frank-Kamenetskii - Princeton: Princeton University Press, 2015 – 384 p.

References

- [1] Harlamov S. (2013) [*Gidrodinamika i teploobmen: Novyye tendentsii i perspektivy modelirovaniya vnutrennih techeniy*]. LAP LAMBERT Academic Publishing. (in Russian).
- [2] Ulyev, L. M. (2016). [*Laminar flow in coaxial conical channels*]. Kharkiv. Ukraine: NTU "KhPI". (in Ukraine).
- [3] Cantelli, A. (2009). [Uniform Flow of Modified Bingham Fluids in Narrow Cross Sections]. *Journal of Hydraulic Engineering*. 135(8). 640–650.
- [4] Baptista A., Alves M.A., Coelho P.M. (2014) [Heat transfer in fully developed laminar flow of power law fluids]. *Journal of Heat Transfer*. 136(4). 1–8.
- [5] Golovanchikov, A. B., Shagarova, A. A. (2015). [Modeling the flow of a viscoplastic reaction mass in a screw reactor with a low viscosity wall layer]. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 58(12), 69–72.
- [6] Ponomareva, M. A. Filina, M. P., Yakutonok, V. A. (2016). [Circulating flow of high viscosity non-Newtonian fluid in a single-screw extruder channel]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika*, 2(40), 97–107.

- [7] Tovazhnyansky, L. L., Biletsky, E.V., Tolchinsky Yu. A. (2013) [*Modeling of flows of non-Newtonian fluids in channels of basic geometry*]. Kharkiv. Ukraine: NTU "KhPI". (in Ukraine).
- [8] Kolgruber, K. (2016). [Twin-screw, co-directed extruders. Basics, technology, application] Saint Petersburg. Russian Federation: Profession. (in Russian).
- [9] Ryabinin M. V., Trukhanov K. A. (2015). [The method of determining friction losses in a hydraulically smooth round pipe for pseudoplastic fluids]. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya*. 1(1). <http://www.science-education.ru>. (in Russian).
- [10] Anandha, Rao M. (2014). *Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods: Principles and Applications*. New York, USA : Imprint: Springer.
- [11] Perminov, A. V., Lyubimova, T. P. (2014). [Stability of a stationary plane-parallel flow of a pseudoplastic fluid in a flat vertical layer]. *Vychislitel'naya mekhanika sploshnykh sred*. 7(3). 270 – 278. (in Russian).
- [12] Mitsoulis, E., Tsamopoulos, J., (2017). Numerical simulations of complex yield-stress fluid flows. *Rheologica Acta* 56. 231–258.
- [13] Frigaard, I. A., Paso, K., de Souza Mendes, P., (2017) Bingham's model in the oil and gas industry. *Rheologica Acta* 56. 259–282.
- [14] Biletsky, E. Petrenko, E., Semeniuk, D. (2014). Theoretical aspects of non-newtonian fluids flow simulation in food technologies. *Ukrainian Food Journal*. 3(2), 271-280.
- [15] Biletsky, E. Petrenko, E., Semeniuk, D. (2016). Three-dimensional model of non-Newtonian fluid flow in the rectangular channel. *Ukrainian Food Journal*. 5(3), 550-560.
- [16] Petrenko, E., Biletsky, E., Semeniuk, D. (2019). Modeling of the viscoplastic flow of a bingham fluid with transverse circulation in a rectangular channel of a worm machine. *Journal of Chemistry and Technologies*. 27(2), 550-560.
- [17] Kirsanov, E. A., Matveenko V. N. (2016). [*Non-Newtonian Current of Disperse, Polymer, and Liquid Crystal Systems*] Moscow. Russian Federation: Technosphere. (in Russian).
- [18] Borzenko E., Ryltsev I., Frolov O. Shrager G. (2017) [Nonisothermal filling of a planar channel with a power-law fluid]. *Journal of Physics: Conf. Series*. 899. 1–6.
- [19] Saramito, P., Wachs A., (2017). [Progress in numerical simulation of yield stress fluid flows]. *Rheologica Acta* 56. 211–230.
- [20] Frank-Kamenetskii D.A. (2015) [*Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics*]. Princeton. USA : Princeton University Press.



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 637.07:579.678

PROBLEMS OF THE DAIRY AND MEAT INDUSTRY MARKET. MONITORING THE SPREAD OF ANTIBIOTIC-RESISTANT STRAINS OF SANITARY-INDICATIVE MICROFLORA

Tetiana V. Sklyar¹, Kateryna V. Lavrentieva¹, Olena A. Lykholat¹, Natalya V. Kondratjuk¹,
Kateryna Ye. Suprunenko¹, Tetiana M. Stepanova²

¹Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarina Ave., Dnipro, 49000, Ukraine

²Sumy National Agrarian University, 160 Gerasyma Kondratiyeva St., Sumy, 40021, Country

Received 1 May 2020; accepted 7 July 2020; available online 16 July 2020

Abstract

This article presents a study of monitoring the spread of antibiotic-resistant strains of sanitary-indicative microflora of food products sold on the consumer market of Dnipropetrovsk region.

The increase of population in the world leads to an increase in the quality of livestock and poultry products. World experience shows that it is impossible to abandon the use of antibiotics in the rearing of pigs, cattle and poultry. Firstly, it is related to therapeutic and preventive measures in the fight against various diseases. Secondly, due to biochemical transformations in muscle fibers with the participation of antibiotics, consumer quality indicators (color, consistency) and technological quality indicators (moisture-absorbing and moisture-retaining ability) are improved. Therefore, livestock products can be one of the sources of sanitary microflora entering into the human body. In addition to the ability to cause an infectious process due to the synthesis of various pathogenic factors, including enzymes, toxins, adhesion substances, etc., in the sanitary-indicative microflora there is interstitial, intraspecific and intergeneric transfer of antibiotic resistance genes. This contributes to the emergence of cultures with acquired resistance to antibiotics and the formation of multi-resistant variants. Elimination of such strains from the human body will present certain difficulties.

It was found that in the studied samples of milk and dairy products, as well as meat and offal of cattle and poultry, representatives of coliform bacteria, staphylococci and enterococci were less common. The isolated strains of sanitary-indicative microflora were the most resistant to ampicillin, oxacillin, tetracycline and doxycillin. 10 strains of *S. aureus* and 7 strains of *S. epidermidis* were classified as MRSA and MRSE, respectively. Five of them were resistant to vancomycin and three to linezolid. Among the isolated cultures of enterococci were strains that were resistant to 5–6 or more drugs simultaneously. Of the bacteria of the family Enterobacteriaceae, the ability to synthesize extended-spectrum beta-lactamase (ESBL) was detected in 18 cultures, which accounted for 25.0 % of the total number of opportunistic enterobacteria. The ESBL strains of bacteria of the family Enterobacteriaceae differed from other isolates by resistance to at least 4 antibiotics, among which at least one belonged to the group of third-generation cephalosporins. 7 strains of *Escherichia coli*, two strains of *P. vulgaris* and three strains of *K. pneumoniae* were characterized by resistance to 6 or more tested drugs.

Keywords: meat products; dairy products; antibiotic resistance; bacterium of intestinal bacillus; *Staphylococcus aureus*; *Staphylococcus epidermidis*; *Enterobacter cloacae*; *Klebsiella pneumoniae*; *Proteus vulgaris*.

ПРОБЛЕМИ РИНКУ МОЛОЧНОЇ ТА М'ЯСНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ. МОНІТОРИНГ РОЗПОВСЮДЖЕННЯ АНТИБІОТИКОРЕЗИСТЕНТНИХ ШТАМІВ САНІТАРНО-ПОКАЗОВОЇ МІКРОФЛОРИ

Тетяна В. Скляр¹, Катерина В. Лаврентьєва¹, Олена А. Лихолат¹, Наталія В. Кондратюк¹,
Катерина Є. Супруненко¹, Тетяна М. Степанова²

¹Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Проспект Гагаріна, 72, Дніпро, 49000, Україна

²Сумський національний аграрний університет, вул. Г. Кондратьєва, 160, Суми, 40021, Україна

Анотація

У зв'язку зі збільшенням населення світу зростає і необхідність підвищення показників якості продуктів тваринництва і птахівництва. Світовий досвід свідчить про неможливість відмови від використання антибіотиків під час вирощування свиней, ВРХ, птахів. По-перше, це пов'язане із терапевтичними та профілактичними заходами під час боротьби із різними хворобами. По-друге, за рахунок біохімічних перетворень у м'язових волокнах за участю антибіотиків покращуються споживчі (колір, консистенція) та технологічні (вологопоглинаюча та вологостримуюча здатність) показники якості. Тому продукти тваринництва можуть являтися одним із джерел потрапляння до організму людини санітарно-показової мікрофлори. Метою дослідження став моніторинг розповсюдження антибіотикорезистентних штамів

*Corresponding author: e-mail address: tetiana.stepanova@snau.edu.ua

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082011

санітарно-показової мікрофлори харчових продуктів, що реалізуються на споживчому ринку Дніпропетровської області.

Встановлено, що у досліджених пробах молока і молочних продуктів, а також м'яса та субпродуктів ВРХ і птиці переважали представники БГКП, дещо рідше виявлялись стафілококи і ентерококи. Найстійкішими виділені штами санітарно-показової мікрофлори виявилися до ампіциліну, оксациліну, тетрацикліну і доксициліну. 10 штамів *S. aureus* і 7 шт. *S. epidermidis* було віднесено, відповідно, до MRSA і MRSE. Із них п'ять мали стійкість до ванкомицину і три – до лінезоліду. Серед виділених культур ентерококів зустрічались штами, які мали резистентність до 5–6 і більше препаратів одночасно. Із бактерій родини *Enterobacteriaceae* здатність до синтезу БЛРС виявлено у 18 культур, що склало 25.0 % від загальної кількості умовно-патогенних ентеробактерій. БЛРС-штами бактерій родини *Enterobacteriaceae* відрізнялись від інших ізолятів резистентністю до, щонайменш, 4 антибіотиків, серед яких хоча б один відносився до групи цефалоспоринов третього покоління. 7 штамів *E. coli*, два штами *P. vulgaris* і три штами *K. pneumoniae* характеризувались стійкістю до 6 і більше тестованих препаратів.

Ключові слова: м'ясні продукти; молочні продукти; антибіотикорезистентність; БГКП; *Staphylococcus aureus*; *Staphylococcus epidermidis*; *Enterobacter cloacae*; *Klebsiella pneumoniae*; *Proteus vulgaris*

ПРОБЛЕМЫ РЫНКА МОЛОЧНОЙ И МЯСНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ. МОНИТОРИНГ РАСПРОСТРАНЕНИЯ АНТИБИОТИКОУСТОЙЧИВЫХ ШТАММОВ САНИТАРНО-ПОКАЗАТЕЛЬНОЙ МИКРОФЛОРЫ

Татьяна В. Скляр¹, Екатерина В. Лаврентьева¹, Елена А. Лихолат¹, Наталья В. Кондратюк¹, Катерина Е. Супруненко¹, Татьяна М. Степанова²

¹Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, Проспект Гагарина, 72, Днепро, 49000, Украина

²Сумской национальный аграрный университет, ул. Г. Кондратьева, 160, Сумы, 40021, Украина

Аннотация

В связи с увеличением населения Земли растет и необходимость повышения показателей качества продуктов животноводства и птицеводства. Мировой опыт свидетельствует о невозможности отказа от использования антибиотиков в процессе выращивания свиней, КРС, птицы. Во-первых, это связано с терапевтическими и профилактическими мерами во время борьбы с различными болезнями. Во-вторых, за счет биохимических преобразований в мышечных волокнах с участием антибиотиков улучшаются потребительские (цвет, консистенция) и технологические (влагопоглощающая и влагоудерживающая способность) показатели качества. Поэтому продукты животноводства могут являться одним из источников попадания в организм человека санитарно-показательной микрофлоры. Целью исследования стал мониторинг распространения антибиотикорезистентных штаммов санитарно-показательной микрофлоры пищевых продуктов, реализуемых на потребительском рынке Днепропетровской области.

Установлено, что в исследованных пробах молока и молочных продуктов, а также мяса и субпродуктов КРС и птицы преобладали представители БГКП, несколько реже оказывались стафилококки и энтерококки. Устойчивыми выделенные штаммы санитарно-показательной микрофлоры оказались к ампициллину, оксациллину, тетрациклину и доксицилину. 10 штаммов *S. aureus* и 7 шт. *S. epidermidis* были отнесены, соответственно, к MRSA и MRSE. Из них пять были устойчивы к ванкомицину и три – к линезолиду. Среди выделенных культур энтерококков встречались штаммы, которые имели резистентность к 5–6 и более препаратам одновременно. Из бактерий семейства *Enterobacteriaceae* способность к синтезу БЛРС обнаружено у 18 культур, что составило 25.0 % от общего количества условно-патогенных энтеробактерий. БЛРС-штаммы бактерий семейства *Enterobacteriaceae* отличались от других изолятов резистентностью к, по меньшей мере, 4 антибиотикам, среди которых хотя бы один относился к группе цефалоспоринов третьего поколения. 7 штаммов *E. coli*, два штамма *P. vulgaris* и три штамма *K. pneumoniae* характеризовались устойчивостью к 6 и более тестируемым препаратам.

Ключевые слова: мясные продукты; молочные продукты; антибиотикорезистентность; БГКП, *Staphylococcus aureus*; *Staphylococcus epidermidis*; *Enterobacter cloacae*; *Klebsiella pneumoniae*; *Proteus vulgaris*

Introduction

Meat and dairy products are the main source of protein in the human nutrition. Therefore, the issue of quality of these product groups always needs attention, both from the Ministry of Health and institutions that control the quality of food raw materials and finished products.

As the population in the world is growing, it is necessary to improve the quality of livestock and poultry products. World experience shows, that it is impossible to abandon the use of antibiotics in the rearing of pigs, cattle and poultry. Firstly, it is related to therapeutic and preventive measures in the fight against various diseases. Secondly, due to

biochemical transformations in muscle fibers with the participation of antibiotics, consumer quality indicators (color, consistency) and technological quality indicators (moisture-absorbing and moisture-retaining ability) are improved [1; 8; 32].

The question of the use of antibiotics has its own historiography of events. There is a heated debate around the world between manufacturers, healthcare organizations and environmentalists about the appropriateness of using antibiotics. The influence of the products of their decomposition in the human body is also studied. There is an active search for their substitutes

among natural plant components. Thus, a group of scientists proved a reduction in the occurrence of salmonella in poultry meat due to the use in the feed of a composition of probiotic microorganisms, in particular lactobacilli with essential oil of thyme [2].

In our opinion, an approach to strengthening the immunity of animals and poultry, such as green tea polyphenols, is very promising [1].

However, it should be borne in mind that some plant components have a limited area of growth, seasonal fluctuations, and, as the most important factor in thinking "to choose or not to choose" - high cost. After all, the processing of vegetable raw materials, the production of extracts, essential oils, which have a long shelf life - are costly processes. After all, the processing of vegetable raw materials, the production of extracts, essential oils, which have a long shelf life are very costly.

In recent years, the effects of antibiotics on meat and dairy products on human health have been extensively evaluated [3; 4]. Regarding the obtained research results, it is quite reliable that a number of antibiotics, such as penicillin series, have a detrimental effect on the human body, causing allergic reactions. All antibiotics have the ability to change the background of the intestinal microflora, exposing a person to diseases related to digestion, excretion of metabolic products, reduced immunity. This is unacceptable in the real conditions of society, especially during epidemics and pandemic.

In this regard, it should be noted that the removal of antibiotics from the diet of animals and poultry a few days before slaughter prevents the entry of toxicants into the human body. However, this requires strict quality control in the timeframe provided for the sale of products to the public. Unfortunately, today in most countries, due to the lack of relevant legislation, quality control is entrusted solely to the manufacturer.

There are also technological methods of reducing the content of antibiotics in meat and dairy raw materials, such as thorough washing, heat treatment, proper storage conditions without violating the shelf life. However, they are not able to solve the main problem of antibiotic resistance of opportunistic pathogens strains.

The emergence and spread in the environment of antibiotic-resistant strains of opportunistic pathogens is an urgent problem of medicine, veterinary medicine and animal husbandry not only in Ukraine but also abroad [5 - 7]. Uncontrolled mass and long-term use of drugs with antimicrobial action promotes the formation and accumulation in the body of animals of

antibiotic-resistant strains of opportunistic pathogens. They can be released into the environment with excretion products, into the human body through direct contact with animals or through the consumption of animal origin food [9; 10; 27]. Provided that such resistant strains of opportunistic pathogens become the main etiological agent in the occurrence of an infectious process in humans, their elimination from the body will present certain difficulties. In addition, microorganisms can undergo interstitial, intraspecific and intergeneric transmission of antibiotic resistance genes. This will promote the emergence of cultures with acquired antibiotic resistance and the formation of multidrug-resistant variants [11].

This explains the ineffectiveness of antibiotic therapy in the treatment of viral and bacterial diseases.

Therefore, the article was paid attention to the monitor the spread of antibiotic-resistant strains of opportunistic pathogens not only among clinical isolates, but also among those isolated from the environment and in foods that are sources of complete proteins.

The aim of the study was to monitor the content of antibiotic-resistant strains of opportunistic bacteria of the genera *Staphylococcus*, *Enterococcus* and the family *Enterobacteriaceae* in food products sold in consumer markets of Dnipropetrovsk region.

Results and discussion

Samples of food products were used as objects of research: meat and by-products of cattle and poultry, milk and sour-milk products (cheese, sour cream, kefir). Sampling of meat and dairy products was carried out at the trade markets of Dnipro. Samples for analysis were prepared according to DSTU ISO 6887-1:2003. Sanitary and microbiological examination of milk and dairy products was performed according to GOST 9225-84 and GOST 30347-2016, meat and meat products was performed according to GOST R 54354-2011 [12-14].

The species affiliation of the isolated strains of enterobacteria was determined using the test "API 20E" ("BioMerieux", France), enterococci - by "API 20 STREP" ("BioMerieux", France), staphylococci - by "API Staph" ("BioMerieux", France).

With used Disco-diffusion method and the method of minimal serial dilutions (ISO 20776-1:2006) in selected cultures of opportunistic bacteria determined the degree of sensitivity to a number of antibiotics of different pharmacological groups. Standard discs with antibiotics were used

during the disco-diffusion method. The set of antibiotics included ampicillin, oxacillin, imipenem, cefotaxime, ceftriaxone, amoxicillin/clavulanic acid, ceftazidime, ciprofloxacin, levofloxacin, amikacin, gentamicin, vancomycin, tetracycline, doxycycline, chloramphenicol, linezolid, erythromycin, azithromycin, nitrofurantoin. Sensitivity assessment of isolated bacterial strains was performed according to CLSI/NCCLS criteria. The sensitivity of experimental cultures of microorganisms was assessed by the SIR system, according to which test objects were divided into the following categories: sensitive (S-sensitive), moderately resistant (MR), resistant (R-resistance) [30].

Due to the fact that special dangers to human and animal health due to the presence of multiple antibiotic resistance are strains of the family Enterobacteriaceae, capable of producing BLES (β -lactamase extended spectrum), and oxacillin-resistant strains of staphylococci, some interest was in research from the isolation of food isolates of these microorganisms. Strains of enterobacteria capable of synthesizing BLES were detected by the double-disc method. This method is a variant of the classical disco-diffusion method for determining the sensitivity to antibiotics and allows to detect the production of ESBL in the presence of an extended zone of growth retardation around the disk with cephalosporins in front of the disk with clavulanic acid. Disks with amoxicillin/clavulanate (20/10 mcg), cefotaxime

(30 mcg), ceftriaxone (30 mcg) and ceftazidime (30 mcg) were used to set up the method. The presence of an extended zone of growth retardation around at least one of the tested cephalosporins allows to attribute the experimental strain to the producers of ESBL [16].

Given that in staphylococcal strains multiple antibiotic resistance occurs mainly in isolates resistant to oxacillin due to the production of penicillin-binding protein 2a (PBP 2a), they were detected by inoculation on meat-peptone agar with methicillin (oxacillin) simultaneously [17]. Staphylococcal and enterobacterial cultures from the international collection were used as controls.

Experimental part

548 of food samples were analyzed. Among them, 229 (41.8 %) did not meet regulatory standards. 138 (60.3 %) were dairy products, 63 (27.5 %) were poultry meat and by-products, 28 (12.2 %) were meat and cattle by-products (Fig. 1). Samples of dairy products that did not meet microbiological standards were characterized by the presence of sanitary-indicative microflora: bacteria of the *Escherichia coli* group were detected in 24.6 % of samples, bacteria *Staphylococcus* – 18.8 %, *Enterococcus* – 5.8 % of samples (Table 1). Their titers (average value for samples with deviations from the norm) were 2.95 ± 0.42 , respectively; 3.88 ± 0.79 and 2.78 ± 0.83 lg CFU/g of product.

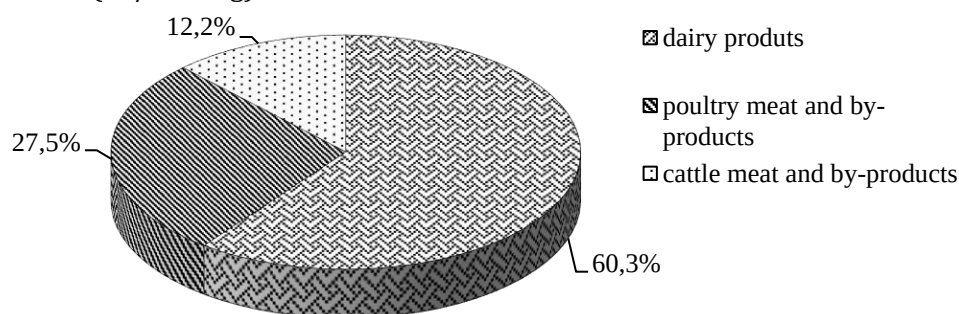


Fig. 1. Frequency of food samples detection that do not meet regulatory indicators

It should be noted, the titer of bacteria of the genus *Staphylococcus* (average for all samples with deviations) in dairy products was the highest. The likelihood of this fact is that milk and dairy products have been contaminated with microflora from the skin and mucous membranes of animals and workers during production and sale. There is a high level of their content in dairy products due to the fact, that staphylococci show lipase and proteolytic activity and have the ability to utilize lactose. This causes toxicoinfection. Our results

confirm the observations of Goryuk Yu. V. [6]. He showed, that *Staphylococcus aureus* of two biotypes *S. aureus* var. *bovis* and *S. aureus* var. *hominis* is most often isolated from raw milk and home-made dairy products. The author describes the ways of getting them into food: from the skin and mammary glands of animals during milking, as well as from the skin of the hands and mucous membranes of workers and sellers. This indicates a low level of compliance with hygiene and sanitary requirements during the production of

milk and dairy products. It is necessary to pay attention to this to producers and regulatory authorities of the state regulation of food quality issues.

Indicators of contamination of the sanitary and indicative microflora of meat and dairy products, which were sold at points of sale in the markets of the Dnipropetrovsk region are shown in Table 1.

Table 1

Indicators of contamination of dairy and meat products of sanitary-oriented microflora

Sources of detection	Total samples with deviation / sanitary-microbiological indicator (%)	Sanitary and microbiological indicator								
		bacterium of intestinal bacillus			p. <i>Staphylococcus</i>			p. <i>Enterococcus</i>		
		Abs.n.	%	lg CFU/g*	Abs.n.	%	lg CFU/g*	Abs.n.	%	lg CFU/g*
Dairy products	138/ 68 (49.2)	34	24.6	2.95±0.42	26	18.8	3.88±0.79	8	5.8	2.78±0.83
Poultry meat and by- products	63/56 (88.9)	28	44.4	4.26±0.63	19	30.2	2.86±0.42	9	14.3	3.50±0.83
Cattle meat and by- products	28/23(82.1)	10	35.7	3.73±1.97	9	32.1	2.41±0.64	4	14.3	2.66±1.73

Note: * average of samples with deviations from the norm

Bacterium of intestinal bacillus (41.7% of cases), staphylococci (30.8%), and enterococci (14.3%) were also the most common in meat products. Titers (average) of Bacterium of intestinal bacillus, bacteria of the genera *Staphylococcus* and *Enterococcus* in samples of poultry meat and by-products with deviations from the normative indicators were 4.26 ± 0.63 , respectively; 2.86 ± 0.42 and 3.50 ± 0.83 CFU/g of product, and in samples of meat and cattle by-products - 3.73 ± 1.97 , 2.41 ± 0.64 and 2.66 ± 1.73 CFU/g of product. As can be seen from the data

obtained, samples of poultry meat and by-products were characterized by the highest degree of contamination with sanitary-indicative microflora, primarily members of the family Enterobacteriaceae. Similar results are presented in the work of Korotkevich Yu. V., where it was shown that the highest level of enterobacterial contamination was registered in samples of milk, poultry meat and poultry by-products [11].

The most diverse species composition of Bacterium of intestinal bacillus was found in samples of milk and dairy products (Fig. 2).

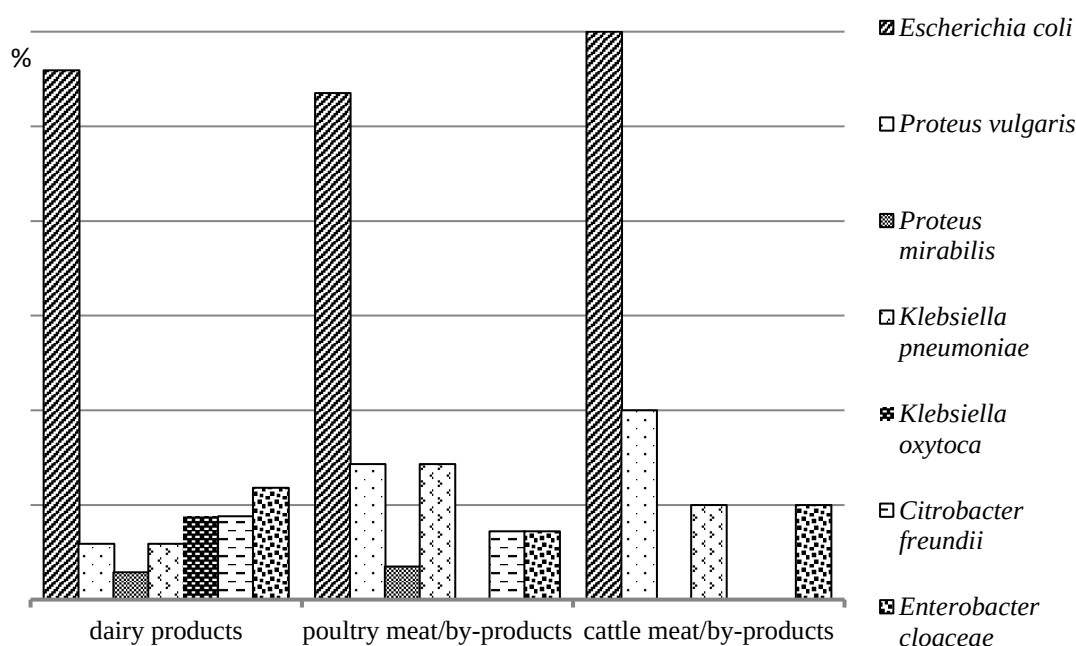


Fig. 2. Species composition of bacterium of intestinal bacillus in samples of dairy and meat products

Escherichia coli predominated among all isolated species of enterobacteria. Thus, *Escherichia coli* was isolated from samples of dairy products in 55.9 % of cases, from samples of poultry meat and by-products in 53.5 % as well as from meat and cattle by-products in 60.0 % of cases. Slightly less often *Enterobacter cloacae*

was sown from dairy samples in 11.8 % of cases, from beef samples *P. vulgaris* in 20.0 % of cases, from poultry samples *P. vulgaris* and *Klebsiella pneumoniae* with the same frequency in 14.3 % of cases. Other bacterial species were detected in isolated cases, the frequency of their seeding from the samples did not exceed 10 %.

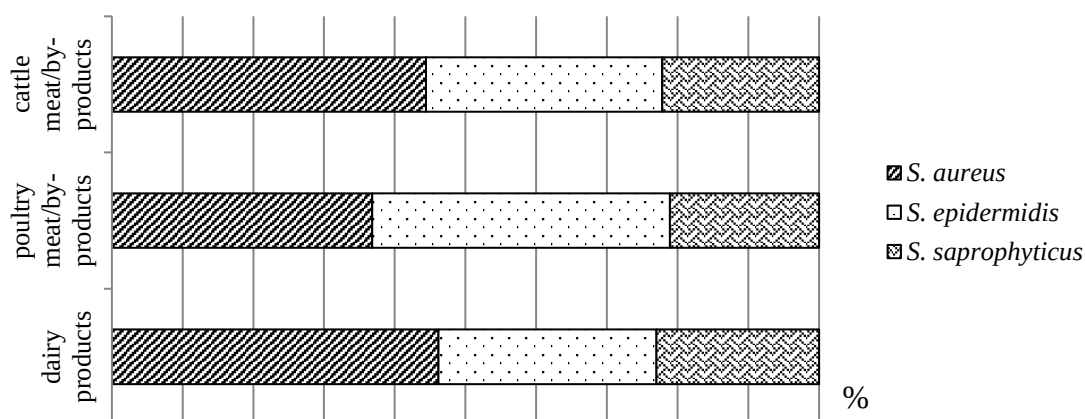


Fig. 3 Species composition and quantitative ratio of staphylococcal strains isolated from food products

The species composition of staphylococci isolated from experimental samples with deviations was represented by *Staphylococcus aureus*, epidermal and saprophytic staphylococci (Fig. 3). Among them, *Staphylococcus aureus* strains were the most common in milk, meat and cattle by-products, in 46.2 % and 44.4 %, respectively. *Staphylococcus S. epidermidis* predominated in poultry meat and by-products samples. The frequency of their selection in the experimental samples was 42.1 %. *S.*

saprophyticus strains were found in the smallest amount (not more than 23.0 %) in food samples.

Among the coccal microflora, in addition to staphylococci, enterococci *Enterococcus faecium* and *E. faecalis* were isolated from the experimental samples. They were most often isolated from samples of poultry meat, poultry by-products and dairy products. Thus, strains of *E. faecium* were sown from samples of meat and poultry offal in 66.7 %, and *E. faecalis* - in 33.3 % of cases (six and three contaminated samples),

from dairy products - respectively in 37.5 % and 62.5 % of cases (3 and 5 contaminated samples). Only two samples had *E. faecium* and two had *E. faecalis* for meat and cattle by-products.

At the next stage, the level of sensitivity to antibiotics of different pharmacological groups, which are most widely used in modern medical and veterinary practice, was determined in the selected strains of opportunistic bacteria.

The results of the analysis of staphylococci antibiotic susceptibility are presented in the Table 2.

Staphylococcal strains were the most resistant to penicillin antibiotics ampicillin and oxacillin (79.6 and 68.5 % of cultures, respectively). In addition, a high level of resistance was observed in these strains to macrolides and tetracyclines. Resistance to erythromycin was found in 61.1 % of staphylococcal strains, to doxycillin - 59.3 %, to azithromycin and tetracycline - 51.9 % of the studied isolates. In terms of species, the largest number of resistant to these antibiotics strains of staphylococci were registered among *S. aureus* and *S. epidermidis*. Among the total number of strains to ampicillin were resistant 37.0 % and 31.5 % of isolates of *Staphylococcus aureus* and *Staphylococcus epidermidis*, to oxacillin - 33.3 % and 27.8 % of cultures, respectively. 10 strains of *S. aureus* and 7 strains of *S. epidermidis* were resistant to oxacillin. They were assigned to the group of methicillin-resistant cultures - MRSA and MRSE.

The resistance of the above-described staphylococcal strains to modern β -lactam antibiotics, in particular to imipenem (1 strain), cefotaxime (5 cultures), ceftriaxone (7 isolates), ceftazidime (7 strains), amoxicillin/clavulanic acid (7), became important. Our results are consistent with the results of other researchers. They found that MRSA is characterized by a high level of resistance to antibiotics of various pharmacological groups, namely macrolides, aminoglycosides, fluoroquinolones, and especially to the group of β -lactams, including penicillins and cephalosporins of all generations [18; 19; 31].

In addition, of the staphylococcal isolates we isolated, five were resistant to vancomycin and three to linezolid, the drugs of choice for the treatment of infections caused by strains of methicillin-resistant staphylococci with multiple antibiotic resistances [20; 21]. The data suggest

that the presence of such isolates in the body of sick people, significantly complicates the treatment of infections caused by staphylococci, described in this paper. This creates limitations and explains the ineffectiveness of using a wide range of antibiotics in a large number of clinical cases. In modern medical and veterinary practice, this problem is becoming increasingly important and alarming in the field of health care [22; 23].

Enterococcal strains were characterized by an even higher level of antibiotic resistance compared to staphylococci (Tabl. 3). More than 50.0% of isolates of the genus *Enterococcus* were resistant to β -lactams: ampicillin, oxacillin, amoxiclav, cefotaxime, ceftriaxone, ceftazidime, as well as ciprofloxacin, gentamicin, nitrofurantoin, tetracycline, doxycycline and vancomycin.

Among this range of antibiotics, ampicillin, ceftriaxone, ciprofloxacin, tetracycline and doxycycline were the least effective against the selected enterococcal strains. Only 33.3 % of all tested isolates of the genus *Enterococcus* were sensitive to them.

It should be noted that among the isolated cultures of enterococci there were strains that had resistance to 5-6 or more drugs simultaneously. This allows them to be classified as multiresistant [24].

Similar results are described in the articles of the authors Minaeva L.P. [25] and Korotkevich Yu. V. [11]. They showed that 40-70 % of enterococci were resistant to tetracycline.

The fact that meat and dairy products are the most common strains of opportunistic bacteria resistant to penicillins and tetracyclines is due to the fact that these antibiotics are most often used in animal husbandry to stimulate animal growth and treat infectious diseases. As a result, they are most often found in food products of animal origin in quantities exceeding the norms of standards and sanitary rules and regulations [26; 27].

The highest percentage of strains resistant to penicillin was registered among members of the *Enterobacteriaceae*. Resistance to ampicillin was found in 86.1 % of enterobacterial isolates, to oxacillin in 84.7 %, to amoxicillin / clavulanate in 75.0 %. 60.0 % of cultures were resistant to nitrofurantoin, 66.7% and 72.2 % to tetracycline and doxycycline. The largest number of insensitive strains was found among isolates of the genus *Proteus* and *Klebsiella*.

Table 2

Sensitivity to antibiotics of Staphylococcus strains isolated from food

Antibiotics	<i>S. aureus</i> , abs.n./% (n=23)			<i>S. epidermidis</i> , abs.n./% (n=19)			<i>S. saprophyticus</i> , abs.n./% (n=12)			For all types of staphylococci, abs.n./% (n=54)		
	S	R	IR	S	R	IR	S	R	IR	S	R	IR
Ampicillin	3/13.0	13/56.6	7/30.4	2/10.5	11/57.9	6/31.6	6/50.0	2/16.7	4/33.3	11/20.4	26/48.1	17/31.5
Oxacillin	5/21.7	10/43.6	8/34.7	4/21.0	7/36.8	8/42.1	8/66.7	1/8.3	3/25.0	17/31.5	18/33.3	19/35.2
Imipenem	20/87.0	1/4.3	2/8.7	17/89.5	0/0	2/10.5	11/91.7	0/0	1/8.3	48/88.8	1/1.9	5/9.3
Cefotaxime	17/74.0	3/13.0	3/13.0	12/63.2	2/10.5	5/26.3	8/66.7	0/0	4/33.3	37/68.5	5/9.3	12/22.2
Ceftriaxone	16/69.6	4/17.4	3/13.0	14/73.7	2/10.5	3/15.8	9/75.0	1/8.3	2/16.7	39/72.2	7/13.0	8/14.8
Ceftazidime	18/78.3	3/13.0	2/8.7	13/68.4	3/15.8	3/15.8	10/83.4	1/8.3	1/8.3	41/75.9	7/13.0	6/11.1
Amoxicillin / Clavulanic acid	15/65.2	4/17.4	4/17.4	12/63.2	2/10.5	5/26.3	9/75.0	1/8.3	2/16.7	36/66.6	7/13.0	11/20.4
Ciprofloxacin	18/78.3	2/8.7	3/13.0	15/80.0	2/10.5	2/10.5	8/66.7	0/0	4/33.3	41/75.9	4/7.4	9/16.7
Levofloxacin	19/82.6	1/4.3	3/13.0	17/89.4	1/5.3	1/5.3	11/91.7	0/0	1/8.3	47/87.0	2/3.7	5/9.3
Amikacin	11/47.9	5/21.7	7/30.4	14/73.7	3/15.8	2/10.5	8/66.7	2/16.7	2/16.7	33/61.1	10/18.5	11/20.4
Gentamicin	12/52.3	5/21.7	6/26.0	14/73.7	3/15.8	2/10.5	7/58.3	2/16.7	3/25.0	33/61.1	10/18.5	11/20.4
Vancomycin	18/78.3	3/13.0	2/8.7	16/84.2	2/10.5	1/5.3	10/83.3	0/0	2/16.7	44/81.4	5/9.3	5/9.3
Tetracycline	10/43.6	7/30.4	6/26.0	10/52.6	6/31.6	3/15.8	6/50.0	3/25.0	3/25.0	26/48.1	16/29.7	12/22.2
Doxycillin	9/39.3	8/34.7	6/26.0	8/42.1	6/31.6	5/26.3	5/41.7	3/25.0	4/33.3	22/40.7	17/31.5	15/27.8
Chloramphenicol	15/65.3	3/13.0	5/21.7	11/57.9	2/10.5	6/31.6	7/58.3	1/8.3	4/33.3	33/61.1	6/11.1	15/27.8
Linezolid	19/82.6	2/8.7	2/8.7	16/84.2	1/5.3	2/10.5	12/100.0	0/0	0/0	47/87.0	3/5.6	4/7.4
Nitrofurantoin	9/39.2	7/30.4	7/30.4	10/52.6	4/21.1	5/26.3	9/75.0	1/8.3	2/16.7	28/51.9	12/22.2	14/25.9
Erythromycin	8/34.7	9/39.3	6/26.0	7/36.8	7/36.8	5/26.3	6/50.0	2/16.7	4/33.3	21/38.9	18/33.3	15/27.8
Azithromycin	10/43.6	7/30.4	6/26.0	8/42.1	5/26.3	6/31.6	8/66.7	1/8.3	3/25.0	26/48.1	13/24.1	15/27.8

Note: S - sensitive; R - resistant; IR - moderately resistant

Table 3

Antibiotic sensitivity of enterococcal strains isolated from food

Antibiotics	<i>E. faecium</i> , abs.n./% (n=11)			<i>E. faecalis</i> , abs.n./% (n=10)			For all types of enterococci, abs.n./% (n=21)		
	S	R	IR	S	R	IR	S	R	IR
Ampicillin	4/36.3	4/36.3	3/27.4	3/30.0	6/60.0	1/10.0	7/33.3	10/47.7	4/19.0
Oxacillin	5/45.5	2/18.2	4/36.3	3/30.0	5/50.0	2/20.0	8/38.1	7/33.3	6/28.6
Amoxiclav	6/54.4	3/27.4	2/18.2	3/30.0	6/60.0	1/10.0	9/42.9	9/42.9	3/14.2
Imipenem	9/81.8	0/0.0	2/18.2	9/90.0	0/0.0	1/10.0	18/85.8	0/0	3/14.2
Cefotaxime	5/45.5	4/36.3	2/18.2	4/40.0	4/40.0	2/20.0	9/42.9	8/38.1	4/19.0
Ceftriaxone	3/27.3	5/45.5	3/27.3	4/40.0	3/30.0	3/30.0	7/33.3	8/38.1	6/28.6
Ceftazidime	5/45.5	4/36.3	2/18.2	5/50.0	3/30.0	2/20.0	10/47.7	7/33.3	4/19.0
Ciprofloxacin	3/27.4	6/54.4	2/18.2	4/40.0	5/50.0	1/10.0	7/33.3	11/52.4	3/14.3
Levofloxacin	7/63.6	1/9.0	3/27.4	8/80.0	1/10.0	1/10.0	15/71.5	2/9.5	4/19.0
Amikacin	6/54.4	2/18.2	3/27.4	5/50.0	3/30.0	2/20.0	11/52.4	5/23.8	5/23.8
Gentamicin	5/45.5	2/18.2	4/36.3	4/40.0	3/30.0	3/30.0	9/42.9	5/23.8	7/33.3
Tetracycline	3/27.4	6/54.4	2/18.2	4/40.0	3/30.0	3/30.0	7/33.3	9/42.9	5/23.8
Doxycillin	2/18.2	7/63.6	2/18.2	5/50.0	2/20.0	3/30.0	7/33.3	9/42.9	5/23.8
Chloramphenicol	7/63.6	2/18.2	2/18.2	6/60.0	2/20.0	2/20.0	13/62.0	4/19.0	4/19.0
Nitrofurantoin	5/45.5	3/27.3	3/27.3	4/40.0	3/30.0	3/30.0	9/42.9	6/28.6	6/28.6
Vancomycin	5/45.5	1/9.0	5/45.5	4/40.0	3/30.0	3/30.0	9/42.9	4/19.0	8/38.1

Note: S - sensitive; R - resistant; IR - moderately resistant

Table 4

Sensitivity to antibiotics of strains of the family Enterobacteriaceae isolated from food																		
Antibiotics	<i>E. coli</i> , abs.n./% (n=40)			<i>Proteus spp.</i> , abs.n./% (n=10)			<i>Klebsiella spp.</i> , abs.n./% (n=10)			<i>Citrobacter freundii</i> , abs.n./% (n=5)			<i>Enterobacter cloacae</i> , abs.n./% (n=7)			For all types of enterobacteria, abs.n./% (n=72)		
	S	R	IR	S	R	IR	S	R	IR	S	R	IR	S	R	IR	S	R	IR
Ampicillin	6/15.0	28/70.0	6/15.0	1/10.0	8/80.0	1/10.0	2/20.0	7/70.0	1/10.0	0/0.0	4/80.0	1/20.0	1/14.3	5/71.4	1/14.3	10/13.9	52/72.2	10/13.9
Oxacillin	7/17.5	26/65.0	7/17.5	1/10.0	7/70.0	2/20.0	1/10.0	8/80.0	1/10.0	1/20.0	3/60.0	1/20.0	1/14.3	4/57.1	2/28.6	11/15.3	48/66.6	13/18.1
Amoxi-cillin/ Clavulanic acid	10/25.0	22/55.0	8/20.0	3/30.0	5/50.0	2/20.0	2/20.0	6/60.0	2/20.0	1/20.0	3/60.0	1/20.0	2/28.6	3/42.8	2/28.6	18/25.0	39/54.2	15/20.8
Imipenem	38/95.0	0/0	2/5.0	8/80.0	0/0.0	2/20.0	9/90.0	0/0.0	1/10.0	4/80.0	0/0.0	1/20.0	6/85.7	0/0.0	1/14.3	65/90.3	0/0.0	7/9.7
Cefotaxime	30/75.0	6/15.0	4/10.0	6/60.0	2/20.0	2/20.0	7/70.0	2/20.0	1/10.0	3/60.0	1/20.0	1/20.0	5/71.4	1/14.3	1/14.3	51/70.8	12/16.7	9/12.5
Ceftriaxone	31/77.5	5/12.5	4/10.0	7/70.0	1/10.0	2/20.0	8/80.0	1/10.0	1/10.0	4/80.0	0/0.0	1/20.0	6/85.7	1/14.3	0/0.0	56/77.8	8/11.1	8/11.1
Ceftazi-dime	32/80.0	4/10.0	4/10.0	6/60.0	1/10.0	3/30.0	7/70.0	2/20.0	1/10.0	3/60.0	1/20.0	1/20.0	5/71.4	0/0.0	2/28.6	53/73.6	8/11.1	11/15.3
Ciproflo-xacin	33/82.5	3/7.5	4/10.0	8/80.0	1/10.0	1/10.0	7/70.0	2/20.0	1/10.0	3/60.0	0/0.0	2/40.0	5/71.4	0/0.0	2/28.6	56/77.8	6/8.3	10/13.9
Levoflo-xacin	36/90.0	1/2.5	3/7.5	8/80.0	0/0.0	2/20.0	8/80.0	0/0.0	2/20.0	4/80.0	0/0.0	1/20.0	6/85.7	0/0.0	1/14.3	62/86.1	1/1.4	9/12.5
Amikacin	20/50.0	6/15.0	14/35.0	6/60.0	2/20.0	2/20.0	6/60.0	2/20.0	2/20.0	4/80.0	0/0.0	1/20.0	4/57.1	2/28.6	1/14.3	40/55.6	12/16.7	20/27.8
Genta-micin	22/55.0	8/20.0	10/25.0	5/50.0	2/20.0	3/30.0	5/50.0	2/20.0	3/30.0	3/60.0	1/20.0	1/20.0	3/42.8	2/28.6	2/28.6	38/52.8	15/20.8	19/26.4
Tetra-cycline	15/37.5	14/35.0	11/27.5	2/20.0	7/70.0	1/10.0	3/30.0	6/60.0	1/10.0	2/40.0	2/40.0	1/20.0	2/28.6	3/42.8	2/28.6	24/33.3	32/44.5	16/22.2
Doxycil-line	12/30.0	18/45.0	10/25.0	3/30.0	6/60.0	1/10.0	2/20.0	6/60.0	2/20.0	1/20.0	2/40.0	2/40.0	2/28.6	4/57.1	1/14.3	20/27.8	36/50.0	16/22.2
Chloram-phenicol	26/65.0	6/15.0	8/20.0	6/60.0	2/20.0	2/20.0	5/50.0	3/30.0	2/20.0	4/80.0	0/0.0	1/20.0	5/71.4	0/0.0	2/28.6	46/63.9	11/15.3	15/20.8
Nitrofur-antoin	18/45.0	8/20.0	14/35.0	3/30.0	6/60.0	1/10.0	3/30.0	5/50.0	2/20.0	2/40.0	1/20.0	2/40.0	3/42.8	2/28.6	2/28.6	29/40.2	22/30.6	21/29.2

Note: S - sensitive; R - resistant; IR - moderately resistant

Similar results regarding the determined level of antibiotic sensitivity of enterobacteria isolated from food were found in the article by T. Mahami et al. They indicated that food isolates of *Enterobacteriaceae* and *Klebsiella* showed high resistance to penicillins, macrolides and tetracyclines [28].

Among the bacteria of the family *Enterobacteriaceae* isolated from food, the ability to synthesize ESBL was found in 18 cultures. This amounted to 25.0 % of the total number of opportunistic enterobacteria. Among the *E. coli* strains, 55.7 % of isolates had this ability. As well as this ability had 11.1% *P. vulgaris*, 27.8 % of *K. pneumoniae*, 5.6 % of *Enterobacter cloacae*.

The study found that all these strains of bacteria of the family *Enterobacteriaceae* with the ability to synthesize ESBL differed from other isolates resistant to at least 4 antibiotics. Among them, at least one belonged to the group of third-generation cephalosporins with a broad spectrum of antibacterial action. It should be noted that 7

strains of *E. coli*, two strains of *P. vulgaris* and three strains of *K. pneumoniae* were characterized by resistance to 6 or more tested drugs. It should be noted that according to the results of studies cited in the article [29], it was found that 90% of ESBL strains of the genera *Escherichia* and *Klebsiella* isolated from seafood were resistant to at least one of the third-generation cephalosporins: cefotaxime, ceftazidime and cefpodoxime, and 38.46 % of cultures were resistant to 5 antibiotics and belonged to the category of multiresistant.

Conclusions

Summarizing the above:

1. Samples of dairy products that did not meet microbiological standards (60.3 %, from 229 – the total number of samples with deviation) were characterized by the presence of bacterium of intestinal bacillus in 24.6 % of cases, *Staphylococcus bacteria* – in 18.8 %, *Enterococcus* – in 5.8 % of cases. Their titers (average) were

2.95 ± 0.42 , respectively; 3.88 ± 0.79 and 2.78 ± 0.83 lg CFU / g of product.

2. Samples of meat products that did not meet microbiological standards (out of 229 samples 27.5 % - poultry meat and by-products, 12.2% - beef and beef by-products) were characterized by the presence of bacterium of intestinal bacillus in 41.7 % of cases, bacteria, *Staphylococcus* - in 30.8 %, *Enterococcus* - in 14.3 % of cases. Titters (average) of bacterium of intestinal bacillus, bacteria of the genera *Staphylococcus* and *Enterococcus* in samples of meat and poultry by-products with deviations from the normative indicators were 4.26 ± 0.63 , respectively; 2.86 ± 0.42 and 3.50 ± 0.83 CFU / g of product, and in samples of meat and cattle by-products – 3.73 ± 1.97 , 2.41 ± 0.64 and 2.66 ± 1.73 CFU / g of product.

3. The species composition of the sanitary-indicative microflora was represented by: 1) 7 species of bacterium of intestinal bacillus: *Escherichia coli*, *Proteus vulgaris*, *P. mirabilis*, *Klebsiella pneumoniae*, *K. oxytoca*, *Citrobacter freundii*, *Enterobacter cloacae*; 2) three species of staphylococci: *Staphylococcus aureus*, *S. epidermidis*, *S. saprophyticus*, 3) two species of enterococci: *Enterococcus faecium* and *E. faecalis*.

4. The presence of MRSA and MRSE among staphylococci was shown for the first time. The most resistant isolated strains of staphylococci were to antibiotics of the penicillin series - ampicillin and oxacillin - respectively 79.6 and 68.5% of cultures. In addition, they had a high level of resistance to macrolides and tetracyclines. 10 strains of *S. aureus* and 7 strains of *S. epidermidis* was classified as MRSA and MRSE, respectively. Among them were those characterized by resistance to modern β -lactam antibiotics: imipenem (1 strain), cefotaxime (5 cultures), ceftriaxone (7 isolates), ceftazidime (7 strains), amoxicillin/clavulanic acid (7 cultures). Five were resistant to vancomycin and three were resistant to linezolid.

5. Ampicillin, ceftriaxone, ciprofloxacin, tetracycline, and doxycycline were the least effective against the isolated enterococcal strains. Only 33.3 % of all tested isolates of the genus *Enterococcus* were sensitive to them. Among the isolated cultures of enterococci, there were strains that had resistance to 5–6 or more drugs simultaneously.

6. The highest percentage of strains resistant to penicillin drugs was registered among members of the *Enterobacteriaceae* family. Thus, resistance to ampicillin was found in 86.1 % of enterobacterial isolates, to oxacillin in 84.7 %, to

amoxicillin/clavulanate in 75.0 %. 60.0 % of cultures were resistant to nitrofurantoin, 66.7 % and 72.2 % to tetracycline and doxycycline. The largest number of insensitive strains was found among isolates of the genus *Proteus* and *Klebsiella*.

7. The ability to synthesize ESBL was first shown in enterobacteria isolated from food. Among the bacteria of the family *Enterobacteriaceae* isolated from food, the ability to ESBL synthesize was found in 18 cultures. This amounted to 25.0 % of the total number of opportunistic enterobacteria. Among *E. coli* strains, 55.7% of isolates, *P. vulgaris* - 11.1%, *K. pneumoniae* – 27.8 %, *Enterobacter cloacae* - 5.6 % of cultures had this ability.

8. The sensitivity of bacteria of the *Enterobacteriaceae* family to antibiotics was determined for the first time. ESBL strains of bacteria of the family *Enterobacteriaceae* differed from other isolates by resistance to at least 4 antibiotics. Among them, at least one belonged to the group of third-generation cephalosporins. 7 strains of *E. coli*, two strains of *P. vulgaris* and three strains of *K. pneumoniae* were characterized by resistance to 6 or more tested drugs. They are classified as multidrug-resistant.

Therefore, from the above it is clear that food can be one of the sources of entry into the human body of sanitary-indicative microflora. In addition to the ability to cause an infectious process due to the synthesis of various pathogenic factors, including enzymes, toxins, adhesives, etc. There is interstitial, intraspecific and intergeneric transfer of antibiotic resistance genes in the sanitary-indicative microflora. This contributes to the emergence of cultures with acquired resistance to antibiotics and the formation of multi-resistant variants.

Elimination of such strains from the human body will present some difficulties, because they do not belong to the class of xenobiotics and can not be eliminated from the body by glutathione, glucuronide and other biochemical pathways [33]. There is a high probability of their retention in the human body and the emergence of various diseases against their background.

Therefore, constant monitoring of isolates of enterobacteria capable of synthesis of ESBL in the environment, and especially in food products according to the method outlined in the article, as well as taking measures to limit the further spread of these species of opportunistic pathogens is essential to improve health of population in many countries around the world.

Bibliography

- [1] The growth performance, meat quality, and gut bacteria of broilers raised with or without antibiotics and green tea powder / X. Chen, W. Zhu, X. Liu, T. Li // *Journal of Applied Poultry Research*. – 2019. – Vol. 28, N 3. – pp. 712-721.
- [2] Study of the antibiotic residues in poultry meat in some of the EU countries and selection of the best compositions of lactic acid bacteria and essential oils against *Salmonella enterica* / Bartkiene E., M. Ruzauskas, V. Bartkevics, I. Pugajeva // *Poultry Science*. – 2020. pp. 1-12.
- [3] Павлів О.В. Санітарно-гігієнічні проблеми залишкових кількостей антибіотиків у продуктах тваринництва / О.В. Павлів // *Науковий вісник ЛНУВМБТ ім. С.З. Гжицького*. – 2012. – pp. 362-365.
- [4] Antibiotic residues in meat, milk and aquatic products in Shanghai and human exposure assessment / H. Wang, L. Ren, X. Yu, J. Hu // *Food Control*. – 2017. – Vol. 80, - pp. 217-225.
- [5] Normanno G. Occurrence, characterization and antimicrobial resistance of enterotoxigenic *Staphylococcus aureus* isolated from meat and dairy products / G. Normanno // *International Journal of Food Microbiology*. – 2007. – Vol. 115, N 3. – P. 290-296.
- [6] Горюк Ю. В. Біоти́пи золотистого стафілококу, які виділені з молока сирого та молочних продуктів домашнього виробництва, та їх чутливість до антибактеріальних препаратів / Ю. В. Горюк // *Проблеми зооінженерії та ветеринарної медицини*. – 2016. – Т. 32, N2. – С. 185-190.
- [7] Nawras N. J. Isolation and biotyping of *Staphylococcus aureus* from white cheese in basrah local markets / N. J. Nawras // *Bas. J. Vet. Res.* – 2011. – Vol. 88, N 10. – P.56-65.
- [8] Антибіотикорезистентність польових штамів мікроорганізмів / М. Д. Кучерук, Д. А. Засекин, Л. М. Виговська, В. О. Ушкалов // *Біоресурси і природокористування*. – 2018. – Т.10, N 5-6. – С.205-217.
- [9] Мікробіологічне забруднення молока і молочних продуктів за субклінічних маститів у корів та шляхи їх попередження / Г. Ф. Риженко, О. І. Горбатюк, В. О. Андріяшук, О. В. Жовнір, Т. М. Уховська, С. М. Тютюн, П. П. Каменчук // *Ветеринарна біотехнологія*. – 2016. – №29. – С. 233-241.
- [10] Founou L. L. Antibiotic Resistance in the Food Chain: A Developing Country-Perspective / L. L. Founou, R. C. Founou, S. Y. Essack // *Front Microbiol.* – 2016. – Vol. 7:1881.
- [11] Короткевич Ю. В. Анализ резистентности к антибиотикам энтеробактерий и энтерококков, выделяемых из пищевых продуктов / Ю. В. Короткевич // *Вопросы питания*. – 2016. – Т. 85, № 2. – С.5-13.
- [12] ГОСТ 9225-84 Молоко и молочные продукты. Методы микробиологического анализа. – М.: Стандартинформ, 2009. – 16 с.
- [13] ГОСТ 30347-2016 Молоко и молочные продукты. Методы определения *Staphylococcus aureus*. – М.: Стандартинформ, 2016. – 16 с.
- [14] ДСТУ ISO 6887-1:2003 Мікробіологія харчових продуктів і кормів для тварин. Готування досліджуваних проб, вихідної суспензії та десятикратних розведень для мікробіологічного дослідження. Частина 1. Загальні правила готування вихідної суспензії та десятикратних розведень
- [15] ГОСТ Р 54354-2011. Мясо и мясные продукты. Общие требования и методы микробиологического анализа. – М.: Стандартинформ, 2013. – 42 с.
- [16] Эльдельштейн М.В. Выявление β-лактамаз расширенного спектра у грамотрицательных бактерий с помощью фенотипических методов / М.В. Эльдельштейн // *Клиническая микробиология и антимикробная терапия*. – 2001. – Т.3, №2. – С. 183-189.
- [17] Marimuthu K. Screening for methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*... all doors closed / K. Marimuthu, S. Harbarth // *Current Opinion in Infectious Diseases*. – 2014. – Vol. 27. – N4, P.356-362.
- [18] Гостев В. В. Антибиотикорезистентность метициллинорезистентных *Staphylococcus aureus* / В.В. Гостев, О.С. Калиногорская, Л.Н. Попенко, Т.В. Черненко // *Антибиотики и химиотерапия*. – 2015. – Т. 60, №1-2. – С.3-9.
- [19] Khan A. Current and future treatment options for community-associated MRSA infection / A. Khan, B. Wilson, I.Gould // *Expert Opinion on Pharmacotherapy*. – 2018. Vol. 19. - N5, P. 457-470.
- [20] Zheng X. Combination antibiotic exposure selectively alters the development of vancomycin intermediate resistance in *Staphylococcus aureus* / X. Zheng, A. Berti, S. McCrone, M. Roch // *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. – 2018. – Vol. 62, N2. – P. 100-117.
- [21] Rybak J. Early experience with tedizolid: Clinical efficacy, pharmacodynamics, and resistance / J. Rybak, K. Marx, C. Martin // *Pharmacotherapy*. – 2014. Vol. 34, N 11. – P. 1198-1208.
- [22] Oh E. Antioxidant-based synergistic eradication of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) biofilms with bacitracin / Oh, E., Bae, J., Kumar, A., Choi, H., & Jeon, B. // *International Journal of Antimicrobial Agents*. – 2018. – Vol. 52, N1. – P. 96-99.
- [23] Para R. Microbial etiology in hospitalized North Indian adults with community-acquired pneumonia / R. Para, B. Fomda, R. Jan, S. Shah // *Lung India: Official Organ of Indian Chest Society*. – 2018. – Vol. 35, N2. – P. 108-115.
- [24] Magiorakos A.-P. Multidrug-resistant, extensively drug-resistant and pandrug-resistant bacteria: an international expert proposal for interim standard definitions for acquired resistance / A.-P. Magiorakos, A. Srinivasan, R.B. Carey, Y. Carmeli, M. E. Falagas // *Clinical Microbiology and Infection*. – 2012. – Vol. 18, N. 3. – P. 268-281.
- [25] Минаева Л. П. Проблемы безопасности мяса и продуктов из него при их загрязнении антибиотиками / Л. П. Минаева // *Вопросы диетологии*. – 2017. – Т.7, №4. – С.31-34.
- [26] Татарникова Н. А. Антибиотики в пищевых продуктах / Н. А. Татарникова, О. Г. Мауль // *Известия ОГАУ*. – 2014. – №5 (49). – С.208-2011.
- [27] Мережко О. Е. Формирование устойчивости микроорганизмов при внесении антибиотиков в корма / О. Е. Мережко, Н. Б. Станишевская // *Известия ОГАУ*. – 2015. – №2 (52). – С.174-176.
- [28] Mahami T. Microbial food safety risk to humans associated with poultry feed: the role of irradiation / T. Mahami, W. Togby-Tetteh, D. Kottoh, L. Amoakoah-Twum // *International journal of food science*. – 2019 – Vol.1. – P. 1-8.
- [29] Sanjit S. A. Multiple antibiotic-resistant, extended spectrum-β-Lactamase (ESBL)-producing enterobacteria in fresh seafood /

- S.A. Sanjit, M. Lekshmi, S. Prakasan, B. Nayak // Microorganisms. – 2017. – Vol. 30, N 5. – P. 37–49.
- [30] European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing et.al. Breakpoint tables for interpretation of MICs and zonediameters. Version 5.0, January. 2015.
- [31] Igbinoso E.O. Detection of Methicillin-Resistant Staphylococci Isolated from Food Producing Animals: A Public Health Implication / E.O. Igbinoso, A. Beshiru, L.U. Akporehe, A.G.Ogofure // Veterinary Sciences. – 2016. – Vol. 3, N3. – P. 2–14.
- [32] Dweba C.C. Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*: livestock-associated, antimicrobial, and heavy metal resistance/ C.C.Dweba, O.T. Zishiri, M.E. El Zowalaty // Infect Drug Resist. – 2018. – Vol.11. – P. 2497–2509.
- [33] Теоретичні аспекти створення харчових гідрогелів з глюкуроною кислотою / Є. А. Поливанов, Н. В. Кондратюк, О. Ю. Вієнко, І. П. Гончаренко // Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – 2020. – Т.5, N 1359. – С. 86–91.
- ## References
- [1] Chen, X., Zhu, W., Liu, X., Li, T. (2019). The growth performance, meat quality, and gut bacteria of broilers raised with or without antibiotics and green tea powder. *Journal of Applied Poultry Research*, 28(3), 712–721. <http://doi.org/10.3382/japr/pfz023>
- [2] Bartkiene, E., Ruzauskas, M., Bartkevics, V., Pugajeva, I. (2020). Study of the antibiotic residues in poultry meat in some of the EU countries and selection of the best compositions of lactic acid bacteria and essential oils against *Salmonella enterica*. *Poultry Science*, 1–12 <http://doi.org/10.1016/j.psj.2020.05.002>
- [3] Bartkiene, E., Ruzauskas, M., Bartkevics, V., Pugajeva, I. (2020). Study of the antibiotic residues in poultry meat in some of the EU countries and selection of the best compositions of lactic acid bacteria and essential oils against *Salmonella enterica*. *Poultry Science*, 1–12 <http://doi.org/10.1016/j.psj.2020.05.002>
- [4] Wang, H., Ren, L., Yu, X., Hu, J. (2017). Antibiotic residues in meat, milk and aquatic products in Shanghai and human exposure assessment. *Food Control*, 80, 217–225. <http://doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.04.034>
- [5] Normanno, G. (2007). Occurrence, characterization and antimicrobial resistance of enterotoxigenic *Staphylococcus aureus* isolated from meat and dairy products. *International Journal of Food Microbiology*, 115(3), 290–296. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2006.10.049>
- [6] Goriuk Yu. V. (2016). [Staphylococcus aureus biotypes isolated from raw milk and home-made dairy products and their sensitivity to antibacterial drugs]. *Problemy zooinzhenerii ta veterynarnoi medytsyny – The problems of zooengineering and veterinary medicine*, 32(2), 185–190 (in Ukrainian).
- [7] Nawras, N. J. (2011). Isolation and biotyping of *Staphylococcus aureus* from white cheese in basrah local markets. *Bas. J. Vet. Res.* 88(10), 56–65. <https://doi.org/10.33762/bvetr.2011.55025>
- [8] Kucheruk, M. D., Zasekyn, D. A., Vyhovska, L. M., Ushkalov, V. O. (2018). [Antibiotic resistance of field strains of microorganisms]. *Bioresursy i pryrodokorystuvannia. – Bioresources and nature management*, 10(5–6), 205–217 (in Ukrainian).
- [9] Ryzhenko, H. F., Horbatiuk, O. I., Andriashchuk, V. O., Zhovnir, O. V. (2016). [Microbiological contamination of milk and dairy products in subclinical mastitis in cows and ways to prevent them]. *Veterinary biotechnology*, 29, 233–241.
- [10] Founou, L. L. (2016). Antibiotic Resistance in the Food Chain: A Developing Country-Perspective. *Front Microbiol.* 7, 1881. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01881>
- [11] Korotkevych, Yu. V. (2016). [Analysis of antibiotic resistance of enterobacteria and enterococci isolated from food]. *Voprosy pitaniya. – Nutrition issues*, 85(2), 5–13.
- [12] Euro-Asian Council for Standardization, Metrology and Certification (2009). [Milk and dairy products. Microbiological analysis methods]. (GOST 9225-84). Moscow, Standartinform (in Russian).
- [13] Euro-Asian Council for Standardization, Metrology and Certification (2016). [Milk and dairy products. Methods for the determination of *Staphylococcus aureus*]. (GOST 30347-2016). Moscow, Standartinform (in Russian).
- [14] State Committee for Technical Regulation and Consumer Policy of Ukraine. (2003). [Microbiology of food and animal feed. Preparation of test samples, initial suspension and ten-fold dilutions for microbiological examination. Part 1. General rules for preparation of the initial suspension and ten-fold dilutions]. (DSTU ISO 6887-1:2003). Kyiv, Derzhpozhyvstandart Ukraine (in Ukrainian).
- [15] Federal Agency on Technical Regulating and Metrology (2011). [Meat and meat products. General requirements and methods of microbiological analysis]. (GOST R P 54354-2011). Moscow, Standartinform (in Russian).
- [16] Jeidel'shtejn, M.V. (2001) Vyjavlenie β -laktamaz rasshirennogo spektra u gramotricatel'nyh bakterij s pomoshh'ju fenotipicheskikh metodov. *Klinicheskaja mikrobiologija i antimikrobnaja terapija*, 3(2), 183–189 (in Russian).
- [17] Marimuthu, K., & Harbarth, S. (2014). Screening for methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. *Current Opinion in Infectious Diseases*, 27(4), 356–362. <https://doi.org/10.1097/QCO.0000000000000081>
- [18] Gostev, V. V., Kalinogorskaja, O. S., Popenko, L. N., Chernen'kaja, T. V., Naumenko, Z. S., Voroshilova, T. M., Zaharova, J. A., Hohlova, O. E., Kruglov, A. N., Ershova, M. G., Molchanova, I. V., & Sidorenk, S. V. (2015). Antibiotikorezistentnost' metitsillinorezistentnyh *Staphylococcus aureus*, cirkulirujushih v Rossijskoj Federacii. *Antibiotiki i Himioterapija*, 60(1–2), 3–9 (in Russian).
- [19] Khan, A., Wilson, B., & Gould, I. (2018). Current and future treatment options for community-associated MRSA infection. *Expert Opinion on Pharmacotherapy*, 19(5), 457–470. [doi: 10.1080/14656566.2018.1442826](https://doi.org/10.1080/14656566.2018.1442826)
- [20] Zheng, X., Berti, A., McCrone, S., Roch, M., Rosato, A., Rose, W., & Chen B. (2018). Combination antibiotic exposure selectively alters the development of vancomycin intermediate resistance in *Staphylococcus aureus*. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 62(2), 10–17. <https://doi.org/10.1128/AAC.02100-17>
- [21] Rybak, J., Marx, K., & Martin, C. (2014). Early experience with tedizolid: Clinical efficacy, pharmacodynamics, and resistance. *Pharmacotherapy*, 34(11), 1198–1208. <https://doi.org/10.1002/phar.1491>

- [22] Oh, E., Bae, J., Kumar, A., Choi, H., & Jeon, B. (2018). Antioxidant-based synergistic eradication of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) biofilms with bacitracin. *International Journal of Antimicrobial Agents*. 52(1), 96-99. <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2018.03.006>
- [23] Para, R., Fomda, B., Jan, R., Shah, S., & Koul, P. (2018). Microbial etiology in hospitalized North Indian adults with community-acquired pneumonia. *Lung India: Official Organ of Indian Chest Society*, 35(2), 108–115. <https://doi.org/10.4103/lungindia.lungindia.288.17>
- [24] Magiorakos, A.-P., Srinivasan, A., Carey, R. B., Carmeli, Y., Falagas, M. E., Giske, C. G., Harbarth, S., Hindler, J. F., Kahlmeter, G., Olsson-Liljequist, B., Paterson, D. L., Rice, L. B., Stelling, J., Struelens, M. J., Vatopoulos, A., Weber, J. T., Monnet D. L. (2012). Multidrug-resistant, extensively drug-resistant and pandrug-resistant bacteria: an international expert proposal for interim standard definitions for acquired resistance. *Clinical Microbiology and Infection*, 18(3), 268–281. <https://doi.org/10.1111/j.1469-0691.2011.03570.x>
- [25] Minaeva, L. P. (2017). [The safety problems of meat and products from it when they are contaminated with antibiotics]. *Voprosy dietologii – Nutritional Issues*. 7(4), 31–34.
- [26] Tatarnikova, N. A. (2014). [Antibiotics in food]. *Izvestija OGAU*. 5(49), 208-211.
- [27] Merezhko, O. E. (2015). [The formation of the resistance of microorganisms when antibiotics are added to feed]. *Izvestija OGAU*. 2 (52). 174–176.
- [28] Mahami T., Togby-Tetteh W., Kottoh D., Amoakoah-Twum L. (2019). Microbial food safety risk to humans associated with poultry feed: the role of irradiation. *International journal of food science*. <https://doi.org/10.1155/2019/6915736>
- [29] Sanjit S. A., Lekshmi M., Prakasan S., Nayak B. B., Kumar S. (2017). Multiple antibiotic-resistant, extended spectrum-β-Lactamase (ESBL)-producing enterobacteria in fresh seafood. *Microorganisms*, 5(3). 30. <https://doi.org/10.3390/microorganisms5030053>
- [30] European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing et.al. Breakpoint tables for interpretation of MICs and zonediameters. Version 5.0, January. 2015.
- [31] Igbiosa, E. O., Beshiru, A., Akporehe, L. U., Ogofure, A. G. (2016) Detection of methicillin-resistant *Staphylococci* isolated from food producing animals: A public health implication. *Vet Sci*. 3(3). 14. <https://doi.org/10.3390/vetsci3030014>
- [32] Dweba, C. C., Zishiri, O. T., El Zowalaty, M. E. (2018). Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*: livestock-associated, antimicrobial, and heavy metal resistance. *Infect Drug Resist*. 11, 2497–2509. <https://doi.org/10.2147/IDR.S175967>
- [33] Polyvanov, Ye. A., Kondratiuk, N. V., Viiienko, O. Yu., Honcharenko, I. P. (2020). [Theoretical aspects of creating food hydrogels with glucuronic acid]. *Visnyk NTU «KhPI», Seriya: Innovatsiini doslidzhennia u naukovykh robotakh studentiv*, 5(1359), 86–91. <https://doi.org/10.20998/2220-4784.2020.05.13>

Scientific journal
JOURNAL OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGIES
Vol. 28, Issue 1, 2020
(in Ukrainian, Russian and English languages)

Editors S. I. Okovytyy, T. M. Stepanova
Corrector K. A. Plyasovskaya, T. M. Stepanova
Computer makeup K. A. Plyasovskaya

Signed for publication .07.2020. Format 60 x 84¹/₈. Print Digital.

Conv. print. sh. 15,3. Circulation 50. Order №

State Certificate of Registration KB № 23401-13241ПП from 24.05.2018

Address of publisher
72, Gagarin Ave., Dnipro, 49010, Ukraine
tel.: +(38056)776-82-23, e-mail: chem.dnu@gmail.com

PD of Oles Honchar DNU, 72, Gagarin Ave., Dnipro, 49010.
PC «Lira», 5, Naukova St., Dnipro, 49107.
State Certificate of Registration DK №6024 from 26.02.2018.