



# ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК

ISSN 2072-8921

ФГБОУ ВО  
АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. И. И. ПОЛЗУНОВА

№ 2

2023

# Ползуновский ВЕСТНИК

ISSN 2072-8921

Регистрационный номер ПИ № ФС 77-75624  
выдан Федеральной службой по надзору в сфере  
связи, информационных технологий и массовых  
коммуникаций 19.04.2019 г.

Префикс DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921  
ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2002 г.

Периодичность – 4 номера в год

№ 2 2023 г.

Научный журнал  
входит в перечень ВАК (K1), RSCI (ядро РИНЦ)

## ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Гурьев Алексей Михайлович  
д.т.н., проф. АлтГТУ (г. Барнаул)

## ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Маюрникова Лариса Александровна  
д.т.н., проф., зав. каф. «Технология и организация  
общественного питания» КемГУ (г. Кемерово)

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Сакович Г. В., академик РАН (г. Бийск)  
Мэй Шунчи, проф., декан УТУ (г. Ухань, Китай)  
Лыгденов Б. Д., д.т.н., проф. УТУ(г. Ухань, Китай)  
Солтан О. И. А., к.т.н., лектор каф. «Наука о продуктах питания», Сельскохозяйственный факультет,  
Миния университет (г. Эль-Миния, Египет)  
Бессон Р., проф., директор Международного российско-французского центра инноваций и  
трансфера технологий (г. Безансон, Франция)  
Дебердеев Т. Р., д.т.н., зав. каф. «Технологии переработки полимеров и композиционных  
материалов» КНИТУ(г. Казань)  
Ильясов С. Г., д.х.н., заместитель директора по научной работе ИПХЭТ СО РАН (г. Бийск)  
Блазнов А. Н., д.т.н., заведующий лабораторией материаловедения и минерального сырья  
ИПХЭТ СО РАН, (г. Бийск)  
Петров Е. А., д.т.н., проф., декан инженерного спецфакультета БТИ (г. Бийск)  
Деев В. Б., д.т.н., проф., главный научный сотрудник Инжинирингового центра «Литейные  
технологии и материалы» НИТУ МИСиС (г. Москва)  
Батаев В. А., д.т.н., проф. НГТУ (г. Новосибирск)  
Коновалов С. В., д.т.н., проф., зав. каф. «Технологии металлов и авиационного материаловедения»  
Самарского университета (г. Самара)  
Щетинин М. П., д.т.н., проф., проректор по научной работе МГУПП (г. Москва)  
Тамова М. Ю., д.т.н., проф., зав. каф. «Общественного питания и сервиса» КубГТУ (г. Краснодар)  
Попов В. Г., д.т.н., доц., зав. каф. «Товароведение и технологии продуктов питания» ТИУ (г. Тюмень)  
Егорова Е. Ю., д.т.н., доц., зав. каф. «Технология хранения и переработки зерна» АлтГТУ (г. Барнаул)  
Майоров А. А., д.т.н., проф., главный научный сотрудник ФГБНУ ФАНЦА (г. Барнаул)  
Новоселов С. В., д.т.н., доц. АлтГТУ (г. Барнаул)  
Коньшин В. В., д.т.н., проф., зав. каф. «Химическая технология» АлтГТУ (г. Барнаул)  
Романов А. С., д.т.н., проф., зам. директора ООО «Балтийский пекарский дом» (г. Калининград)  
Алтухов И. В., д.т.н., доц. ИрГАУ (г. Иркутск)  
Гуринович Г. В., д.т.н., проф., зав. каф. «Технология продуктов питания животного происхождения»  
КемГУ (г. Кемерово)  
Ананьева Е. С., к.т.н., доц. АлтГТУ (г. Барнаул)

## ОТВЕТСТВЕННЫЙ ЗА ВЫПУСК

Стопорева Татьяна Александровна,  
к.т.н., начальник ОРПД АлтГТУ (г. Барнаул)

## ТЕХНИЧЕСКИЙ РЕДАКТОР

Проскура Николай Анатольевич,  
редактор АлтГТУ (г. Барнаул)

## УЧРЕДИТЕЛИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ «АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. И. И. ПОЛЗУНОВА»

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ  
ВОДНЫХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ИНДЕКС: 73664 (Урал-Пресс)

## АДРЕС РЕДАКЦИИ И ИЗДАТЕЛЯ

656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина 46, Алтайский государственный технический университет  
им. И.И. Ползунова (АлтГТУ), тел. (3852) 29-09-46, e-mail: polz\_journal@mail.ru, Стопорева Т. А.  
Сайт журнала: <https://ojs.altstu.ru/index.php/PolzVest>  
Дата выхода в свет 10.07.2023 г.  
Цена 600 рублей.



# Polzunovskiy VESTNIK

ISSN 2072-8921

DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921  
EST. IN 2002.

Publication frequency: quarterly

№ 2 2023

SCIENTIFIC JOURNAL

## EDITOR-IN-CHIEF

**Aleksey Guriev**

Doctor of Technical Sciences, professor at  
ASTU, Barnaul, Russia

## DEPUTY EDITOR-IN-CHIEF

**Larisa Mayurnikova**

Doctor of Technical Sciences, professor at  
KemSU, Kemerovo, Russia

## EDITORIAL BOARD

**Gennady Sakovich**, RAS academician, Biysk, Russia

**Mei Shunqi**, professor, WTU, Wuhan, China

**Burial Lygdenov**, Doctor of Technical Sciences, WTU, Wuhan, China

**Soltan Osama Ismaeil Ahmed**, Candidate of Technical Sciences, Lecturer, Minia University, El-Minia, Egypt

**Raimond Besson**, professor, Besancon, France

**Timur Deberdev**, Doctor of Technical Sciences, KNRTU, Kazan, Russia

**Sergey Ilyasov**, Doctor of Chemical Sciences, IPCET SB RAS, Biysk, Russia

**Aleksey Blaznov**, Doctor of Technical Sciences, IPCET SB RAS, Biysk, Russia

**Evgeny Petrov**, Doctor of Technical Sciences, BTI, Biysk, Russia

**Vladislav Deev**, Doctor of Technical Sciences, NUST MISIS, Moscow, Russia

**Vladimir Bataev**, Doctor of Technical Sciences, NSTU, Novosibirsk, Russia

**Sergei Konovalov**, Doctor of Technical Sciences, Samara University, Samara, Russia

**Mikhail Shchetinin**, Doctor of Technical Sciences, MSUFP, Moscow, Russia

**Maya Tamova**, Doctor of Technical Sciences, KubSTU, Krasnodar, Russia

**Vladimir Popov**, Doctor of Technical Sciences, TIU, Tyumen, Russia

**Elena Egorova**, Doctor of Technical Sciences, ASTU, Barnaul, Russia

**Aleksandr Mayorov**, Doctor of Technical Sciences, FASCA, Barnaul, Russia

**Sergei Novoselov**, Doctor of Technical Sciences, ASTU, Barnaul, Russia

**Vadim Konshin**, Doctor of Technical Sciences, ASTU, Barnaul, Russia

**Aleksandr Romanov**, Doctor of Technical Sciences, professor, LLC "Baltisky Bakery House",  
Kaliningrad, Russia

**Igor Altukhov**, Doctor of Technical Sciences, Associate professor, IrSAU, Irkutsk, Russia

**Galina Gurinovich**, Doctor of Technical Sciences, professor, KemSU, Kemerovo, Russia

**Elena Ananieva**, Candidate of Technical Sciences, Associate professor, ASTU, Barnaul, Russia

## ISSUE MANAGER

**Tatiana Stoporeva**

Candidate of Technical Sciences, ASTU,  
Barnaul, Russia

## TECHNICAL EDITOR

**Nikolay Proskura**

Editor, ASTU, Barnaul, Russia

## FOUNDERS

POLZUNOV ALTAI STATE TECHNICAL UNIVERSITY (ASTU)

INSTITUTE FOR WATER AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS OF THE SIBERIAN BRANCH OF THE  
RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES (IWEP SB RAS)

## PUBLISHER

Polzunov Altai State Technical University, phone.(3852) 29-09-46, e-mail: polz\_journal@mail.ru

**ADDRESS:** Prospect Lenina 46, office 119 GK, Barnaul, 656038, Altai region, Russia

**WEBSITE:** <https://ojs.altstu.ru/index.php/PolzVest>

Signed for printing 10.07.2023



# СОДЕРЖАНИЕ

## РАЗДЕЛ 1. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ

- В. С. Ильина, О. Б. Соколова, Е. Д. Шуватова, Пабло Аллох, Р. М. Мельчаков, А. И. Лепешкин, И. В. Александрова, Д. А. Бараненко*  
**Способ микроинкапсулирования масел, содержащих полиненасыщенные жирные кислоты, для использования в составе функциональных пищевых продуктов.....7**
- О. Н. Мусина, Е. М. Нагорных, Д. А. Усатюк, Н. И. Бондаренко*  
**Исследование возможности использования гидролизованного коллагена в технологии плавленого сыра .....15**
- Л. Н. Крикунова, Е. В. Ульянова, В. А. Трофимченко, О. Н. Ободеева*  
**Влияние биохимического состава фруктового сырья на процесс новообразования летучих компонентов при дистилляции .....22**
- Г. В. Алексеев, А. П. Савельев, Д. В. Сызранцев, Е. Н. Излева*  
**Регулирование режимов электроконтактной выпечки для компенсации упека тестозаготовок .....31**
- О. А. Гуляева, О. А. Ковалева, О. С. Киреева, Н. Н. Поповичева*  
**Антиоксидантные свойства антоциансодержащих фитобиотиков при производстве функционального напитка на основе молочной сыворотки .....37**
- С. Б. Есин, Е. А. Кладов*  
**Цифровой экспресс-анализ фракционного состава зерна гречихи как этап внедрения Индустрии 4.0 на зерноперерабатывающих предприятиях.....47**
- А. А. Петухов, И. А. Халявин, Б. П. Шипунов*  
**Применение микро волн для разложения пищевых продуктов при определении тяжелых металлов методом атомной абсорбции.....55**
- С. С. Кузьмина, Л. А. Козубаева, Е. Ю. Егорова*  
**Управление реологическими свойствами теста для обеспечения качества безглютенового печенья..... 60**
- Р. Х. Кандроков, В. А. Кирюшин*  
**Содержание клейковины и белка в отдельных потоках тритикалевой муки, полученных при сортовом помоле .....67**
- Д. В. Чащилов, А. А. Абросова, С. А. Симкин*  
**Исследование зависимости насыпной плотности от дисперсного состава овсяных хлопьев..... 76**
- Р. А. Журавлев, Е. Г. Дунец, Т. А. Джум, М. Ю.Тамова*  
**Технология производства и контроль качества бисквита с включением порошка из водорослей .....86**
- У. Ч. Чоманов, Г. Е. Жумалиева, Г. С. Актокалова, М.А. Идаятова, Д. Б. Муратханов, Г. Т. Жумалиева*  
**Использование продуктов переработки бахчевых культур в производстве мармелада..... 98**
- Е. А. Вечтомова, А. Ю. Просеков, О. В. Козлова, М. М. Орлова*  
**Биокаталитический способ извлечения жиров из нетрадиционного сырья.. 107**
- О. Н. Мусина, Е. М. Нагорных*  
**Влияние коллагена на структуро-механические характеристики плавленого сыра..... 112**
- П. Ю. Ачаликов, О. В. Окопная, А. А. Титова, М. С. Воронина, А. Н. Гуляева*  
**Порча животных жиров. Анализ жиров варёной колбасы в условиях окисления ..... 119**
- О. И. Калугина, А. С.Потанина, М. Г. Курбанова, Р. В. Крюк*  
**Реологические характеристики имитационного сыра ..... 124**
- М. П. Щетинин, А. И. Урманов*  
**Моделирование и математическая обработка результатов опытов по сушке семян рапса..... 131**
- Г. Й. Хабтемайкл, Л. А. Надточий, Т. Ф. Черных, Х. Р. Сиддик*  
**Биологически активные вещества семян чиа (Salvia Hispanica L.)..... 136**



---

## РАЗДЕЛ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, МЕТАЛЛУРГИЯ

---

- Д. Н. Лабунский, И. А. Панченко, С. В. Коновалов, В. К. Дробышев, Д. А. Бессонов*  
**Исследование структуры и свойств алюминиевого сплава 7075, полученного проволочно-дуговым аддитивным способом**.....147
- М. К. Джубари, Б. С. Таха*  
**Очистка сточных вод заводов по производству пигментов в два этапа: приготовление активированного угля и процесс электродиализа**.....155
- В. В. Бауэр, О. М. Горелова, О. Ю. Сартакова*  
**Фиторемедиация как перспективный метод очистки почв от тяжелых металлов** .....160
- Е. Н. Неверов, И. А. Короткий, С. А. Самар, П. С. Коротких*  
**Схемное решение низкотемпературной установки с рециркуляцией диоксида углерода для снижения экологической нагрузки на окружающую среду** .....166
- Л. А. Зайцева, В. В. Волкова, И. Э. Миневич*  
**Получение целлюлозного продукта из конопляной лужги** .....174
- Х. Н. Хо, А. П. Рахматуллина, М. А. Ибрагимов, К. З. Ле, В. Х. Дане*  
**Разработка водонабухающих резин на основе натурального каучука и натрийкарбоксиметилцеллюлозы** .....184
- А. Е. Проценко, В. В. Петров, А. Н. Проценко, И. А. Люхо*  
**Химический рециклинг стеклопластиков с термореактивной матрицей в среде сверхкритического этанола**.....193
- А. А. Кычкин, А. К. Кычкин, А. Г. Туисов, М. П. Лебедев, Е. С. Ананьева*  
**Влияние углеродных нанотрубок на упруго-прочностные свойства эпоксидного связующего** ..... 201
- Х. Н. Хо, А. П. Рахматуллина, К. З. Ле, В. Х. Дане*  
**Использование наноцеллюлозы для модифицирования водонабухающих резины на основе натурального каучука и натрийкарбоксиметилцеллюлозы** ..... 208
- С. А. Лысых, У. Л. Мишигдоржийн, Ю. П. Хареев, П. В. Москвин, М. С. Воробьев, М. А. Мокеев*  
**Электронно-пучковая модификация боридных диффузионных слоев на поверхности штамповой стали 5ХНМ** .... 217
- Н. А. Манакоев, А. М. Ерёмин*  
**Формирование магнитной анизотропии и гистерезисных свойств пленок R-Fe**..... 225
- С. Г. Иванов, М. А. Гурьев, А. М. Гурьев, Б. Д. Лыгденов*  
**Влияние технологических параметров термической обработки на структуру и свойства ответственных деталей из стали X12MФ** ..... 230
- И. С. Губарева, А. А. Гаан, О. В. Белова, В. А. Новоженов, В. П. Смагин, А. И. Калинин, Л. В. Затонская*  
**Синтез и характеристика галлата гадолиния перовскитной структуры** ..... 238
- АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ** ..... 245

# CONTENTS

## SECTION 1. FOOD TECHNOLOGY

- V. S. Ilina, O. B. Sokolova, E. D. Shuvatova, P. Alloh, R. M. Melchakov, A. I. Lepeshkin, I. V. Aleksandrova, D.A. Baranenko*  
**Method for microencapsulation of oils containing polyunsaturated fatty acids for use in functional food products**.....7
- O. N. Musina, D. A. Usatyuk, E. M. Nagornykh, N. I. Bondarenko*  
**Investigation of the possibility of using hydrolyzed collagen in processed cheese technology**.....15
- L. N. Krikunova, E. V. Ulyanova, V. A. Trofimchenko, O. N. Obodeeva*  
**Fruit raw biochemical composition influence to volatile components formation process during distillation.** .....22
- G. V. Alekseev, A. P. Savelyev, D. V. Syzrantsev, E. N. Ivleva*  
**Regulation of electrocontact baking modes to compensate for the baking of dough pieces**.....31
- O. A. Gulyaeva, O. A. Kovaleva, O.S. Kireeva, N. N. Popovicheva*  
**Antioxidant properties of anthocyanin-containing phytobiotics in the production of a functional drink based on whey**.....37
- S. B. Yesin & E. A. Kladov*  
**Digital express analysis of buckwheat grain fractional composition as a stage of industry 4.0 introduction at grain processing enterprises** .....47
- A. A. Petukhov, I. A. Khalyavin, B. P. Shipunov*  
**Use of microwaves for decomposition food products in the determination heavy metals by atomic absorption** .....55
- S. S. Kuzmina, L. A. Kozubaeva, E. Yu. Egorova*  
**Control of rheological properties of the dough to ensure the quality of glutenfree cookies** .....60
- R. Kh. Kondrakov, V. A. Kiryushin*  
**Gluten and protein content in individual flows of triticale flour obtained when varietal grinding** .....67
- D. V. Chashchilov, A. A. Abrosova, S. A. Simkin*  
**Investigation the dependence of bulk density on the dispersed composition oat flakes**..... 76
- R. A. Zhuravlev, E. G. Dunets, T. A. Jum, M. Yu Tamova*  
**Production technology and quality control of sponge cake with inclusion of algae powder** ..... 86
- U. C. Chomanov, G. E. Zhumaliyeva, M. A. Idayatova, D. B. Muratkhanov, G. T. Zhumaliyeva*  
**Use of melon processing products in production of marmalade**..... 98
- E. A. Vechtomova, A. Yu. Prosekov, O. V. Kozlova, M. M. Orlova*  
**Biocatalytic method of extracting fats from unconventional raw materials.**..... 107
- O. N. Musina, E. M. Nagornykh*  
**Investigation of the possibility of using hydrolyzed collagen in processed cheese technology**..... 112
- P. Yu. Achalikov, O. V. Okopnaya, A. A. Titova, M. S. Vorona, A. N. Gulyaeva*  
**Spoilage of animal fats. Analysis of boiled sausage fats under oxidation conditions** ..... 119
- O. I. Kalugina, A. S. Potanina, M. G. Kurbanova, R. V. Kryuk*  
**Rheological characteristics of imitation cheese**..... 124
- M. P. Shchetinin, A. I. Urmanov*  
**Modeling and mathematical processing of the results of experiments on drying rapeseed** ..... 131
- Ye. H. Gebremeskal, L. A. Nadtochii, T. F. Chernykh, H. R. Siddique*  
**Biological active substances based on chia seeds (*Salvia Hispanica* L.)** ..... 136

---

## SECTION 2. CHEMICAL TECHNOLOGIES, MATERIALS SCIENCES, METALLURGY

---

<i>D. N. Labunsky, I. A. Panchenko, S. V. Konovalov, V. K. Drobyshev, D. A. Besonov</i> <b>Study of the structure and properties of aluminum alloy 7075 produced by a wire-arc additive manufacturing.....</b>	147
<i>M. Q. Gubari, B. S. Taha</i> <b>Wastewater treatment of pigment production plants in two stages: prepared activated carbon and electro dialysis process.....</b>	155
<i>V. V. Bauer, O. Y. Sartakova, O. M. Gorelova</i> <b>Phytoremediation as a promising method of soil purification from heavy metals.....</b>	160
<i>E. N. Neverov, I. A. Korotkiy, S. A. Samar, P. S. Korotkikh</i> <b>Schematic solution of a low-temperature installation with carbon dioxide recirculation to reduce the environmental burden on the environment .....</b>	166
<i>L. A. Zaitseva, A. V. Volkova, I. E. Minevich</i> <b>Extraction of cellulose fibers from hemp husk .....</b>	174
<i>Kh. N. Ho, A. P. Rakhmatullina, M. A. Ibragimov, Q. D. Le, V. H. Dang</i> <b>Development of water-swella ble rubbers based on natural rubber and sodium carboxymethyl cellulose.....</b>	184
<i>A. E. Protsenko, V. V. Petrov, A. N. Protsenko, I. A. Lyukho</i> <b>Chemical recycling of fiberglass reinforced thermosetting plastics using supercritical ethanol.....</b>	193
<i>A. Kychkin, A. K. Kychkin, A. G. Tuisov, M. P. Lebedev, E. S. Anan'eva</i> <b>Influence of one-wall carbon nanotubes on the elastic-strength properties of epoxy binding.....</b>	201
<i>Kh. N. Ho, A. P. Rakhmatullina, Q. D. Le, V. H. Dang</i> <b>Use of nanocellulose for modifying water-swelling rubbers based on natural rubber and sodium carboxymethylcellulose.....</b>	208
<i>S. A. Lysykh, U. L. Mishigdorzhyn, Y. P. Karaev, P. V. Moskvina, M. S. Vorobyov, M. A. Mokeev</i> <b>Electron-beam modification of boride diffusion layers on the surface of 5KhNM die steel.....</b>	217
<i>N. A. Manakov, A. M. Eremin</i> <b>Formation of magnetic anisotropy and hysteresis properties of R-Fe films .....</b>	225
<i>M. A. Guriev, S. G. Ivanov, A. M. Guriev, B. D. Lygdenov</i> <b>Influence of technological parameters of heat treatment on the structure and properties of critical parts made of steel X12MF .....</b>	230
<i>I. S. Gubareva, A. A. Gaan, O. V. Belova, V. A. Novozhenov, V. P. Smagin, A. I. Kalinin, L. V. Zatonskaya</i> <b>Synthesis and characterization of gadolinium gallate perovskite structure .....</b>	238
<b>AUTHOR'S INDEX .....</b>	245



## РАЗДЕЛ 1. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ

Научная статья  
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)  
УДК664.34

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.001



### СПОСОБ МИКРОИНКАПСУЛИРОВАНИЯ МАСЕЛ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ, ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СОСТАВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Виктория Сергеевна Ильина <sup>1</sup>, Ольга Борисовна Соколова <sup>2</sup>,  
Елена Дмитриевна Шуватова <sup>3</sup>, Пабло Аллох <sup>4</sup>, Роман Максимович Мельчаков <sup>5</sup>,  
Артем Ильич Лепешкин <sup>6</sup>, Ирина Витальевна Александрова <sup>7</sup>,  
Денис Александрович Бараненко <sup>8</sup>

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

<sup>1</sup> victoria.ilina@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6909-6819>

<sup>2</sup> obsokolova@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7440-4572>

<sup>3</sup> edshuvatova@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7525-1937>

<sup>4</sup> pabloalloh@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4954-9470>

<sup>5</sup> roman.melchakov@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0642-3325>

<sup>6</sup> artem.lepeshkin@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9118-1449>

<sup>7</sup> ivaleksandrova@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6598-3541>

<sup>8</sup> denis.baranenko@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9284-4379>

**Аннотация.** С целью обогащения продуктов питания функциональными пищевыми ингредиентами для профилактики сахарного диабета 2 типа был разработан способ микроинкапсулирования масел, содержащих полиненасыщенные жирные кислоты. Объектами изучения были выбраны кунжутное, льняное и рыжиковое масла, согласно литературным данным, содержащие полиненасыщенные жирные кислоты в большом количестве. Исследовали содержание полиненасыщенных жирных кислот в образцах растительных масел методом газовой хромато-масс спектрометрии, наибольшее количество целевых жирных кислот оказалось в рыжиковом масле, которое было использовано при создании микрокапсул. Определяли параметры способа инкапсулирования масла с полиненасыщенными жирными кислотами с использованием инкапсулятора BUCHIB-390. Материалом матрицы капсул выбран 2,0 % раствор альгината натрия, раствор-отвердитель представлял собой 4,0 % раствор лактата кальция, количество биологически активного вещества составило 17 % (от общей смеси), диаметр отверстия форсунки инкапсулятора 150 мкм, частота 1600 Гц. Получен инкапсулированный пищевой ингредиент, содержащий полиненасыщенные жирные кислоты, размер капсул не превышает 350 мкм. По результатам физико-химических исследований доказано возможное использование пищевого ингредиента в составе функциональных пищевых продуктов – микрокапсулы выдерживают диапазон pH от 3 до 7 и возможность мгновенной пастеризации. Подтверждена возможность использования микрокапсул с полиненасыщенными жирными кислотами рыжикового масла в составе продуктов питания, обеспечивая их функциональность в отношении сахарного диабета 2 типа. Полученные результаты могут быть использованы для расширения ассортимента пищевой продукции функционального назначения.

© Ильина В. С., Соколова О. Б., Шуватова Е. Д., Аллох П., Мельчаков Р. М., Лепешкин А. И., Александрова И. В., Бараненко Д. А., 2023



**Ключевые слова:** пищевые технологии, функциональные продукты питания, инкапсулирование, биологически активные вещества, растительные масла, полиненасыщенные жирные кислоты, сахарный диабет 2 типа.

**Для цитирования:** Способ микроинкапсулирования масел, содержащих полиненасыщенные жирные кислоты, для использования в составе функциональных пищевых продуктов / В.С. Ильина [и др.] // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 7–14. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.001. EDN: <https://elibrary.ru/LRFKWR>.

Original article

## METHOD FOR MICROENCAPSULATION OF OILS CONTAINING POLYUNSATURATED FATTY ACIDS FOR USE IN FUNCTIONAL FOOD PRODUCTS

Victoria S. Ilina<sup>1</sup>, Olga B. Sokolova<sup>2</sup>, Elena D. Shuvatova<sup>3</sup>, Pablo Alloh<sup>4</sup>,  
Roman M. Melchakov<sup>5</sup>, Artem I. Lepeshkin<sup>6</sup>, Irina V. Aleksandrova<sup>7</sup>,  
Denis A. Baranenko<sup>8</sup>

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ITMO University, Saint-Petersburg, Russia

<sup>1</sup> victoria.ilina@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6909-6819>

<sup>2</sup> obsokolova@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7440-4572>

<sup>3</sup> edshuvatova@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7525-1937>

<sup>4</sup> pabloalloh@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4954-9470>

<sup>5</sup> roman.melchakov@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0642-3325>

<sup>6</sup> artem.lepeshkin@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9118-1449>

<sup>7</sup> ivaleksandrova@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6598-3541>

<sup>8</sup> denis.baranenko@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9284-4379>

**Abstract.** To enrich food products with functional food ingredients for the prevention of type 2 diabetes mellitus, a method for microencapsulating oils containing polyunsaturated fatty acids was developed. The objects of study were sesame, linseed and camelina oils which according to the literature data contain large amounts of polyunsaturated fatty acids. The content of polyunsaturated fatty acids in plant oil samples was studied by gas chromatography-mass spectrometry, where the largest amount of target fatty acids was found in camelina oil which was used to create microcapsules. The parameters of the method for encapsulating oil with polyunsaturated fatty acids were determined using the BUCHI B-390 encapsulator - the 2.0% sodium alginate solution as material of the capsule matrix, the 4.0% calcium lactate as hardener solution, the amount of biologically active substance was 17% (from total mixture), encapsulator nozzle hole diameter 150  $\mu\text{m}$ , frequency 1600 Hz. An encapsulated food ingredient containing polyunsaturated fatty acids has been obtained, the size of the capsules does not exceed 350 microns. According to the results of physical and chemical studies, the possible use of a food ingredient in the composition of functional foods has been proven - microcapsules withstand a pH range from 3 to 7 and possibility of shocking pasteurization. The possibility of using microcapsules with camelina oil polyunsaturated fatty acids in food products composition has been confirmed, providing their functionality in relation to type 2 diabetes mellitus. The results obtained can be used to expand the range of functional food products.

**Keywords:** food technology, functional foods, encapsulation, biologically active substances, plant oils, polyunsaturated fatty acids, type 2 diabetes mellitus.

**For citation:** Ilina, V.S., Sokolova, O.B., Shuvatova, E.D., Alloh, P., Melchakov, R.M., Lepeshkin, A.I., Aleksandrova, I.V. & Baranenko, D.A. (2023). Method for microencapsulation of oils containing polyunsaturated fatty acids for use in functional food products. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 7-14. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.001. EDN: <https://elibrary.ru/LRFKWR>.

# СПОСОБ МИКРОИНКАПСУЛИРОВАНИЯ МАСЕЛ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ, ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СОСТАВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

## ВВЕДЕНИЕ

Зародившийся еще в 30-х годах 20 века метод инкапсулирования – процесс образования частиц (капсул) размером от нескольких микрон до нескольких миллиметров, при котором целевой материал включается в другой материал [1], – является хорошо изученным и перспективным для использования в разных отраслях промышленности. Разнообразие методов получения капсул позволяет исследователям и производителям использовать в качестве инкапсулируемого вещества соединения разной природы. Структура капсул состоит из стенки, образованной капсулирующим агентом, и целевого материала, при этом целевой материал может быть как сосредоточен в центре капсулы, образуя ядро, так и равномерно распределен в капсулирующем агенте. В зависимости от выбранных материалов может меняться и форма капсул [2]. Многообразие материалов, используемых в качестве капсулируемого агента, достаточно велико [3], и обширность выбора дает возможность для создания капсул, способных высвободить капсулят при разных условиях внешней среды [4].

Со-экструзия – метод, при котором в специальном оборудовании через концентрические форсунки разных диаметров под давлением проходят растворы капсулирующего агента и целевого материала. Раствор будущей стенки капсулы экструдирован через форсунку большего диаметра, окружая проходящий через внутреннее отверстие целевой компонент, после чего ламинарный поток обоих растворов разбивается на капли, размер которых зависит от выбранной частоты. В качестве капсулирующего агента исследователи применяют вещества, отвердевающие разными способами – для сахаров, восков используют охлаждение в воздухе или жидкости, для гидроколлоидов используют сушку горячим воздухом, для альгината и желатина – химическую обработку [5, 6]. Данный метод используется для снижения влияния внешней среды на капсулируемый компонент, для контроля высвобождения компонента, для сокрытия органолептических свойств компонента, а также для упрощения при использовании в технологическом процессе. В пищевой промышленности встречаются методы инкапсулирования, используемые для пищевых добавок, а также для ингредиентов – сухофруктов, орехов – при этом образуя макропоры [7].

Обогащение продуктов питания необходимыми микронутриентами и биологически

активными веществами не всегда возможно при прямом внесении данных веществ в продукт питания. Поэтому актуальна разработка методов, предотвращающих значительные количественные и качественные изменения в составе пищевых продуктов и ингредиентов, содержащих биологически активные вещества.

В настоящее время, по данным ВОЗ, 422 миллиона человек во всем мире страдают от сахарного диабета. Широко распространенный сахарный диабет 2 типа на данный момент нельзя вылечить, однако можно улучшить общее состояние человека и избежать осложнений, связанных с данным заболеванием, при помощи соблюдения ряда правил, таких как регулярные занятия спортом, снижение веса, определенный режим питания [8, 9]. Достаточно большой объем знаний в области патофизиологии диабета и наличие широкого спектра вариантов терапевтического лечения не привели к улучшению метаболического контроля заболевания, в связи с этим идет интенсивный поиск новых инновационных средств для лечения и профилактики диабета [10].

Научные данные свидетельствуют, что полиненасыщенные жирные кислоты – линоленовая, арахидоновая, эйкозопентаеновая, а также их метаболиты, такие как липоксин A4, эффективны в отношении сахарного диабета 2 типа и могут применяться для профилактики данного заболевания. Однако данные вещества крайне чувствительны к условиям внешней среды, поэтому необходимо разрабатывать способы их защиты от воздействия неблагоприятных факторов, одним из решений может быть создание микроинкапсулированного профилактического пищевого ингредиента на основе полиненасыщенных жирных кислот в составе растительных масел [11–15]. Насыщенные жиры – пальмитиновая и стеариновая – в свою очередь, являются провоспалительными компонентами, необходимо снижать их количество в рационе питания [13].

Существующие исследования в области микроинкапсулирования масел для их защиты от окисления доказывают рациональность и эффективность использования метода со-экструзии для этих целей [16]. Исследования по инкапсулированию имбирного масла с применением альгината в качестве капсулирующего агента показало самое низкое содержание продуктов окисления на протяжении периода хранения капсул, что свидетельствует о лучшей защите масла от воздействия кислорода воздуха [17]. Известен спо-

соб производства микрокапсулированного масла семян кенафа методом со-экструзии, материал капсулирующего агента – альгинат натрия с НМР пектином, показывающий эффективность инкапсулирования свыше 75 %, однако размеры капсул при этом находятся в диапазоне 450–575 мкм [18]. Описаны разработанные методом со-экструзии альгинатные микрокапсулы с эфирным маслом кедра с загрузкой 177,2 мг на 1 г капсул, при этом размер капсул составлял 600 мкм [19]. Был разработан способ микроинкапсулирования структурированных микрогелей, содержащих липиды, используя альгинат и каррагинан в качестве капсулирующих агентов, где внешний диаметр капсул составлял 2200–3400 мкм [20].

Известно, что применение инкапсулированных компонентов в составе продуктов питания имеет ряд ограничений: полученные капсулы не должны изменять свойственные продукту органолептические характеристики. Большинство исследователей, описывающих микрокапсулирование в пищевой промышленности, не уделяет внимание размеру полученных капсул, однако этот показатель является критически важным при их использовании. Размер капсул способен оказывать влияние на структуру и консистенцию продукта, что может отразиться на выборе потребителя в пользу других продуктов.

Таким образом, актуально исследование и разработка способов микроинкапсулирования компонентов, обладающих характеристиками, позволяющими их использование в составе функциональных пищевых продуктов, в том числе потенциально направленных на профилактику сахарного диабета 2 типа.

Цель работы – разработать способ инкапсулирования масел, богатых полиненасыщенными жирными кислотами, для использования в составе функциональных пищевых продуктов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследовать химический состав растительных масел, богатых полиненасыщенными жирными кислотами, сравнить полученный результат с информацией, представленной в литературе;
- разработать способ микроинкапсулирования масел, содержащих полиненасыщенные жирные кислоты, для использования в составе функциональных пищевых продуктов;
- оценить физико-химические свойства полученных инкапсулированных биологически активных ингредиентов для дальнейшего использования в составе продуктов питания.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводились в Университете ИТМО на базе лабораторий Мегафакультета Наук о жизни, а также Международного Научного Центра «Биотехнологии третьего тысячелетия» в период 2021–2022 гг.

Изучение научной информации по тематике проекта проводилось при помощи поиска высокорейтинговых статей в базах данных ВАК, Web Of Science и Scopus.

Материалом для исследований выступали приобретенные в сети розничной торговли растительные масла: масло кунжутное нерафинированное (ООО «Бизнесойл», Россия), масло льняное нерафинированное холодного отжима (ООО «Варненский комбинат хлебопродуктов», Россия) и масло рыжиковое нерафинированное холодного отжима (ООО «ПК «Вкусы здоровья», Россия).

Содержание жирных кислот в образцах определяли хромато-масс-спектрометрическим методом с использованием газового хроматографа-масс спектрометра GCMS-TQ8040 (производства Shimadzu, Япония). Условия проведения анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Режим измерения эфиров жирных кислот на газовом хромато-масс-спектрометре

Table 1 – Mode of carboxylic acids esters measurement using gas chromatography-mass spectrometer

Характеристика	Показатель
Режим сканирования	Сканирование в режиме полного ионного тока (TIC)
интервал масс	45–500
температура ионного источника	200 °С
температура интерфейса	250 °С
хроматографическая колонка	Rxi-5SiMs (30 м x 0,25 мм x 0,25 μm)
газ-носитель	Гелий
скорость газа-носителя	1,03 мл/мин
режим газового потока	Split/splitless режим (splitless 1 мин, затем split 10:1)
температура инжектора	220 °С
режим программирования температуры колонки	начальный изотермический участок 50 °С 1 мин, затем подъем температуры колонки до 250 °С (10 °С/мин), конечный изотермический участок 250 °С 10 мин
объем вводимой пробы	1 мкл
общее время хроматографирования	40 мин

## СПОСОБ МИКРОИНКАПСУЛИРОВАНИЯ МАСЕЛ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ, ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СОСТАВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Инкапсулирование методом со-экструзии осуществлялось при помощи оборудования Vuchi В-390 (Швейцария), где полимером, образующим стенку капсулы, был выбран альгинат натрия – наиболее распространенный полимерный материал для образования капсул с ядром липидной природы [1, 21].

Были оценены физико-химические свойства полученных капсул: термоустойчивость – для оценки возможности использования капсул в продуктах питания, проходящих термообработку, и рН – для оценки устойчивости капсул, и высвобождения инкапсулируемых биологически активных веществ в тонком кишечнике. Для определения термоустойчивости капсулы помещали в раствор хлорида кальция, раствор был доведен до кипения при атмосферном давлении и кипел в течение 30 мин. Для определения устойчивости к рН капсулы помещались в раствор HCl, имитирующий кислую среду желудка, с рН 3,0 на 3 ч. Для имитации щелочной среды кишечника

Таблица 2 – Содержание основных жирных кислот в исследуемых растительных маслах

Table 2 – The content of main fatty acids in the studied vegetable oils

Жирная кислота	Содержание жирных кислот в маслах (%)		
	Кунжутное масло	Льняное масло	Рыжиковое масло
Пальмитиновая (C16:0)	11,8	7,2	6,0
Стеариновая (C18:0)	4,4	3,2	2,0
Олеиновая (C18:1)	39,1	15,8	20,0
Линолевая (C18:2)	43,6	12,5	16,6
Линоленовая (C18:3)	–	49,7	37,2
Арахидоновая (C20:4)	–	–	0,8

Высокое содержание целевой полиненасыщенной линоленовой кислоты присутствует в льняном и рыжиковом масле. В рыжиковом масле также обнаружена биоактивная арахидоновая кислота. Таким образом, масло рыжика посевного было использовано в процессе инкапсулирования. Полученные данные по составу и содержанию жирных кислот в исследуемых маслах соответствуют данным, имеющимся в научных статьях [22–24], и соотносятся с данными ГОСТ 30623-2018 «Масла растительные и продукты со смешанным составом жировой фазы. Метод обнаружения фальсификации».

Был предложен способ по созданию микрокапсул, содержащих ПНЖК рыжикового масла, на инкапсуляторе ВUСНІВ-390. При работе на инкапсуляторе материалом для

капсулы помещались в раствор NaOH с рН 9,0 на 6 ч. После оценивали целостность капсул в условиях микроскопирования с применением светового микроскопа.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При анализе жирных кислот в образцах растительных масел использовалась их предколоночная дериватизация метиловым спиртом для получения метиловых эфиров жирных кислот. Для построения калибровочной зависимости в качестве исходного раствора использовали сертифицированный эталонный материал CRM 47885 Supelco 37 Component FAME Mix (производства Sigma-Aldrich, США), содержащий метиловые эфиры жирных кислот. Данный стандарт представляет собой раствор метиловых эфиров жирных кислот в дихлорметане. При исследовании химического состава растительных масел были получены результаты, представленные в таблице 2.

оболочек капсул был выбран альгинат натрия. Для создания капсул использовали раствор альгината натрия, липидную фракцию (рыжиковое масло с ПНЖК), раствор-отвердитель с лактатом кальция. Проведена серия опытов для обоснования параметров инкапсулирования, как оптимальные определены следующие параметры: в качестве материала стенки капсул – 2 % раствор альгината натрия; количество биологически активного вещества – 17 % (от общей смеси); форсунки диаметром 150 мкм; частота 1600 Гц; в качестве раствора-отвердителя – 4 % раствор лактата кальция. Такие параметры инкапсулирования обуславливаются консистенцией и свойствами выбранного рыжикового масла.

Полученные капсулы были рассмотрены под световым микроскопом Carl Zeiss Axio



Lab.A1 (режим: светлое поле, увеличение 40x) и электронным микроскопом Jeol JSM-6390 LA (режим: напряжение 5 kV, увеличение 55x) для выявления размера капсул. Фотографии, полученные в результате исследования, представлены на рисунке 1 и 2.

Полученные микрокапсулы имеют следующие физико-химические характеристики: размер до 350 мкм, выдерживают диапазон pH от 3 до 7, разрушаются при pH 9 – это означает, что, проходя кислую среду желудка, ПНЖК из капсул будут высвобождаться в необходимом для всасывания отделе желудочно-кишечного тракта – в тонком и толстом кишечнике.



Рисунок 1 – Микрокапсулы с ПНЖК рыжикового масла (световой микроскоп)

Figure 1 – Microcapsules with PUFA of camelina oil (light microscope)

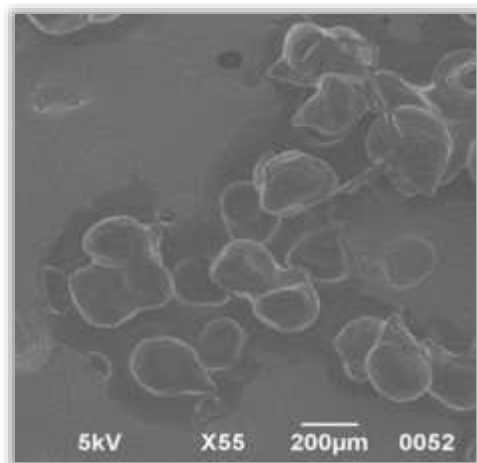


Рисунок 2 – Микрокапсулы с ПНЖК рыжикового масла после оценки термостабильности (электронный микроскоп)

Figure 2 – Microcapsules with PUFA of camelina oil after evaluation of thermal stability (electron microscope)

При исследовании микрокапсул с ПНЖК рыжикового масла результаты показали, что они термостабильны (выдерживают не менее 100 °С). Эти характеристики обеспечивают возможность термообработки продуктов питания, в которые будут внесены инкапсулированные пищевые ингредиенты. Например, возможность мгновенной пастеризации, так как внутри капсулы масла не подвержены воздействию кислорода воздуха, а нагрев не превышает 100 °С и длится не более 1 мин, то снижение качества масел в капсуле посредством окисления будет минимальным. Для значительного окисления масел требуется более высокая температура (150–180 °С) и длительное время нагрева [25].

Исследования по созданию и подбору оптимальных параметров создания капсул с растительными маслами на данном оборудовании доказывают возможное использование других материалов матрицы, таких как хитозан, где в качестве раствора-отвердителя выступает пятиосновный трифосфат натрия, применяемый в пищевой промышленности в качестве стабилизатора E451, однако существенный недостаток выбора данных материалов заключается в быстрой их деградации со временем [26].

Стоит отметить, что применение хитозана при инкапсулировании возможно для создания защитной оболочки-покрытия, предотвращающей окисление и улучшающей хранимособность масел, особенно при холодильном хранении [27], таким образом возможно дополнительное исследование с применением данной техники в настоящем способе производства капсул. Уменьшение вероятности окисления также возможно достичь при добавлении антиоксидантов в процессе создания инкапсулируемой эмульсии; исследования доказывают стабильность антоцианов в течение не менее 30 дней [28]. Известно использование смеси альгината и НМР пектина в качестве материала матрицы, что несмотря на высокую эффективность инкапсулирования, повышает размер капсул до 450–570 мкм [29], таким образом, значительно влияя на текстуру и консистенцию продукта при добавлении в него микрокапсул, поэтому использование альгината по предложенному способу остается предпочтительным.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам газовой хромато-масс спектрометрии наибольшее содержание целевых жирных кислот обнаруживается в ры-

## СПОСОБ МИКРОИНКАПСУЛИРОВАНИЯ МАСЕЛ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ, ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СОСТАВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

жиковом масле, которое было использовано для создания микрокапсул.

При инкапсулировании рыжикового масла были определены оптимальные параметры, а именно: 2 % раствор альгината натрия; 17 % масляной фракции (от общей смеси); диаметр форсунки 150 мкм; частота 1600 Гц; 4 % раствор лактата кальция; что обусловлено инкапсулируемым компонентом.

По результатам физико-химических анализов полученные в ходе работы микрокапсулы выдерживают нагрев до 100 °С и pH от 3 до 7, что позволит свободно вносить их в различные традиционные продукты питания.

При микроскопии полученных капсул выявлено, что размер капсул не превышает 350 мкм, таким образом внесение их в продукт питания незначительно повлияет на текстуру и консистенцию продукта.

Предложенный способ инкапсулирования может быть использован для создания пищевых ингредиентов, физиологически функциональных в отношении профилактики сахарного диабета 2 типа, и расширения ассортимента функциональных пищевых продуктов.

Необходимы дополнительные исследования для улучшения имеющейся методики инкапсулирования растительных масел с возможным применением их в составе пищевых продуктов.

### Информация об авторах

**В. С. Ильина** – аспирант факультета биотехнологий Университета ИТМО.

**О. Б. Соколова** – к.х.н., доцент факультета биотехнологий Университета ИТМО.

**Е. Д. Шуватова** – студент факультета биотехнологий Университета ИТМО.

**П. Аллох** – аспирант факультета биотехнологий Университета ИТМО.

**Р. М. Мельчаков** – аспирант факультета биотехнологий Университета ИТМО.

**А. И. Лепешкин** – к.т.н., инженер факультета биотехнологий Университета ИТМО.

**И. В. Александрова** – аспирант факультета биотехнологий Университета ИТМО.

**Д. А. Бараненко** – к.т.н., доцент факультета биотехнологий, руководитель МНЦ «Биотехнологии третьего тысячелетия» Университета ИТМО.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Bakry, A. M., Abbas, S., Ali, B., Majeed, H., Abouelwafa, M. Y., Mousa, A. & Liang, L. (2016). Microencapsulation of oils: A comprehensive review of benefits, techniques, and applications. *Comprehen-*

*sive reviews in food science and food safety*, 15 (1), 143-182.

2. Shahidi, F. & Han, X. Q. (1993). Encapsulation of food ingredients. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 33(6), 501-547.

3. Zuidam, N. J. & Nedovic, V. (Eds.). (2010). Encapsulation technologies for active food ingredients and food processing.

4. Ubbink, J. & Krüger, J. (2006). Physical approaches for the delivery of active ingredients in foods. *Trends in Food Science & Technology*, 17(5), 244-254.

5. Calvo, T. R. A., Perullini, M. & Santagapita, P. R. (2018). Encapsulation of betacyanins and polyphenols extracted from leaves and stems of beetroot in Ca (II)-alginate beads: A structural study. *Journal of food engineering*, 235, 32-40.

6. F. Gibbs, Selim Kermasha, Intezaz Alli, Catherine N. Mulligan, B. (1999). Encapsulation in the food industry: a review. *International journal of food sciences and nutrition*, 50(3), 213-224.

7. Desai, K. G. H. & Jin Park, H. (2005). Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying technology*, 23(7), 1361-1394.

8. Dedov, I. I. & Shestakova, M. V. (2011). Diabetes mellitus: diagnosis, treatment, prevention. Moscow: MIA, 808.

9. Dedov, I. I., Shestakova, M. V., Aleksandrov, A. A., Galstyan, G. R., Grigoryan, O. R. E., Esayan, R. M., ... & Yarek-Martynova, I. R. (2011). Algorithms of Specialized Medical Care for Diabetes Mellitus Patients. *Diabetes mellitus*, 14(3s), 2-72.

10. De Fronzo, R. A. (2009). From the triumvirate to the ominous octet: a new paradigm for the treatment of type 2 diabetes mellitus. *Diabetes*, 58(4), 773-795.

11. Das, U. N., Kumar, K. V. & Mohan, I. K. (1994). Lipid peroxides and essential fatty acids in patients with diabetes mellitus and diabetic nephropathy. *Journal of nutritional medicine*, 4(2), 149-155.

12. Das, U. N. (2013). Arachidonic acid and lipoxin A4 as possible endogenous anti-diabetic molecules. Prostaglandins, *Leukotrienes and Essential Fatty Acids*, 88(3), 201-210.

13. Das, U. N. (1995). Essential fatty acid metabolism in patients with essential hypertension, diabetes mellitus and coronary heart disease. *Prostaglandins, leukotrienes and essential fatty acids*, 52(6), 387-391.

14. Das, U. N. (2002). Long-chain polyunsaturated fatty acids and diabetes mellitus. *The American journal of clinical nutrition*, 75(4), 780-781.

15. Bathina, S. & Das, U. N. (2019). PUFAs, BDNF and lipoxin A4 inhibit chemical-induced cytotoxicity of RIN5F cells in vitro and streptozotocin-induced type 2 diabetes mellitus in vivo. *Lipids in health and disease*, 18(1), 1-25.

16. Menin, A., Zanoni, F., Vakarelova, M., Chignola, R., Donà, G., Rizzi, C., ... & Zoccatelli, G. (2018). Effects of microencapsulation by ionic gelation on the oxidative stability of flaxseed oil. *Food Chemistry*, 269, 293-299.

17. Atencio, S., Maestro, A., Santamaria, E., Gutiérrez, J. M. & Gonzalez, C. (2020). Encapsulation

of ginger oil in alginate-based shell materials. *Food Bioscience*, 37, 100714.

18. Chew, S. C. & Nyam, K. L. (2016). Microencapsulation of kenaf seed oil by co-extrusion technology. *Journal of food engineering*, 175, 43-50.

19. Ferrandiz, M., López, A., Franco, E., Garcia-Garcia, D., Fenollar, D. & Balart, R. (2017). Development and characterization of bioactive alginate microcapsules with cedarwood essential oil. *Flavour and Fragrance Journal*, 32(3), 184-190.

20. Ma, D., Tu, Z. C., Wang, H., Zhang, Z. & McClements, D. J. (2018). Microgel-in-microgel biopolymer delivery systems: Controlled digestion of encapsulated lipid droplets under simulated gastrointestinal conditions. *Journal of agricultural and food chemistry*, 66(15), 3930-3938.

21. Shahidi, F. & Han, X. Q. (1993). Encapsulation of food ingredients. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 33(6), 501-547.

22. Gamayurova, V. S. & Rzhechitskaya, L. E. (2011). Myths and reality in the food industry. II. Comparison of nutritional and biological value of vegetable oils. *Bulletin of the Kazan Technological University*, (18), 146-155.

23. Baydar, H. A. S. A. N., Marquard, R. & Turgut, I. (1999). Pure line selection for improved yield, oil content and different fatty acid composition of sesame, *Sesamum indicum*. *Plant Breeding*, 118(5), 462-464.

24. Ibrahim, F. M. & El Habbasha, S. F. (2015). Chemical composition, medicinal impacts and cultivation of camelina (*Camelinasativa*). *International Journal of Pharm Tech Research*, 8, 114-122.

25. Lamotkin, S. A. & Ilyina, G. N. (2017). Study of the resistance of vegetable oils to oxidation in the development of functional oil and fat products. Proceedings of BSTU. Series 2: Chemical technologies, biotechnology, geoecology, (1 (193)), 10-14.

26. Lucía, C., Marcela, F. & Ainhoa, L. (2017). Encapsulation of Almond Essential Oil by Co-Extrusion/Gelling Using Chitosan as Wall Material.

*Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 7(01), 67.

27. Jutglar Núñez, A. (2019). Improvement of ginger oil stability by encapsulation in alginate-carrageenan-chitosan blended beads.

28. De Moura, S. C., Schettini, G. N., Garcia, A. O., Gallina, D. A., Alvim, I. D. & Hubinger, M. D. (2019). Stability of hibiscus extract encapsulated by ionic gelation incorporated in yogurt. *Food and Bioprocess Technology*, 12(9), 1500-1515.

29. Chew, S. C. & Nyam, K. L. (2016). Microencapsulation of kenaf seed oil by co-extrusion technology. *Journal of food engineering*, 175, 43-50.

#### Information about the authors

V.S. Ilyina – graduate student, faculty of biotechnologies (Bio Tech), ITMO University.

O.B. Sokolova – PhD in chemical sciences, associate professor, faculty of biotechnologies (Bio Tech), ITMO University.

E.D. Shuvatova – student, faculty of biotechnologies (Bio Tech), ITMO University.

P. Alloh – graduate student, faculty of biotechnologies (Bio Tech), ITMO University.

R.M. Melchakov – graduate student, faculty of biotechnologies (Bio Tech), ITMO University.

A.I. Lepeshkin – PhD in engineering, engineer, faculty of biotechnologies (Bio Tech), ITMO University.

I.V. Aleksandrova – graduate student, faculty of biotechnologies (Bio Tech), ITMO University.

D.A. Baranenko – PhD in engineering, associate professor, head of IRC "Biotechnologies of The Third Millennium", faculty of biotechnologies (Bio Tech), ITMO University.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 18.10.2022; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 18 Oct 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*



## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОЛИЗОВАННОГО КОЛЛАГЕНА В ТЕХНОЛОГИИ ПЛАВЛЕНОГО СЫРА

Ольга Николаевна Мусина <sup>1</sup>, Елена Михайловна Нагорных <sup>2</sup>,  
Дарья Андреевна Усатюк <sup>3</sup>, Нина Ивановна Бондаренко <sup>4</sup>

<sup>1,3,4</sup> ФГБНУ «Федеральный Алтайский научный центр агробιοтехнологий», г. Барнаул, Россия

<sup>2</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул, Россия

<sup>1</sup> musinaolga@gmail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4938-8136>

<sup>2</sup> elena\_nagornikh@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3051-1381>

<sup>3</sup> d\_usatyuk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7852-1680>

<sup>4</sup> bni-22@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9045-6834>

**Аннотация.** Изучена возможность расширения ассортимента плавленых сыров за счет внесения в рецептуру гидролизованного коллагена, подсолнечного лецитина, пшеничных отрубей. Гидролизированный коллаген представляет собой группу низкомолекулярных пептидов, которые обладают антиоксидантной и антимицробной активностью, способны присоединять ионы кальция, способствуя повышению его биодоступности. Пшеничные отруби являются источником пищевых волокон. Лецитин подсолнечный богат фосфолипидами, которые обладают доказанным антиоксидантным эффектом и относятся наряду с пищевыми волокнами к функциональным пищевым ингредиентам.

В статье приведен технологический процесс выработки экспериментальных образцов плавленого сыра с описанием основного сырья. Приведена подробная рецептура для составления смеси для плавления. Описаны показатели полученных экспериментальных образцов плавленого сыра.

Установлено, что добавление коллагена увеличило вязкость сыра, но практически не обеспечило прочностных свойств, при этом плавленый сыр с коллагеном отличается высокой адгезией.

В результате разработана технология плавленого пастообразного сыра, обогащенного натуральным коллагеном в легкой для усвоения гидролизованной форме, подсолнечным лецитином и пшеничными отрубями. Внесение гидролизованного коллагена способствует повышению содержания белка в готовом продукте практически в два раза по сравнению с контрольным образцом, пшеничные отруби обогащают сыр пищевыми волокнами, лецитин является источником фосфолипидов.

На новый сыр разработана и утверждена нормативная документация.

**Ключевые слова:** плавленый сыр, гидролизированный коллаген, лецитин подсолнечный, отруби пшеничные, обогащение, реология, технологический процесс, рецептура плавленого сыра.

---

**Для цитирования:** Мусина О. Н., Нагорных Е. М., Усатюк Д. А., Бондаренко Н. И. Исследование возможности использования гидролизованного коллагена в технологии плавленого сыра // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 15–21. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.002. EDN: <https://elibrary.ru/YJGERO>.

---



Original article

## INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF USING HYDROLYZED COLLAGEN IN PROCESSED CHEESE TECHNOLOGY

Olga N. Musina<sup>1</sup>, Elena M. Nagornyh<sup>2</sup>, Daria A. Usatyuk<sup>3</sup>, Nina I. Bondarenko<sup>4</sup>

<sup>1,3,4</sup> Federal Altai Scientific Center of Agrobiotechnologies, Barnaul, Russia,

<sup>2</sup> Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia,

<sup>1</sup> musinaolga@gmail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4938-8136>

<sup>2</sup> elena\_nagornikh@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3051-1381>

<sup>3</sup> d\_usatyuk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7852-1680>

<sup>4</sup> bni-22@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9045-6834>

**Abstract.** *The possibility of expanding the range of processed cheeses by introducing hydrolyzed collagen, sunflower lecithin, wheat bran into the formulation has been studied. Hydrolyzed collagen is a group of low molecular weight peptides, which have antioxidant and antimicrobial activity, are able to attach calcium ions, contributing to an increase in its bioavailability. Wheat bran is a source of dietary fiber. Sunflower lecithin is rich in phospholipids, which have a proven antioxidant effect and are, along with dietary fibers, functional food ingredients.*

*The article presents the technological process of producing experimental samples of processed cheese with a description of the main raw materials. A detailed recipe for making a mixture for melting is given. The indicators of the obtained experimental samples of processed cheese are described.*

*It was found that the addition of collagen increased the viscosity of the cheese, but practically did not provide strength properties, while processed cheese with collagen is characterized by high adhesion.*

*As a result, the technology of processed pasty cheese enriched with natural collagen in an easy-to-digest hydrolyzed form, sunflower lecithin and wheat bran has been developed. The introduction of hydrolyzed collagen increases the protein content in the finished product almost twice as compared to the control sample, wheat bran enriches cheese with dietary fibers, lecithin is a source of phospholipids.*

*Regulatory documentation has been developed and approved for the new cheese.*

**Keywords:** *processed cheese, hydrolyzed collagen, sunflower lecithin, wheat bran, enrichment, rheology, technological process, processed cheese recipe.*

---

**For citation:** Musina, O.N., Usatyuk, D.A., Nagornyh, E.M. & Bondarenko, N.I. (2023). Investigation of the possibility of using hydrolyzed collagen in processed cheese technology. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 15-21. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.002. EDN: <https://elibrary.ru/YJGERO>.

---

### ВВЕДЕНИЕ

Продукты здорового питания не только удовлетворяют потребности организма в нутриентах и энергии, но и способствуют профилактике хронических неинфекционных заболеваний, сохранению высокого качества жизни и активного долголетия. К продукции здорового питания относятся и обогащенные пищевые продукты.

Согласно ТР ТС 021/2011 «обогащенная пищевая продукция – пищевая продукция, в которую добавлены одно или более пищевые и (или) биологически активные вещества и (или) пробиотические микроорганизмы, не присутствующие в ней изначально, либо присутствующие в недостаточном количестве или утраченные в процессе производства (изготовления); при этом гарантированное изготовителем содержание каждого пищевого или

биологически активного вещества, использованного для обогащения, доведено до уровня, соответствующего критериям для пищевой продукции – источника пищевого вещества или других отличительных признаков пищевой продукции, а максимальный уровень содержания пищевых и (или) биологически активных веществ в такой продукции не должен превышать верхний безопасный уровень потребления таких веществ при поступлении из всех возможных источников (при наличии таких уровней)». Определение, содержащиеся в ГОСТ Р 52349, более лаконично – «обогащенный пищевой продукт – это функциональный пищевой продукт, получаемый добавлением одного или нескольких функциональных пищевых ингредиентов к традиционным пищевым продуктам с целью предотвращения возникновения или исправления

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОЛИЗОВАННОГО КОЛЛАГЕНА В ТЕХНОЛОГИИ ПЛАВЛЕНОГО СЫРА

имеющегося в организме человека дефицита питательных веществ».

Цель настоящей работы – изучить возможность использования гидролизованного коллагена для обогащения плавленого сыра.

В организме человека коллаген наиболее часто встречается в коже, сухожилиях, связках, костях, зубах, мышцах, сосудистой лигатуре, хрящевой ткани, волосах, базальной мембране и органах [1]. Роль коллагена в организме очень велика: он помогает развитию органов, заживлению ран и тканей, восстановлению костей, кровеносных сосудов, роговицы, десен и кожи. Коллаген важен для выполнения биологических функций клетки, таких как пролиферация и дифференцировка; поэтому коллаген присутствует в человеческом теле в целом – в костях, сухожилиях, связках, волосах, коже и мышцах [2–4].

При этом потеря коллагена в организме человека начинается уже в возрасте 18–29 лет, после 40 лет теряет около 1 % в год, а примерно в 80 лет выработка коллагена в организме может уменьшиться на 75 % в целом по сравнению с 18-летними [5, 6].

Гидролизированный коллаген представляет собой группу низкомолекулярных пептидов, которые могут быть получены ферментативным действием при определенной температуре инкубации в кислых или щелочных средах [1].

Современная наука рассматривает коллагеновые пептиды как перспективный ингредиент для функциональных пищевых продуктов, поскольку они обладают антиоксидантной и антимикробной активностью, способны присоединять ионы кальция, способствуя повышению его биодоступности при лечении минеральной недостаточности и, как показано в исследованиях *in vivo*, улучшают память [7–12]. Гидролизированный коллаген также оказывает благотворное действие на некоторые пробиотические культуры [13].

В научно-технической литературе описана возможность использования коллагена для обогащения жидких молочных продуктов (йогурт, сывороточный напиток, пробиотический напиток), однако данные по плавленому сыру отсутствуют [13–15].

Известно, что гидролизированный коллаген действует как антимикробное средство в составе сывороточного напитка [15], что позволяет ожидать схожий эффект и в плавленом сыре.

Коллаген обладает хорошей растворимостью и термостабильностью, что позволяет прогнозировать его высокую технологическую совместимость с остальными рецептурными

ингредиентами плавленого сыра. Ожидается, что внесение коллагена в рецептуру плавленого сыра не будет искажать его органолептические характеристики (вкус, запах).

### МЕТОДЫ

Плавленый сыр в ходе экспериментов вырабатывали из сычужных сыров, творога, масла сливочного, сливок, сухого обезжиренного молока и гидролизованного коллагена и/или лецитина подсолнечного и/или отрубей пшеничных, с добавлением солей-плавителей, регуляторов кислотности, соли и воды. Сыр вырабатывался путем измельчения, смешивания и плавления подготовленного сырья с использованием солей-плавителей.

В качестве основного сырья в работе использованы: сыры сычужные полутвердые по ГОСТ 32260; сыры сычужные мягкие по ГОСТ 32263; творог по ГОСТ 31453; масло сливочное по ГОСТ 32261; сливки по ГОСТ 34355; молоко сухое обезжиренное по ГОСТ Р 52791; соль пищевая по ГОСТ Р 51574 первого сорта, молотая, нейодированная либо соль морская пищевая садовая по ТУ 9192-006-9107000793; кислота лимонная моногидрат пищевая по ГОСТ 908; вода питьевая по ГОСТ Р 51232, СанПиН 1.2.3685, СанПиН 2.1.3684.

Гидролизированный говяжий коллаген – натуральный продукт, полученный ферментным гидролизом. В экспериментах использован коллаген марки «Athletic Food», соответствует требованиям технических регламентов ТР ТС 021/2011, ТР ТС 029/2012, изготовитель ООО «СМТ-Групп», ТУ 10.89.19-003-0160057957-2021.

В предварительных экспериментах [16] была показана хорошая совместимость плавленого сыра с подсолнечным лецитином и пшеничными отрубями, поэтому они также включены в состав рецептуры сыра, обогащенного коллагеном. Использован лецитин подсолнечный по ГОСТ 32052; отруби пшеничные по ГОСТ 7169.

Пшеничные отруби являются эффективным и недорогим источником пищевых волокон. Лецитин подсолнечный представляет собой смесь жироподобных веществ, главным образом фосфолипидов и триглицеридов. Основная задача внесения лецитина в состав плавленого сыра – это обогащение его фосфолипидами, которые обладают доказанным антиоксидантным эффектом и относятся к функциональным пищевым ингредиентам согласно ГОСТ Р 54059.

Соли-плавители подобраны с учетом получения пластичной консистенции и активной кислотности от 6,20 до 5,80 ед.рН:

- ортофосфат натрия по ГОСТ 31725;
- пирофосфат натрия по ГОСТ Р 55054;
- трифосфат натрия по ГОСТ 31638;
- полифосфат натрия по ГОСТ 31686.

Органолептическую оценку сыра проводили по ГОСТ 33630, при температуре воздуха в помещении (20±2) °С и температуре анализируемого сыра (18±2) °С.

Массовую долю жира определяли по ГОСТ 5867; массовую долю влаги по ГОСТ Р 55063; массовую долю хлористого натрия по ГОСТ Р 55063; активную кислотность по ГОСТ 32892.

Плавление сырной массы осуществляли на приборе «Термомикс ТМ5», который позволяет регулировать скорость вращения ножей и температуру нагрева, что важно для правильного ведения технологического процесса.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По ТР ТС 033/2013 плавленый сыр – это молочный продукт или молочный составной продукт, произведенный из сыра и (или) творога с использованием молочных продуктов и (или) побочных продуктов переработки молока, эмульгирующих солей или структурообразователей путем измельчения, перемешивания, плавления и эмульгирования смеси для плавления с добавлением или без добавления немолочных компонентов, вводимых не в целях замены составных частей молока [17].

Разработано два варианта рецептур плавленого сыра – с массовой долей жира в сухом веществе 55 % и 60 % (таблица 1).

На базе сектора процессов и оборудования (руководитель – д.т.н. проф. А.А. Майоров) «Сибирского НИИ сыроделия» проведена оценка реологических свойств плавленых сыров (контрольный образец и образец с добавлением коллагена по рецептуре). Полученный график приведен на рисунке 1. Отруби и лецитин в этом эксперименте не использовались.

Установлено, что внесение коллагена в смесь для плавления увеличило вязкость продукта, но практически не обеспечило прочностных свойств – характерных пиков предела прочности в экспериментальном сыре не наблюдалось. Контрольный образец сыра (без коллагена) имел слабовыраженный максимум на уровне 23 г. При этом плавленый сыр с коллагеном отличался высокой адгезией.

Таблица 1 – Рецептуры сыра плавленого в зависимости от массовой доли жира в сухом веществе готового продукта

Table 1 - Composition of the melting mixture depending on the mass fraction of fat in the dry matter of processed cheese

Наименование сырья	Масса, кг	
	массовая доля жира в сухом веществе сыра 55 %	массовая доля жира в сухом веществе сыра 60 %
Сыр сычужный полутвердый с массовой долей сухого вещества 56 %, жира в сухом веществе 45 %	306,0	357,0
Творог с массовой долей сухого вещества 25 %, жира 5 %	102,0	102,0
Масло крестьянское сладко-сливочное с массовой долей сухого вещества 75 %, жира 72,5 %	239,1	284,1
Сливки с массовой долей сухого вещества 41 %, жира 35 %	122,4	61,2
Сухое обезжиренное молоко с массовой долей сухого вещества 96 %	10,6	21,8
Соль пищевая	1,0	1,0
Солеплавитель	20,4	20,4
Лимонная кислота	1,0	1,0
Коллаген и/или лецитин и/или отруби	30,6	3,1
Вода питьевая	186,9	168,4
<b>Всего</b>	<b>1020,0</b>	<b>1020,0</b>
<b>Выход</b>	<b>1000,0</b>	<b>1000,0</b>

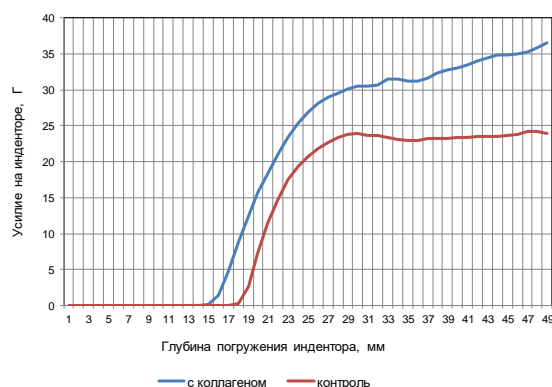


Рисунок 1 – Реограмма плавленого сыра

Figure 1 - Rheogram of processed cheese

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОЛИЗОВАННОГО КОЛЛАГЕНА В ТЕХНОЛОГИИ ПЛАВЛЕНОГО СЫРА

На рисунке 2 представлена технологическая схема получения плавленного пастообразного сыра, обогащенного коллагеном.

Технологический процесс	Параметры и показатели
Выбор сыров для плавления Камеры для хранения и созревания	$t = (-4 \dots -8) \text{ } ^\circ\text{C}$ , либо при $t = (10-12) \text{ } ^\circ\text{C}$ $\text{pH}_{\text{сыра}} = (5,7-5,3) \text{ ед.}$
Предварительная обработка сыров Машина для снятия парафина и мойки сыра	Темп. для парафина = $(90-95) \text{ } ^\circ\text{C}$ Темп. для омыливания = $(40-45) \text{ } ^\circ\text{C}$ Темп. для мытья = $(40-45) \text{ } ^\circ\text{C}$ Т. замачивания = $(1,5-2,0) \text{ ч}$ Т. выдержки для обезжиривания = $(18-20) \text{ } ^\circ\text{C}$ Т. выдержки для обезжиривания = $(18-20) \text{ } ^\circ\text{C}$ в течение 8-15 часов $M_{\text{сыра}} = (2-3) \text{ кг}$
Измельчение сыров Волчок, вальцовка, вилки-мешалки	$M_{\text{сыра}} = \text{до } 1 \text{ кг}$
Выбор и прикормочные соли-плавителей Весы, сосуды из химически стойких материалов	$M_{\text{соли}} = \text{до } 2 \text{ кг/100кг}$ $V_{20\% \text{ р-ра соли}} = 3,4 \text{ л/100 кг}$ $T_{\text{выдержки}} = (80-90) \text{ } ^\circ\text{C}$ $T_{\text{плавления}} = (18-20) \text{ } ^\circ\text{C}$
Смешивание сырной смеси Загрузочный конвейер	В соответствии с рецептурой
Плавление сырной смеси Аппарат для плавления сырной смеси	$T_{\text{плавления}} = (65-70) \text{ } ^\circ\text{C}$ $T_{\text{плавления}} = (85-90) \text{ } ^\circ\text{C}$ $t_{\text{плавления}} = (15-20) \text{ мин}$
Фасование и охлаждение Автомат фасовочно-упаковочный, холодильная камера	Темп. массы = $(70-80) \text{ } ^\circ\text{C}$ Темп. при охлаждении = $(-4 \dots -6) \text{ } ^\circ\text{C}$ Темп. от 30 мин до 12-16 ч Темп. сыра = $(8-15) \text{ } ^\circ\text{C}$

Рисунок 2 – Технологическая схема выработки плавленного сыра

Figure 2 - Technological scheme of processed cheese production

В таблице 2 представлены органолептические показатели экспериментальных образцов пастообразного сыра, полученных по рецептурам, приведенным в табл. 1. Вносимые наполнители (коллаген, отруби, лецитин) слабо влияют на органолептические характеристики конечного продукта, за исключением консистенции и отчасти цвета.

Таблица 2 – Органолептические показатели

Table 2 - Organoleptic indicators

Наименование показателя	Характеристика показателей	
	Массовая доля жира в сухом веществе, %	
	55,0	60,0
Вкус и запах	Сырный, кислomолочный	Сырный, сливочный, пресноватый
Консистенция	Нежная, пластичная	Нежная, кремообразная
Вид на разрезе	Рисунок отсутствует	
Цвет	От белого до желтого	

Физико-химические показатели сыра приведены в таблице 3. Установлено, что по регламентируемым в нормативной документации характеристикам (массовая доля жира в сухом веществе сыра, массовая доля влаги,

содержание хлорида натрия, активная кислотность) сыр с добавлением гидролизованного коллагена не отличается от аналогичных образцов сыра без добавок.

Таблица 3 – Физико-химические показатели сыра плавленного пастообразного, обогащенного коллагеном

Table 3 - Physico-chemical parameters of processed pasty cheese enriched with collagen

Наименование показателя	Значение показателя	
Массовая доля жира в сухом веществе, %	55,0±0,2	60,0±0,1
Массовая доля влаги, %	52,0±0,1	50,0±0,2
Массовая доля пищевой соли, %	0,20±0,05	
Активная кислотность, ед. pH	6,1±0,1	

При этом пищевая ценность сыра с коллагеном выше, чем у аналогов. Внесение гидролизованного коллагена способствует повышению содержания белка в готовом продукте, пшеничные отруби обогащают сыр углеводами, в том числе нерастворимыми пищевыми волокнами, лецитин подсолнечный является источником фосфолипидов.

Таблица 4 – Пищевая ценность 100 г сыра плавленного пастообразного, обогащенного коллагеном

Table 4 - Nutritional value of 100 g of processed pasty cheese enriched with collagen

Наименование показателя	Массовая доля жира в сухом веществе, %	
		55,0±0,2
Жир, г	26,4±0,1	30,0±0,1
Белок, г	17,6±0,2	16,0±0,1
Углеводы, г	1,85±0,05	2,00±0,05
Энергетическая ценность, кКал	316,0±1,5	342,0±1,7

В контрольном образце плавленного пастообразного сыра с массовой долей жира в сухом веществе 55–60 % массовая доля белка составляет 7,5–9,8 г, а в сыре, обогащенном гидролизованным легким для усвоения коллагеном, – от 16 до 17,8 г. Таким образом, достигнуто повышение массовой доли белка в 100 г плавленного сыра на 7,8–8,5 г, что составляет прирост практически вдвое.

На новый плавленный сыр разработана и утверждена в установленном порядке нормативная документация – СТО 02067824-006-2023. Сыр плавленный пастообразный, обогащенный «Сырте».



## ВЫВОДЫ

Изучена возможность расширения ассортимента плавящихся сыров за счет внесения в рецептуру гидролизованного коллагена, лецитина, отрубей.

Установлено, что добавление коллагена увеличило вязкость сыра, но практически не обеспечило прочностных свойств, характерных пиков предела прочности в экспериментальном сыре не наблюдалось. При этом плавящийся сыр с коллагеном отличается высокой адгезией.

Разработана технология плавления пастообразного сыра, обогащенного натуральным коллагеном в легкой для усвоения гидролизованной форме, подсолнечным лецитином и пшеничными отрубями, что позволяет отнести его к продуктам функционального назначения. Внесение гидролизованного коллагена способствует повышению содержания белка в готовом продукте, пшеничные отруби обогащают сыр углеводами, в том числе нерастворимыми пищевыми волокнами, лецитин подсолнечный является источником фосфолипидов.

Сыр получил фантазийное название «Сырте», чистота товарного знака проверена на декабрь 2022 г.

Разработана и утверждена в установленном порядке нормативная документация на новый сыр – СТО 02067824-006-2023. Технология готова к внедрению.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. León-López A., Morales-Peñaloza A., Martínez-Juárez V.M., Vargas-Torres A., Zeugolis D.I., Aguirre-Álvarez G. Hydrolyzed Collagen – Sources and Applications // *Molecules*. – 2019. – 24(22): 4031. <https://doi.org/10.3390/molecules24224031>.
2. Gelse K., Pöschl E., Aigner T. Collagens – structure, function, and biosynthesis // *Advanced drug delivery reviews*. – 2003. – Т. 55. – № 12. – С. 1531–1546. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2003.08.002>.
3. Hays N. P. [et al]. Effects of whey and fortified collagen hydrolysate protein supplements on nitrogen balance and body composition in older women // *Journal of the American dietetic association*. – 2009. – Т. 109. – № 6. – С. 1082–1087. <https://doi.org/10.1016/j.jada.2009.03.003>.
4. Zorrilla García A. E. El envejecimiento y el estrés oxidativo // *Revistacubana de investigaciones Biomédicas*. – 2002. – Т. 21. – № 3. – С. 178–185.
5. Varani J. [et al]. Decreased collagen production in chronologically aged skin: roles of age-dependent alteration in fibroblast function and defective mechanical stimulation // *The American journal of pathology*. – 2006. – Т. 168. – № 6. – С. 1861–1868. <https://doi.org/10.2353/ajpath.2006.051302>.

6. Baumann L. Skin ageing and its treatment // *The Journal of Pathology: A Journal of the Pathological Society of Great Britain and Ireland*. – 2007. – Т. 211. – № 2. – С. 241–251. <https://doi.org/10.1002/path.2098>.

7. Gómez-Guillén M. C. [et al]. Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review // *Food hydrocolloids*. – 2011. – Т. 25. – № 8. – С. 1813–1827. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.02.007>.

8. Najafian L., Babji A. S. A review of fish-derived antioxidant and antimicrobial peptides: Their production, assessment, and applications // *Peptides*. – 2012. – Т. 33. – № 1. – С. 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.peptides.2011.11.013>.

9. Santana R. C. [et al]. Emulsifying properties of collagen fibers: Effect of pH, protein concentration and homogenization pressure // *Food Hydrocolloids*. – 2011. – Т. 25. – № 4. – С. 604–612. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.07.018>.

10. Guo L. [et al]. In vitro assessment of the multifunctional bioactive potential of Alaska pollock skin collagen following simulated gastrointestinal digestion // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. – 2015. – Т. 95. – № 7. – С. 1514–1520. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6854>.

11. Pal G. K., Suresh P. V. Sustainable valorisation of seafood by-products: Recovery of collagen and development of collagen-based novel functional food ingredients // *Innovative food science & emerging technologies*. – 2016. – Т. 37. – С. 201–215. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2016.03.015>.

12. Pei X. [et al]. Marine collagen peptide isolated from Chum Salmon (*Oncorhynchus keta*) skin facilitates learning and memory in aged C57BL/6J mice // *Food Chemistry*. – 2010. – Т. 118. – № 2. – С. 333–340. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.04.120>.

13. Znamirska A., Szajnar K., Pawlos M. Probiotic Fermented Milk with Collagen // *Dairy*. – 2020. № 1. – С. 126–134. <https://doi.org/10.3390/dairy1020008>.

14. Walrand S., Chiotelli E., Noirt F., Mwewa S., Lassel T. Consumption of a functional fermented milk containing collagen hydrolysate improves the concentration of collagen-specific amino acids in plasma // *J Agric Food Chem*. – 2008. – № 56(17):7790-5. <https://doi.org/10.1021/jf800691f>.

15. León-López A., Pérez-Marroquín X.A., Campos-Lozada G., Campos-Montiel R.G., Aguirre-Álvarez G. Characterization of Whey-Based Fermented Beverages Supplemented with Hydrolyzed Collagen: Antioxidant Activity and Bioavailability // *Foods*. – 2020. – Т. 12. – № 9(8):1106. <https://doi.org/10.3390/foods9081106>.

16. Мусина О. Н., Усатюк Д. А., Нагорных, Е. М. Исследование возможности расширения ассортимента обогащенных плавящихся сыров // *Ползуновский вестник*. 2022. – № 1(4). – С. 121–125. <https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-921.2022.04.015>.

17. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности молока и молочной продукции» (ТР ТС 033/2013). – URL: <https://docs.cntd.ru/document/499050562/> (дата обращения: 14.01.2023).

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОЛИЗОВАННОГО КОЛЛАГЕНА В ТЕХНОЛОГИИ ПЛАВЛЕНОГО СЫРА

## Информация об авторах

**О.Н. Мусина** – д-р техн. наук, гл. науч. сотр., руководитель «Сибирского НИИ сыроделия» ФГБНУ Федеральный Алтайский научный центр агробиотехнологий ФАНЦА, гл. науч. сотр. ЦКИ «АлтайБиоЛакт» ФГБОУ ВО АлтГТУ;

**Е.М. Нагорных** – науч. сотр. ЦКИ «АлтайБиоЛакт» ФГБОУ ВО АлтГТУ, аспирант ФГБОУ ВО АлтГТУ;

**Д.А. Усатюк** – науч. сотр. лаб. научно-прикладных технологических разработок «Сибирского НИИ сыроделия» ФГБНУ ФАНЦА.

**Н.И. Бондаренко** – зав. лаб. научно-прикладных и технологических разработок «Сибирского НИИ сыроделия» ФГБНУ ФАНЦА.

## REFERENCES

1. León-López A., Morales-Peñaloza A., Martínez-Juárez V.M., Vargas-Torres A., Zeugolis D.I., Aguirre-Álvarez G. (2019). Hydrolyzed Collagen - Sources and Applications. *Molecules*. 24(22):4031. <https://doi.org/10.3390/molecules24224031>.
2. Gelse K., Pöschl E., Aigner T. (2003). Collagens - structure, function, and biosynthesis. *Advanced drug delivery reviews*. 55(12). 1531-1546. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2003.08.002>.
3. Hays N. P. [et al]. (2009). Effects of whey and fortified collagen hydrolysate protein supplements on nitrogen balance and body composition in older women. *Journal of the American dietetic association*. 109(6). 1082-1087. <https://doi.org/10.1016/j.jada.2009.03.003>.
4. Zorrilla García A. E. (2002). El envejecimiento y el estrés oxidativo. *Revistacubana de investigaciones Biomédicas*. 21(3). 178-185.
5. Varani J. [et al]. (2006). Decreased collagen production in chronologically aged skin: roles of age-dependent alteration in fibroblast function and defective mechanical stimulation. *The American journal of pathology*. 168(6). 1861-1868. <https://doi.org/10.2353/ajpath.2006.051302>.
6. Baumann L. (2007). Skin ageing and its treatment. *The Journal of Pathology: A Journal of the Pathological Society of Great Britain and Ireland*. 211(2). 241-251. <https://doi.org/10.1002/path.2098>.
7. Gómez-Guillén M. C. [et al]. (2011). Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review. *Food hydrocolloids*. 25(8). 1813-1827. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.02.007>.
8. Najafian L., Babji A. S. (2012). A review of fish-derived antioxidant and antimicrobial peptides: Their production, assessment, and applications. *Peptides*. 33(1). 178-185. <https://doi.org/10.1016/j.peptides.2011.11.013>.
9. Santana R. C. [et al]. (2011). Emulsifying properties of collagen fibers: Effect of pH, protein concentration and

homogenization pressure. *Food Hydrocolloids*. 25(4). 604-612. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.07.018>.

10. Guo L. [et al]. In vitro assessment of the multifunctional bioactive potential of Alaska pollock skin collagen following simulated gastrointestinal digestion // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2015. T. 95. №. 7. С. 1514-1520. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6854>.

11. Pal G. K., Suresh P. V. (2016). Sustainable valorisation of seafood by-products: Recovery of collagen and development of collagen-based novel functional food ingredients. *Innovative food science & emerging technologies*. (37). 201-215. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2016.03.015>.

12. Pei X. [et al]. (2010). Marine collagen peptide isolated from Chum Salmon (*Oncorhynchus keta*) skin facilitates learning and memory in aged C57BL/6J mice. *Food Chemistry*. 118(2). 333-340. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.04.120>.

13. Znamirowska A., Szajnar K., Pawlos M. (2020). Probiotic Fermented Milk with Collagen. *Dairy*. (1). 126-134 <https://doi.org/10.3390/dairy1020008>.

14. Walrand S., Chiotelli E., Noirt F., Mwewa S., Lassel T. (2008). Consumption of a functional fermented milk containing collagen hydrolysate improves the concentration of collagen-specific amino acids in plasma. *J Agric Food Chem*. 56(17):7790-5. <https://doi.org/10.1021/jf800691f>.

15. León-López A., Pérez-Marroquín X.A., Campos-Lozada G., Campos-Montiel R.G., Aguirre-Álvarez G. (2020). Characterization of Whey-Based Fermented Beverages Supplemented with Hydrolyzed Collagen: Antioxidant Activity and Bioavailability. *Foods*. 12(9(8)):1106. <https://doi.org/10.3390/foods9081106>.

16. Musina O.N., Usatyuk D.A. & Nagornykh E.M. (2022). Research of the possibility of expanding the range of enriched processed cheeses. *Polzunovskiy vestnik*, 4 (1), 121-125. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.04.015.

17. Technical Regulations of the Customs Union "On the safety of milk and dairy products" (TR CU 033/2013) Retrieved from <https://docs.cntd.ru/document/499050562>. (In Russ.).

## Information about the authors

**O.N. Musina** - D.Sc., Head of the «Siberian Research Institute of Cheese-Making» Federal Altai Scientific Centre of Agro-Bio Technologies (FASCA), Professor of the Institute for Biotechnology, Food and Chemical Engineering, Polzunov Altai State Technical University.

**E.M. Nagornykh** - PhD student, Polzunov Altai State Technical University.

**D.A. Usatiuk** - research scientist, lab. of scientific and applied technological developments of the «Siberian Research Institute of Cheese-Making», FASCA.

**N.I. Bondarenko** - Head of the lab. of scientific and applied technological developments of the «Siberian Research Institute of Cheese-Making», FASCA.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*


*Статья поступила в редакцию 28.02.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 28 Feb 2023; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*



Научная статья  
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)  
УДК 663.3

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.003

 EDN: [XBJGZM](https://elibrary.ru/XBJGZM)

## ВЛИЯНИЕ БИОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФРУКТОВОГО СЫРЬЯ НА ПРОЦЕСС НОВООБРАЗОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Крикунова Людмила Николаевна<sup>1</sup>, Ульянова Екатерина Владимировна<sup>2</sup>,  
Трофимченко Владимир Александрович<sup>3</sup>, Ободеева Ольга Николаевна<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности – филиал ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, Москва, Россия

<sup>1</sup> [oltiv@mail.ru](mailto:oltiv@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-7335-0453>

<sup>2</sup> [k.uljanova@mail.ru](mailto:k.uljanova@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-7112-1614>

<sup>3</sup> [oltiv@mail.ru](mailto:oltiv@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-8856-9768>

<sup>4</sup> [Obodeeva.olga@yandex.ru](mailto:Obodeeva.olga@yandex.ru) <https://orcid.org/0000-0002-1068-4245>

**Аннотация.** Настоящая работа посвящена оценке влияния биохимического состава фруктового сырья на процессы новообразования летучих компонентов при дистилляции. В качестве объектов исследования использованы четыре образца фруктового косточкового сырья (абрикос, вишня, кизил, слива), образцы сброженной фруктовой мезги и фракции дистиллята. Биохимический состав фруктового сырья оценивали по содержанию сахаров, титруемых кислот, свободных аминокислот и пектиновых веществ. В образцах сброженной фруктовой мезги и фракциях дистиллята определяли объемную долю этилового спирта и массовую концентрацию основных летучих компонентов. Установлена положительная корреляционная зависимость между концентрацией пектиновых веществ в сырье и содержанием метанола в образцах сброженной мезги ( $R = 0,892$ ). Выявлено максимальное содержание энантовых эфиров во фракциях, полученных при дистилляции сливовой мезги с исходной крепостью 10,1 % об. Установлено, что суммарное содержание этилацетата во фракциях дистиллята возрастает по сравнению с содержанием в исходной сброженной мезге в 1,7–2,0 раза, изоамилацетата – в 2,0–2,5 раза, энантовых эфиров – в 1,3–2,1 раза и высших спиртов – в 1,1–1,3 раза. Показано, что образование энантовых эфиров на стадии сбродивания фруктовой мезги зависит от содержания свободных аминокислот в исходном сырье, а их суммарная концентрация во фракциях дистиллята зависит от крепости сброженной мезги и возрастает независимо от вида исходного сырья, по сравнению с их содержанием в сброженной мезге. Также показано, что интенсивность процесса новообразования основных высших спиртов при дистилляции сброженной фруктовой мезги зависит от сбалансированности углеводного и азотного состава исходного сырья.

**Ключевые слова:** биохимический состав фруктового косточкового сырья, летучие компоненты, сброженная фруктовая мезга, дистилляция, фракции дистиллята, распределение летучих компонентов по фракциям, новообразование летучих компонентов, сложные эфиры, энантовые эфиры, высшие спирты.

**Для цитирования:** Крикунова Л. Н., Ульянова Е. В., Трофимченко В. А., Ободеева О. Н. Влияние биохимического состава фруктового сырья на процесс новообразования летучих компонентов при дистилляции // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 22–30. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.003. EDN: <https://elibrary.ru/XBJGZM>.

Original article

## FRUIT RAW BIOCHEMICAL COMPOSITION INFLUENCE TO VOLATILE COMPONENTS FORMATION PROCESS DURING DISTILLATION

Ludmila N. Krikunova <sup>1</sup>, Ekaterina V. Ulyanova <sup>2</sup>,  
Vladimir A. Trofimchenko <sup>3</sup>, Olga N. Obodeeva <sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry - Branch of V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of RAS

<sup>1</sup> oltiv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7335-0453>

<sup>2</sup> k.uljanova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7112-1614>

<sup>3</sup> oltiv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8856-9768>

<sup>4</sup> Obodeeva.olga@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1068-4245>

**Abstract.** This work is devoted the raw materials biochemical composition influence assessing to the volatile components new formation processes during distillation. Four samples of fruit stone raw materials (apricot, cherry, dogwood, plum), samples of fermented pulp and distillate fractions were used as objects of study. The work purpose was to identify the raw materials biochemical composition characteristics influence to the volatile components new formation process during distillation. The biochemical composition of fruit raw materials was evaluated by the content of sugars, titrated acids, free amino acids and pectin substances. In the samples of fermented fruit pulp and distillate fractions, the volume fraction of ethyl alcohol and the mass concentration of the main volatile compounds were determined. A positive correlation was established between the concentration of pectin substances in the raw materials and the methanol content in the samples of fermented pulp ( $R=0.892$ ). The maximum content of enantium esters in fractions obtained during the distillation of plum pulp with an initial strength of 10.1% vol. was revealed. It was found that the total content of ethyl acetate in distillate fractions increases in comparison with the content in the initial fermented pulp by 1.7-2.0 times, isoamyl acetate – by 2.0-2.5 times, enantium esters – by 1.3-2.1 times and higher alcohols – by 1.1-1.3 times. It is shown that the formation of enantium esters at the stage of fermentation of fruit pulp depends, inter alia, on the balance of the carbohydrate and nitrogen composition of the feedstock, and their total content in distillate fractions depends on the strength of the fermented pulp and increases regardless of the type of feedstock, compared with their content in the distilled pulp. It is also shown that the intensity of the process of neoplasm of the main higher alcohols during the distillation of fermented fruit pulp depends on the concentration of free amino acids in the feedstock.

**Keywords:** fruit stone raw materials biochemical composition, volatile components, fermented fruit pulp, distillation, distillate fractions, distribution balance of volatile components by fractions, new formation of volatile components, esters, enanthic esters, higher alcohols.

**For citation:** Krikunova, L. N., Ulyanova, E. V., Trofimchenko, V. A. & Obodeeva, O. N. (2023). Fruit raw biochemical composition influence to volatile components formation process during distillation. Polzunovskiy vestnik, (2), 22-30. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.003. EDN: <https://elibrary.ru/XBJGZM>.

### ВВЕДЕНИЕ

Дистилляция является одним из важнейших технологических процессов, определяющих качество спиртных напитков из фруктового сырья [1]. Она представляет собой сложный физико-химический процесс, цель которого заключается в концентрировании этилового спирта с направленным регулированием состава летучих компонентов, формирующих качество конечного продукта. Условия перехода в ди-

стиллят летучих компонентов, образовавшихся на стадии сбраживания сырья, в том числе фруктового, зависят от многих факторов: от их растворимости в этиловом спирте и водно-спиртовых растворах различной концентрации, от взаимной растворимости, от значений коэффициентов испарения и ректификации. Последний зависит, как известно, от состава летучих компонентов и их содержания в перегоняемой среде.

Вопросам влияния отдельных факторов на процесс дистилляции посвящены работы как отечественных, так и зарубежных учёных [2–5]. Выявлено влияние способа дистилляции, особенностей аппаратного оформления процесса, режимов дистилляции на органолептические характеристики отдельных фракций, отбираемых в процессе дистилляции, и на их выход [6–7].

Как известно, в процессе дистилляции одновременно с распределением летучих компонентов исходного сброженного сырья протекают процессы новообразования [8–11]. Исходными веществами для процессов новообразования являются летучие и нелетучие компоненты сброженного сырья. В результате новообразования дистиллят обогащается разными группами летучих ароматизирующих компонентов, в том числе эфирами и альдегидами.

Среди эфиров, присутствующих в дистиллятах и влияющих на вкусо-ароматические характеристики спиртных напитков, выделяют низкомолекулярные (например, этилацетат и изоамилацетат) и высокомолекулярные (этилкапроат, этилкаприлат и этилкапрат). Предшественниками новообразования данных соединений на стадии дистилляции являются алифатические спирты и кислоты.

Среди альдегидов в дистиллятах из фруктового сырья [8, 11–14] присутствуют соединения, относящиеся как к классу ароматических, так и алифатических. Основным альдегидом дистиллятов, полученных при переработке фруктового сырья, является ацетальдегид. Данное соединение в ходе дистилляции может дополнительно образовываться в результате прямого окисления этилового спирта или через предварительные стадии дезаминирования и последующего декарбоксилирования такой аминокислоты, как аланин. Существует общее правило, что образование соответствующего альдегида происходит из аминокислоты, содержащей на один углеродный атом больше. В свою очередь, альдегиды могут окисляться до соответствующих карбоновых кислот. Например, в результате окисления ацетальдегида образуется уксусная кислота, которая в дальнейшем может вступать в реакцию этерификации с образованием этилацетата. Данные процессы являются конкурирующими и зависят от ряда причин.

К другим карбонильным соединениям относятся кетоны и карбоновые кислоты. Предшественниками образования первых являются вторичные спирты. Так, новообразование ацетона, основного кетона фрукто-

вых дистиллятов, происходит путём окисления изопропилового спирта.

Карбоновые кислоты на стадии дистилляции при температурном воздействии образуются в результате последовательных реакций окисления первичных спиртов, среди которых в количественном отношении после этанола преобладают метанол, 1-пропанол, изобутанол и изоамилол, и соответствующих альдегидов.

В целом анализ имеющихся в литературе данных показал, что факторы, влияющие на процесс дистилляции, изучены достаточно хорошо. Однако процессы новообразования летучих компонентов при дистилляции сброженной фруктовой мезги требуют проведения дополнительных исследований.

Цель настоящей работы – выявить влияние особенностей биохимического состава фруктового косточкового сырья на процесс новообразования летучих компонентов при дистилляции.

## МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования в работе были использованы образцы фруктового косточкового сырья (абрикосы, вишня, кизил и слива), соответствующие образцы сброженной фруктовой мезги, а также полученные при их дистилляции фракции дистиллята: «головная» (Г.Ф.), «средняя» (С.Ф.) и «хвостовая» (Х.Ф.). Образцы данных видов сырья существенно различались по биохимическому составу: содержанию редуцирующих сахаров, титруемых кислот, свободных аминокислот, пектиновых веществ.

Исходное сырьё отделяли от косточек и подвергали дроблению. Перед внесением дрожжевой биомассы в измельченную плодую мякоть разбавляли умягченной водой в соотношении 1:1. Сбраживание проводили с использованием активных сухих дрожжей расы «SIHA Aktivhefe 3». Дрожжи вносили из расчета 3 млн дрожжевых клеток на 1 см<sup>3</sup>. Процесс сбраживания проводили при температуре 20–22 °С до содержания остаточных сахаров не более 3,0 г/дм<sup>3</sup>. Полученные образцы сброженной мезги подвергали дистилляции, которую проводили на установке прямой сгонки «Kothe Destillationstechnik» (Германия). Температура греющих паров составляла от 102 °С в начале дистилляции до 105 °С – в конце дистилляции. Давление греющих паров в процессе дистилляции поддерживали на уровне не более 1,2 мПа. Отбор головной фракции составлял от 0,1 до 0,3 % от объёма сброженной мезги, загруженного в куб установки, в зависимости от

## ВЛИЯНИЕ БИОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФРУКТОВОГО СЫРЬЯ НА ПРОЦЕСС НОВООБРАЗОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ДИСТИЛЛЯЦИИ

вида используемых фруктов. Начало отбора хвостовой фракции проводили при достижении дистиллятом крепости 45–35 % об.

При оценке биохимического состава фруктового сырья в нём определяли массовую концентрацию сахаров по ГОСТ 13192-73, титруемых кислот по ГОСТ 32114-2013, величину *pH* – с помощью лабораторного рН-метра «pH 211» («HANNA Instruments», Германия) со специальным стеклянным рН-электродом HI 1048В, содержание свободных аминокислот – методом ВЭЖХ на приборе «Agilent Technologies 1200 Series» («Agilent», США). Содержание пектиновых веществ определяли кальций-пектатным методом [15].

В образцах сброженной мезги и фракциях дистиллята определяли объемную долю этилового спирта по ГОСТ 32095-2013, массовую концентрацию основных летучих компонентов определяли методом газовой хроматографии на приборе «Кристалл 5000.1» («Хроматек», Россия) с пламенно-ионизационным детектором.

Расчёт количества этилового спирта в пересчёте на безводный спирт (б.с.) и отдельных летучих компонентов (л.к.) проводили в пере-

счете на 10 кг сброженной мезги. Количество и выход этилового спирта и летучих компонентов в пересчёте на б.с. проводили с учётом объёма фракций и их крепости.

Для обработки экспериментальных данных использовали методы математической статистики в программном обеспечении Microsoft Excel 2016.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выявления влияния особенностей биохимического состава сырья на процесс новообразования летучих компонентов при дистилляции в образцах свежего косточкового сырья (абрикосы, вишня, кизил и слива) были определены основные показатели (таблица 1). Максимальная концентрация редуцирующих сахаров выявлена для образца сливы, а минимальная – для абрикоса. В широких пределах варьировалось содержание титруемых кислот (от 0,6 до 3,2 %), свободных аминокислот (от 0,5 до 3,2 %) и пектиновых веществ (от 0,4 до 0,9 %). Показатель активной кислотности (*pH*) коррелировал с концентрацией титруемых кислот.

Таблица 1 – Биохимический состав образцов фруктового косточкового сырья

Table 1 – Biochemical composition of samples of fruit stone raw materials

Наименование показателя	Концентрация, %			
	Абрикос	Вишня	Кизил	Слива
Сахара	10,4	12,5	12,1	17,6
Титруемые кислоты	1,8	1,4	2,4	0,6
Свободные аминокислоты	0,5	1,6	0,8	3,2
Пектиновые вещества	0,7	0,4	0,8	0,9
<i>pH</i>	3,1	3,1	2,5	4,0

После окончания спиртового брожения в образцах сброженной фруктовой мезги определили объемную долю этилового спирта. По крепости образцы сброженной мезги можно расположить в ряд по нарастанию значения показателя в следующем порядке: абрикос (5,9 % об.), кизил (6,9 % об.), вишня (7,2 % об.) и слива (10,1 % об.). Подтверждена линейная

зависимость между значениями крепости сброженного сусла и концентрацией сахаров в сырье с коэффициентом корреляции  $R = 0,999$ .

На следующем этапе работы был проведен сравнительный анализ содержания основных летучих компонентов (в пересчёте на б.с.) в образцах сброженной фруктовой мезги (табл. 2).

Таблица 2 – Состав летучих компонентов сброженной мезги в зависимости от биохимического состава фруктового косточкового сырья

Table 2 – Composition of volatile components of fermented pulp depending on the biochemical composition of fruit stone raw materials

Наименование летучих компонентов	Содержание летучего компонента, мг в 10 кг сброженной мезги в пересчете на б.с.			
	Абрикос	Вишня	Кизил	Слива
1	2	3	4	5
Ацетальдегид	179	314	392	514
Этилацетат	93	65	110	571
Изоамилацетат	3	2	6	22
Метанол	2850	1938	3082	4153
1-пропанол	644	1024	175	1556



Продолжение таблицы 2 / Table 2 cont.

1	2	3	4	5
Изобутанол	516	757	1116	1161
Изоамилол	965	1093	2536	2352
Этилкапроат	1	9	6	6
Этиллактат	15	9	20	12
Этилкаприлат	6	7	8	29
Этилкапрат	7	30	5	40
Фенилэтиловый спирт	62	142	222	82

Как видно из табличных данных, среди летучих компонентов всех видов сброженной мезги преобладает метанол, причем наибольшее его содержание (более 400 мг/кг сырья) было определено в сброженной мезге из сливы. При сравнении данных, приведенных в таблицах 1 и 2, отмечена положительная корреляционная зависимость между концентрацией пектиновых веществ в сырье и содержанием метанола в образцах сброженной мезги ( $R = 0,892$ ).

Суммарное содержание основных высших спиртов в исследованных образцах фруктовой мезги варьировало в широких пределах. Наибольшее значение суммы высших спиртов выявлено для образца сброженной сливовой мезги, наименьшее – в абрикосовой, что коррелирует с содержанием сахаров и аминокислот в данных видах сырья.

Анализ суммарного содержания энантовых эфиров (этилкапроат + этилкаприлат + этилкапрат) в образцах сброженной мезги показал, что их концентрация коррелирует с содержанием свободных аминокислот в исходном сырье. Так, сброженная сливовая мезга имела максимальное содержание энантовых эфиров (75,0 мг/10 кг), а сброжен-

ная абрикосовая мезга – минимальное (14,0 мг/10 кг).

Образцы сброженной фруктовой мезги в ряду нарастания суммы массовых концентраций ацетальдегида и суммы энантовых эфиров можно расположить в следующем порядке: абрикос (19,3 мг/кг), вишня (36,0 мг/кг), кизил (41,1 мг/кг), слива (58,9 мг/кг). Учитывая близкие значения по содержанию данных компонентов в образцах сброженной мезги из вишни и кизила, а также близкие значения по её крепости (7,2 % об., 6,9 % об.), можно утверждать, что существует определенная зависимость между этими показателями. Это может быть обусловлено как окислением этилового спирта до ацетальдегида, так и образованием энантовых эфиров в результате реакции этерификации между этиловым спиртом и соответствующими жирными кислотами.

Для выявления влияния особенностей биохимического состава фруктового сырья, а также содержания основных летучих компонентов в сброженной мезге на процесс новообразования примесей при дистилляции был определен состав и содержание летучих компонентов в трёх фракциях дистиллята (таблицы 3–6).

Таблица 3 – Состав летучих компонентов в трёх фракциях дистиллята (головной, средней и хвостовой), полученных при переработке 10 кг сброженной сливовой мезги

Table 3 – Composition of volatile components in three distillate fractions (head, middle and tail) obtained by processing 10 kg of fermented plum pulp

Наименование показателя	Содержание л.к. в пересчете на б.с., мг				Σ во фракциях / содержание в мезге, %
	Г.Ф.	С.Ф.	Х.Ф.	Σ во фракциях	
Ацетальдегид	200	197	17	414	81
Этилацетат	757	223	5	985	173
Изоамилацетат	8	40	0	48	218
Метанол	532	3315	192	4039	97
1-пропанол	34	2021	5	2060	132
Изобутанол	112	1307	41	1460	126
Изоамилол	97	2805	17	2919	124
Этилкапроат	1	14	–	15	250
Этиллактат	0,2	1	1	2,2	18
Этилкаприлат	1	45	0,2	46,2	158
Этилкапрат	0,5	46	1	47,5	118
Фенилэтиловый спирт	0	1	2	3	4

## ВЛИЯНИЕ БИОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФРУКТОВОГО СЫРЬЯ НА ПРОЦЕСС НОВООБРАЗОВАНИЯ ЛЕТАЧИХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Расчёт проведён с учётом содержания летучих компонентов во фракциях, полученных при переработке 10 кг сброженной фруктовой мезги.

Установлено, что в процессе дистилляции независимо от биохимического состава исходного фруктового сырья происходило новообразование ряда летучих компонентов.

Суммарное содержание эфиров во фракциях дистиллята возрастало независимо от вида используемого сырья по сравнению с их содержанием в образцах сброженной мезги. При этом содержание этилацетата возрастало в среднем в 1,7–2,0 раза, изоамилацетата – в 2,0–2,5, энантовых эфиров – в 1,3–2,1. Исключение составлял этиллактат, содержание которого снижалось. Также уста-

новлено, что при дистилляции образца сброженной мезги из кизила новообразование этилацетата было максимальным и составляло 199 % против исходного содержания в сброженной мезге. При дистилляции мезги из других видов фруктового косточкового сырья данное значение варьировалось в пределах 169–173 %. Это обусловлено разным содержанием уксусной кислоты в сброженном фруктовом сырье, так как она наряду с этиловым спиртом является предшественником образования этилацетата. Кроме того, этилацетат может образовываться в результате последовательных превращений ацетальдегида, суммарное содержание которого во фракциях дистиллята ниже, чем в исходной сброженной мезге.

Таблица 4 – Состав летучих компонентов в трёх фракциях дистиллята (головной, средней и хвостовой), полученных при переработке 10 кг сброженной абрикосовой мезги

Table 4 – Composition of volatile components in three distillate fractions (head, middle and tail) obtained by processing 10 kg of fermented apricot pulp

Наименование показателя	Содержание л.к. в пересчете на б.с., мг				Σ во фракциях / содержание в мезге, %
	Г.Ф.	С.Ф.	Х.Ф.	Σ во фракциях	
Ацетальдегид	132	38	1	171	96
Этилацетат	109	46	2	157	169
Изоамилацетат	2	5	–	7	250
Метанол	465	2121	356	2942	103
1-пропанол	46	616	33	695	108
Изобутанол	47	473	11	531	103
Изоамилол	92	884	55	1031	107
Этилкапроат	–	2	–	2	200
Этиллактат	–	2	4	6	40
Этилкаприлат	–	9	3	12	200
Этилкапрат	1	10	1	12	171
Фенилэтиловый спирт	–	2	8	10	16

Таблица 5 – Состав летучих компонентов в трёх фракциях дистиллята (головной, средней и хвостовой), полученных при переработке 10 кг сброженной вишнёвой мезги

Table 5 – Composition of volatile components in three distillate fractions (head, middle and tail) obtained by processing 10 kg of fermented cherry pulp

Наименование показателя	Содержание л.к. в пересчете на б.с., мг				Σ во фракциях / содержание в мезге, %
	Г.Ф.	С.Ф.	Х.Ф.	Σ во фракциях	
Ацетальдегид	177	81	2	260	83
Этилацетат	21	91	0,2	112,2	172
Изоамилацетат	1	3	–	4	200
Метанол	349	1600	70	2019	104
1-пропанол	12	1205	33	1250	122
Изобутанол	30	854	2	886	117
Изоамилол	49	1189	19	1257	115
Этилкапроат	0,2	12	–	12,2	136
Этиллактат	0,2	4	0,7	4,9	56
Этилкаприлат	2	9	–	11	157
Этилкапрат	2	33	2	37	123
Фенилэтиловый спирт	–	5	1	6	4

Таблица 6 – Состав летучих компонентов в трёх фракциях дистиллята (головной, средней и хвостовой), полученных при переработке 10 кг сброженной кизиловой мезги

Table 6 – Composition of volatile components in three distillate fractions (head, middle and tail) obtained by processing 10 kg of fermented dogwood pulp

Наименование показателя	Массовая концентрация л.к. в пересчете на б.с.			Σ во фракциях	Σ во фракциях / содержание в мезге, %
	Г.Ф.	С.Ф.	Х.Ф.		
Ацетальдегид	153	192	2	347	89
Этилацетат	182	37	–	219	199
Изоамилацетат	5	9	–	14	233
Метанол	698	2123	446	3267	106
1-пропанол	16	177	1	194	111
Изобутанол	144	1165	1	1310	117
Изоамилол	147	2583	15	2745	108
Этилкапроат	2	6	–	8	133
Этиллактат	–	1	5	6	30
Этилкаприлат	4	18	–	22	275
Этилкапрат	1	5	1	7	140
Фенилэтиловый спирт	–	7	20	27	12

Выявлено, что содержание энантовых эфиров во фракциях дистиллята зависело от крепости сброженной мезги. Максимальное содержание данных компонентов установлено во фракциях, полученных при перегонке сливовой мезги с исходной крепостью 10,1 % об. Как было показано ранее (табл. 1), использованная партия сливového сырья характеризовалась наиболее полноценным биохимическим составом (высоким содержанием сахаров и свободных аминокислот). Вероятно, при сбраживании сливовой мезги с относительно более высоким содержанием азотистых соединений проходило большее накопление дрожжевой биомассы, чем в случае сбраживания мезги из других фруктов. Ранее установлено [9], что дрожжи содержат энантовые эфиры. При термическом воздействии на сброженную фруктовую мезгу, содержащую дрожжевую биомассу, происходит высвобождение энантовых эфиров. Кроме того, известно, что основными веществами, из которых также образуются энантовые эфиры, являются соответствующие жирные кислоты и этиловый спирт. Также следует учитывать, что процесс этерификации зависит от концентрации исходных компонентов, температуры и кислотности реакционной смеси. Реакция этерификации является обратимой реакцией. При повышении концентрации этилового спирта в процессе перегонки, происходящем при нагреве сброженной фруктовой мезги, равновесие сдвигается в сторону образования продукта реакции, в том числе энантовых эфиров. Максимальной концентрацией этилового спирта характеризуются головная и средняя фракции, именно в них

накапливается основная часть образующихся энантовых эфиров (таблицы 3–6). Как было отмечено ранее, в отличие от других сложных эфиров, содержание этиллактата в процессе дистилляции снижалось независимо от используемого вида косточкового сырья. Выявленный факт может быть связан с разложением данного летучего соединения либо его переходом в барду.

Важным при оценке качества фруктовых дистиллятов является контроль содержания метанола в продукте. Метанол является высокотоксичным спиртом, его токсичность превышает токсичность этанола в  $4,7 \times 10^3$  раз. Предельно допустимые концентрации метанола в спиртных напитках из плодового сырья в странах Европейского Союза варьируют от 10 до 13,5 г/дм<sup>3</sup> в пересчёте на б.с. и зависят от вида сырья. В Российской Федерации максимально допустимым является содержание метанола во фруктовом (плодовом) дистилляте 2 г/дм<sup>3</sup>, а в плодовой водке не более 3,5 г/л б.с. Полученные экспериментальные данные показали, что в процессе дистилляции сброженной фруктовой мезги из косточкового сырья практически не происходит новообразование метанола. Вместе с тем, абсолютное содержание метанола во фракциях дистиллята, как и в сброженной мезге, зависит от состава исходного сырья, в частности содержания пектиновых веществ и их качественных характеристик. Отмечено, что в средней фракции, которая и представляет собой фруктовый (плодовый) дистиллят, содержание метанола составляло от 69 до 83 % от исходного содержания в сброженной фруктовой мезге.

## ВЛИЯНИЕ БИОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФРУКТОВОГО СЫРЬЯ НА ПРОЦЕСС НОВООБРАЗОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Среди ароматобразующих компонентов фруктовых (плодовых) дистиллятов в количественном отношении преобладают высшие спирты. Установлено, что в процессе дистилляции происходит их новообразование. Максимальное накопление высших спиртов было отмечено при дистилляции сброженной фруктовой мезги из сливы, характеризовавшейся максимальным содержанием аминокислот (таблица 1). В этом случае содержание изобутанола возросло на 26 %, изоамилола – на 24 %, 1-пропанола – на 32 %. Известно, что высшие спирты на стадии дистилляции могут образовываться в результате протекания различных реакций, в том числе реакций дезаминирования и декарбоксилирования аминокислот, а также деэтерификации соответствующих эфиров. Предшественниками образования высших спиртов являются: 1-пропанола – треонин, изобутанола – глицин, аланин, валин; изоамилола – глутаминовая кислота, аланин, валин и лейцин. Причём синтез 1-пропанола из треонина происходит через стадию образования  $\alpha$ -аминомасляной кислоты. Механизм образования изобутилового спирта из глицина следующий: вначале глицин превращается в аланин, а последний – в валин, который образует изобутанол. Изоамиловый спирт образуется из глутаминовой кислоты по следующей схеме: глутаминовая кислота → аланин → валин → лейцин → изопентанол. Перечисленные аминокислоты, кроме аланина, содержались в исходном косточковом сырье в незначительных количествах. Однако в составе белков дрожжевых клеток, как известно, эти аминокислоты являются основными. В процессе дистилляции при тепловом воздействии на дрожжевую биомассу идёт процесс деструкции белков с образованием свободных аминокислот. Данный процесс может влиять на интенсивность новообразования высших спиртов. Как было отмечено выше, сливовое сырьё является наиболее полноценным с позиции углеводного и азотного питания для развития и размножения дрожжей. Проведённый расчёт показал, что процесс новообразования высших спиртов при дистилляции сброженной сливовой мезги характеризуется максимальным значением показателя «процентное отношение суммарного содержания компонента в трёх фракциях к его содержанию в сброженной мезге».

### ВЫВОДЫ

В результате выполненных исследований научно обосновано влияние особенностей биохимического состава фруктового ко-

сточкового сырья на процесс новообразования летучих компонентов при дистилляции.

Установлено, что суммарное содержание этилацетата во фракциях дистиллята возрастает по сравнению с содержанием в исходной сброженной мезге в 1,7–2,0 раза, изоамилацетата – в 2,0–2,5 раза, энантовых эфиров – в 1,3–2,1 раза и высших спиртов – в 1,1–1,3 раза.

Показано, что на процесс образования энантовых эфиров на стадии сбраживания фруктовой мезги оказывает влияние содержание свободных аминокислот в исходном сырье, а их суммарная концентрация во фракциях дистиллята зависит от крепости сброженной мезги и повышается по сравнению с их содержанием в сброженной мезге, независимо от вида исходного сырья.

Показано, что интенсивность процесса новообразования основных высших спиртов (1-пропанола, изобутанола и изоамилола) при дистилляции сброженной фруктовой мезги зависит от сбалансированности углеводного и азотного состава исходного сырья.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Научные аспекты производства крепких спиртных напитков из плодового сырья / Л. А. Оганесянц [и др.] // Виноделие и виноградарство. 2012. № 1. С. 18–19.
2. Spaho N. Distillation techniques in the fruit spirits production. Distillation – innovative applications and modeling. 2017. doi 10.5772/66774.
3. Effects of distillation cut on the distribution of higher alcohols and esters in brandy produced from three plum varieties / N. Spaho [et al.] // J. Inst. Brew. 2013. V. 119. P. 48–56. doi 10.1002/jib.62.
4. Heller D., Einfalt D. Reproducibility of fruit spirit distillation processes // Beverages. 2022. V. 8. 20. doi 10.3390/beverages8020020.
5. Регулирование концентрации метанола в дистилляте из кизила / Е. В. Дубинина [и др.] // Пиво и напитки. 2020. № 4. С. 21–24. doi 10.24411/2072-9650-2020-10039.
6. A comprehensive characterization of volatile profiles of plum brandies using gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry / M. Filatova [et al.] // LWT-Food Science and Technology. 2022. V. 167. 113864. doi 10.1016/j.lwt.2022.113864.
7. Aroma profile design of wine spirits: multi-objective optimization using response surface methodology / P. Matias-Guiu [et al.] // Food Chemistry. 2018. V. 245. P. 1087–1097. doi 10.1016/j.foodchem.2017.11.062.
8. Динамика распределения летучих компонентов при дистилляции вишневой мезги / Л. А. Оганесянц [и др.] // Виноделие и виноградарство. 2016. № 2. С. 9–13.

9. Скурихин И. М. Химия коньяка и бренди. – М. : ДелиПринт, 2005. 296 с.
10. Мартыненко Э. Я. Технология коньяка. – Симферополь: «Таврида», 2003. 320 с.
11. Оганесянц Л. А., Лорян Г. В. Летучие компоненты шелковичных дистиллятов // Виноделие и виноградарство. 2015. № 2. С. 17–20.
12. The identification of volatile aroma compounds from local fruit based spirits using a headspace solid-phase microextraction technique coupled with the gas chromatography-mass spectrometry / D. Cvetković [et al.] // *Advanced Technologies*. 2020. V. 9. № 2. P. 19–28. doi: 10.5937/savteh2002019C.
13. Volatile fingerprinting of the plum brandies produced from different fruit varieties / O. Vyviurska [et al.] // *J Food Sci Technol*. 2017. V. 54. P. 4284–4301. doi 10.1007/s13197-017-2900-5.
14. Aromatic compounds of brandies produced from three apricot varieties cultured in Serbia / V. S. Puškaš [et al.] // *Journal on Processing and Energy in Agriculture*. 2017. V. 21. № 2. P. 101–103. doi 10.5937/JPEA1702101P
15. Донченко Л. В. Технология пектина и пектинопродуктов. М. : Дели. 2000. 255 с.

#### **Информация об авторах**

*Крикунова Л.Н. – д. т. н., профессор, ведущий научный сотрудник.*

*Ульянова Е.В. – к. х. н., младший научный сотрудник.*

*Трофимченко В.А. – к. т. н., научный сотрудник.*

*Ободеева О.Н. – младший научный сотрудник.*

#### **REFERENCES**

1. Oganesyants, L.A., Reitblat, B.B., Peschan-skaya, V.A. & Dubinina, E.V. (2012). Scientific aspects of ardent spirits production from fruit raw materials. *Winemaking and Viticulture*, (1), 18-19. (In Russ.).
2. Spaho, N. (2017). Distillation techniques in the fruit spirits production. Distillation - innovative applications and modeling. Doi: 10.5772/66774.
3. Spaho, N., Dürr, P., Grba, S., Velagić-Habul, E. & Blesić, M. (2013). Effects of distillation cut on the distribution of higher alcohols and esters in brandy produced from three plum varieties. *J. Inst. Brew.*, (119), 48-56. Doi: 10.1002/jib.62.
4. Heller, D. & Einfalt, D. (2022). Reproducibility of fruit spirit distillation processes. *Beverages*, (8), 20. Doi: 10.3390/beverages8020020.
5. Dubinina, E.V., Trofimchenko, V.A., Zakharov, M.A. & Zakharova, V.A. (2020). Regulation of the methanol concentration in distillate from cornel fruits.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 15.02.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 15 Feb 2023; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*

*Beer and drinks*, (4), 21-24. (In Russ.). Doi: 10.24411/2072-9650-2020-10039.

6. Filatova, M., Bchynska, K., Hajslova, J. & Stupak, M. (2022). A comprehensive characterization of volatile profiles of plum brandies using gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry. *LWT-Food Science and Technology*, (167), 113864. Doi: 10.1016/j.lwt.2022.113864.

7. Matias-Guiu, P., Rodríguez-Bencomo, J.J., Pérez-Correa, J.R. & López, F. (2018). Aroma profile design of wine spirits: multi-objective optimization using response surface methodology. *Food chemistry*, (245), 1087-1097. Doi: 10.1016/j.foodchem.2017.11.062.

8. Oganesyants, L.A., Krikunova, L.N., Dubinina, E.V. & Alieva, G.A. (2016). Dynamics of distribution of the volatile components at distillation of the cherry pulp. *Winemaking and viticulture*, (2), 9-13. (In Russ.).

9. Skurikhin, I.M. (2005). *Chemistry of cognac and brandy*. Moscow: DeLiprint. (In Russ.).

10. Martynenko, E.Y. (2003). *Cognac technology*. Simferopol: Tavrida. (In Russ.).

11. Oganesyants, L.A. & Loryan, G.V. (2015). Volatile components of alkaline distillates. *Winemaking and viticulture*, (2), 17-20. (In Russ.).

12. Cvetković, D., Stojilković, P., Zvezdanović, J., Stanojević, J., Stanojević, L. & Karabegović, I. (2020). The identification of volatile aroma compounds from local fruit based spirits using a headspace solid-phase microextraction technique coupled with the gas chromatography-mass spectrometry. *Advanced Technologies*, (9), 19-28. Doi: 10.5937/savteh2002019C.

13. Vyviurska, O., Matura, F., Furdíková, K. & Špánik, I. (2017). Volatile fingerprinting of the plum brandies produced from different fruit varieties. *Journal of food science and technology*, 54(13), 4284-4301. Doi: 10.1007/s13197-017-2900-5.

14. Puškaš, V., Miljić, U.D., Vučurović, V.M. & Muzalevski, A.B. (2017). Aromatic compounds of brandies produced from three apricot varieties cultured in Serbia. *Journal on Processing and Energy in Agriculture*, 21(2), 101-103. Doi: 10.5937/JPEA1702101P.

15. Donchenko, L.V. (2000). *Технология пектина и пектинопродуктов*. Moscow: Deli. (In Russ.).

#### **Information about the authors**

*Krikunova L.N. - Doctor of Technical Sciences, Professor, Leading Researcher.*

*Uljanova E.V. - Candidate of Chemical sciences, Junior Researcher.*

*Trofimchenko V.A. - Candidate of Technical Sciences, Researcher.*

*Obodeeva O.N. - Junior Researcher.*



Научная статья  
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)  
УДК664.655.19

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.004



## РЕГУЛИРОВАНИЕ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОЙ ВЫПЕЧКИ ДЛЯ КОМПЕНСАЦИИ УПЕКА ТЕСТОЗАГОТОВОК

Геннадий Валентинович Алексеев<sup>1</sup>, Алексей Петрович Савельев<sup>2</sup>,  
Дмитрий Викторович Сызранцев<sup>3</sup>, Елена Николаевна Ивлева<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Национальный исследовательский университет ИТМО, г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>1</sup> gva2003@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2867-108X>

<sup>2</sup> savelevalexey30111983@gmail.com

<sup>3</sup> syzrantsev.dmitriy83@mail.ru

<sup>4</sup> helen-ivleva@yandex.ru

**Аннотация.** С использованием концепции омического нагрева рассмотрены возможности выпечки хлеба между параллельными пластинами с разными приложенными к ним напряжениями. Более широкого распространения эта технология в настоящее время не получила из-за отсутствия математической модели с привязкой к конкретным производственным условиям. Омический или контактный нагрев предлагает альтернативу нагревания материала через внутреннее тепловыделение. В статье предлагается его использование для прохождения переменного электрического тока через такое тело, как пищевая система в виде тестовой заготовки из жидкообразных частиц. Необходимость такой постановки задачи диктуется для выпуска разнообразных пищевых продуктов применяемыми в настоящее время режимами и технологическим оборудованием, которые содержат устоявшиеся этапы технологического процесса, которые способствуют появлению меланоидинов. Именно такие превращения исходных компонентов придадут пищевой продукции насыщенный цвет, а также часто отвечают за формируемые вкус и аромат. Такого рода эффекты наблюдаются и в случаях применения пищевых добавок, получаемых самостоятельно и добавляемых в продукты на стадии готовности в качестве естественных красителей и усилителей вкуса. Современные исследования свидетельствуют и о таких свойствах меланоидинов, которые позволяют использовать их в качестве антиоксидантов или антимикробных, иммуномодулирующих веществ, а также об их способности выводить радионуклеиды. Специалисты, изучающие перечисленные свойства меланоидинов, считают, что она обусловлена их внутренней структурой, которая содержит систему двойных связей в гетероциклических и хиноидном звеньях. В настоящей работе предлагается конструкция электроконтактной выпечной камеры, позволяющей автоматически контролировать и регулировать условия теплового режима выпечки и, следовательно, сохранения полезных свойств образующихся меланоидинов. Рассмотрена модель работы таких автоматических регуляторов на основе биметаллических пластин. Получены расчетные соотношения и графики для практического выбора важнейших геометрических размеров для активного и пассивного слоев, выполненных из материалов с коэффициентами линейного расширения  $\alpha_1 = 18,0 \times 10^{-6} \text{ м/(м}^\circ\text{С)}$  и  $\alpha_2 = 10,0 \times 10^{-6} \text{ м/(м}^\circ\text{С)}$ .

**Ключевые слова:** электроконтактный нагрев, влияние на меланоидинообразование, выпечка хлеба, биметаллические материалы, регулирование упеком при выпечке.

**Для цитирования:** Регулирование режимов электроконтактной выпечки для компенсации упека тестозаготовок / Г.В. Алексеев [и др.] // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 31–36. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.004. EDN: <https://elibrary.ru/TWZODM>.



Original article

## REGULATION OF MODES OF ELECTROCONTACT BAKING TO COMPENSATE THE DOUGH BLANKS

Gennady V. Alekseev <sup>1</sup>, Alexey P. Savelyev <sup>2</sup>,  
Dmitry V. Syzrantsev <sup>3</sup>, Elena N. Ivleva <sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> National Research University ITMO, St. Petersburg, Russia

<sup>1</sup> gva2003@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2867-108X>

<sup>2</sup> savelevalexey30111983@gmail.com

<sup>3</sup> syzrantsev.dmitriy83@mail.ru

<sup>4</sup> helen-ivleva@yandex.ru

**Abstract.** Using the concept of ohmic heating, the possibilities of baking bread between parallel plates with different voltages applied to them are considered. This technology has not yet received wider distribution due to the lack of a mathematical model with reference to specific production conditions. Ohmic or contact heating offers an alternative to heating a material through internal heat generation. The article proposes its use for passing an alternating electric current through a body such as a food system in the form of a test piece of liquid particles. The need for such a statement of the problem is dictated for the production of a variety of food products by the currently used modes and technological equipment, which contain well-established stages of the technological process that contribute to the appearance of melanoidins. It is these transformations of the initial components that give food products a rich color, and are also often responsible for the formed taste and aroma. Such effects are also observed in cases of using food additives obtained independently and added to products at the stage of readiness as natural dyes and flavor enhancers. Modern studies also testify to such properties of melanoidins, which allow them to be used as antioxidants or antimicrobial, immunomodulatory substances, as well as their ability to remove radionuclides. Specialists studying the listed properties of melanoidins believe that it is due to their internal structure, which contains a system of double bonds in heterocyclic and quinoid units. In this paper, we propose the design of an electric contact baking chamber that allows you to automatically control and regulate the conditions of the thermal regime of baking and, therefore, preserve the useful properties of the formed melanoidins. The model of operation of such automatic regulators based on bimetallic plates is considered. The calculated ratios and graphs for the practical choice of the most important geometric dimensions for the active and passive layers made of materials with linear expansion coefficients  $\alpha_1 = 18.0 \times 10^{-6} \text{ m}/(\text{m}^\circ\text{C})$  and  $\alpha_2 = 10.0 \times 10^{-6} \text{ m}/(\text{m}^\circ\text{C})$ .

**Keywords:** electrocontact heating, influence on melanoidin formation, bread baking, bimetallic materials, regulation of baked goods during baking.

**For citation:** Alekseev, G. V., Savelyev, A. P., Syzrantsev, D. V. & Ivleva, E. N. (2023). Regulation of electrocontact baking modes to compensate for the baking of dough pieces. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 31-36. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.004. EDN: <https://elibrary.ru/TWZODM>.

### ВВЕДЕНИЕ

Меланоидины из-за своих полезных свойств нашли широкое применение как в кулинарии, так и в пищевой химии и медицине. Известным средством лечения заболеваний органов дыхания является отвар ржаных колосьев. Его рекомендуют также применять в качестве смягчающего средства. Применяют отвары ячменного зерна и при лечении заболеваний желудочно-кишечного тракта.

В качестве пробиотиков меланоидины могут применяться вместо пищевых волокон, выполняя функцию улучшения пищеварения и стимулирования роста бифидобактерий.

Определенные трудности при их использовании связаны с тем, что они почти не взаимодействуют с пищеварительными ферментами. Это приводит к плохому всасыванию их в желудочно-кишечном тракте. Другие осложняющие обстоятельства связаны с тем, что при достаточно больших температурах могут образовываться токсичные вещества. Это в частности обуславливает выделение акрила-

## РЕГУЛИРОВАНИЕ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОЙ ВЫПЕЧКИ ДЛЯ КОМПЕНСАЦИИ УПЕКА ТЕСТОЗАГОТОВОК

мида при нагревании продуктов выше 180 °С. Именно при таких условиях разлагаются меланоидины. Дополнительные проблемы получения и использования меланоидинов связаны с тем, что реакция Майяра действует отрицательно на биологическую ценность белков. Это приводит к тому, что аминокислоты, в том числе лизин, треонин, аргинин и метионин, соединяясь с сахарами, становятся недоступными для пищеварительных ферментов и, следовательно, не усваиваются. Именно по этой причине их зачастую не хватает в организме, когда реализуется реакция Майяра.

Электроконтактный нагрев в пищевой промышленности первоначально вызывал интерес в технологии электропроводящего оттаивания. К этому времени уже появились новые улучшенные материалы и конструкции для омического нагрева и стали более доступными. Особый интерес к этой технологии возник из-за повсеместного применения асептической переработки жидких пищевых продуктов, где в традиционной технологической схеме происходит нагревание с начала жидкой фазы, а далее тепло передается твердой фазе [1].

Дальнейшие исследования многих авторов подтвердили целесообразность такого способа теплоподвода для выпечки широкой номенклатуры хлебобулочных изделий [2].

Наиболее важным фактором является электропроводность продукта и зависимость ее от температуры. Если продукт имеет структуру из более одной фазы, например, в случае системы жидкость–частицы, необходимо рассмотреть характеристики и вклад в процесс всех фаз. Электропроводность увеличивается с ростом температуры, что предполагает, что омический нагрев становится

более эффективным при повышении температуры, и, следовательно, может привести к разогреву. Разница в электропроводности между двумя фазами и зависимости их от температурных изменений может сделать процесс омического нагрева затруднительным [2]. Решением данной проблемы может выступать возможность регулирования электропроводности под влиянием содержания ионов, например, добавления соли.

Перечисленные особенности контактного нагрева вызывают интерес к нему специалистов, занятых в пищевой промышленности, в частности в хлебопечении, и благодаря тому, что с его помощью легко управлять процессами, влияющими на свойства меланоидинов. Некоторые затруднения в этом отношении вызывают особенности выпечки в камерах, использующих такой принцип нагрева тестовых заготовок. К числу таких особенностей относится возникающий в процессе превращения тесто-хлеб упек, который иногда становится причиной нарушения необходимого контакта заготовки с электродами, а, следовательно, несанкционированного нарушения теплового режима выпечки.

Основной целью исследований явилось обеспечение установленного режима выпечки хлеба путем создания автоматизированного устройства для обеспечения непрерывного контакта заготовки с греющими поверхностями.

### ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являлась хлебопечкарная электрическая печь (рис. 1) [4], снабженная биметаллической пластиной, выполняющей роль автоматического регулятора.

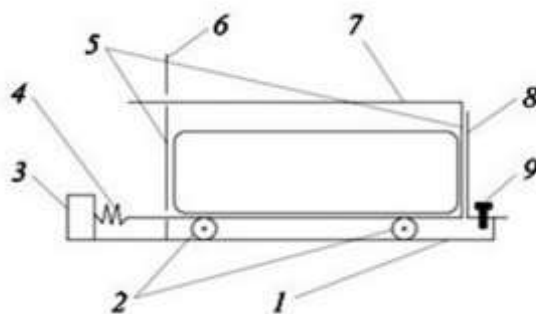


Рисунок 1 – Конструкция электроконтактной выпечной камеры:  
1 – платформа; 2 – подшипники качения; 3 – фиксатор; 4 – пружина; 5 – нагревательные элементы; 6 – боковая стойка; 7 – съемная крышка; 8 – пластина; 9 – стопор

Figure 1 – Design of the electric contact baking chamber:  
1 – platform; 2 – rolling bearings; 3 – retainer; 4 – spring; 5 – heating elements; 6 – side rack;  
7 – removable cover; 8 – plate; 9 – stopper

Метод исследования состоял в моделировании условий постоянного контакта нагревающей поверхности с тестозаготовкой для обеспечения заданного режима ее нагрева.

Через съемную крышку незамкнутого параллелепипеда 7 корпуса загружается тестовая заготовка, продольным размером соответствующим начальной длине пекарной камеры, на его нижнюю стенку, установленную на подшипниках качения 2, пропущенную через нижнюю прорезь боковой стойки 6 и опертую с помощью пружины растяжения-сжатия 4, установленной на фиксаторе 3. После подачи напряжения на нагревательные элементы 5 начинается процесс выпечки. При повышении температуры в незамкнутом параллелепипеде нагревается биметаллическая пластина 8, установленная на неподвижной платформе 1 посредством стопора 9.

При нагреве эта пластина изгибается, начиная давить на заднюю стенку незамкнутого параллелепипеда 7. Под возникающим давлением незамкнутый параллелепипед 7 начинает перемещаться, сжимая пружину 4, установленную на фиксаторе 3, сокращая возникающий зазор между тестовой заготовкой и боковой стенкой 4, а также задней стенкой незамкнутого параллелепипеда 7. По завершении выпечки и отключении нагревателей 5 биметаллическая пластина 8 остывает и выпрямляется, что позволяет пекарной камере под действием пружины вернуться в исходное положение. Через верхнюю съемную крышку готовое изделие извлекается из корпуса хлебопекарной электрической печи. Теоретически возможности предложенной конструкции можно обосновать следующим образом [5–9].

В качестве модели воздействия на регулирующий орган изучим нагрев биметаллической пластины. Мысленно вырежем из такой пластины бесконечно малый элемент  $dx$  по всей ширине  $b$  (рис. 2).

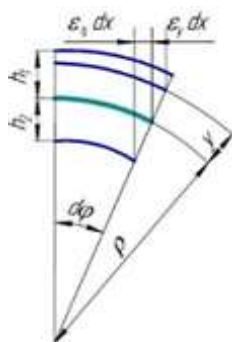


Рисунок 2 – Нагрузки, действующие на расчетный элементарный участок

Figure 2 – Loads acting on an even elementary section

Пусть для толщины слоев выбраны соответственно обозначения  $h_2$  и  $h_1$ , для слоев с разными коэффициентами линейного расширения –  $\alpha_1 > \alpha_2$ . Если нагреву подвергают неспаянные слои, то они независимо удлиняются, с относительными деформациями  $\varepsilon_2$  и  $\varepsilon_1$ :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 dx &= \Delta t \cdot \alpha_1 dx, \\ \varepsilon_2 dx &= \Delta t \cdot \alpha_2 dx. \end{aligned}$$

При совместной нагрузке спаянных слоев, учитывая гипотезу плоских сечений, они искривляются, то есть концевые сечения элемента поворачиваются на угол  $d\varphi$ . Для волокон, расположенных на расстоянии  $y$  от спая металлов, тогда имеем:

$$\varepsilon_y dx = \varepsilon_0 dx + y d\varphi,$$

где  $\varepsilon_0$  – относительное удлинение поверхности спая, при этом относительная деформация этого слоя:

$$\varepsilon_y = \varepsilon_0 + y \frac{d\varphi}{dx}.$$

Исходя из рис. 2  $\rho d\varphi = dx(1 + \varepsilon_3)$ , принимая  $\varepsilon_0 \ll 1$ , найдем кривизну пластины при температуре  $t$ :

$$\kappa_t = \frac{d\varphi}{dx} = \frac{1}{\rho}.$$

При этом:

$$\varepsilon_y = \varepsilon_0 + y \kappa_t,$$

где кривизна из решения уравнений равновесия определяется следующим выражением:

$$\kappa_1 = \frac{6(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta t}{\frac{(E_1 h_1^3 - E_2 h_2^3)^2}{E_1 E_2 h_1 h_2 (h_1 + h_2)} + 4(h_1 + h_2)}$$

Изотермическое перемещение сечений пластины определяется при помощи интеграла Мора:

$$f = \int_1 \frac{M_p M_1}{EJ} dl$$

где  $M_p$  – момент в текущем сечении;  $\frac{M_p}{EJ} = \frac{1}{\rho}$  –  $\kappa_{tmax}$  – кривизна изогнутой пластины;  $M_1$  – момент действующей силы, равный  $M_1 = 1 \cdot z$ , где  $0 \leq z \leq l$ .

Для прямой консольно закрепленной пластины (рис. 3) прогиб свободного конца согласно полученному решению равен:

$$f = \frac{3(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta t}{2h} l^2$$

а угол поворота концевое сечения при единичном моменте  $M_1 = 1$  будет описываться формулой:

$$\varphi = \frac{3(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta t}{2h} \int_0^1 M_1 dl = \frac{3(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta t}{2h}.$$

Примем, что кривизна изогнутой пластины в первом приближении соответствует силе сопротивления, приложенной к концу биметаллической пластины, подвергаемой нагреву, со стороны перемещаемой тестозаготовки.

РЕГУЛИРОВАНИЕ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОЙ ВЫПЕЧКИ  
ДЛЯ КОМПЕНСАЦИИ УПЕКА ТЕСТОЗАГОТОВОК

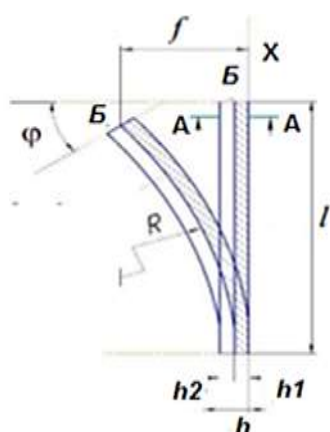


Рисунок 3 – Перемещение конца двухслойной пластины

Figure 3 – Moving the end of the two-layer plate

**ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

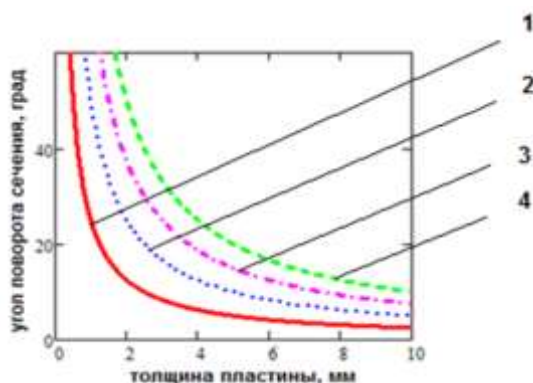


Рисунок 4 – Результаты оценки угла поворота сечения ( $l=10\text{мм}$ )

1 –  $\Delta t = 70\text{ °C}$ ; 2 –  $\Delta t = 80\text{ °C}$ ; 3 –  $\Delta t = 90\text{ °C}$ ; 4 –  $\Delta t = 100\text{ °C}$

Figure 4 – Results of the evaluation of the angle of rotation of the section ( $l = 10\text{mm}$ )

1 –  $\Delta t=70\text{ °C}$ ; 2 –  $\Delta t=80\text{ °C}$ ; 3 –  $\Delta t=90\text{ °C}$ ; 4 –  $\Delta t=100\text{ °C}$

В случаях реального проектирования описанной электроконтактной выпечной камеры возникает вопрос и о выборе толкателя – биметаллической пластины, в частности, толщинах активного (бронзового) и пассивного (стального) слоев.

Полученные выше расчетные соотношения дают ответ и на этот вопрос.

Для такого анализа на рисунках 4 и 5 приведена графическая зависимость влияния на угол поворота толщины активного слоя пластины (для фиксированной толщины пассивного слоя 1 мм).

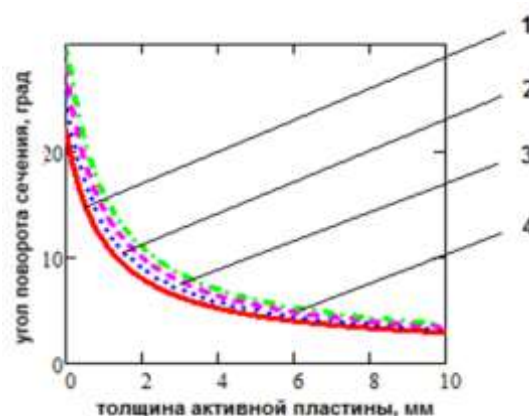


Рисунок 5 – Результаты оценки угла поворота сечения для фиксированной пассивной толщины пластины 1 мм ( $l=10\text{мм}$ ): 1 –  $\Delta t = 70\text{ °C}$ ; 2 –  $\Delta t = 80\text{ °C}$ ; 3 –  $\Delta t = 90\text{ °C}$ ; 4 –  $\Delta t = 100\text{ °C}$

Figure 5 – Results of the evaluation of the angle of rotation of the section for a fixed passive plate thickness of 1 mm ( $l = 10\text{mm}$ ):

1 –  $\Delta t=70\text{ °C}$ ; 2 –  $\Delta t=80\text{ °C}$ ; 3 –  $\Delta t=90\text{ °C}$ ; 4 –  $\Delta t=100\text{ °C}$

Выполнен анализ двух типов графических зависимостей: полученных для толщины биметаллической пластины без и при учете ее разбиения на активный и пассивный слои. Он позволяет сделать вывод о том, что наиболее эффективно толкатель будет работать при равных толщинах слоев, обеспечивающих совместность их деформаций. По-видимому, именно в этом случае предложенная конструкция электроконтактной печи будет наилучшим образом способствовать обеспечению необходимых свойств выпекаемого хлеба.

Обеспечение автоматического регулирования теплового режима в отсутствие необходимости дополнительного контроля со стороны работников плотности контакта тестозаготовки с нагревающей поверхностью обеспечит экономическую эффективность работы предлагаемой выпечной камеры и повышенное качество выпекаемых изделий.

**ВЫВОДЫ**

Проведенное моделирование условий обеспечения постоянного контакта нагревающей поверхности с тестозаготовкой для обеспечения заданного режима ее нагрева позволило предложить биметаллическую пластину, выполняющую роль автоматического регулятора. Анализ полученных аналитических соотношений позволяет в зависимости от заданных режимов, в том числе необходимых для оптимальных условий меланоидинообразования, рекомендовать построен-

ные графические зависимости, связывающие угол поворота сечения с фиксированной пассивной толщиной пластины и температурным режимом выпечки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ялалетдинова Д.И., Сидоренко Г.А., Попов В.П. Оптимизация технологических параметров и оценка экологичности производства зернового хлеба, выпекаемого электроконтактным способом // Вестник ОГУ. 2010. № 12. С. 118–126.
2. Новосёлов А.Г., Кулишов Б.А. Применение электроконтактного нагрева в хлебопечении : обзор // Ползуновский вестник. 2019, № 1. С. 106–113.
3. Сульдина Т.И., Аверьянова Т.Н. Реакция Майяра в технологическом процессе приготовления пиццы // Результаты современных научных исследований : сб. трудов, Саранск, 2021. С. 143–147.
4. Хлебопекарная электрическая печь: пат. 214961 Рос. Федерация. № 2022114156, заявл. от 25.05.2022; опубл. 22.11.2022 Бюл. № 33. 2 с.
5. Савельев А.П., Алексеев Г.В., Николайчук О.И. Расширение ассортимента хлебобулочной продукции и ресурсосбережение процесса выпечки // Ползуновский вестник. 2018. № 2. С. 65–68.
6. Ермошин Н.А., Лазарев Ю.Г., Романчиков С.А., Брагин А.Н. Повышение эффективности теплогенерирующих устройств тепловых аппаратов пищевых производств // Хлебопродукты. 2021. № 4. С. 56–59.
7. Ермошин Н.А., Романчиков С.А., Брагин А.Н. Обеспечение плоскостной передачи теплоты в тепловых блоках пищевых производств // Пищевая промышленность. 2021. № 5. С. 20–23.
8. Finot P.A. Historical perspective of the Maillard reaction in food science // Ann. N. Y. Acad. Sci. Vol. 2005. 1043. P. 1–8.
9. Echavarría A.P., Pagan J., Ibarz A. Melanoidins Formed by Mail-lard reaction in food and their biological activity // Food Eng. Rev. Vol. 4.2012. № 4. P. 203–223.
10. Андронов И.Н., Демина М.Ю. Изгиб свободной биметаллической пластины // Актуальные проблемы прочности: в сб. : 60-ой Международной научной конференции 2018. С. 3–5.

#### Информация об авторах

- Г. В. Алексеев – доктор технических наук, профессор, Университет ИТМО.  
А. П. Савельев – кандидат технических наук, докторант, Университет ИТМО.  
Д. В. Сызранцев – соискатель, Университета ИТМО.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 28.02.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.

The article was received by the editorial board on 28 Feb 2023; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.

Е. Н. Ивлева – аспирант ОЦ «Энергоэффективные инженерные системы» Университета ИТМО.

#### REFERENCES

1. Yalaletdinova, D.I., Sidorenko, G.A. & Popov, V.P. (2010). Optimization of technological parameters and environmental assessment of the production of grain bread baked by electrocontact method. Bulletin of OSU. (12). 118-126. (in Russ.).
2. Novosyolov, A.G. & Kulishov, B.A. (2019). Application of electric contact heating in baking: a review. Polzunov Vestnik. (1). 106-113. (in Russ.).
3. Suldina, T.I. & Averyanova, T.N. Maillard reaction in the technological process of cooking // Results of modern scientific research: collected works, Saransk, 2021. С. 143-147. (in Russ.).
4. Baking Electric Oven: Patent. 214961 of the Russian Federation. No. 2022114156, application, 25.05.2022; publ. 22.11.2022 Bulletin No. 33. 2 c. (in Russ.).
5. Saveliev, A.P., Alekseev, G.V., Nikolyuk, O.I. (2018). Expanding the range of bakery products and resource-saving baking process. Polzunov Vestnik. (2). 65-68. (in Russ.).
6. Ermoshin, N.A., Lazarev, Y.G., Romanchikov, S.A. & Bragin, A.N. (2021). Increasing the efficiency of heat-generating devices of heat apparatuses of food production. Khleboprodukty. (4). 56-59. (in Russ.).
7. Ermoshin, N.A., Romanchikov, S.A., Bragin, A.N. (2021). Ensuring the planar transfer of heat in the thermal units of food production. Food Industry. (5). 20-23. (in Russ.).
8. Finot, P.A. (2005). Historical perspective of the Maillard reaction in food science. Ann. N. Y. Acad. Sci. (1043). 1-8.
9. Echavarría, A.P., Pagan, J. & Ibarz, A. (2012). Melanoidins Formed by Mail-lard reaction in food and their biological activity. Food Eng. Rev. 4. (4). 203-223.
10. Andronov I.N., Demina M.Y. (2018). Bending of a free bimetallic plate. Actual problems of strength: collection: 60th International Scientific Conference. 3-5. (in Russ.).

#### Information about the Authors

- G. V. Alekseev - Doctor of Technical Sciences, Professor, Educational Center "Energy Efficient Engineering Systems" ITMO University.  
A. P. Saveliev - candidate of technical sciences, doctoral student, Educational Center "Energy Efficient Engineering Systems" ITMO University.  
D. V. Syzrantsev - competitor, Educational Center "Energy Efficient Engineering Systems" ITMO University.  
E. N. Ivleva - graduate student, Educational Center "Energy Efficient Engineering Systems" ITMO University.



Научная статья  
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)  
УДК 663.8

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.005



## АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА АНТОЦИАНСОДЕРЖАЩИХ ФИТОБИОТИКОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАПИТКА НА ОСНОВЕ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ

Ольга Александровна Гуляева <sup>1</sup>, Оксана Анатольевна Ковалева <sup>2</sup>,  
Ольга Сергеевна Киреева <sup>3</sup>, Наталия Николаевна Поповичева <sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Орловский государственный аграрный университет им. Н.В. Парахина, г. Орел, Россия

<sup>1</sup> bycinka@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8476-5398>

<sup>2</sup> kovaleva7812@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8476-5398>

<sup>3</sup> kireevagos@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8343-0369>

<sup>4</sup> natasha55519@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5445-8346>

**Аннотация.** В последние годы на молочном рынке прослеживается тенденция производства продуктов и напитков, в которых сочетаются молочное сырье с различными растительными добавками. Дикорастущие растения являются источником микро- и макронутриентов, необходимых человеку в повседневной жизни. В исследовании обоснован выбор растительного сырья для разработки рецептуры безалкогольного напитка на основе молочной сыворотки (в бруснике и клюкве содержание витамина С достигает 15 мг/100 г, в шиповнике – 650 мг/100 г, при суточной потребности человека в этом витамине 90 мг). Проведен сравнительный анализ сывороток – подсырной и творожной. Исследованы состав и физико-химические показатели нового сывороточного напитка с добавлением дикорастущего сырья, проведен органолептический анализ полученного продукта. В исследуемом сырье (пюре из ягод брусники, клюквы, настоя шиповника) установлено высокое содержание фенольных соединений, в том числе антоцианов (945,0/543,0 мг/100 г в пюре брусники, 1215,0/513,0 мг/100 г в пюре клюквы, 1813,0/731,0 мг/100 г в настое шиповника соответственно), содержание аскорбиновой кислоты в настое шиповника составило 1294,0 мг/100 г, что достигает более 15 % от суточной потребности человека в флавоноидах и витамине С. Использование побочного продукта переработки молочного сырья при разработке нового безалкогольного напитка способствует организации безотходной технологии переработки молока-сырья на предприятиях маслодельно-сыродельной отрасли, что позволит повысить эффективность производства и снизить себестоимость продукции.

**Ключевые слова:** молочная сыворотка, дикорастущее сырье, фитобиотики, антиоксидантные свойства, антоцианы, клюква, брусника, шиповник.

**Для цитирования:** Антиоксидантные свойства антоциансодержащих фитобиотиков при производстве функционального напитка на основе молочной сыворотки / О.А. Гуляева [и др.]. // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 37–46. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.005. EDN: <https://elibrary.ru/XQPBSG>.



Original article

## ANTIOXIDANT PROPERTIES OF ANTHOCYANIN-CONTAINING PHYTOBIOTICS IN THE PRODUCTION OF A FUNCTIONAL DRINK BASED ON WHEY

Olga A. Gulyaeva <sup>1</sup>, Oksana A. Kovaleva <sup>2</sup>, Olga S. Kireeva <sup>3</sup>,  
Natalia N. Popovicheva <sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Orel State Agrarian University named after N.V. Parakhin, Orel, Russia

<sup>1</sup> 6ycinka@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8476-5398>

<sup>2</sup> kovaleva7812@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8476-5398>

<sup>3</sup> kireevagos@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8343-0369>

<sup>4</sup> natasha55519@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5445-8346>

**Abstract.** In recent years, there has been a trend in the dairy market for the production of products and beverages that combine dairy raw materials with various vegetable additives. Wild plants are a source of micro- and macronutrients necessary for a person in everyday life. The study justifies the choice of vegetable raw materials for the development of a recipe for a soft drink based on whey (in cranberries and lingonberries, the vitamin C content reaches 15 mg/ 100 g, in rosehip – 650 mg/100 g, with a daily human need for this vitamin 90 mg). A comparative analysis of whey –subsurface serum and curd whey. The composition and physico-chemical parameters of a new whey drink with the addition of wild-growing raw materials were studied, an organoleptic analysis of the resulting product was carried out. The studied raw materials (cranberry puree, lingonberry puree, rosehip infusion) have a high content of phenolic compounds, including anthocyanins (945.0/543.0 mg/100g in lingonberry puree, 1215.0/513.0 mg/100g in cranberry puree, 1813.0/731.0 mg/100g in rosehip infusion, respectively), the content of ascorbic acid the amount of rosehip infusion was 1294.0 mg/100 g, which is more than 15% of the daily human need for flavonoids and vitamin C. The use of a by-product of processing dairy raw materials in the development of a new soft drink contributes to the organization of a waste-free technology for processing raw milk at the enterprises of the butter and cheese industry, which will increase production efficiency and reduce production costs.

**Keywords:** whey, wild-growing raw materials, phytobiotics, antioxidant properties, anthocyanins, lingonberries, cranberries, rosehip.

**For citation:** Gulyaeva, O.A., Kovaleva, O.A., Kireeva, O.S. & Popovicheva, N.N. (2023). Antioxidant properties of anthocyanin-containing phytobiotics in the production of a functional drink based on whey. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 37-46. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.005. EDN: <https://elibrary.ru/XQPBSG>.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной проблемой для большинства цивилизованных стран является недостаточное поступление микронутриентов с пищей. Большую популярность приобрели функциональные продукты, в том числе напитки, основой которых является молочная сыворотка [1]. В последние годы на молочном рынке прослеживается тенденция производства продуктов и напитков, в которых сочетаются молочное сырье с различными растительными добавками. Сыворотка технологична в переработке, что облегчает получение разных типов новых продуктов, её вкус хорошо сочетается с различными растительными добавками. Среди биологически

активных веществ, способствующих укреплению здоровья организма человека и долголетию, которые в большом количестве содержатся в фруктах, ягодах, овощах и другом растительном сырье, многими учеными мира отводится уникальная роль фенольным соединениям (как низкомолекулярным, так и высокомолекулярным). Это связано с тем, что фенольные соединения являются природными мощными антиоксидантами, детоксикантами, обладающими параллельно бактерицидным, фунгицидным и другими разноплановыми лечебно-профилактическими действиями. Фрукты, ягоды и овощи отличаются высоким содержанием фенольных со-

**АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА АНТОЦИАНСОДЕРЖАЩИХ ФИТОБИОТИКОВ  
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАПИТКА НА ОСНОВЕ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ**

единений и большим разнообразием. Ягоды брусники, клюквы, шиповника содержат биологически активные компоненты, которые обладают антимикробными, противовоспалительными, иммуностимулирующими и другими важными свойствами [2].

Одним из перспективных направлений является использование в производстве новых продуктов функционального назначения антоцианосодержащих фитобиотиков, к кото-

рым относятся брусника, клюква и шиповник. Дикорастущие растения являются источником микро- и макроэлементов, необходимых человеку в повседневной жизни. Анализ литературы показал, что наиболее широко исследован химический состав брусники обыкновенной, клюквы болотной и культурных сортов клюквы крупноплодной, а также плодов шиповника (таблица 1).

Таблица 1 – Пищевая ценность ягод брусники, клюквы и плодов шиповника [3, 4]

Table 1 – Nutritional value of cranberries, cranberries and rosehip fruits

Название пищевых веществ	Брусника	Клюква	Шиповник	Суточная потребность, мг (средние значения)
<b>Макронутриенты, г / 100 г</b>				
Белки	0,7	0,5	1,6	60–100
Жиры	0,5	0,2	0,7	70–150
Углеводы	8,2	3,7	22,4	250–550
Энергетическая ценность, ккал	46	28	109	1800–4000
<b>Микронутриенты, мг / 100 г</b>				
A (RAE)	0	0	0,217	900 мкг
бета-Каротин	0	0,05	2,6	
B1 (тиамин)	0,01	0,02	0,05	1,5
B2(рибофлавин)	0,02	0,02	0,13	1,8
<b>С</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>650</b>	<b>90</b>
B6	0	0,08	0	2
B9 (Bc, фолаты)	0	0,001	0	400 мкг
Кобаламин	0	0	0	3 мкг
PP (ниацин)	0,2	0,2	0,6	
E (токоферол)	1	1	1,7	15
K	90	119	23	2500-5000
Ca	25	14	28	800-1000
Mg	7	15	8	400 мкг
Na	7	1	5	1300
<b>P</b>	<b>16</b>	<b>11</b>	<b>8</b>	<b>800 мкг</b>
Fe	0,4	0,6	1,3	15
<b>Флавоноиды (в т.ч. антоцианы, катехины)</b>	<b>680</b>	<b>930</b>	<b>373</b>	<b>250</b>

Исходя из представленной таблицы, можно сделать вывод, что из всего разнообразия биологически активных веществ, содержащихся в ягодах клюквы, брусники и плодах шиповника наибольший интерес вызывают полифенольные соединения и аскорбиновая кислота, которые накапливаются в ягодах в больших количествах (антоцианы, катехины, флавонолы, фенолокислоты, витамин P и другие). Так, в бруснике и клюкве содержание витамина C достигает 15 мг/100 г, в шиповнике – 650 мг/100 г, при суточной потребности человека в этом витамине 90 мг. Регулярное потребление этих соединений

приводит к достоверному снижению риска развития сердечно-сосудистых заболеваний. Высокая биологическая активность флавоноидов обусловлена наличием антиоксидантных свойств. Согласно методическим рекомендациям МР 2.3.1.2432-08 рекомендуемый уровень потребления флавоноидов для взрослых – 250 мг/сут. (в т.ч. катехинов – 100 мг/сут.); для детей 7–18 лет от 150 до 250 мг/сут. (в т.ч. катехинов от 50 до 100 мг/сут.). Также следует отметить, что в составе органических кислот ягод брусники, клюквы и плодов шиповника содержится бензойная кислота, которая, являясь природным

консервантом, подавляет развитие процессов микробиологической порчи при хранении продукта [5, 6, 7].

По данным Росстата, потребление фруктов и ягод на душу населения в год (килограммов) за период с 2017 по 2021 гг. составило: в 2017 г. – 73 кг, в 2018 г. – 74 кг, 2019 г. – 75 кг, в 2020 г. – 76 кг, в 2021 г. – 77 кг; в разрезе по Орловской области: в 2017 г. – 62 кг, в 2018 г. – 63 кг, в 2019 г. – 64 кг, в 2020 г. – 65 кг, в 2021 г. – 66 кг (рис. 1).

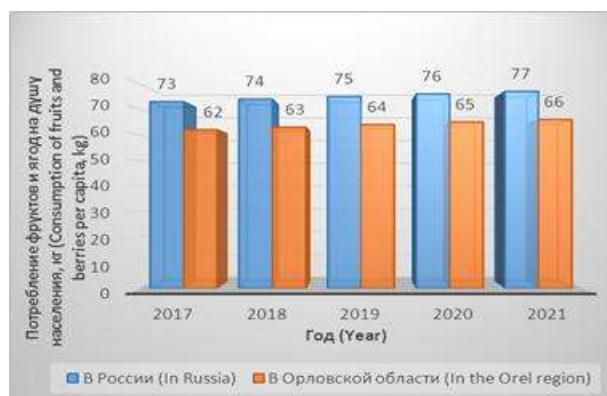


Рисунок 1 – График потребления фруктов и ягод

Figure 1 – Fruit and berry consumption schedule

На основании проведенного анализа научной литературы, проведенных исследований физико-химических показателей дикорастущего сырья установлено высокое содержание в ягодах клюквы и брусники, плодах шиповника фенольных веществ и антоцианов, что позволяет обосновать выбор данного плодово-ягодного сырья для его переработки с целью получения нового напитка на сывороточной основе.

Целью исследования является научное обоснование возможности реализации биоресурсного потенциала антоцианосодержащих фитобиотиков реликтовых регионов России в производстве функциональных напитков на основе молочной сыворотки.

## МЕТОДЫ

Экспериментальные исследования проводились в соответствии с поставленными задачами на кафедре «Продукты питания животного происхождения» факультета Биотехнологии и ветеринарной медицины ФГБОУ ВО Орловский ГАУ.

Объектами исследований являлись плоды дикорастущих ягод – клюквы болотной и брусники обыкновенной, собранные на территории Карелии в 2021 г., а также плоды ши-

повника, собранные на территории Орловской области в 2021 г. В данном исследовании использовали замороженные ягоды брусники и клюквы, а также высушенные плоды шиповника урожая 2021 г. Замороженные ягоды брусники и клюквы бланшировали паром в течение 5 минут, затем измельчали и протирали ягоды в лабораторной мельнице в течение 20 минут до получения однородной пюреобразной массы. Высушенные плоды шиповника бланшировали паром в течение 2 минут, затем добавляли горячую воду (90 °С) в соотношении 1:6, настаивали в течение 5 часов, далее центрифугировали и фильтровали [8].

При разработке состава сывороточного напитка использовали подсырную и творожную молочную сыворотку (ГОСТ Р 53438-2009), пюре из клюквы и брусники замороженной (ГОСТ 32898-2014), плоды шиповника в виде настоя (ГОСТ 1994-93).

В работе использовали следующие методы исследований: массовой доли влаги в сырье и готовых продуктах – по ГОСТ 3626-73, ГОСТ Р 51438-99; массовой доли белка – по ГОСТ 25179-2014, ГОСТ Р 51438-99; массовой доли золы – по ГОСТ Р 51432-99, ГОСТ Р 51463-99; массовой доли жира в сырье и готовых продуктах – в аппарате Сокслета по ГОСТ 5867-90, ГОСТ 8756.21-89; содержания микроэлементов в сырье – атомно-адсорбционным методом на фотометре ICAP 5030; содержания витаминов – методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель-105 М»; содержания макроэлементов – по ГОСТ Р 51429-99, ГОСТ Р 51430-99, а также согласно рекомендациям (Петухова Е.А., 1989); содержания органических кислот – методом ВЭЖХ согласно МУ, прилагаемым к оборудованию.

Компонентный состав дикорастущих ягод брусники, клюквы и шиповника определяли с помощью хроматомасс-спектрометрического анализа [9, 10].

Для определения содержания аскорбиновой кислоты применялся титриметрический метод, основанный на окислительно-восстановительных реакциях аскорбиновой кислоты с титрантом 0,001 М раствора 2,6-дихлорфенолиндофенолята натрия. Кислотность определяли титриметрическим методом (ГОСТ 3624-92).

Показатели качества нового сывороточного напитка определяли в соответствии с ГОСТом 33957-2016 «Сыворотка молочная и напитки на ее основе», ГОСТ Р 52349-2005 «Продукты пищевые функциональные».

## РЕЗУЛЬТАТЫ

В данном исследовании были разработаны рецептуры безалкогольного напитка с добавлением пюре из ягод брусники, клюквы, настоя из плодов шиповника на основе сыворотки.

Молочная сыворотка, полученная как побочный продукт при производстве сыров, творога и казеина, в зависимости от вырабатываемого продукта разделяется на подсырную, творожную и казеиновую. При производстве этих продуктов в молочную сыворотку переходит в среднем 50 % сухих веществ молока, в том числе большая часть лактозы и минеральных веществ. Содержание белков в молочной сыворотке зависит от способа коагуляции белков молока, принятого при получении основного продукта. Для исследования использовалась молочная сыворотка (производство ООО «Добрая вода») двух видов – подсырная и творожная. В таблице 2 приведен сравнительный анализ состава двух видов сыворотки, полученной при производстве сыра и творога в ООО «Добрая вода». Результаты химического анализа двух видов сыворотки показали, что подсырная сыворотка отличается более высоким содержанием сухих веществ (6,9 г/100 г) по сравнению с творожной (6,2 г/100 г), а также более высоким выходом содержащейся в подсырной сыворотке лактозы (4,6 г/100 г). Очень хорошим технологическим показателем подсырной сыворотки стало более нейтральное значение pH (6,2) по сравнению с творожной сывороткой (4,3), что позволит получить в дальнейшем в разрабатываемом напитке более сбалансированный вкус. На основании полученных данных был сделан выбор в пользу подсырной сыворотки, используемой при разра-

ботке рецептуры напитка в дальнейших исследованиях.

Общеизвестной проблемой при термической обработке дикорастущего сырья является потеря части витаминов, которая составляет в среднем от 20 до 65 % от исходного содержания. Быстрая заморозка является эффективным способом хранения ягод, так как со временем происходит увеличение количества флавоноидов, антоцианов и антиоксидантов, содержащихся в замороженных дикоросах. Быстрая заморозка ягод позволяет максимально сохранить и повысить содержание в них биологически активных, обладающих антиоксидантной природой веществ, что повышает их значимость применения в производстве функциональных продуктов питания. С учетом этого на основании предварительных экспериментов были разработаны режимы технологической обработки ягод брусники, клюквы и плодов шиповника. Полученные образцы пюре ягод и настоя шиповника были исследованы по химическому составу после технологического процесса заморозки. Результаты представлены в таблицах 3 и 4.

Количественное содержание сухих веществ в полученных после заморозки всех видов ягодных пюре было примерно схожим в пределах ошибки опыта. Однако по качественному составу образцы существенно различались. Так, настой шиповника содержит много аскорбиновой кислоты (1294,0 мг/100 г), фенольных соединений (1813,0 мг/100 г) и антоцианов (731,86 мг/100 г). Пюре клюквы отличается высоким содержанием рутин (428,0 мг/100 г), а брусника характеризуется высокой долей титруемых кислот (3,4 %).

Таблица 2 – Сравнительный анализ состава подсырной и творожной сывороток

Table 2 – Comparative analysis of the composition of cheese and cottage cheese serums

Компонент	Единица измерения	Подсырная сыворотка	Творожная сыворотка
Сухие вещества	г/100 г	6,9	6,2
Лактоза	г/100 г	4,6	3,7
Белок	г/100 г	0,7	0,84
Жир	г/100 г	0,27	0,18
Зола	г/100 г	0,63	0,81
Натрий	ppm	435	403
Калий	ppm	1465	1536
Кальций	ppm	431	1162
Магний	ppm	84	89
Фосфор	ppm	445	902
Рибофлавин	ppm	1,3	1,34
pH	–	6,2	4,3

Таблица 3 – Физико-химические показатели образцов пюре из ягод брусники, клюквы, настоя шиповника

Table 3 – Physico-chemical parameters of samples of cranberry puree, cranberry, shea-berry infusion

Наименование показателей	Брусника	Клюква	Шиповник
Массовая доля сухих веществ, %	10,2	12,7	12,9
Массовая доля сахаров, %	4,9	8,8	9,8
Массовая доля титруемых кислот, %	3,4	2,72	2,5
Массовая доля пектиновых веществ, %	0,7	0,58	3,7
<b>Содержание аскорбиновой кислоты, мг/100 г</b>	<b>18,0</b>	<b>16,0</b>	<b>1294,0</b>
<b>Общее содержание фенольных веществ, мг/100 г</b>	<b>945,0</b>	<b>1215,0</b>	<b>1813,0</b>
Содержание лейкоантоцианов, мг/100 г	66,5	198,3	231,0
Содержание рутина, мг/100 г	133,0	428,0	93,3
<b>Содержание антоцианов, мг/100 г</b>	<b>543,0</b>	<b>513,0</b>	<b>731,86</b>
Содержание бензойной кислоты, мг/100 г	0,17	0,31	0,35

Сравнительный анализ химического состава полученных образцов пюре из ягод брусники, клюквы, настоя шиповника с суточной нормой потребления эссенциальных нутриентов позволил сделать вывод, что, благодаря высокому содержанию фенольных соединений, в том числе антоцианов

(945,0/543,0 мг/100 г в пюре брусники, 1215,0/513,0 мг/100 г в пюре клюквы, 1813,0/731,0 мг/100 г в настое шиповника соответственно), витамина С в настое шиповника (1294,0 мг/100 г), позволяет удовлетворить более 15 % от суточной потребности человека в флавоноидах и витамине С.

Таблица 4 – Содержание фенольных соединений в пюре из ягод брусники и клюквы

Table 4 – The content of phenolic compounds in cranberry and cranberry puree

Наименование компонента	Пюре из ягод	
	брусника	клюква
Фенольные соединения:	12,86±0,37	9,44±0,28
бензойная кислота, мг/мл	0,238±0,008	0,186±0,005
антоцианы, мг/мл	0,339±0,007	0,158±0,003

На следующем этапе исследования была разработана рецептура безалкогольного напитка с варьированием ингредиентов. Состав напитка в разных вариантах различался по количественному содержанию (или при-

сутствию / отсутствию) вводимых ягодных пюре. Объем подсырной сыворотки оставался неизменным. Варианты рецептур приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Рецептура безалкогольного напитка на основе сыворотки

Table 5 – Formulation of a whey-based soft drink

Наименование ингредиентов	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
	1000 мл					
Объем пюре из ягод брусники, мл	100	125	150	175	200	0
Объем пюре из ягод клюквы, мл	100	125	150	175	0	200
Объем настоя из плодов шиповника, мл	400	350	300	250	400	400
Объем сыворотки, мл	400	400	400	400	400	400

АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА АНТОЦИАНСОДЕРЖАЩИХ ФИТОБИОТИКОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАПИТКА НА ОСНОВЕ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ

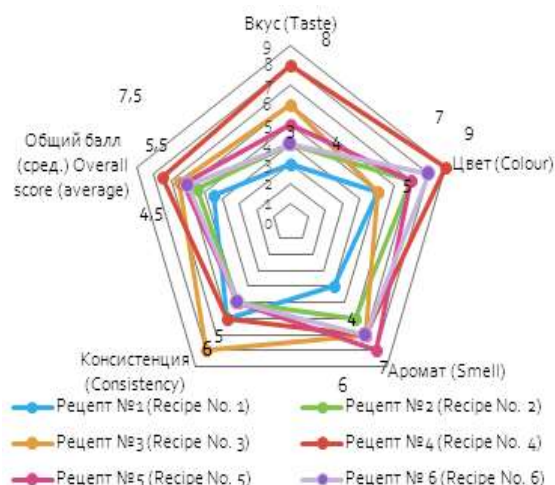


Рисунок 2 – Сенсорный анализ образцов безалкогольного напитка

Figure 2 – Sensory analysis of non-alcoholic beverage samples

При разработке рецептуры сывороточного напитка проводилась органолептическая оценка образцов. Образцы оценивались по шкале от 0 до 9 (рисунок 2).

Совокупность сенсорных показателей (вкус, цвет, аромат и консистенция) положена в основу отбора наилучшего образца напитка, у которого в дальнейшем был определен химический состав.

По результатам проведенного органолептического анализа шести образцов полученного безалкогольного сывороточного напитка был выбран образец № 4, который показал наиболее высокую оценку по всем исследуемым сенсорным показателям (общий балл 7,5).

При проведении химического анализа состава образцов сывороточного напитка (образцы № 1–6) был сделан акцент на трех показателях, влияющих на потребительские характеристики продукта и сроки его годности: кислотность, содержание флавоноидов, и содержание антоцианов (таблица 6).

Таблица 6 – Физико-химический состав образцов напитка на основе молочной сыворотки

Table 6 – Physico-chemical composition of samples of a drink based on whey

Наименование показателя	Значение					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Кислотность, ед.	3,56±0,01	4,63±0,01	5,15±0,01	<b>5,87±0,01</b>	3,31±0,01	3,82±0,01
Флавоноиды, мг %	54,39±0,01	57,15±0,01	59,04±0,01	<b>61,24±0,01</b>	56,81±0,01	55,90±0,01
Антоцианы, мг %	3,04±0,02	3,47±0,02	3,56±0,02	<b>3,91±0,02</b>	3,25±0,02	3,38±0,02

**ОБСУЖДЕНИЕ**

Анализ полученных данных подтверждает высокую пищевую ценность ягод клюквы, брусники и плодов шиповника (содержание витамина С в бруснике и клюкве достигает 15 мг/100 г, в шиповнике – 650 мг/100 г, при суточной потребности человека в этом витамине 90 мг) а также содержание в значительном количестве фенольных веществ и антоцианов (680 мг/100 г в бруснике, 930 мг/100 г в клюкве, 373 мг/100 г в шиповнике, при рекомендованной суточной норме 250 мг), что позволяет обосновать выбор данного плодово-ягодного сырья для его переработки с целью получения функционального напитка на сывороточной основе. В исследуемом сырье (пюре из ягод брусники, клюквы, настоя шиповника) установлено высокое содержание фенольных соединений, в том числе антоцианов (945,0/543,0 мг/100 г в пюре брусники, 1215,0/513,0 мг/100 г в пюре клюквы,

1813,0/731,0 мг/100 г в настое шиповника соответственно), содержание аскорбиновой кислоты в настое шиповника составило 1294,0 мг/100 г, что составляет более 15 % от суточной потребности человека в флавоноидах и витамине С.

Результаты исследования физико-химических показателей свидетельствуют, что разработанный рецепт безалкогольного напитка на основе сыворотки с добавлением плодово-ягодного сырья (образец № 4) содержит в своем составе ценные биологически активные вещества, такие как флавоноиды и антоцианы. Образец № 4 содержит наибольшее по сравнению с другими образцами количество флавоноидов и антоцианов (61,24 мг % и 3,91 мг % соответственно). При исследовании состава молочной сыворотки установлено высокое содержание биологически активных соединений, усиливающих иммунитет – иммуноглобулин, лактоферин, полный набор витаминов группы В, витамин С,



холин, витамины А и Е, биотин, микро- и макроэлементы (Na, Ca, K, P и др.), которые в сочетании с дикорастущими фитобиотиками (брусникой, клюквой и шиповником) обеспечивают большую часть суточной потребности человека в необходимых нутриентах и витаминах. Установлено, что употребление полученного сывороточного напитка (образец № 4) в объеме 250 мл удовлетворяет суточную потребность человека в флавоноидах и витамине С на 30 %.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования в области использования биологически активных веществ, получаемых из дикорастущего сырья, являются перспективным направлением в науке, способствующим расширению ассортимента функциональных продуктов питания на отечественном рынке. В ходе исследования был проведен химический анализ ягод брусники, клюквы и плодов шиповника. В результате установлено, что использование дикорастущих ягод в рационе способствует удовлетворению потребности в полифенольных соединениях и аскорбиновой кислоты (15 % от суточной потребности человека в флавоноидах и витамине С), что приводит к снижению риска сердечно-сосудистых заболеваний.

Целью исследования являлась разработка рецептуры безалкогольного напитка на основе молочной сыворотки. В исследовании использовались подсырная и творожная сыворотки (производство ООО «Добрая вода»). На основании сравнительного анализа был сделан выбор в пользу подсырной сыворотки, т.к. она имеет более нейтральное кислотно-щелочное соотношение (6,2) по сравнению с творожной сывороткой (4,3), что позволяет получить в разрабатываемом напитке более сбалансированный вкус.

На основании проведенных экспериментов были разработаны режимы технологической обработки ягод брусники, клюквы и плодов шиповника. Полученные образцы пюре ягод и настоя шиповника были исследованы по химическому составу после технологического процесса заморозки. Установлено, что настой шиповника содержит аскорбиновую кислоту (1294,0 мг/100 г), фенольные соединения (1813,0 мг/100 г) и антоцианы (731,86 мг/100 г). Пюре клюквы отличается высоким содержанием рутина (428,0 мг/100 г), а брусника характеризуется высокой долей титруемых кислот (3,4 %).

Были разработаны рецептуры нового сывороточного напитка с добавлением дикорастущего сырья, исследован физико-

химический состав полученных образцов. При проведении исследования был сделан акцент на трех показателях, влияющих на потребительские характеристики продукта и сроки его годности – кислотность, содержание флавоноидов и содержание антоцианов.

Отобранный образец нового сывороточного напитка (№ 4) содержит наибольшее по сравнению с другими образцами количество флавоноидов и антоцианов (61,24 мг % и 3,91 мг % соответственно). Высокая пищевая и биологическая ценность разрабатываемого напитка может стать основой для стратегии продвижения продукта на рынке пищевой промышленности и выделения данных функциональных продуктов на фоне конкурирующих зарубежных брендов.

Также можно сделать вывод о том, что исследования в этой области позволяют решить проблему организации безотходной переработки натурального молочного сырья на предприятиях маслодельно-сыродельной отрасли в условиях импортозамещения, полная переработка позволит эффективно использовать до 50 % побочного сырья. Следовательно, одним из основных путей решения является наиболее полное использование побочного молочного сырья как в натуральном виде, так и в виде готовых продуктов и полуфабрикатов, что позволит повысить эффективность маслодельно-сыродельного производства.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуляева О.А. Разработка функционального напитка на сывороточной основе с добавлением клюквы и брусники для детского питания // Пищевые системы. 2021. № 4 (3S). С. 57–60. doi.org/10.21323/2618-9771-2021-4-3S-57-60.
2. Чугунова О.В., Пастушкова Е.В. Перспективы использования растительного сырья для производства безалкогольных напитков антиоксидантной направленности // Индустрия питания. 2019. Т. 4. № 1. С. 23–33. doi 10.29141/2500-1922-2019-4-1-3.
3. Скурихин И.М., Тутельян В.А. Таблицы химического состава и калорийности российских продуктов питания : Справочник. М. : ДеЛипринт, 2007. 276 с.
4. Методические рекомендации МР 2.3.1.2432-08 о нормах физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации от 18.12.2008 г.
5. Алексеенко Е.В., Быстрова Е.А., Дикарева Ю.М. Исследование влияния предварительной обработки ягод брусники с применением композиции ферментных препаратов на химический состав сока // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2017. Т. 79. № 1. С. 282–289.

## АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА АНТОЦИАНСОДЕРЖАЩИХ ФИТОБИОТИКОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАПИТКА НА ОСНОВЕ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ

6. Жилинская Н.В. Обогащенная молочная продукция – основной тренд коррекции дефицита микронутриентов: научные исследования и промышленное внедрение // Молочная промышленность. 2020. № 6. С. 32–34. doi: 10.31515/1019-8946-2020-06-32-34.

7. Research on the mineral composition of cultivated and wild blueberries and cranberries / A. Karlsons [et al.] // *Agronomy Research*. 2018. Т. 16. № 2. С. 454–463. doi: 10.15159/AR.18.039.

8. Research of biochemical composition and antioxidant activity of freeze-dried cranberry powder obtained on the basis of enzymatically processed berry pulp / E.V. Alekseenko [et al.] // *Asian Journal of Pharmaceutics*. 2018. Т. 12. С. S466–S476.

9. Исследование минерального состава в процессе переработки дикорастущих ягод / Л.П. Нилова [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2018. № 80 (1). С. 151–156. doi.org/10.20914/2310-1202-2018-1-151-156.

10. Изучение фенольных соединений ягод трех видов растений рода *Vaccinium*, произрастающих в Ханты-мансийском автономном округе / Е.А. Белова [и др.] // Химия растительного сырья. 2020. № 1. С. 107–116. doi: 10.14258/jcprm.2020014534.

11. Ефанов М.В. Инновационная кавитационная технология получения функциональных напитков из дикоросов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2021. № 2. С. 72–75. doi 10.17513/mjpf.13182.

12. Relationships between food and diseases: What to know to ensure food safety / M. Gallo [et al.] // *Food Research International*. 2020. Vol. 137. doi: 10.1016/j.foodres.2020.109414.

13. Chokeberry (*Aroniamelanocarpa*) as a new functional food relationship with health: an overview / Yi. Zhang [et al.] // *Journal of Future Foods*. 2021. Vol. 1, Issue 2. P. 168–178. doi: 10.1016/j.jfutfo.2022.01.006.

14. Кисломолочные продукты с экструдированными зерновыми основами / Д.А. Шаймерденова [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2020. № 82(4). С. 179–187. doi.org/10.20914/2310-1202-2020-4-179-187.

15. Совершенствование рецептуры кисломолочного напитка с повышенной пищевой ценностью / О.А. Ковалева [и др.] // Ползуновский вестник. 2022. № 2. С. 7–14. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.02.001.

### Информация об авторах

О.А. Гуляева – аспирант 3 года обучения, кафедра продуктов питания животного происхождения Орловского государственного аграрного университета имени Н.В. Парахина.

О.А. Ковалева – доктор биологических наук, профессор кафедры продуктов питания животного происхождения Орловского государственного аграрного университета имени Н.В. Парахина.

О.С. Киреева – кандидат технических наук,

научный сотрудник Инновационного научно-исследовательского испытательного центра коллективного пользования Орловского государственного аграрного университета имени Н.В. Парахина.

Н.Н. Поповичева – ведущий специалист Инновационного научно-исследовательского испытательного центра коллективного пользования Орловского государственного аграрного университета имени Н.В. Парахина.

### REFERENCES

1. Gulyaeva, O.A. (2021). Development of a functional whey-based drink with the addition of cranberries and cranberries for baby food. *Food systems*, 4(3S), 57-60. (in Russ.). doi.org/10.21323/2618-9771-2021-4-3S-57-60.

2. Chugunova, O.V. & Pastushkova, E.V. (2019). Prospects of using vegetable raw materials for the production of antioxidant-oriented soft drinks. *Food industry*, 4 (1), 23-33. (in Russ.). doi 10.29141/2500-1922-2019-4-1-3.

3. Skurikhin, I.M. & Tutelyan, V.A. (2007). Tables of chemical composition and caloric content of Russian food products: Handbook. M. : Delhi Print. (in Russ.).

4. Methodological recommendations of MP 2.3.1.2432-08 on the norms of physiological needs for energy and nutrients for various groups of the population of the Russian Federation dated 18.12.2008. (in Russ.).

5. Alekseenko, E.V., Bystrova, E.A. & Dikareva, Yu.M. (2017). Investigation of the effect of pretreatment of cranberries with the use of a composition of enzyme preparations on the chemical composition of juice. *Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies*, 79(1), 282-289. (in Russ.).

6. Zhilinskaya, N.V. (2020). Enriched dairy products - the main trend of correction of micronutrient deficiency: scientific research and industrial implementation. *Dairy industry*. (6), 32-34. (in Russ.). doi: 10.31515/1019-8946-2020-06-32-34.

7. Karlsons, A., Osvalde, A., Čekstere, G. & Ponnale, J. (2018). Research on the mineral composition of cultivated and wild blueberries and cranberries. *Agronomy Research*, 16(2), 454-463. doi: 10.15159/AR.18.039.

8. Alekseenko, E.V., Dubtsova, G.N., Mashentceva, N.G., Bystrova, E.A. & Semenov, G.V. (2018). Research of biochemical composition and antioxidant activity of freeze-dried cranberry powder obtained on the basis of enzymatically processed berry pulp. *Asian Journal of Pharmaceutics*, (12), S466-S476.

9. Nilova, L.P., Ikramov, R.A., Malyutenkova, S.M. & Veryaskina, A.S. (2018). Investigation of mineral composition in the process of processing wild berries. *Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies*, 80(1), 151-156. (in Russ.). doi.org/10.20914/2310-1202-2018-1-151-156.

10. Belova, E.A., Tritsk, V.S., Shulgau, Z.T., Gulyaev, A.E., Krivykh, E. A., Kovalenko, L.V.,

Drenin, A.A. & Batirov, E.H. (2020). The study of phenolic compounds of berries of three species of plants of the genus *Vaccinium* growing in the Khanty-Mansi Autonomous Okrug. *Chemistry of plant raw materials*, 1, 107-116. (in Russ.). doi: 10.14258/jcprm.2020014534 .

11. Efanov, M.V. (2021). Innovative cavitation technology for obtaining functional beverages from wild plants. *International Journal of Applied and Fundamental Research*, 2, 72-75. (in Russ.). doi 10.17513/mjpf.13182.

12. Gallo, M., Ferrara, L., Calogero, A., Montesano, D. & Naviglio, D. (2020). Relationships between food and diseases: What to know to ensure food safety. *Food Research International*. 137. doi: 10.1016/j.foodres.2020.109414.

13. Zhang, Yi., Zhao, Yi., Liu, X. & Chen, X. (2021). Chokeberry (*Aroniamelanocarpa*) as a new functional food relationship with health: an overview. *Journal of Future Foods*, 1(2), 168-178. doi: 10.1016/j.jfutfo.2022.01.006.

14. Shaimerdenova, D.A., Chakanova, Zh.M., Iskakova, D.M., Sarbasova, G.T., Esmambetov, A.A. & Bekbolatova, M.B. (2020). Fermented milk products with extruded grain bases. *Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies*, 82(4),

179-187. (in Russ.). doi.org/10.20914/2310-1202-2020-4-179-187.

15. Kovaleva, O.A., Popovicheva, N.N., Kireeva, O.S., Lazareva, T.N. & Zhuchkov, S.A. (2022). Improving the formulation of a fermented milk drink with increased nutritional value. *Polzunovsky vestnik*. 2. 7-14. (in Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.02.001.

#### **Information about the authors**

O.A. Gulyaeva - post-graduate student of 3 years of study, Department of Animal Food Products of the Orel State Agrarian University named after N.V. Parakhin.

O.A. Kovaleva - Doctor of Biological Sciences, Professor of the Department of Animal Food Products of the Orel State Agrarian University named after N.V. Parakhin.

O.S. Kireeva - Candidate of Technical Sciences, Researcher Innovative Research and Testing Center for Collective Use of the Oryol State Agrarian University named after N.V. Parakhin.

N.N. Popovicheva - leading specialist of the Innovative Research and Testing Center for Collective Use of the Oryol State Agrarian University named after N.V. Parakhin.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 20.12.2022; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 20 Dec 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*



Научная статья  
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)  
УДК 664.74:004.93:004  
doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.006



## ЦИФРОВОЙ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ЗЕРНА ГРЕЧИХИ КАК ЭТАП ВНЕДРЕНИЯ ИНДУСТРИИ 4.0 НА ЗЕРНОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

Станислав Борисович Есин <sup>1</sup>, Евгений Анатольевич Кладов <sup>2</sup>

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

<sup>1</sup> esin.s.b@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9844-4395>

<sup>2</sup> e-kladov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3504-3153>

**Аннотация.** Современный уровень цифровизации в отрасли хранения и переработки зерна, представленный росетевыми методами (разделение зерновой массы и примеси по цвету), алгоритмами компьютерного зрения (определение стекловидности зерна), методами разделения зерна по оптическим свойствам (фотосортирование с использованием высокоскоростного сканирования массы зерна и последующей обработки изображений по заданному алгоритму: цветовым характеристикам, форме, геометрическим размерам). Зерно гречихи отличается большой вариативностью размеров, что требует разделения его на фракции по крупности перед направлением на шелушение, поэтому важным аспектом увеличения эффективности фракционирования гречихи является возможность цифровизации определений гранулометрического состава зерна. Объектами исследований в работе служили пробы зерна гречихи из 6 районов Алтайского края. Анализ фракционного состава проб гречихи осуществляли согласно «Правилам организации и ведения технологического процесса на крупяных предприятиях» в программах «Гранулометрия» и «Гистограммы», разработанных на кафедре «Технология хранения и переработки зерна» АлтГТУ. Данная методика определения гранулометрического состава зерна гречихи позволяет получить количественную характеристику размеров частиц, задействовать информационные технологии в производстве, обеспечив снижение трудоемкости анализа и возможность оперативной коррекции результатов. Сопоставление результатов фракционирования зерна гречихи ситовым методом и с применением программы «Гранулометрия» показало высокую сходимость получаемых данных. Среднее время обработки одного образца предлагаемым способом сокращается в 3–4 раза. Результаты исследования подтверждают эффективность применения программы «Гранулометрия» для экспресс-анализа фракционного состава зерна гречихи, подбора решет и составления партий гречихи для переработки.

**Ключевые слова:** фракционирование гречихи, металлопробивные решета, ситовой анализ, экспресс-анализ, программное обеспечение, анализ изображений, цифровизация, гранулометрический состав.

---

Для цитирования: Есин С. Б., Кладов Е. А. Цифровой экспресс-анализ фракционного состава зерна гречихи как этап внедрения индустрии 4.0 на зерноперерабатывающих предприятиях // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 47–54. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.006. EDN: <https://elibrary.ru/SFODRL>.

---

Original article

## DIGITAL EXPRESS ANALYSIS OF BUCKWHEAT GRAIN FRACTIONAL COMPOSITION AS A STAGE OF INDUSTRY 4.0 INTRODUCTION AT GRAIN PROCESSING ENTERPRISES

Stanislav B. Yesin <sup>1</sup>, Evgeniy A. Kladov <sup>2</sup>

Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

<sup>1</sup> esin.s.b@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9844-4395>

<sup>2</sup> e-kladov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3504-3153>

**Abstract.** *The modern level of digitalization in the grain storage and processing industry is represented by neural network methods (separation of grain mass and impurities by color), computer vision algorithms (determination of grain vitreousness), methods of grain separation by optical properties (photosorting using high-speed scanning of grain mass and subsequent image processing according to a given algorithm – color characteristics, shape, geometric dimensions). Buckwheat grain is characterized by a large variability in size, which requires its separation into fractions by size before being sent for peeling, therefore, an important aspect of increasing the efficiency of buckwheat fractionation is the possibility of digitalizing the definitions of grain granulometric composition. The objects of research in the work were samples of buckwheat grain from 6 districts of the Altai Territory. The analysis of the fractional composition of buckwheat samples was carried out according to the "Rules of organization and management of the technological process at grain enterprises" in the program "Granulometry" and "Histograms" developed at the Department "Technology of grain storage and Processing" Alt-STU. This method of determining the granulometric composition of buckwheat grain, allows you to obtain a quantitative assessment of particle sizes, use information technology in production, thereby reducing the complexity of analysis, besides digital systems have an exceptional ability to promptly correct the results and correct errors. Comparison of the results of buckwheat grain fractionation by the sieve method and using the "Granulometry" program showed high convergence of the data obtained. The average processing time of one sample by the proposed method is reduced by 3-4 times. The results of the study confirm the effectiveness of the "Granulometry" program for express analysis of the fractional composition of buckwheat grain, selection of sieves and preparation of batches of buckwheat for processing.*

**Keywords:** *buckwheat fractionation, metal-piercing sieves, sieve analysis, express analysis, software, image analysis, digitalization, granulometric composition.*

**For citation:** Yesin, S. B. & Kladov, E. A. (2023). Digital express analysis of buckwheat grain fractional composition as a stage of industry 4.0 introduction at grain processing enterprises. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 47-54. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.006. EDN: <https://elibrary.ru/SFODRL>.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы промышленные предприятия России столкнулись с новыми экономическими вызовами. Усиливающаяся санкционная активность западных стран, помноженная на локаут, вызванный коронавирусными ограничениями, заставили по-новому взглянуть на процессы реорганизации и оптимизации производства. В сложившейся ситуации предприятия, игнорирующие цифровую трансформацию производственных процессов и процессов управления производством, обречены на тотальное отставание от конкурентов.

48

Применение технологий «Индустрии 4.0» в промышленности дает возможность сократить издержки на производство, сэкономить материальные и трудовые ресурсы, нивелировать как отсутствие, так и снижение технологической грамотности персонала. Вместе с тем предприятия отрасли хранения и переработки зерна не спешат активно внедрять современные цифровые технологии. Большинство предприятий продолжают ведение технологических процессов так же, как и десятилетия до этого. Цифровые инновации проявляются, в основном, в сфере менеджмента продаж, логистики, бухгалтерского и финансо-

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2023

## ЦИФРОВОЙ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ЗЕРНА ГРЕЧИХИ КАК ЭТАП ВНЕДРЕНИЯ ИНДУСТРИИ 4.0 НА ЗЕРНОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

вого учета. Связано это не только с нежеланием собственников тратить ресурсы на модернизацию, которая не начнет приносить прибыль в течение одного-трех лет, но и с имеющимся на предприятиях технологическим и транспортным оборудованием.

Только небольшой ряд моделей технологического оборудования, в основном – импортного производства, оснащен необходимыми электронными компонентами, позволяющими использовать все преимущества интернет-технологий и пригодными для построения информационной модели производства. Несколько лучше обстоят дела с автоматизацией системы безопасности производства, но это – заслуга не столько промышленников, сколько соответствующих государственных надзорных органов и жесткости законодательной базы.

Гречневая крупа является одним из любимых продуктов не только россиян, но и за рубежом [1–3]. Алтайский край традиционно и заслуженно является лидером в России по выработке гречневой крупы [4]. В некоторые годы доля алтайской гречневой крупы на прилавках магазинов составляла более 50 %.

В силу ботанических особенностей переработка гречихи в крупу представляет ряд трудностей. Фракционный состав, обусловленный геометрическими размерами зерна гречихи, очень неоднороден. Размеры зерен-орешков при применении ситовой классификации варьируют от 7 мм до 3,4 мм. Отсутствие в технологии производства гречневой крупы операции шлифования вынуждает перед шелушением проводить разделение (фракционирование) зерна гречихи по крупности на пять или даже шесть фракций и проводить раздельное шелушение и сортирование каждой фракции. Попытки уйти от фракционирования гречихи перед шелушением путем применения фотосортировщиков (фотосепараторов) для последующего отбора ядра пока не увенчались успехом по причине значительного дробления ядра при шелушении. Проведение операций фракционирования и раздельного шелушения требует наличия в технологической линии (цепочка сортирование–шелушение–сортирование) большого количества технологического оборудования и, как следствие, технического персонала.

Еще одной особенностью зерна гречихи, как сырья для переработки, является значительная неравномерность содержания различных фракций зерна в поставляемых партиях. Фракционный состав зерна гречихи зависит от сортовых особенностей, района произрастания, погодных условий и т. д. Боль-

шинство предприятий, перерабатывающих гречиху, закупают её в различных районах Алтайского края и регионов СФО, что делает невозможным прогнозирование фракционного состава партий. В результате загрузка технологического оборудования является крайне неравномерной: одни технологические цепочки сортирования–шелушения являются перегруженными, другие – значительно недогруженными. Предприятия решают данную проблему либо снижением общей производительности производства (это происходит, в основном, на гречезаводах, спроектированных по требованиям «Правил организации и ведения технологического процесса на крупяных предприятиях» [5]), что приводит к снижению прибыли, либо изначальным проектированием технологических цепочек с учетом возможных перегрузок, соглашаясь на постоянный перерасход энергоресурсов.

Одним из предлагаемых способов стабилизации фракционного состава зерна гречихи является подготовка сортированных партий перед передачей зерна с хранения в производство, аналогично подготовке «помольных партий» зерна пшеницы в мукомольном производстве. Данная операция дает возможность направленно менять соотношение различных фракций в партии зерна и поддерживать стабильную нагрузку на технологическое оборудование. Вместе с тем, определение фракционного состава зерна гречихи в период активных заготовок вручную методом ситового анализа представляет значительные сложности ввиду длительности процесса и наличия «человеческого фактора», оказывающего существенное влияние на точность получаемых результатов.

КубГТУ предложено устройство для определения фракционного состава зерна гречихи, состоящее из 40 пластин, в центре каждой из которых расположено калибровочное отверстие круглой формы. Пластины зафиксированы в пазах деревянного корпуса на расстоянии 5 мм одна от другой в порядке уменьшения диаметра. В совокупности образуется конус-воронка с максимальным диаметром 6 мм и минимальным 2 мм. Размер отверстий в соседних пластинах отличается на 0,1 мм. При измерениях зерно опускается в воронку и перемещается в свободном падении до пластины, диаметр отверстия в которой совпадает с диаметром описанной окружности вокруг зерна или ядра в миделевом сечении. За величину диаметра описанной окружности вокруг ядра или зерна принимается диаметр отверстия в пластине, в которой задерживается измеряемый объект.

Таким образом, точность измерений в устройстве составляет 0,1 мм [6].

Приведенный пример обеспечивает достаточно высокую точность измерений, что важно при проведении научных исследований, однако он является всего лишь модификацией стандартного метода ситового анализа и малоприменим в условиях ежедневного теххимического контроля производственных предприятий.

Основное производство гречневой крупы локализовано в России, странах постсоветского пространства и Китае. Это является причиной отсутствия зарубежных разработок по цифровому анализу качества зерна гречихи. При этом сами разработки эффективных систем машинного зрения для сельского хозяйства и перерабатывающих производств появились сравнительно недавно [7–11]. Анализ научных публикаций и патентной информации показал отсутствие разработок по цифровому экспресс-анализу фракционного состава зерна гречихи, применимых для серийного производства. Целью исследований стала оценка эффективности использования ранее разработанного программного обеспечения «Гранулометрия» для обработки изображений зерна гречихи и получения данных о его гранулометрическом составе.

### Материалы и методы

Объектами исследований в работе выступали образцы заготавливаемой гречихи из шести районов Алтайского края.

Отбор образцов проводили по ГОСТ 13586.3–2015 «Зерно. Правила приемки и методы отбора проб». Подготовка образцов гречихи к ситовому и гранулометрическому анализу заключалась в предварительном просеивании образцов для удаления сорной и зерновой примеси.

Анализ фракционного состава проб выполняли двумя методами:

- стандартным методом ситового анализа в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5223-99 «Сита лабораторные для анализа зерновых культур. Технические требования» и «Правилам...» [5] в 3-кратной повторности, с обработкой результатов в программном приложении Microsoft Office Excel. Просеивание образцов проводили на лабораторном рассеивателе РЛ-1 с использованием набора металлопробивных решет по ГОСТ 58488–19 «Решета пробивные для зерна. Общие технические условия», тип 1А, диаметром, в мм: 5,0; 4,7; 4,5; 4,2; 4,0; 3,8; 3,6; 3,4; 3,3;

- в программах «Гранулометрия» и «Гистограммы», разработанных на кафедре «Технология хранения и переработки зерна» АлтГТУ.

Программа «Гранулометрия» является Windows-совместимым приложением, предназначенным для измерения гранулометрического состава зерна и зернопродуктов путем анализа изображений данных объектов [12, 13]. Посредством использования данной программы можно:

- подсчитать общее число частиц в анализируемом образце;
- построить гистограммы распределения частиц (отдельно по длине, по ширине, по периметру и площади);
- вычислить среднее значение размера частиц;
- вычислить площадь внутреннего контура (цветковых пленок на поверхности ядра) при условии, что внутренний контур четко выделяется на поверхности ядра.

### Результаты и их обсуждение

В основу процедуры работы программы «Гранулометрия» положена обработка на персональном компьютере цифрового изображения, получаемого путем сканирования исследуемого объекта на планшетном сканере.

Для анализа пластины исследуемой пробы размещают на предметное стекло сканера таким образом, чтобы они не касались краями друг друга, для исключения «сдвигания» частиц. Сканирование проводят в масштабе 1:1 с разрешением от 600, 1200, 2400 точек на дюйм, в зависимости от вида исследуемого объекта. Длина одного пикселя, соответственно, равна 0,0423; 0,0212; 0,0106 мм – этими значениями определяются пределы погрешностей измерений.

Программа позволяет реализовать измерение геометрических характеристик; автоматическое распознавание объектов; классификацию объектов по размеру; статистический анализ (рисунок 1).

Методика работы в программе заключается в построении и математической обработке столбчатых диаграмм распределения частиц по размерным характеристикам – площади или наибольшему линейному размеру. Анализ обработки изображений в программе можно представить как ряд этапов:

- на первом этапе получают изображения объектов путём сканирования;
- на втором этапе полученное изображение переводится в цветовую модель BMP;



## ЦИФРОВОЙ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ЗЕРНА ГРЕЧИХИ КАК ЭТАП ВНЕДРЕНИЯ ИНДУСТРИИ 4.0 НА ЗЕРНОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

- на третьем этапе реализуется обработка изображения (фильтрация, удаление помех, контрастность);

- на четвертом проводится сегментация изображения (определение объектов и границ на изображении);

- пятый этап состоит в подготовке изображения для измерений (связан с анализом контура объектов);

- шестой этап – определение длины, ширины, площади, периметра частиц;

- седьмой этап – вычисление среднестатистических значений (рис. 1).

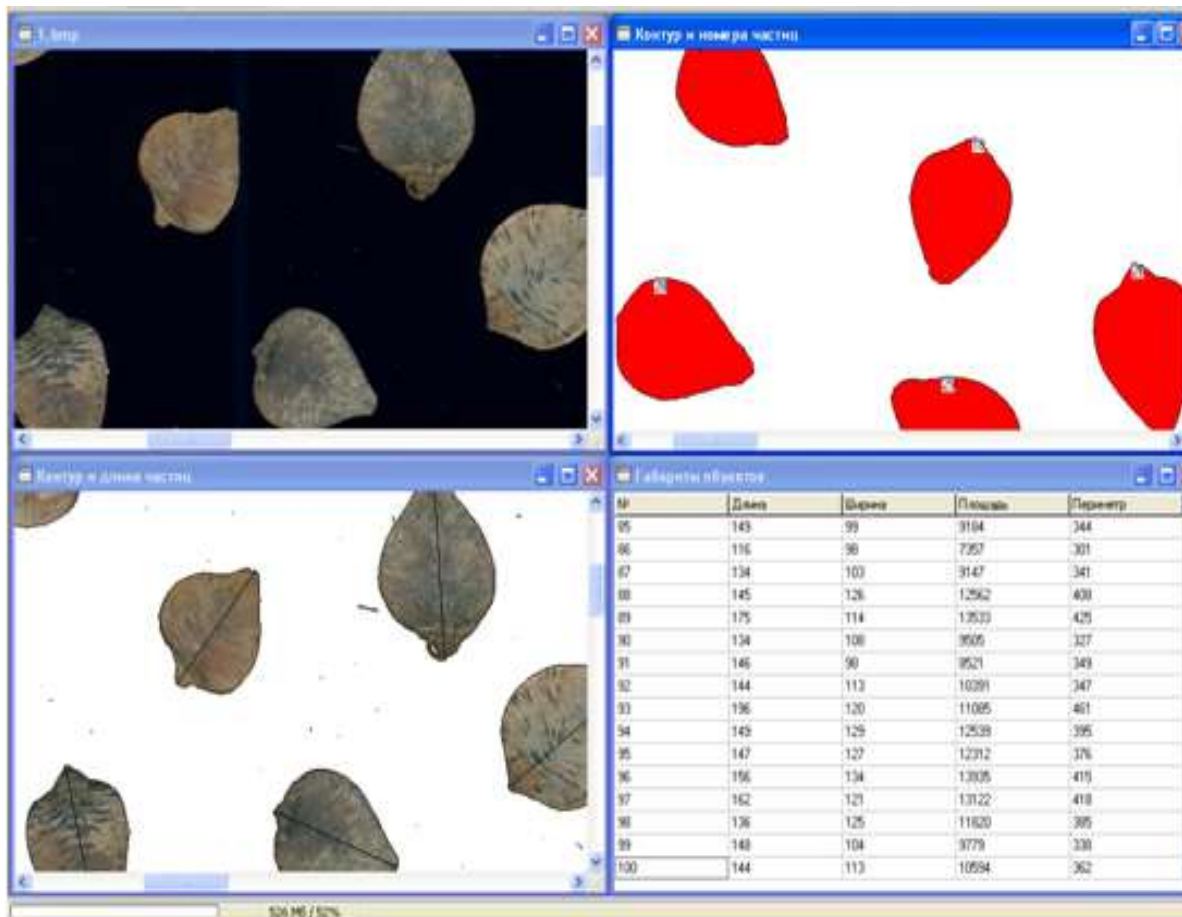


Рисунок 1 – Визуализация объекта измерения в программе «Гранулометрия»

Figure 1 – Visualization of the measurement object in the Granulometry program

Данные, полученные методом ситового анализа (таблица 1) и с использованием программы «Гранулометрия» (рисунок 2), показали значительные вариации фракционного состава зерна гречихи по районам заготовки.

Согласно результатам ситового анализа, в большинстве отобранных проб доля фракций зерна гречихи с наиболее «распространенными» размерами (в пределах от 4,5 до 3,6 мм) составляла от 73,6 % до 100 %. Наиболее однородным составом характеризовались пробы партий гречихи из Кытмановского и Советского районов, в которых отсутствовали как наиболее крупные, так и наиболее мелкие фракции. Самый неоднородный фракционный состав выявлен у проб из партий гречихи, заготовленной в

Усть-Калманском и Косихинском районах: в пробах из этих районов наиболее характерные по крупности фракции составили 62,6 % и 53,9 % соответственно.

Проведенные исследования показывают высокую сходимость результатов, получаемых с применением программы «Гранулометрия», и стандартным ситовым анализом. При этом значительно ускоряется процесс обработки полученных результатов. Среднее время обработки одного образца стандартным ситовым методом составило 14–17 минут против 4–6 минут в «Гранулометрии».

Таким образом, программа обеспечивает возможность не только обрабатывать отдельные образцы, но и проводить расчеты

пропорций для составления «помольных партий» зерна гречихи с рекомендацией по набору металлопробивных решет для установки в технологическую линию.

Таблица 1 – Результаты ситового лабораторного анализа образцов зерна гречихи

Table 1 – Results of sieve laboratory analysis of buckwheat grain samples

Проход / сход решет, ø мм	Содержание фракции в образце, %			
	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Среднее значение
Алейский район				
5,0–4,7	13,0	13,9	14,2	13,7
4,7–4,5	12,1	11,7	11,9	11,9
4,5–4,2	21,2	19,7	19,9	20,3
4,2–4,0	32,9	33,7	34,2	33,6
4,0–3,8	20,4	19,2	19,6	19,7
3,8–3,6	Фракции отсутствуют			
Косихинский район				
5,0–4,7	10,1	8,9	9,1	9,3
4,7–4,5	15,2	14,9	15,6	15,2
4,5–4,2	8,9	9,6	9,2	9,2
4,2–4,0	13,2	14,0	12,7	13,3
4,0–3,8	14,1	14,2	14,5	14,2
3,8–3,6	17,3	17,5	16,9	17,2
3,6–3,4	6,9	5,3	7,8	6,6
3,4–3,3	5,9	6,7	6,2	6,3
Завьяловский район				
5,0–4,7	Фракции отсутствуют			
4,7–4,5	9,2	9,6	9,4	9,4
4,5–4,2	27,9	27,5	27,5	27,6
4,2–4,0	19,1	20,3	20,1	19,8
4,0–3,8	30,8	3,7	30,8	30,7
3,8–3,6	12,2	12,8	12,4	12,5
3,6–3,4	Фракции отсутствуют			
3,4–3,3	Фракции отсутствуют			
Кытмановский район				
5,0–4,7	Фракции отсутствуют			
4,7–4,5	Фракции отсутствуют			
4,5–4,2	10,4	10,2	10,4	10,3
4,2–4,0	33,7	36,2	35,2	35,3
4,0–3,8	44,2	42,8	43,8	43,6
3,8–3,6	10,2	10,7	10,4	10,4
3,6–3,4	Фракции отсутствуют			
3,4–3,3	Фракции отсутствуют			
Усть-Калманский район				
5,0–4,7	14,6	14,9	14,9	14,8
4,7–4,5	14,8	14,6	14,8	14,7
4,5–4,2	19,7	20,1	19,7	19,8
4,2–4,0	17,1	18,1	17,2	17,4
4,0–3,8	13,9	13,8	13,7	13,8
3,8–3,6	11,2	11,6	11,7	11,6
3,6–3,4	7,7	7,9	7,8	7,8
3,4–3,3	Фракции отсутствуют			
Советский район				
5,0–4,7	Фракции отсутствуют			
4,7–4,5	Фракции отсутствуют			
4,5–4,2	9,9	9,6	9,7	9,7
4,2–4,0	22,2	22,7	22,4	22,4
4,0–3,8	43,2	42,1	42,4	42,5
3,8–3,6	25,1	25,8	25,3	25,4
3,6–3,4	Фракции отсутствуют			
3,4–3,3	Фракции отсутствуют			

**ЦИФРОВОЙ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ЗЕРНА ГРЕЧИХИ КАК ЭТАП  
ВНЕДРЕНИЯ ИНДУСТРИИ 4.0 НА ЗЕРНОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ**

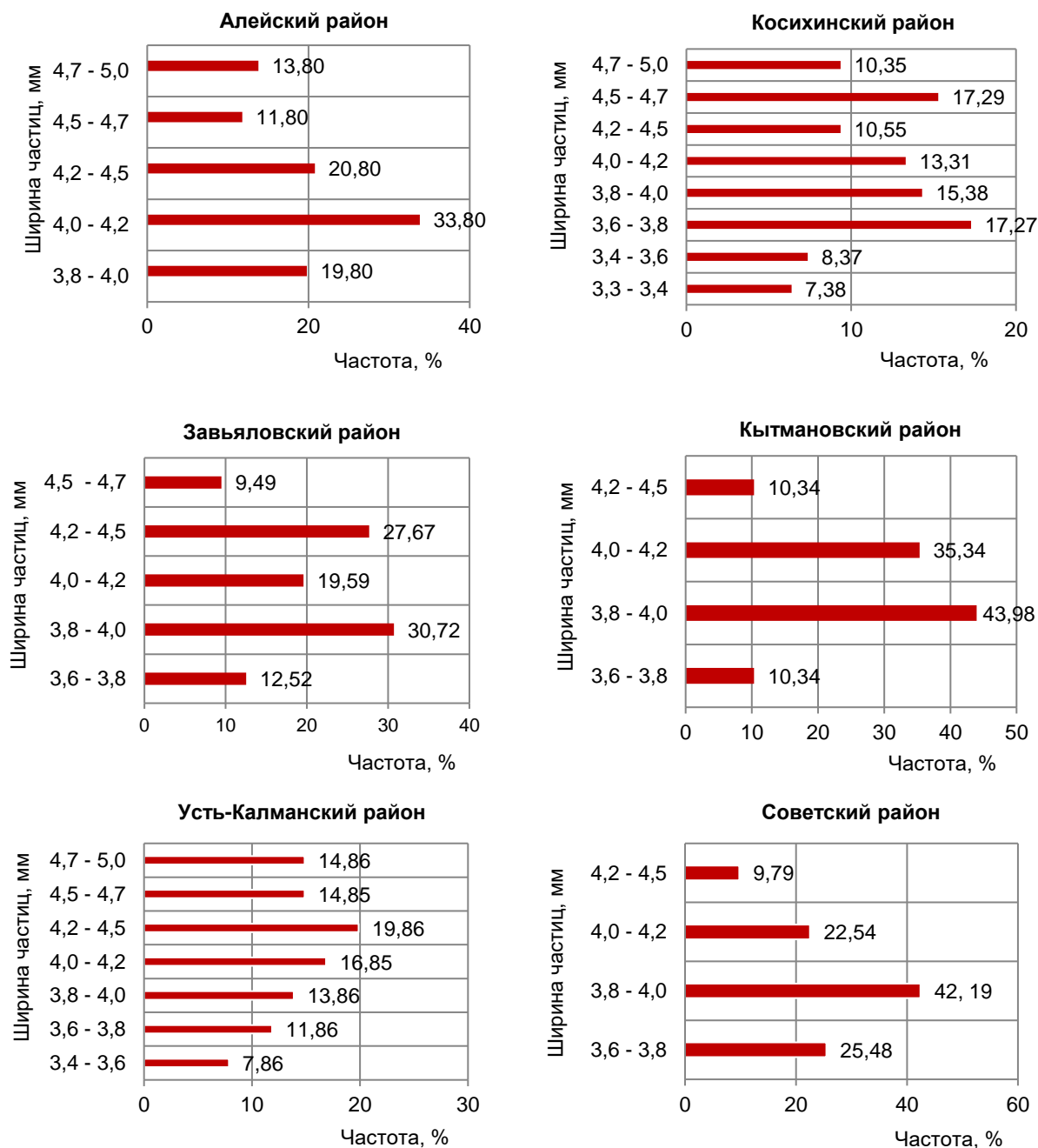


Рисунок 2 – Результаты лабораторного анализа проб зерна гречихи в программе «Гранулометрия»

Figure 2 – Results of laboratory analysis of buckwheat grain samples in the "Granulometry" program

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Проведенные исследования позволяют рассматривать применение программы «Гранулометрия» в качестве перспективного экспресс-метода производственного анализа заготавливаемого зерна гречихи, составления сортированных партий из поступающего зерна, подбора размеров металлопробивных решет для установки в технологическую линию в зависимости от фракционного состава

заготавливаемого зерна гречихи. Дальнейшее «обучение» программного обеспечения позволит расширить возможности его прикладного использования.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Klepacka J., Najda A., Klimek K. Effect of Buckwheat Groats Processing on the Content and Bioaccessibility of Selected Minerals // Foods. 2020. № 9, doi: 10.3390/foods9060832.
2. Sofi S.A., Naseer A., Farooq A., Rafiq S., Zargar S.M., Kamran F., Ali Dar T., Mir S.A., Dar B.N., Khaneghah A.M. Nutri-

tional and bioactive characteristics of buckwheat, and its potential for developing gluten-free products: An updated overview // Food Science & Nutrition. 2022. doi:10.1002/fsn3.3166.

3. Yushchenko N., Kuzmyk U., Kochubei-Lytvynenko O., Yatsenko O., Belemets T. Prospects of using Non-Fried buckwheatgroats in first dishes technology // EUREKA: Life Sciences. 2020. № 6. P. 58–65, doi: 10.21303/25045695.2020.001542.

4. Важов В.М., Козил В.Н., Бахтин Р.Ф., Яськов М.И. Региональный аспект возделывания гречихи на Алтае // Успехи современного естествознания. 2018. № 8. С. 40–45.

5. Правила организации и ведения технологического процесса на крупяных предприятиях. М. : ВНПО «ЗЕРНОПРОДУКТ», 1991. Часть 1. 74 с.

6. Чеботарев О.Н., Шаззо А.Ю., Бахмет М.П., Палагин Н.В., Голубева О.А., Рыбачук А.В. Определение геометрических размеров зерна гречихи // Известия ВУЗов. Пищевая технология. 2005. № 5–6. С. 17–18.

7. Федотов В.А., Курносоева А.Г., Воякина К.В., Овчинникова М.С. Современные методы проведения гранулометрического анализа зернопродуктов // Евразийский Союз Ученых. 2014. № 7. С. 38–40.

8. Barker D.A., Vouri T.A., Myers D.G. The use of slice and aspect ratio parameters for the discrimination of Australian wheat varieties // Plant Varieties and Seeds. 1992. № 5(1). P. 47–52.

9. Крыловецкий А.А., Суходолов Д.М. Распознавание изображений элементов зерновых смесей методами глубокого обучения с использованием библиотек KERAS И TENSORFLOW // Вестник ВГУ. Серия: Системный анализ и информационные технологии. 2018. № 2. С. 139–148.

10. Majumdar S., Jayas D.S. Classification of cereal grains using machine vision. I. Morphology models // Transactions of the ASAE. 2000. № 43(6). P. 1669–1675.

11. Paliwal J., Visen N.S., Jayas D.S., White N.D.G. Cereal grain and dockage identification using machine vision // Biosystems Engineering. 2003. № 85 (1). P. 51–57.

12. Лузев В.С., Кладов Е.А. Гранулометрический состав промежуточных продуктов размола зерна // Хлебопродукты. 2006. № 11. С. 48–49.

13. Кладов Е.А., Есин С.Б., Егорова Е.Ю. Компьютерная обработка изображений и их интерпретация в анализе гранулометрического состава масличной муки // Ползуновский вестник. 2022. № 4–1. С. 48–56, doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.04.006.

### Информация об авторах

С. Б. Есин – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии хранения и переработки зерна Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Е. А. Кладов – ассистент кафедры технологии хранения и переработки зерна Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

### REFERENCES

1. Klepac, J., Najda, A. & Klimek, K. (2020). Effect of Buckwheat Groats Processing on the Content and Bioac-

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 03.02.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 03 Feb 2023; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*

cessibility of Selected Minerals. Foods. 9. doi: 10.3390/foods9060832.

2. Sofi, S. A., Naseer, A., Farooq, A., Rafiq, S., Zargar, S. M., Kamran, F., Ali Dar, T., Mir, S. A., Dar, B. N. & Khaneghah, A. M. (2022). Nutritional and bioactive characteristics of buckwheat, and its potential for developing gluten-free products: An updated overview. Food Science & Nutrition. doi: 10.1002/fsn3.3166.

3. Yushchenko, N., Kuzmyk, U., Kochubei-Lytvynenko, O., Yatsenko, O., Belemets, T. (2020). Prospects of using Non-Fried buckwheat groats in first dishes technology. EUREKA: Life Sciences. 6. 58-65. doi.org/10.21303/25045695.2020.001542.

4. Vazhov, V.M., Kozil, V.N., Bakhtin, R.F. & Yaskov, M.I. (2018). Regional aspect of buckwheat cultivation in Altai // Successes of modern natural science. 8. 40-45.

5. Rules of organization and management of the technological process at cereal enterprises (1991). Moscow: VNPO "GRAIN PRODUCT".Part 1. 74 p.

6. Chebotarev, O.N., Shazzo, A.Yu., Bakhmet, M.P., Palagin, N.V., Golubeva, O.A. & Rybachuk, A.V. (2005). Determination of the geometric dimensions of buckwheat grain. News of higher educational institutions. Food technology. 5-6. 17-18.

7. Fedotov, V.A., Kurnosova, A.G., Voyakna, K.V. & Ovchinnikova, M.S. (2014). Modern methods of granulometric analysis of grain products. Eurasian Union of Scientists. 7. 38-40.

8. Barker, D.A., Vouri, T.A. & Myers, D.G. (1992). The use of slice and aspect ratio parameters for the discrimination of Australian wheat varieties. Plant Varieties and Seeds. 5 (1). 47-52.

9. Krylovetsky, A.A. & Sukhodolov, D.M. (2018). Image recognition of elements of grain mixtures by deep learning methods using KERAS and TENSORFLOW libraries. Bulletin of the VSU. Series: System analysis and information technologies. 2. 139-148.

10. Majumdar, S. & Jayas, D.S. (2000). Classification of cerealgrains using machine vision. I. Morphology models. Transactions of the ASAE. 43 (6). 1669-1675.

11. Paliwal, J., Visen, N.S., Jayas, D.S. & White, N.D.G. (2003). Cereal grain and dockage identification using machine vision. Biosystems Engineering. 85(1). 51-57.

12. Luzev, V.S. & Kladov, E.A. (2006). Granulometric composition of intermediate products of grain grinding. Bread products. 11. 48-49.

13. Kladov, E.A., Esin, S.B. & Egorova, E.Yu. (2022). Computer image processing and their interpretation in the analysis of the granulometric composition of oilseed flour. Polzunovskiy vestnik. 4-1. 48-56. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.04.006.

### Information about the authors

S. B. Yesin - candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Grain Storage and Processing Technology, Polzunov Altai State Technical University.

E. A. Kladov - assistant, Department of Grain Storage and Processing Technology, Polzunov Altai State Technical University.



Научная статья  
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)  
УДК 664

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.007



## ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОВОЛН ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ

Александр Анатольевич Петухов <sup>1</sup>, Илья Александрович Халявин <sup>2</sup>,  
Борис Павлович Шипунов <sup>3</sup>

<sup>1,2</sup> ФГБУ ЦНМВЛ, Барнаул, Россия, <sup>3</sup> АлтГУ, Барнаул, Россия

<sup>1</sup> petyxovalexsandr@mail.ru,

<sup>2</sup> raiderpetrovich@mail.ru,

<sup>3</sup> sbp@mc.asu.ru

**Аннотация.** На примере исследования молока, мяса, яйца и подсолнечного масла на содержание токсичных элементов кадмия, свинца, меди, цинка, железа, олова было проведено сравнение двух разных методов проб подготовки: стандартных методов минерализации (сухого и мокрого) и метода с использованием микроволнового излучения для анализа методом атомной абсорбции. Показано, что время полного озоления в случае применения микроволнового излучения сокращается в среднем в 5 раз по сравнению со стандартной методикой. При этом глубина озоления достаточна, что иллюстрирует совпадение обнаруженного количества для обоих методов минерализации. Появилась возможность уменьшить навеску анализируемого образца в 15–25 раз. Таким образом, комплексная оценка возможности и эффективности применения микроволнового излучения при минерализации образцов молока, мяса, яиц, подсолнечного масла показывает его перспективность и эффективность.

**Ключевые слова:** атомно-абсорбционная спектрометрия, токсичные элементы, микроволновое разложение, минерализация при повышенном давлении, пищевые продукты.

**Для цитирования:** Петухов А. А., Халявин И. А., Шипунов Б. П. Применение микроволн для разложения пищевых продуктов при определении тяжелых металлов методом атомной абсорбции // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 54–59. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.007. EDN: <https://elibrary.ru/RGTBTL>.

Original article

## USE OF MICROWAVES FOR DECOMPOSITION FOOD PRODUCTS IN THE DETERMINATION HEAVY METALS BY ATOMIC ABSORPTION

Alexandr A. Petukhov <sup>1</sup>, Ilya A. Khalyavin <sup>2</sup>, Boris P. Shipunov <sup>3</sup>

<sup>1,2</sup> FGBU CNMVL, Barnaul, Russia, <sup>3</sup> AltGU, Barnaul, Russia

<sup>1</sup> petyxovalexsandr@mail.ru,

<sup>2</sup> raiderpetrovich@mail.ru,

<sup>3</sup> sbp@mc.asu.ru

**Abstract.** Using the example of the study of milk, meat, eggs and sunflower oil for the content of toxic elements cadmium, lead, copper, zinc, iron, tin, two different methods of sample preparation were compared: standard mineralization methods (dry and wet) and a method using microwave radiation for analysis by atomic absorption. It is shown that the time of complete salinization in the case of

© Петухов А. А., Халявин И. А., Шипунов Б. П., 2023

*the use of microwave radiation is reduced by an average of 5 times compared to the standard method. At the same time, the depth of salinization is sufficient, which illustrates the coincidence of the detected amount for both mineralization methods. It became possible to reduce the weight of the analyzed sample by 15-25 times. Thus, a comprehensive assessment of the possibility and effectiveness of the use of microwave radiation in the mineralization of images of milk, meat, eggs, sunflower oil shows its prospects and effectiveness.*

**Keywords:** *atomic absorption spectrometry, toxic elements, microwave decomposition, high-pressure mineralization, food products.*

**For citation:** Petukhov, A. A., Khalyavin, I. A. & Shipunov, B. P. (2023). Use of microwaves for decomposition food products in the determination heavy metals by atomic absorption. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 55-59. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.007. EDN: <https://elibrary.ru/RGTBTL>.

## ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с Техническим регламентом Таможенного союза все продукты животного, растительного, микробиологического, минерального, искусственного или биотехнологического происхождения в натуральном, обработанном или переработанном виде, которые предназначены для употребления человеком в пищу, должны пройти контроль на безопасность. Там же прописаны и допустимые уровни содержания токсикантов [1]. К ним относятся и некоторые тяжелые металлы, финишное определение которых проводится методом атомной абсорбции.

Обязательной процедурой подготовки проб к анализу является минерализация пробы, т.е. полное разложение органических составляющих и удаление продуктов их разложения.

Общепринятой методикой минерализации является сухое или мокрое озоление. При несомненном достоинстве эти методы отличаются длительной процедурой и не исключают потери при нагреве или могут загрязнять объект анализа металлами, содержащимися в концентрированных добавках. Это является серьёзной проблемой в связи с большим потоком объектов рутинного анализа при работе в аккредитованных лабораториях.

В качестве альтернативного метода минерализации было рассмотрено применение высокоэнергетического СВЧ (микроволнового) излучения. Однако конкретные условия минерализации в отношении определённого перечня объектов анализа, в частности продуктов питания, в литературе отсутствуют.

Целью настоящего исследования являлось определение оптимальных условий пробоподготовки с использованием микроволнового излучения применительно к объектам анализа; мясу, молоку, яйцу, подсолнечному маслу.

Задачи исследования:

1) Определение времени полной минерализации объекта двумя методами.

2) Сопоставление полученных результатов количественных токсичных элементов для образцов, подвергшихся сухой минерализации (стандартной методике) и с использованием микроволнового излучения.

Выбор объектов исследования обусловлен их частым предъявлением в лабораторию ФГБУ «Центральная научно-методическая ветеринарная лаборатория» (Алтайский филиал).

Поскольку свинец, кадмий, медь, олово, железо и цинк являются наиболее распространенными металлами-токсикантами, содержащимися в пищевой продукции, эти элементы и были выбраны в качестве индикаторов.

## АППАРАТУРА

В работе была использована микроволновая печь MARS 240/50 (объем 110 мл, мощность нагрева – 1800 Вт, давление – до 500 psi (34.5 бар), температура – до 260 °С, разложение до 40 проб одновременно). Количественный анализ химических элементов проводили на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-2А – спектрометр с пламенным атомизатором и системой коррекции фона на основе дейтериевой лампы с полым катодом. Атомизация вещества в горелке достигается нагреванием до температуры 800–2500 °С [2]. В качестве источника излучения использовали лампы с полым катодом (ЛПК) Cd – 228,8 нм, Pb – 217 нм, Cu – 324,8 нм, Sn – 224,6 нм, Fe – 248,3 нм, Zn – 213 нм – источники линейчатого спектра, испускающие практически монохроматическое излучение с характеристической длиной волны, энергия которого в точности соответствует энергии перехода поглощения атомами анализа.

Сухую минерализацию проводили в муфельной печи ЭКПС-10 (свободный объем рабочей камеры 10 л, максимальная рабочая

## ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОВОЛН ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ

температура 1100 °С, максимальное время разогрева до максимальной рабочей температуры, не более 90 мин., мощность 2,2 кВт).

### МАТЕРИАЛЫ И РЕАГЕНТЫ

Для построения градуировочной кривой использовали многоэлементный стандарт для калибровки приборов ICP-OES и ICP-MS фирмы Perkin Elmer. Выбор стандарта обусловлен требованиями на содержание элементов в стандартных растворах, которое не должно выходить за пределы следующих рабочих диапазонов: для свинца – 0,01–10,0 мг/кг; кадмия – 0,01–1,0 мг/кг; меди – 0,05–10,0 мг/кг; цинка, олова и железа – 0,1–200,0 мг/кг. В данные диапазоны входят все предельно допускаемые значения, которые регламентируются в нормативных документах. Для исключения возможных ошибок растворы концентрацией металлов от 1 до 10 мг/кг хранились не более месяца, концентрацией менее 1 мг/кг готовили ежедневно.

Для повышения надежности результатов использовали стандартный образец с известным содержанием металлов, в качестве которого выступал материал фирмы «Faras» производства Великобритании под кодовым номером T07338QC. Образец представляет собой однородную структуру пшеничной муки. Данный образец минерализовался при тех же условиях, что и остальные продукты.

Реактивы:

- кислота азотная по ГОСТ 11125, ос.ч.;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709.;
- перекись водорода концентрированная (водный раствор массовой долей не менее 30 %).

Таблица 1 – Условия минерализации проб при использовании микроволнового излучения

Table 1 – Conditions of mineralization of samples using microwave radiation

Режим микроволнового разложения	Навеска, г	Стадия	Температура, °С	Время набора, мин	Время выдерживания, мин	Мощность, W, Вт
1	0,5–5	1	0–150	15	10	400
		2	150–200	4	5	800
		3	200–220	4	10	800

По окончании процесса воздействия СВЧ излучения сосуды для разложения извлекались из микроволновой печи и охлаждались до комнатной температуры. Далее сосуды открывались, с крышки и стенок содержимое смывалось водой в колбу. Объем доводился водой до определенного объема, не менее 25 мл. Таким же образом обрабатывалась холостая проба.

Элементный состав пищевых продуктов после минерализации обоими методами приведены в таблице 2.

Для подтверждения правильности и полно-

*POLZUNOVSKIY VESTNIK № 2 2023*

### Метод разложения проб 1

Все объекты гомогенизировались до однородного состояния с помощью лабораторного гомогенизатора ЛМЗ-2. Объект разделялся на три части: одна – для сухой минерализации, вторая – для мокрой минерализации, третья – с использованием СВЧ-печи.

Ориентировочное время предварительного этапа прободготовки составляло 1 час.

Способ сухой минерализации основан на полном разложении органических веществ путем сжигания пробы сырья в электропечи при контролируемом температурном режиме и предназначен для всех видов продуктов.

Время сухой минерализации составило примерно 14 часов.

Время мокрой минерализации составило примерно 5 часов [2].

### Метод разложения проб 2

К навеске мяса массой 1 г; молока и яйца массой 5 г; подсолнечное масло массой 0,5 г добавляют по 10 см<sup>3</sup> 5М азотной кислоты и 0,5 см<sup>3</sup> перекиси водорода, после чего сосуд с пробой и его контейнер надлежащим способом герметизируют. По методу 2 использовали тefлоновый сосуд вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Данный сосуд позволяет вносить оптимальную навеску образца 0,5–2 позволяет полностью растворить пробу для дальнейшего анализа и не потерять определяемый элемент.

Сосуд для минерализации помещали в микроволновую печь и при определенном режиме подвергали воздействию СВЧ излучения [3]. Условия приведены в таблице 1.

ты извлечения элементов, использовали метод добавок. Метод добавок представляет собой разновидность метода сравнения (типа «введено–найдено»). Определение содержания этим методом основано на сравнении оптической плотности исследуемого раствора и того же раствора с добавкой известного количества определяемого вещества. Добавку элементов в пробу вводили на этапе гомогенизации пробы. Для расчета добавки элемента рассчитывали объем пробы с учетом разных навесок и при необходимости двух резервных аликвот.



Таблица 2 – Анализ образцов без добавок

Table 2 – Analysis of samples without additives

Метод	Матрица	Содержание элементов в пробе, мг/кг					
		Cd	Pb	Cu	Sn	Fe	Zn
1	Мясо	< 0,01	< 0,01	0,11	< 0,1	–	31,1
	Молоко	< 0,01	< 0,01	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	Яйцо	< 0,01	< 0,01	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	Подсолнечное масло	< 0,01	< 0,01	0,085	< 0,1	1,11	3,35
2	Мясо	< 0,01	< 0,01	0,12	< 0,1	–	32,5
	Молоко	< 0,01	< 0,01	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	Яйцо	< 0,01	< 0,01	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	Подсолнечное масло	< 0,01	< 0,01	0,076	< 0,1	1,42	3,69

В тех случаях, где содержание элемента было ниже уровня определения метода, вычисляли величину добавки с учетом превышения добавки не менее чем в два раза от чувствительности метода по формуле:

$$C_x = ((C_{ст}^0 * V_{ст}) / (V_{ст} + V_x)) * (I_x / (I_{x+ст} - I_x)),$$

где:  $C_{ст}^0$  – исходная концентрация стандартного раствора;  $V_{ст}$  – объем стандартного раствора, добавленный к пробе, мл;  $V_x$  – объем пробы, мл;  $I$  – интенсивность аналитического сигнала.

После проведения исследования проб с известным значением добавки результаты содержания металлов представлены в таблице 3. Массовую концентрацию каждого элемента в анализируемой пробе вычисляли с помощью программного обеспечения прибора КВАНТ-3.

Для определения содержания вещества методом градуировочного графика при выбранных оптимальных условиях готовилась серия из 5–8 стандартных растворов разных концентраций. Затем строился график в координатах  $A = f(C)$ , по которому и определялось содержание.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

В случае определения токсикантов в мясе количественно были определены цинк и медь, что позволяет сопоставить стандартный метод сухого озоления с предлагаемым методом микроволновой минерализации. С учетом доверительного интервала определяемых концентраций можно с уверенностью утверждать, что оба метода дают удовлетворительную сходимость. Поскольку ряд токсикантов имеет концентрацию ниже установленного предела обнаружения, был применен метод добавок.

Результаты, полученные после атомно-абсорбционной спектрометрии, говорят о том, что метод с применением микроволнового разложения не хуже сухой минерализации для не-

которых элементов. Однако для ряда определяемых элементов содержание находится ниже пределов обнаружения метода. В связи с чем возникал вопрос: является ли это результатом низкого содержания или связано с потерями при минерализации. Поэтому и был использован стандартный метод «введено–найдено».

Таблица 3 – Анализ образцов с использованием метода «введено–найдено»

Table 3 – Analysis of samples using the "entered-found" method

Матрица	Элемент	Добавка	Найдено	
			Метод 1	Метод 2
Мясо	Cd	0,02	0,018	0,020
	Pb	0,02	0,018	0,022
	Cu	2,00	2,05	2,11
	Sn	0,20	0,205	0,203
	Zn	2,00	33,3	34,4
Молоко	Cd	0,02	0,019	0,019
	Pb	0,02	0,020	0,021
	Cu	0,10	0,095	0,103
	Sn	0,20	0,203	0,196
	Fe	0,20	0,200	0,202
Яйцо	Cd	0,02	0,019	0,021
	Pb	0,02	0,019	0,019
	Cu	0,10	0,103	0,104
	Sn	0,20	0,202	0,201
	Fe	0,20	0,203	0,203
	Zn	0,20	0,196	0,198
Подсолнечное масло	Cd	0,02	0,021	0,020
	Pb	0,02	0,019	0,021
	Cu	2,00	2,077	2,075
	Sn	0,20	0,205	0,199
	Fe	2,00	3,08	3,38
FAPAS T0733 8QC	Cd	0,0108–0,0278	0,0187	0,0165
	Pb	0,0346–0,0891	0,0546	0,0468
	Cu	1,09–2,02	1,65	1,39
	Sn	–	–	–
	Fe	16,3–24,7	19,8	19,6
	Zn	5,51–8,95	7,23	7,39

Величина навески также влияет на метрологические и производственные характеристики метода. Она не должна быть слишком маленькой. При слишком малой навеске ошибки взвешиваний и других операций, необходимых при анализе, значительно снижают точность определения. С другой стороны, при слишком большой навеске увеличивается время минерализации. Например, работа с большой навеской, используемой в методе 1, имеет свои отрицательные стороны: получа-

## ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОВОЛН ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ

ющийся при этом большой осадок трудно отфильтровать, промыть или прокалить, анализ занимает много времени.

Анализ результатов определения, приведённый в таблицах 2 и 3, показывает хорошую сходимость по всем элементам для обоих методов минерализации. Исключением является количество обнаруженного цинка. Завышенные результаты отмечены для подсолнечного масла и, особенно – для образцов мяса, в то время, как для теста обнаруженные количества цинка находятся в середине коридора девиации содержания. Пока этому не найдено объяснение.

### ВЫВОДЫ

В ходе данной работы было выполнено сравнение 2-х разных способов пробоподготовки.

Результаты, полученные в данной работе, говорят о следующем:

1. Метод микроволновой минерализации для подготовки проб не уступает стандартным методам (сухому и мокрому) озоления по полноте минерализации, о чём свидетельствуют данные по содержанию металлов.

2. Достоинством микроволнового метода, несомненно, является уменьшенное количество массы пробы.

3. Главным достоинством микроволнового метода является многократное сокращение времени минерализации, что существенно для поточного анализа.

Можно рекомендовать данный метод, так как его использование способствует ускорению протекания химических реакций и тем самым сокращает время для подготовки проб.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ТР ТС 021/2011. Технический регламент таможенного союза «О безопасности пищевой продукции»: принят решением Комиссии Таможенного союза от 9 декабря 2011 года № 880. Москва: Изд-во стандартов, 2011. 242 с.
2. ГОСТ 26929-94 Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов: введ.1996-01-01. Москва, 2010, 9 с.
3. ГОСТ 31671-2012 Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Подготовка проб методом минерализации при повышенном давлении: введ.2013-07-01. Москва, 2014, 7 с.
4. ГОСТ 30178-96 Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов: введ.1998-01-01. Москва, 2010, 7 с.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 20.03.2022; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 20 Mar 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*

5. Аналитическая химия. Комплекс методического обеспечения Л.К. Неудачина, Е.С. Буянова, С.А. Штин, Н.В. Лакиза, М.В. Морозова, Е.Л. Лебедева, А.С. Засухин Екатеринбург 2011, 58 с.

6. Сборник методических документов, необходимых для обеспечения применения Федерального закона от 12 июня 2008 г. № 88-ФЗ «Технический регламент на молоко и молочную продукцию». Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, Москва, 2010. 76 с.

### Информация об авторах

*А. А. Петухов – младший научный сотрудник Алтайского филиала ФГБУ «Центральная научно-методическая ветеринарная лаборатория».*

*И. А. Халявин – младший научный сотрудник Алтайского филиала ФГБУ «Центральная научно-методическая ветеринарная лаборатория».*

*Б. П. Шипунов – доцент кафедры физической и неорганической химии АлтГУ.*

### REFERENCES

1. Technical regulations of the Customs Union. About food safety. (2011). TRTS No. 021/2011 from December 9, 2011. Moscow: Standards Publishing House. (In Russ.).
2. Food products. Determination of trace elements. Preparation of samples by mineralization at elevated pressure. (2013). HOST 31671-2012 from 2013-07-01. Moscow: Standards Publishing House. (In Russ.).
3. Raw materials and food products. Atomic absorption method for the determination of toxic elements. (1998). HOST 30178-96 from 1998-01-01. Moscow: Standards Publishing House. (In Russ.).
4. Raw materials and food products. Sample preparation. Mineralization for determining the content of toxic elements: introduction. (1996). HOST 26929-94 from 1996-01-01. Moscow: Standards Publishing House. (In Russ.).
5. Neudachina, L.K., Buyanova, E.S., Shtin, S.A., Lakiza, N.V., Morozova, M.V., Lebedeva, E.L. & Zasukhin, A.S. (2011). Analytical chemistry. The complex of methodological support. Ekaterinaburg. (In Russ.).
6. Collection of methodological documents necessary to ensure the application of Federal Law No. 88-FZ of June 12, 2008 "Technical Regulations for milk and dairy products". Federal Center for Hygiene and Epidemiology of Rosпотребнадзор Moscow: Standards Publishing House. (In Russ.).

### Information about the authors

*A. A. Petukhov - Junior Research Associate of the Altai Branch of the Federal State Budgetary Institution "Central Scientific and Methodological Veterinary Laboratory".*

*I. A. Khalyavin - Junior Research Associate of the Altai branch of the Federal State Budgetary Institution "Central Scientific and Methodological Veterinary Laboratory".*

*B. P. Shipunov - assistant professor of the Altai State University.*



Научная статья  
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)  
УДК664.681:641.1:532.135  
doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.008



## УПРАВЛЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ТЕСТА ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ КАЧЕСТВА БЕЗГЛЮТЕНОВОГО ПЕЧЕНЬЯ

Светлана Сергеевна Кузьмина <sup>1</sup>, Людмила Алексеевна Козубаева <sup>2</sup>,  
Елена Юрьевна Егорова <sup>3</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

<sup>1</sup> cosubaeva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5131-4654>

<sup>2</sup> svetlana.politeh@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0302-867X>

<sup>3</sup> egorovaeyu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4990-943X>

**Аннотация.** Решение проблем импортозамещения в пищевой промышленности связано, прежде всего, с разработкой и производством продуктов специализированного назначения – безглюкозных, безлактозных, безглютеновых и других. Печенье, как одна из самых востребованных и конкурентоспособных ассортиментных позиций в структуре мучных кондитерских изделий, относится к числу наиболее перспективных в плане возможностей модификации рецептуры и технологии, например, для производства безглютеновых изделий. Однако отсутствие в безглютеновой муке клейковинных белков, обеспечивающих упруго-пластические свойства пшеничного теста, ставит перед технологами задачу изучения и прогнозирования реологического поведения теста в зависимости от определенных технологических параметров. Целью исследования являлось обоснование влажности безглютенового теста, способной обеспечить необходимые реологические свойства теста для сдобного печенья. Объектами исследования в работе служили пробы теста, приготовленного по модифицированной рецептуре сдобного песочно-отсадного печенья, с заменой пшеничной муки на рисовую или кукурузную, в режиме варьирования влажности теста. Анализ структурно-механических свойств теста осуществляли с помощью информационно-измерительной системы прибора «Структурометр СТ-2» по общей, пластической и упругой деформации. Анализ данных структурограмм показывает, что повышение доли влаги в тесте из рисовой муки до 19,1 % обеспечивает пластичность, сопоставимую с пластичностью теста из пшеничной муки высшего сорта стандартной влажностью 18 % (пластичность 0,95). Тесто из кукурузной муки при доведении влажности до 20 % становится сопоставимым по пластичности с тестом из пшеничной муки влажностью 19 % (0,98). С учетом экспериментальных данных при приготовлении безглютенового теста для производства сдобного печенья при использовании рисовой муки можно рекомендовать замес теста влажностью 19 %, для кукурузной муки – 20 %.

**Ключевые слова:** безглютеновые продукты, сдобное печенье, качество, рисовая мука, кукурузная мука, песочное тесто, реология, Структурометр, водоудерживающая способность.

**Для цитирования:** Кузьмина С. С., Козубаева Л. А., Егорова Е. Ю. Управление реологическими свойствами теста для обеспечения качества безглютенового печенья // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 60–66. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.008. EDN: <https://elibrary.ru/XHGIMB>.

Original article

## CONTROL OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE DOUGH TO ENSURE THE QUALITY OF GLUTEN-FREE COOKIES

Svetlana S. Kuzmina <sup>1</sup>, Ludmila A. Kozubaeva <sup>2</sup>, Elena Yu. Egorova <sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

<sup>1</sup> cosubaeva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5131-4654>

<sup>2</sup> svetlana.politeh@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0302-867X>

<sup>3</sup> egorovaeyu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4990-943X>

**Abstract.** *The solution of import substitution problems in the food industry is primarily related to the development and production of specialized products – glucose-free, lactose-free, gluten-free and others. Cookies, as one of the most popular and competitive assortment positions in the structure of flour confectionery products, are among the most promising in terms of the possibilities of modifying the recipe and technology, for example, for the production of gluten-free products. However, the absence of gluten-free proteins in gluten-free flour, which provide elastic-plastic properties of wheat dough, sets technologists the task of studying and predicting the rheological behavior of the dough depending on certain technological parameters. The purpose of the study was to substantiate the moisture content of gluten-free dough, capable of providing the necessary rheological properties of the dough for butter cookies. The objects of research in the work were samples of dough prepared according to a modified recipe of sweet shortbread cookies, with the replacement of wheat flour with rice or corn flour, in the mode of varying the moisture content of the dough. The analysis of the structural and mechanical properties of the test was carried out using the information and measuring system of the device "Structurometer ST-2", according to general, plastic and elastic deformation. The analysis of these structural diagrams shows that an increase in the proportion of moisture in the rice flour dough from up to 19.1% provides plasticity comparable to the plasticity of the dough from wheat flour of the highest grade with a standard humidity of 18% (plasticity 0.95). Corn flour dough, when the humidity is brought to 20%, becomes comparable in plasticity with wheat flour dough with a humidity of 19% (0.98). Taking into account experimental data, when preparing gluten-free dough for the production of butter cookies using rice flour, it is possible to recommend kneading dough with a moisture content of 19%, for corn flour – 20%.*

**Keywords:** *gluten-free products, butter cookies, quality, rice flour, corn flour, shortbread dough, rheology, Structurometer, water-holding capacity.*

**For citation:** Kuzmina, S.S., Kozubaeva, L.A. & Egorova, E.Yu. (2023). Control of rheological properties of the dough to ensure the quality of gluten-free cookies. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 60-66, (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.008. EDN: <https://elibrary.ru/XHGIMB>.

### ВВЕДЕНИЕ

Потребительские свойства большинства видов мучных кондитерских изделий – намокаемость, плотность или рассыпчатость, усвояемость и другие – во многом определяются технологическими свойствами теста. Основные изменения структуры производства мучных кондитерских изделий, связанные с решением задач импортозамещения [1] и расширением ассортимента вырабатываемой продукции специализированного назначения [2], подводят промышленные предприятия к необходимости привлечения нетрадиционных для кондитерского производства видов мучного сырья, в том числе к частичному или полному переходу на безглютеновые виды муки [3].

Для производства мучных кондитерских

изделий в России характерна замедленная динамика [4]. Печенье многие годы сохраняет свои позиции на потребительском рынке благодаря возможности длительного хранения и оптимальному соотношению органолептических показателей и цены [4, 5]. Согласно официальным прогнозам, в ближайшие годы положительная динамика сохранится и продажи печенья продолжат расти [5].

Расширение ассортимента печенья путем разработки изделий без глютена сопряжено со значительными рисками для производителя, поскольку особенностью формирования теста на основе безглютенового сырья связаны с отсутствием клейковинных белков, определяющих характерные структурно-механические свойства теста. Таким образом, одной из важнейших технологических

задач при разработке новых наименований безглютеновых изделий является обеспечение текстуры теста и готовых изделий, максимально приближенных к характеристикам теста и изделий из пшеничной муки.

К факторам, определяющим технологические свойства теста и качество готовой продукции, относят состав сырья и параметры замеса. Основным структурообразующим сырьем в тесте для мучных кондитерских изделий стандартных рецептур является пшеничная мука. При производстве безглютеновых изделий наиболее часто используют рисовую и кукурузную муку.

Реологические характеристики теста, позволяющие ему легко воспринимать внешнее воздействие и сохранять заданную форму, – пластичность и вязкость – зависят от содержания в тесте белков, воды и жиров. В тесте на основе пшеничной муки пластичность обеспечивается фракционным составом белков (наличием клейковины) и их соотношением с крахмалом.

Ведущим компонентом в безглютеновом сырье выступает крахмал, не способный образовывать связную упруго-пластичную массу теста. Одним из основных параметров, определяющим реологическое поведение сдобного безглютенового теста, является его влажность. Соответственно, разные виды безглютеновых изделий требуют индивидуального подхода в установлении требуемой влажности теста.

Оптимальная величина влажности теста зависит от состава и свойств используемого сырья. В частности, немаловажной в структурообразовании теста в условиях кондитерского производства считается обусловленная свойствами белков и крахмала водопоглотительная способность муки.

С учетом того, что выявление общих закономерностей изменения свойств теста в зависимости от влажности позволяет прогнозировать его поведение, тем самым давая возможность управлять качеством безглютеновых кондитерских изделий, целью представленной работы стало обоснование такой влажности безглютенового теста на основе рисовой и кукурузной муки, которая обеспечит необходимые реологические свойства теста для сдобного печенья.

#### **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Объектами исследования в работе служили пробы теста, приготовленного по модифицированной рецептуре сдобного песочного отсадного печенья [6] с заменой пшеничной

муки на рисовую либо кукурузную и варьированием влажности теста.

Для замеса теста использована рисовая мука ТМ «Селяночка», произведенная по СТО 53548590-019-2013 (ООО «Хлебзернопродукт», г. Таганрог) и кукурузная мука ТМ «Пудовъ», произведенная по СТО 53548590-018-2013 (ООО «Хлебзернопродукт», г. Таганрог). Замес теста осуществляли на тестомесилке лабораторной У1-ЕТВ. В качестве контроля использовали образцы теста, приготовленного из муки пшеничной хлебопекарной высшего сорта.

Влажность теста контролировали с использованием электровлажгомера Чижовой ПЧ-МЦТ, интервал исследуемых значений влажности 18–20 % задан с учетом принятых в отрасли пределов влажности для песочного теста (рекомендуемая – 18,5–19 %, более высокая влажность теста ведет, как правило, к ухудшению качества изделий, повышению адгезии теста и увеличению доли брака при формовании).

Анализ структурно-механических свойств теста осуществляли с помощью информационно-измерительной системы прибора «Структурометр СТ-2» с использованием индентора «Цилиндр 5». При выборе методики и индентора основывались на особенностях структуры теста из безглютенового сырья. Для анализа реологических свойств теста определяли общую (Нобщ), пластическую (Нпл) и упругую (Нупр) деформацию.

#### **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Величина передаваемого индентором усилия нагружения отражает особенности нагружения технологического оборудования при формовании тестовых заготовок: чем плотнее тесто, тем больше величина прилагаемого усилия при погружении формующего ротора в тесто и отсадке печенья, тем выше износ технологического оборудования.

Анализ данных структурограмм, полученных в ходе нагружения теста из пшеничной и безглютеновых видов муки, показывает, что усилие нагружения индентора, прикладываемое к тесту влажностью около 18 %, в 1,4–2,4 раза выше по сравнению с усилием нагружения индентора, погружаемого в тесто влажностью 19 % и 20 %, соответственно.

Сравнение реологических профилей теста из рисовой и кукурузной муки показывает, что повышение влажности теста из безглютеновой муки сопровождается существенным снижением усилия нагружения, при этом наиболее выраженное снижение отмечается при исследовании теста из кукурузной муки.

*ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2023*

## УПРАВЛЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ТЕСТА ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ КАЧЕСТВА БЕЗГЛУТЕНОВОГО ПЕЧЕНЬЯ

В целом, для безглютенового теста считается характерным признаком пониженная упругость [7, 8]. Тесто для сахарного и песочного печенья, позволяющее обеспечить задаваемые формующим оборудованием форму и рельеф изделий, должно быть пластично-вязким, с пластичностью, близкой к 1. Повышение доли влаги в тесте из рисовой муки от 17,8 % (пластичность 0,86) до 19,1 % (пластичность 0,94) обеспечивает пластичность, в целом, сопоставимую с пластичностью теста из пшеничной муки высшего сорта стандартной влажностью 18 % (пластичность 0,95).

Тесто из кукурузной муки – изначально менее «прочное», что может быть обусловлено специфичным составом углеводов (выше содержание крахмала и сахаров, послед-

них – в 2,5–3 раза по сравнению с пшеничной мукой высшего сорта и примерно в 2 раза по сравнению с рисовой мукой [9]). При повышении влажности до 20 % тесто из кукурузной муки становится сопоставимым по пластичности с тестом из пшеничной муки влажностью 19 % (0,98), из чего можно заключить, что свойства сахаров и крахмала кукурузной муки способны в определенной степени «нивелировать» разницу в проявлении упруго-пластичных свойств теста.

Выявленные изменения реологического поведения теста принято связывать с изменением химического состава теста, а именно с изменением состава и соотношения белкови углеводов [10].

Таблица 1 – Деформационные характеристики теста из пшеничной муки

Table 1 – Deformation characteristics of wheat flour dough

Влажность теста, %	Усилие нагружения (Fmax)	Общая деформация (Нобщ), мм	Пластическая деформация (Нпл), мм	Упругая деформация (Нупр), мм	Пластичность (Нпл/Нmax)
18,0	821,4	7,460	7,069	0,391	0,95
19,0	688,5	13,531	13,219	0,312	0,98
20,0	571,8	14,906	14,641	0,265	0,98

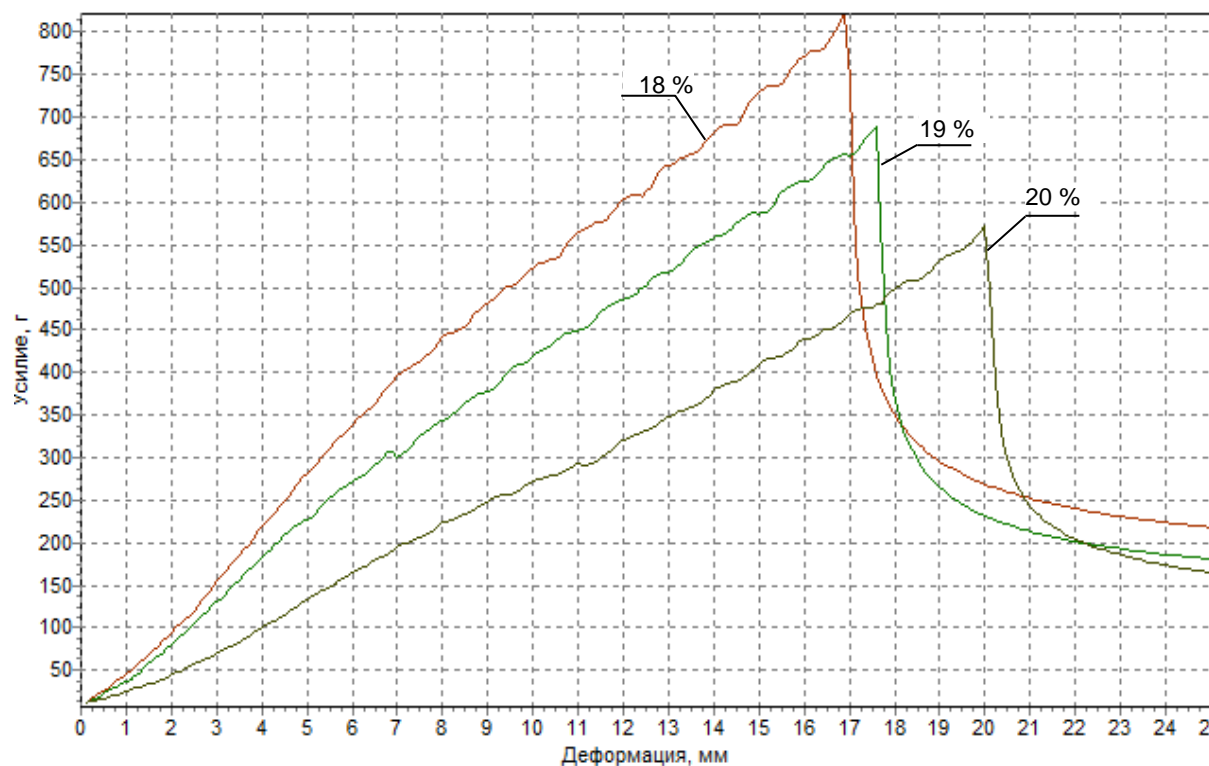


Рисунок 1 – Изменение усилия нагружения теста из пшеничной муки в зависимости от его влажности (18,0 %, 19,0 %, 20,0 %) и величины деформации

Figure 1 – Change in the loading force of the corn flour dough depending on its humidity (18.0 %, 19.0 %, 20.0 %) and the amount of deformation

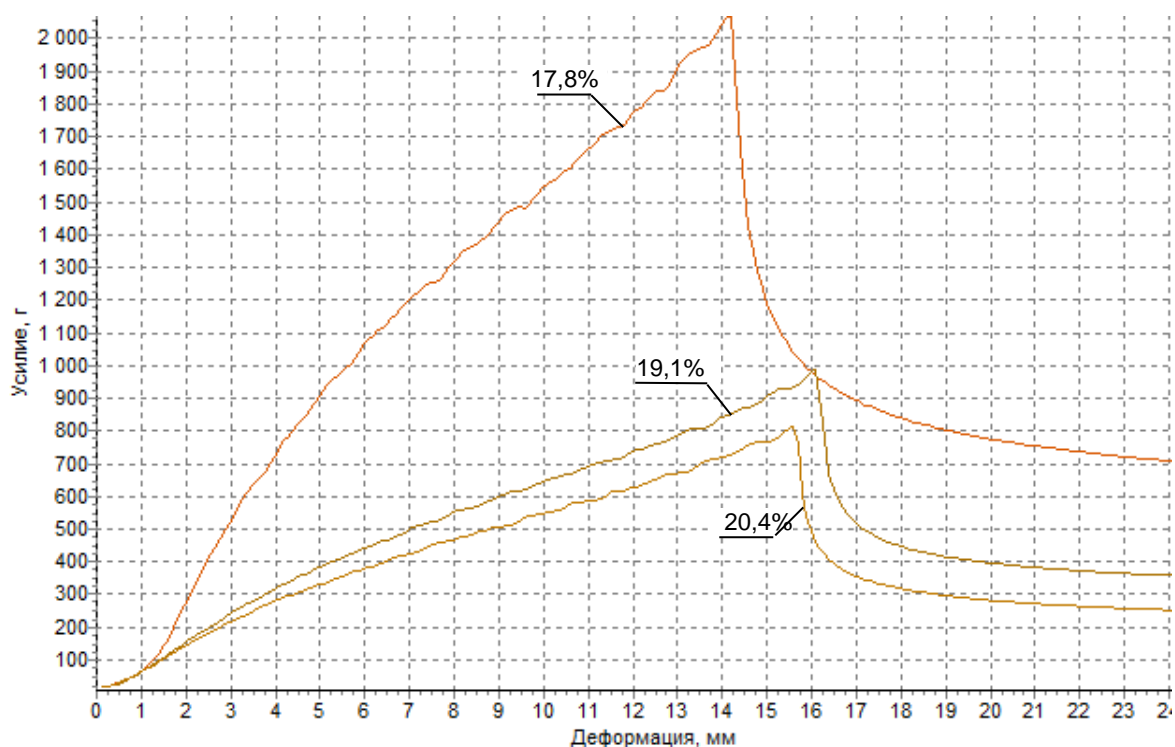


Рисунок 2 – Изменение усилия нагружения теста из рисовой муки в зависимости от его влажности (17,8 %, 19,1 %, 20,4 %) и величины деформации

Figure 2 – Change in the loading force of the corn flour dough depending on its humidity (17.8 %, 19.1 %, 20.4 %) and the amount of deformation

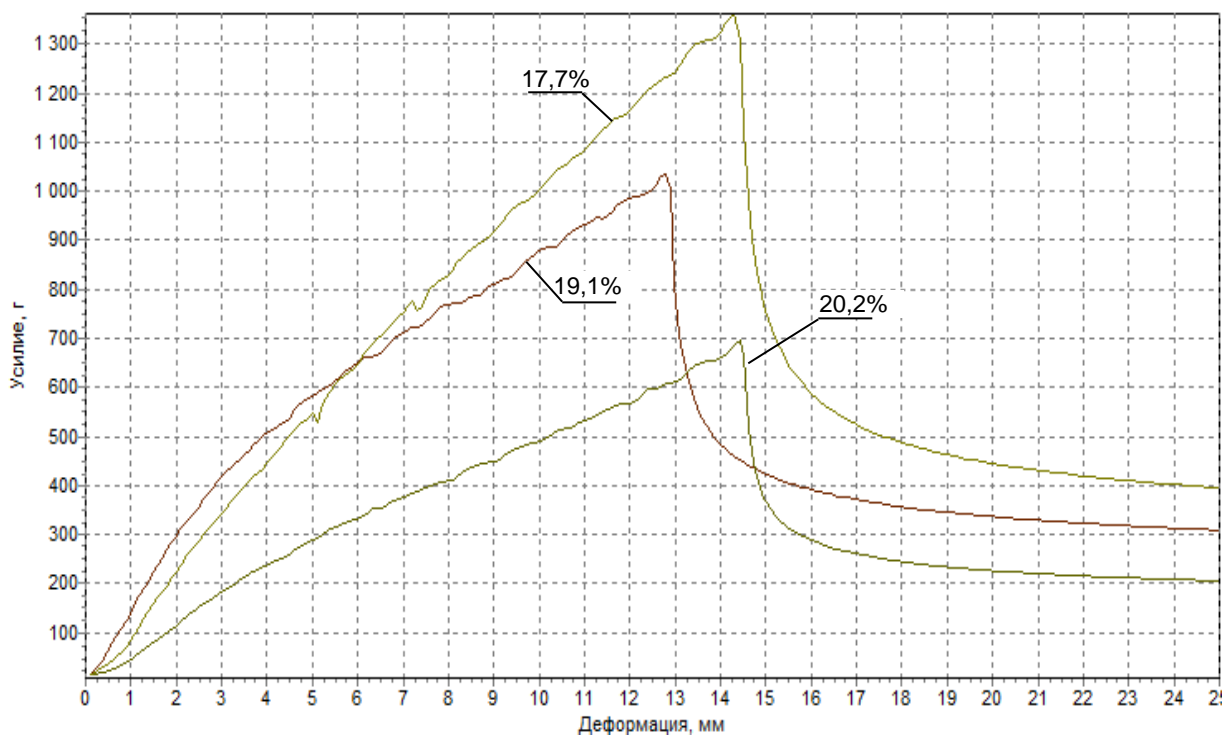


Рисунок 3 – Изменение усилия нагружения теста из кукурузной муки в зависимости от его влажности (17,7 %, 19,1 %, 20,2 %) и величины деформации

Figure 3 – Change in the loading force of the corn flour dough depending on its humidity (17.7 %, 19.1 %, 20.2 %) and the amount of deformation



**УПРАВЛЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ТЕСТА  
ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ КАЧЕСТВА БЕЗГЛЮТЕНОВОГО ПЕЧЕНЬЯ**

Таблица 2 – Деформационные характеристики теста из рисовой и теста из кукурузной муки

Table 2 – Deformation characteristics of rice dough and corn flour dough

Варианты теста	Усилие нагружения ( $F_{max}$ )	Общая деформация ( $H_{общ}$ ), мм	Пластическая деформация ( $H_{пл}$ ), мм	Упругая деформация ( $H_{упр}$ ), мм	Пластичность ( $H_{пл}/H_{max}$ )
<b>Тесто из рисовой муки с влажностью</b>					
17,8 %	2071,2	2,618	2,259	0,359	0,86
19,1 %	985,6	5,383	5,047	0,336	0,94
20,4 %	812,2	6,008	5,656	0,352	0,94
<b>Тесто из кукурузной муки с влажностью</b>					
17,7 %	1362,1	3,188	2,820	0,368	0,88
19,1 %	1033,7	9,679	9,359	0,320	0,97
20,2 %	696,2	13,790	13,509	0,281	0,98

Несмотря на то, что водоудерживающая способность рисовой и кукурузной муки выше, чем водоудерживающая способность пшеничной муки высшего сорта [11], что подтверждается и результатами данного исследования, такое поведение теста можно объяснить тем, что химический состав этих видов муки представлен в основном крахмалом, активно поглощающим, но не способным длительно удерживать воду.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При недостатке воды в тесте процесс формирования его структуры протекает не полностью, получаемое тесто не будет в полной мере обладать необходимыми пластично-вязкими свойствами. Избыток жидкой фазы теста приводит к растеканию тестовых заготовок и получению изделий с деформированной формой.

С учетом экспериментальных данных при приготовлении безглютенового теста для производства сдобного печенья при использовании рисовой муки можно рекомендовать замес теста влажностью 19 %, для кукурузной муки – 20 %. Доведение до рекомендуемой влажности обеспечивает пластичность безглютенового теста, сопоставимую с пластичностью теста из пшеничной муки высшего сорта стандартной влажностью 18 %.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анализ рынка кондитерских изделий в России в 2017–2021 гг, прогноз на 2022–2026 гг. Потенциал импортозамещения и новые рынки сбыта. *Busines Stat.* Эл. ресурс. Режим доступа: [https://businessstat.ru/images/demo/confectionery\\_russia\\_demo\\_businessstat.pdf?ysclid=le3z65wiub614994886](https://businessstat.ru/images/demo/confectionery_russia_demo_businessstat.pdf?ysclid=le3z65wiub614994886).
2. Козубаева Л.А., Кузьмина С.С. Современные тенденции формирования ассортимента безглютеновых мучных кондитерских изделий // *Ползуновский вестник.* 2022. № 4. Т. 1. С. 57–67. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.04.007.

3. Абуталыбова Д. Рынок дикий, но перспективный // *Кондитерская и хлебопекарная промышленность.* 2019. № 1. С. 16–17.

4. Обзор-ВЭД. Мучные кондитерские изделия. 22.02.2022. *Агроэкспорт,* 2022. 27 с.

5. Анализ рынка печенья в России в 2015–2019 гг, оценка влияния коронавируса и прогноз на 2020–2024 гг. *Busines Stat.* Эл. ресурс. Режим доступа: [https://businessstat.ru/images/demo/biscuit\\_russia\\_demo\\_businessstat.pdf?ysclid=le401lbv4q203614773](https://businessstat.ru/images/demo/biscuit_russia_demo_businessstat.pdf?ysclid=le401lbv4q203614773).

6. Сборник рецептов на торты, пирожные, кексы, рулеты, печенье, пряники, коврижки и сдобные булочные изделия: Ч. III / сост. В.Т. Лапшина, Г.С. Фонарева, С.Л. Ахиба; под ред. А.П. Антонова. М.: «Хлебпродинформ», 2000. 720 с.

7. Барсукова Н.В. Разработка технологии пряничных изделий на основе безглютенового мучного сырья: 05.18.15: Автореферат дисс. ... к.т.н. Санкт-Петербург, 2005. 20 с.

8. Нестеренко В.В. Разработка технологии сахарного безглютенового печенья: 05.18.15: Автореферат дисс. ... к.т.н. Москва, 2013. 27 с.

9. Айрумян В.Ю., Сокол Н.В., Ольховатов Е.А. Химический состав продуктов переработки зерна риса и кукурузы для повышения пищевой и биологической ценности хлебобулочных изделий // *Ползуновский вестник.* 2020. № 3. С. 3–10.

10. Меренкова С.П., Потороко И.Ю., Чеканова Е.В. Методологические подходы оценки потребительских свойств безглютеновых мучных кондитерских изделий // *Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК-продукты здорового питания.* 2020. № 2. С. 8–16, DOI 10.24411/2311-6447-2020-10037.

11. Рензяева Т.В., Тубольцева А.С., Рензяев А.О. Мука различных видов в технологии мучных кондитерских изделий // *Техника и технология пищевых производств.* 2022. Т. 52. № 2. С. 407–416. DOI10.21603/2074-9414-2022-2-2373.

### Информация об авторах

*С. С. Кузьмина – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Технология хранения и переработки зерна» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*Л. А. Козубаева – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Технология хранения и переработки зерна» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*Е. Ю. Егорова – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Технология хранения и переработки зерна» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

## REFERENCES

1. Analiz rýnka konditerskix izdelij v Rossii v 2017-2021 gg, prognoz na 2022-2026 gg. Potencial importozameshheniya i novýe rýnki sby'ta. *Busines Stat*. Retrieved from [https://businesstat.ru/images/demo/confectionery\\_russia\\_demo\\_businesstat.pdf?ysclid=le3z65wiub614994886](https://businesstat.ru/images/demo/confectionery_russia_demo_businesstat.pdf?ysclid=le3z65wiub614994886). (In Russ.).

2. Kozubaeva, L.A., Kuzmina, S.S. (2022). Modern trends in the formation of an assortment of gluten-free flour confectionery products. *Polzunovskiy vestnik*. 4/1. 57-67. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.04.007.

3. Abutaly'bova, D. (2019). The market is wild, but promising. *Confectionery and bakery industry*. 1. 16-17. (In Russ.).

4. Review. Flour confectionery products. 22.02.2022. *Agroe`ksport*. (In Russ.).

5. Analysis of the cookie market in Russia in 2015-2019, assessment of the impact of coronavirus and forecast for 2020-2024. *Busines Stat*. Retrieved from [https://businesstat.ru/images/demo/biscuit\\_russia\\_demo\\_businesstat.pdf?ysclid=le401lbv4q203614773](https://businesstat.ru/images/demo/biscuit_russia_demo_businesstat.pdf?ysclid=le401lbv4q203614773). (In Russ.).

6. Lapshin, V.T., Fonareva, G.S., Ahiba, S.L. edited by A.P. Antonov. (2000). Collection of recipes for cakes, pastries, cupcakes, rolls, cookies, gingerbread, gingerbread and pastry products: Part III comp. Moscow. (In Russ.).

7. Barsukova, N.V. (2005). Development of technology of gingerbread products based on gluten-free flour raw materials: abstract of the dissertation. Sankt-Peterburg. (In Russ.).

8. Nesterenko, V.V. (2013). Development of technology of sugar gluten-free cookies: abstract of the dissertation. Moscow. (In Russ.).

9. Ayrumyan, V.Yu., Sokol, N.V., Olkhovtsov, E.A. (2020). Chemical composition of rice and corn grain processing products to increase the nutritional and biological value of bakery products // *Polzunovskiy vestnik*. 3. 3-10. (In Russ.).

10. Merenkova, S.P., Potoroko, I.Yu., Chekanova, E.V. (2020). Methodological approaches to assessing consumer properties of gluten-free flour products // *Technologies for the Food and Processing Industry of Aic. Healthy Foods*. 2. 8-16. (In Russ.). DOI 10.24411/2311-6447-2020-10037.

11. Renzyaeva, T.V., Tuboltseva, A.S., Renzyaev, A.O. (2022). Various flours in pastry production technology. *Food Processing: Techniques and Technology*. 52(2): 407-416. (In Russ.). DOI 10.21603/2074-9414-2022-2-2373.

## Information about the authors

*S. S. Kuzmina - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Grain Storage and Processing Technology, Polzunov Altai State Technical University.*

*L. A. Kozubaeva - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Grain Storage and Processing Technology, Polzunov Altai State Technical University.*

*E. Yu. Egorova - Doctor of Technical Sciences, associate professor, Head of the Department of Grain Storage and Processing Technology, Polzunov Altai State Technical University.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 20.02.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 20 Feb 2023; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*



Научная статья  
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)  
УДК 664.788 / 664.668.9

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.009

 EDN: [XBKHEU](https://elibrary.ru/XBKHEU)

## СОДЕРЖАНИЕ КЛЕЙКОВИНЫ И БЕЛКА В ОТДЕЛЬНЫХ ПОТОКАХ ТРИТИКАЛЕВОЙ МУКИ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ СОРТОВОМ ПОМОЛЕ

Роман Хажсетович Кандроков <sup>1</sup>, Валентин Александрович Кирюшин <sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Российский биотехнологический университет «РОСБИОТЕХ», Москва, Россия

<sup>1</sup> nart132007@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2003-2918>

<sup>2</sup> agrogetti@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8200-0615>

**Аннотация.** Актуальными направлениями развития одной из важнейших отраслей перерабатывающей промышленности – мукомольной – является как совершенствование технологий переработки традиционных культур (пшеница и рожь), так и разработка новых технологий переработки нетрадиционных культур, таких как тритикале. Целью представленных исследований является сравнительная оценка распределения белка и клейковины в отдельных потоках тритикалевой муки, полученных из различных сортов зерна тритикале при сортовом помоле. По результатам проведенных экспериментов установлено, что все 12 потоков тритикалевой муки, полученных при сортовом помоле шести представленных образцов зерна тритикале, имеют различное количество клейковины и содержание общего белка. Выявлено, что тритикалевая мука, полученная на 2 размольной системе, имеет наибольшее содержание клейковины, а поток тритикалевой муки, полученной на 1 драной системе, отличается наименьшим содержанием клейковины для всех представленных образцов зерна тритикале. При этом максимальным содержанием клейковины среди потоков муки со 2 размольной системы (26,6 %) отличается поток муки из зерна тритикале сорта Сколот, а наименьшим содержанием клейковины (19,6 %) отличается поток муки из зерна тритикале сорта Трибун. Выявлено, что наибольшее содержание общего белка, составившее 24,5 %, имеет поток № 12 тритикалевой муки из зерна сорта Донслав, полученный на вымольной системе, а наименьшее содержание общего белка, составившее 12,7 %, среди потоков № 12, полученных на вымольной системе, выявлено при помоле зерна тритикале сорта Консул, что практически в два раза ниже по сравнению с аналогичным потоком муки из зерна тритикале сорта Донслав.

**Ключевые слова:** тритикале, драные и размольные системы, поток муки, количество и качество клейковины, содержание белка, отруби.

---

**Для цитирования:** Кандроков Р. Х., Кирюшин В. А. Содержание клейковины и белка в отдельных потоках тритикалевой муки, полученных при сортовом помоле // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 67–75. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.009. EDN: <https://elibrary.ru/XBKHEU>.

---

Original article

## GLUTEN AND PROTEIN CONTENT IN INDIVIDUAL FLOWS OF TRITICALIC FLOUR OBTAINED WHEN VARIETAL GRINDING

Roman Kh. Kondrakov <sup>1</sup>, Valentin A. Kiryushin <sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Russian Biotechnological University "ROSBIOTECH", Moscow, Russia

<sup>1</sup> nart132007@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2003-2918>

<sup>2</sup> agrogetti@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8200-0615>

**Abstract.** *The actual directions of development of one of the most important branches of the processing industry - flour milling - are both the improvement of technologies for processing traditional crops (wheat and rye) and the development of new technologies for processing non-traditional crops, such as triticale. The purpose of the presented studies is a comparative assessment of the distribution of protein and gluten content of individual flows of triticale flour obtained from different varieties of triticale grains during varietal milling. According to the results of the experiments, all 12 flows of triticale flour obtained by varietal grinding of all 6 presented samples of triticale grains have a different amount of gluten and total protein content. It was revealed that the triticale flour obtained on the 2<sup>nd</sup> grinding system has the highest gluten content, and the flow of triticale flour obtained on the 1<sup>st</sup> torn system has the lowest gluten content for all the presented triticale grain samples. At the same time, the flow of flour from the triticale grain of the Skolot variety, which amounted to 26.6 %, differs in the maximum gluten content, and the flow of flour from the triticale grain of the Tribun variety, which amounted to 19.6 %, has the lowest gluten content. It was revealed that the highest content of total protein was found in stream No. 12 of triticale flour from grain of the Donslav variety, obtained on a grinding system, which amounted to 24.5 %, and the lowest content of total protein in individual streams was found when grinding grain of triticale of the Consul variety in stream No. 12, obtained on the grinding system, which amounted to only 12.7 %, which is almost two times lower compared to the same flow of flour from Donslav variety triticale grain.*

**Keywords:** *triticale, torn and grinding systems, flour flow, quantity and quality of gluten, protein content, bran.*

**For citation:** Kondrakov, R. Kh. & Kiryushin, V. A. (2023). Gluten and protein content in individual flows of tritivalic flour obtained when varietal grinding. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 67-75. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.009. EDN: <https://elibrary.ru/XBKHEU>.

### ВВЕДЕНИЕ

Актуальными направлениями развития одной из важнейших отраслей перерабатывающей промышленности – мукомольной – является как совершенствование технологий переработки традиционных культур (пшеница и рожь), так и разработка новых технологий переработки нетрадиционных культур, таких как тритикале [4–10]. Одним из основных направлений развития отрасли является разработка новых и совершенствования традиционных технологий и создание продуктов переработки различных видов зерна с заданным составом и свойствами, в т.ч. и продуктов глубокой переработки [1–3, 12, 15]. Кроме того, весьма перспективным является направление совместной переработки зерна различных культур, в том числе на основе пшеницы и тритикале.

Хлебобулочные и мучные кондитерские изделия с применением продуктов

переработки зерна тритикале характеризуются повышенной питательностью за счет более высокого содержания белка и незаменимых аминокислот, в частности главной лимитирующей кислоты – лизина [11, 13–15]. Сочетание положительных свойств ржи – высокое содержание биологически активных ароматических веществ и пшеницы – реологические свойства теста, позволяют изготавливать из продуктов переработки зерна тритикале и смесей на его основе продукты питания массового потребления.

**Цель исследований** – провести сравнительную оценку распределения белка и клейковины в отдельных потоках тритикалевой муки, полученных из различных сортов зерна тритикале при сортовом помоле.

## СОДЕРЖАНИЕ КЛЕЙКОВИНЫ И БЕЛКА В ОТДЕЛЬНЫХ ПОТОКАХ ТРИТИКАЛЕВОЙ МУКИ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ СОРТОВОМ ПОМОЛЕ

### МЕТОДЫ

Исследования по определению распределения белка и клейковины в отдельных потоках тритикалевой муки, полученной из различных сортов зерна тритикале, проводились на кафедре зерна, хлебопекарных и кондитерских технологий Российского биотехнологического университета. В качестве объектов исследования применяли зерно тритикале сорта Донслав, Сколот, Топаз, Трибун, Вокализ, Консул. Общее содержание белка в отдельных потоках тритикалевой муки определяли по ГОСТ 10846-91 «Зерно и продукты его переработки. Метод определения белка»; количество и качество клейковины – по ГОСТ 27839-2013 «Методы определения количества и качества клейковины».

Используемые нами для исследований исходные образцы зерна тритикале можно отнести ко второму классу по ГОСТ 34023-2016 «Тритикале. Технические условия», так как все показатели соответствуют нормам для этого класса.

Исследования по сравнительной оценке распределения белка и клейковины в отдельных потоках тритикалевой муки, полученной из различных сортов тритикале, проводили по разработанной лабораторной технологической схеме помола, которая состояла из 4-х драных, 7-и размольных систем и одной вымольной системы. Для моделирова-

ния использовали мельницу лабораторного помола МЛП-4 с нарезными вальцами и гладкими вальцами. Основные механико-кинематические показатели мельницы МЛП-4 с нарезными вальцами следующие: производительность – 100 кг/час, скорость быстровращающегося вальца – 4,5 м/с, дифференциал – 1,75, расположение рифлей – спинка по спинке, количество рифлей на 1-ом погонном сантиметре – 8 штук, уклон рифлей – 8 %. Межвальцовый зазор на I драной системе составил 0,6 мм, на II драной системе – 0,3 мм, на III драной системе – 0,15 мм.

В качестве ГТО применено холодное кондиционирование, как наиболее распространенный метод. Исходное зерно пшеницы и пшенично-тритикаловые зерновые смеси увлажняли до влажности 15,0–15,5 % и отволаживали в течение 10 часов [5].

### РЕЗУЛЬТАТЫ

На первом этапе исследований провели лабораторные помолы исходных 6-ти сортов зерна тритикале на мельнице МЛП-4. При этом отбирали тритикаловую муку с каждого потока, в т.ч. на 4-х драных, 7-ми размольных и одной вымольной системе. Экспериментальные данные по содержанию и качеству клейковины в отдельных потоках тритикалевой муки, полученных со всех технологических систем при помоле зерна сорта Донслав, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание и качество клейковины в отдельных потоках тритикалевой муки сорта Донслав

Table 1 – The content and quality of gluten in individual flows of triticale flour of the Donslav variety

Номер потока муки	Технологическая система	Выход муки, %	Содержание клейковины по ГОСТ				Качество клейковины, ед. пр. ИДК-3М	Группа качества
			сырой		сухой			
			г	%	г	%		
8	2 р.с.	6,6	6,30	25,2	2,51	10,0	58	I хорошая
3	III др.с.	7,0	6,12	24,5	2,12	8,5	76	I хорошая
6	4 р.с.	13,1	5,98	24,0	2,01	8,0	76	I хорошая
7	3 р.с.	12,6	5,98	23,9	2,11	8,4	67	I хорошая
5	1 р.с.	15,5	5,47	21,9	1,87	7,5	72	I хорошая
9	5 р.с.	3,4	5,33	21,3	2,23	8,9	55	I хорошая
2	II др.с.	4,3	4,44	17,8	1,67	6,7	70	I хорошая
1	I др.с.	6,5	4,09	16,4	1,56	6,2	69	I хорошая
4	IV др.с.	1,2	Не отмывается					
10	6 р.с.	1,8	Не отмывается					
11	7 р.с.	0,5	Не отмывается					
12	вым.с.	3,7	Не отмывается					

Как видно из таблицы 1, при помоле зерна тритикале сорта Донслав наибольшее

содержание клейковины в количестве 25,2 % обнаружено в муке, полученной на 2-ой раз-

мольной системе, при этом выход муки составил 6,6 %, а наименьшее содержание клейковины в количестве 16,4 % выявлено в потоке тритикалевой муки, полученной на I драной системе, при выходе муки 6,5 %. Следует отметить, что клейковина не отмывается в пото-

ках тритикалевой муки, полученных на IV драной, 6 и 7 размольных и вымольной системах.

В таблице 2 представлены экспериментальные данные по содержанию и качеству клейковины в отдельных потоках тритикалевой муки, полученных со всех технологических систем при помоле зерна сорта Сколот.

Таблица 2 – Содержание и качество клейковины в отдельных потоках тритикалевой муки сорта Сколот

Table 2 – The content and quality of gluten in individual streams of triticale flour of the Skolot variety

Номер потока муки	Технологическая система	Выход муки, %	Содержание клейковины по ГОСТ				Качество клейковины, ед. пр. ИДК-3М	Группа качества
			сырой		сухой			
			г	%	г	%		
6	2 р.с.	11,2	6,64	26,6	2,40	9,6	65	I хорошая
5	1 р.с.	26,7	6,18	24,7	2,17	8,7	60	I хорошая
7	3 р.с.	8,2	6,09	24,4	2,28	9,1	50	I хорошая
3	III др.с.	6,2	6,05	24,2	2,30	9,2	62	I хорошая
8	4 р.с.	4,3	5,64	22,6	2,06	8,2	49	I хорошая
2	II др.с.	5,5	4,42	17,7	1,69	6,7	62	I хорошая
1	I др.с.	6,9	4,41	17,6	1,55	6,2	75	I хорошая
4	IV др.с.	2,5	Не отмывается					
9	5 р.с.	2,7	Не отмывается					
10	6 р.с.	1,4	Не отмывается					
11	7 р.с.	0,5	Не отмывается					
12	вым.с.	1,0	Не отмывается					

Как видно из таблицы 2, при помоле зерна тритикале сорта Сколот наибольшее содержание клейковины в количестве 26,6 % обнаружено в муке, полученной на 2-ой размольной системе, при выходе муки 11,2 %, а наименьшее содержание клейковины в количестве 17,6 % выявлено в потоке тритикалевой муки, полученной на I драной системе, при выходе муки 6,9 %.

Клейковина не отмывается в потоках тритикалевой муки, полученных на IV драной, 6 и 7 размольных и вымольной системах.

В таблице 3 представлены экспериментальные данные по содержанию и качеству клейковины в отдельных потоках тритикалевой муки, полученных со всех технологических систем при помоле зерна сорта Топаз.

Таблица 3 – Содержание и качество клейковины в отдельных потоках тритикалевой муки сорта Топаз

Table 3 – The content and quality of gluten in individual flows of triticale flour of the Topaz variety

Номер потока муки	Технологическая система	Выход муки, %	Содержание клейковины по ГОСТ				Качество клейковины, ед. пр. ИДК-3М	Группа качества
			сырой		сухой			
			г	%	г	%		
6	2 р.с.	11,7	5,82	23,3	2,05	8,2	69	I хорошая
8	3 р.с.	6,1	5,50	22,1	2,08	8,3	65	I хорошая
2	II др.с.	5,2	5,47	21,9	1,96	7,8	66	I хорошая
5	1 р.с.	26,1	5,09	20,7	1,80	7,2	78	I хорошая
8	4 р.с.	4,3	4,19	16,8	1,61	6,4	48	I хорошая
3	III др.с.	8,1	8,10	16,0	1,46	5,8	63	I хорошая
1	I др.с.	6,4	3,97	15,9	1,44	5,8	68	I хорошая
4	IV др.с.	1,9	Не отмывается					
9	5 р.с.	2,1	Не отмывается					
10	6 р.с.	2,0	Не отмывается					
11	7 р.с.	0,6	Не отмывается					
12	вым.с.	3,6	Не отмывается					

Как видно из таблицы 3, при помоле зерна тритикале сорта Топаз наибольшее содержание клейковины в количестве 23,3 % получено в муке со 2-ой размольной системы,

при выходе муки 11,7 %, а наименьшее содержание клейковины в количестве 16,4 % выявлено в потоке тритикалевой муки, полученной на I драной системе, при выходе муки

**СОДЕРЖАНИЕ КЛЕЙКОВИНЫ И БЕЛКА В ОТДЕЛЬНЫХ ПОТОКАХ ТРИТИКАЛЕВОЙ МУКИ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ СОРТОВОМ ПОМОЛЕ**

6,4 %. Клейковина не отмывается в потоках тритикалевой муки, полученных на IV драной, 5, 6 и 7 размольных и вымольной системах.

В таблице 4 представлены эксперимен-

тальные данные по содержанию и качеству клейковины в отдельных потоках тритикалевой муки, полученных со всех технологических систем при помоле зерна сорта Трибун.

Таблица 4 – Количество и качество клейковины в отдельных потоках тритикалевой муки сорта Трибун

Table 4 – Quantity and quality of gluten in individual streams of triticale flour variety Tribun

Номер потока муки	Технологическая система	Выход муки, %	Содержание клейковины по ГОСТ				Качество клейковины, ед. пр. ИДК-3М	Группа качества
			сырой		сухой			
			г	%	г	%		
6	2 р.с.	5,8	4,90	19,6	2,00	8,00	63	I хорошая
3	III др.с.	8,0	4,89	19,6	1,99	7,96	60	I хорошая
7	3 р.с.	5,1	4,67	18,7	2,13	8,52	66	I хорошая
5	1 р.с.	11,8	4,34	17,4	1,76	7,04	68	I хорошая
2	II др.с.	8,3	3,74	15,0	1,59	6,36	Не определяется	-
1	I др.с.	11,3	3,40	13,7	1,24	4,96	Не определяется	-
4	IV др.с.	2,4	Не отмывается					
8	4 р.с.	3,7	Не отмывается					
9	5 р.с.	2,7	Не отмывается					
10	6 р.с.	3,5	Не отмывается					
11	7 р.с.	0,4	Не отмывается					
12	вым.с.	0,9	Не отмывается					

Как видно из таблицы 4, при помоле зерна тритикале сорта Трибун наибольшее содержание клейковины в количестве 19,6 % обнаружено в муке, полученной на 2-ой размольной системе, при выходе муки 11,7 %, а наименьшее содержание клейковины выявлено в потоке тритикалевой муки, полученной на I драной системе, при выходе муки 13,7 %.

Клейковина не отмывается в потоках тритикалевой муки, полученных на IV драной, 4, 5, 6 и 7 размольных и вымольной системах.

В таблице 5 представлены экспериментальные данные по содержанию и качеству клейковины в отдельных потоках тритикалевой муки, полученных со всех технологических систем при помоле зерна сорта Вокализ.

Таблица 5 – Количество и качество клейковины в отдельных потоках тритикалевой муки сорта Вокализ

Table 5 – Quantity and quality of gluten in individual streams of triticale flour variety Vocaliz

Номер потока муки	Технологическая система	Выход муки, %	Содержание клейковины по ГОСТ				Качество клейковины, ед. пр. ИДК-3М	Группа качества
			сырой		сухой			
			г	%	г	%		
6	2 р.с.	14,0	6,26	25,0	2,46	9,8	58	I хорошая
7	3 р.с.	9,5	6,1	24,4	2,65	10,6	51	I хорошая
3	III др.с.	6,5	6,0	23,8	2,23	8,9	55	II удовл. крепкая
5	1 р.с.	23,0	5,5	23,0	2,07	8,3	50	II удовл. крепкая
2	II др.с.	5,5	4,6	18,4	1,70	6,8	67	I хорошая
1	I др.с.	10,2	4,1	16,4	1,70	6,80	63	I хорошая
4	IV др.с.	1,6	Не отмывается					
8	4 р.с.	3,8	Не отмывается					
9	5 р.с.	1,7	Не отмывается					
10	6 р.с.	0,8	Не отмывается					
11	7 р.с.	0,5	Не отмывается					
12	вым.с.	2,8	Не отмывается					

Как видно из таблицы 5, при помоле зерна тритикале сорта Вокализ наибольшее содержание клейковины в количестве 25,0 % получено в муке со 2-ой размольной системы, при выходе муки 14,0 %, а наименьшее содержание клейковины выявлено в потоке

тритикалевой муки, полученной на I драной системе, при выходе муки 16,4 %. Клейковина не отмывается в потоках тритикалевой муки, полученных на IV драной, 4, 5, 6 и 7 размольных и вымольной системах.

В таблице 6 представлены эксперимен-



тальные данные по содержанию и качеству клейковины в отдельных потоках тритикале-вой муки, полученных со всех технологических систем при помоле зерна сорта Консул.

Таблица 6 – Количество и качество клейковины в отдельных потоках тритикалевой муки сорта Консул

Table 6 – Quantity and quality of gluten in individual streams of triticale flour grade Consul

Номер потока муки	Технологическая система	Выход муки, %	Содержание клейковины по ГОСТ				Качество клейковины, ед. пр. ИДК-3М	Группа качества	
			сырой		сухой				
			г	%	г	%			
6	2 р.с.	18,8	5,14	20,6	2,03	8,2	70,7	I хорошая	
7	3 р.с.	9,5	5,06	20,2	2,01	8,2	63,1	I хорошая	
5	1 р.с.	18,5	4,35	17,4	1,75	6,9	71,7	I хорошая	
3	III др.с.	5,2	4,10	16,4	1,70	6,8	63,4	I хорошая	
2	II др.с.	4,2	3,92	15,7	1,56	6,2	Не определяется	I хорошая	
1	I др.с.	6,2	3,69	14,8	1,40	5,6	Не определяется	I хорошая	
4	IV др.с.	1,9	Не отмывается						
8	4 р.с.	5,7	Не отмывается						
9	5 р.с.	2,8	Не отмывается						
10	6 р.с.	1,7	Не отмывается						
11	7 р.с.	0,6	Не отмывается						
12	вым.с.	0,6	Не отмывается						

Как видно из таблицы 6, при помоле зерна тритикале сорта Консул наибольшее содержание клейковины в количестве 25,0 % обнаружено в муке, полученной на 2-ой размольной системе, при выходе муки 20,6 %, а наименьшее содержание клейковины выявлено в потоке тритикалевой муки, полученной на I драной системе, при выходе муки 14,8 %. Клейковина не отмывается в потоках тритикалевой муки, полученных на IV драной, 4, 5, 6 и 7 размольных и вымольной системах.

На втором этапе исследований проводили исследования по определению содержания общего белка в отдельных потоках тритикалевой муки, полученных при лабораторном помоле всех шести образцов зерна тритикале.

Экспериментальные данные по содержанию общего белка в отдельных потоках тритикалевой муки, полученных со всех технологических систем при помоле зерна сортов Донслав, Сколот и Топаз, представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Содержание общего белка в зерне тритикале и потоках тритикалевой муки и отрубей сортов Донслав, Сколот и Топаз

Table 7 – The content of total protein in triticale grain and flows of triticale flour and bran varieties Donslav, Skolot and Topaz

Исходное зерно и потоки тритикалевой муки и отрубей	Белок (N×6,25), %		
	сорт Донслав	сорт Сколот	сорт Топаз
Исходное зерно тритикале	15,31	15,31	17,24
№ 1 – мука I драная система	9,19	11,03	15,65
№ 2 – мука II драная система	13,13	11,38	11,81
№ 3 – мука III драная система	11,83	14,00	15,75
№ 4 – мука IV драная система	14,44	17,94	17,06
№ 5 – мука 1 размольная система	10,50	15,31	12,43
№ 6 – мука 2 размольная система	10,50	14,87	15,65
№ 7 – мука 3 размольная система	11,83	15,40	16,19
№ 8 – мука 4 размольная система	12,25	16,54	11,38
№ 9 – мука 5 размольная система	14,00	11,66	17,06
№ 10 – мука 6 размольная система	17,50	17,06	15,92
№ 11 – мука 7 размольная система	20,33	15,81	16,57
№ 12 – мука вымольная система	24,50	16,62	17,93
№ 13 – отруби после IV-ой драной системы	16,19	16,71	20,56
№ 14 – отруби после вымольной системы	15,90	18,81	18,56

## СОДЕРЖАНИЕ КЛЕЙКОВИНЫ И БЕЛКА В ОТДЕЛЬНЫХ ПОТОКАХ ТРИТИКАЛЕВОЙ МУКИ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ СОРТОВОМ ПОМОЛЕ

Как видно из таблицы 7, наибольшее содержание общего белка при помоле зерна тритикале сорта Донслав, составившее 24,5 %, выявлено в потоке № 12, полученном на вымольной системе, а наименьшее содержание белка, составившее 9,19 %, – в потоке № 1, полученном на I драной системе. При помоле зерна тритикале сорта Сколот наибольшее содержание общего белка, которое составило 17,94 %, выявлено в потоке № 5, полученном на IV драной системе, а наименьшее – в потоке № 1, полученном на I драной системе, которое

составило всего 11,03 %. При помоле зерна тритикале сорта Топаз наибольшее содержание общего белка, составившее 17,93 %, выявлено в потоке № 12, полученном на вымольной системе, а наименьшее – в потоке № 2, полученном на II драной системе, которое составило всего 11,81 %.

Экспериментальные данные по содержанию общего белка в отдельных потоках тритикалевой муки, полученных со всех технологических систем при помоле зерна сортов Трибун, Вокализ и Консул, представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Содержание общего белка в зерне тритикале и потоках тритикалевой муки и отрубей сортов Трибун, Вокализ и Консул

Table 8 – The content of total protein in triticale grain and streams of triticale flour and bran varieties Tribun, Vocaliz and Consul

Исходное зерно и потоки тритикалевой муки и отрубей	Белок (N×6,25), %		
	сорт Трибун	сорт Вокализ	сорт Консул
Исходное зерно тритикале	15,14	12,08	8,31
№ 1 – мука I драная система	13,91	7,88	10,50
№ 2 – мука II драная система	10,58	10,94	7,88
№ 3 – мука III драная система	13,13	11,81	9,89
№ 4 – мука IV драная система	16,01	14,88	11,81
№ 5 – мука 1 размольная система	12,69	11,38	12,60
№ 6 – мука 2 размольная система	12,35	11,38	12,08
№ 7 – мука 3 размольная система	13,56	10,94	10,76
№ 8 – мука 4 размольная система	11,81	12,69	11,64
№ 9 – мука 5 размольная система	17,33	13,13	12,25
№ 10 – мука 6 размольная система	17,06	13,21	12,43
№ 11 – мука 7 размольная система	18,78	15,23	12,51
№ 12 – мука вымольная система	20,82	16,10	12,70
№ 12 – отруби после IV-ой драной системы	20,56	16,98	15,05
№ 13 – отруби после вымольной системы	21,70	17,06	15,31

Как видно из таблицы 8, наибольшее содержание общего белка при помоле зерна тритикале сорта Трибун, составившее 20,82 %, выявлено в потоке № 12, полученном на вымольной системе, а наименьшее – в потоке № 1, полученном на II драной системе, которое составило всего 10,58 %. При помоле зерна тритикале сорта Вокализ наибольшее содержание общего белка выявлено в потоке № 12, полученном на вымольной системе, которое составило 16,10 %, а наименьшее – в потоке № 1, полученном на I драной системе, которое составило всего 7,88 %. При помоле зерна тритикале сорта Консул наибольшее содержание общего белка выявлено в потоке № 12, полученном на вымольной системе, которое составило 12,70 % а наименьшее – в потоке № 2, полученном на II драной системе, которое составило всего 7,98 %.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных экспериментов установлено, что все 12 потоков тритикалевой муки, полученных при сортовом помоле шести представленных образцов зерна тритикале, имеют различное количество клейковины и содержание общего белка.

Выявлено, что тритикалевая мука, полученная на 2 размольной системе, имеет наибольшее содержание клейковины, а поток тритикалевой муки, полученной на I драной системе, отличается наименьшим содержанием клейковины для всех представленных образцов зерна тритикале. При этом максимальным содержанием клейковины среди потоков муки со 2 размольной системы отличается поток муки из зерна тритикале сорта Сколот, которое составило 26,6 %, а

наименьшим содержанием клейковины отличается поток муки из зерна тритикале сорта Трибун, которое составило 19,6 %.

Установлено, что наибольшее содержание общего белка, составившее 24,5 %, имеет поток № 12 тритикалевой муки из зерна сорта Донслав, полученный на вымольной системе, а наименьшее содержание общего белка, составившее 12,7 %, среди потоков № 12, полученных на вымольной системе, выявлено при помоле зерна тритикале сорта Консул, что практически в два раза ниже по сравнению с аналогичным потоком муки из зерна тритикале сорта Донслав.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев Н.Р., Гольдштейн В.Г., Носовская Л.П., Адикаева Л.В. Переработка муки тритикале на клейковину и крахмал // *Хранение и переработка сельхозсырья*. 2017. № 9. С. 8–11.
2. Андреев Н.Р., Колпакова В.В., Гольдштейн В.Г. К вопросу глубокой переработки зерна тритикале // *Пищевая промышленность*. 2018. № 9. С. 30–33.
3. Витол И.С., Мелешкина Е.П., Кандроков Р.Х., Вережникова И.А., Карпиленко Г.П. Биохимическая характеристика новых сортов тритикалевой муки // *Хлебопродукты*. 2016. № 2. С. 42–44.
4. Витол И.С., Мелешкина Е.П., Кандроков Р.Х. Продукты переработки зерна тритикале как объект для ферментативной модификации // *Хранение и переработка сельхозсырья*. 2016. № 9. С. 14–17.
5. Дулаев В.Г. Кандроков Р.Х. Фракционная технология производства макаронной муки из твердой пшеницы // *Хлебопродукты*. 2009. № 10. С. 50–52.
6. Кандроков Р.Х. Технология переработки зерна тритикале в крупу типа «манная» / Р.Х. Кандроков, Г.Н. Панкратов // *Хлебопродукты*. 2017. № 1. С. 52–54.
7. Кандроков Р.Х. Технологические свойства пшенично-тритикалевой муки // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Пищевые и биотехнологии»*. 2019. Т. 7., № 3. С. 13–22.
8. Кандроков Р.Х., Панкратов Г.Н. Разработка эффективной технологической схемы переработки зерна тритикале в сортовую хлебопекарную муку // *Российская сельскохозяйственная наука*. 2019. Т. 1. № 1. С. 62–65. doi: 10.31857/S2500-26272019162-65.
9. Мелешкина Е.П., Панкратов Г.Н., Кандроков Р.Х., Витол И.С. Технологические и биохимические показатели как составляющие качества муки тритикале // *Контроль качества продукции*. 2017. № 2. С. 38–44.
10. Кандроков Р.Х., Балова Е.Р. Влияние гидротермической обработки на выход и качество полбяной муки // *Аграрный вестник Урала*. № 2 (168). 2018. С. 54–58.
11. Мелешкина Е.П., Панкратов Г.Н., Панкратьева И.А., Чиркова Л.В., Кандроков Р.Х., Витол И.С., Игорянова Н.А., Политуха О.В., Туляков Д.Г. Тритикале (технологии переработки). Монография / под ред. Е.П. Мелешкиной. М. : Изд-во ФЛИНТА. 2018. 188 с. ISBN 978-5-9765-3813-9.

12. Мелешкина, Е.П., Панкратов Г.Н., Витол И.С., Кандроков Р.Х. Новые функциональные продукты из двухкомпонентной зерновой смеси пшеницы и льна, полученные с использованием биотехнологических методов // *Вестник российской сельскохозяйственной науки*. 2019. № 2. С. 54–58. <https://doi.org/10.30850/vrsn/2019/2/54-58>.

13. Панкратов, Г.Н., Мелешкина Е.П., Кандроков Р.Х., Витол И.С. Технологические свойства новых сортов тритикалевой муки // *Хлебопродукты*. 2016. № 1. С. 60.

14. Панкратов, Г.Н. Процесс измельчения зерна тритикале / Г.Н. Панкратов, Р.Х. Кандроков, Е.В. Щербакова // *Хлебопродукты*. 2016. № 10. С. 59.

15. Туляков, Д.Г., Мелешкина Е.П., Витол И.С., Панкратов Г.Н., Кандроков Р.Х. Оценка свойств муки из зерна тритикале с использованием системы Миксолаб / Д.Г. Туляков // *Хранение и переработка сельхозсырья*. 2017. № 1. С. 20–23.

16. Grabovets A.I., Krokmal A.V., Dremucheva G.F., Karchevskaya O.E. Breeding of triticale for baking purposes. *Russ. Agric. Sci*, 2013, no. 39, pp. 197–202. DOI: 10.3103/S1068367413030087.

17. He M.L., McAllister T.A., Hernandez-Calva L.M., Aalhus J.L., Dugan MER, McKinnon J.J. Effect of dietary inclusion of triticale dried distillers' grain and oilseeds on quality and fatty acid profile of meat from feedlot steers. *Meat Sci.*, 2014, no. 97., pp. 76–82.

18. Kandrov R.H., Pankratov G.N., Meleshkina E.P., Vitol I.S. and Tulyakov D.G. Effective technological scheme for processing triticale grain into high-quality baker's grade flour. *Foods and Raw Materials*, 2019, vol. 7, no. 1, pp. 107–117. DOI: <http://doi.org/10.21603/2308-4057-2019-1-107-117>.

19. Meleshkina E.P., Pankratov G.N., Vitol I.S., Kandrov R.H. and Tulyakov D.G. Innovative Trends in the Development of Advanced Triticale Grain Processing Technology. *Foods and Raw Materials*, 2017, vol. 5, no. 2, pp. 70–82. DOI: 10.21179/2308-4057-2017-2-70-82.

### Информация об авторах

Р. Х. Кандроков – доцент РОСБИОТЕХ.  
В. А. Кирюшин – аспирант РОСБИОТЕХ.

### REFERENCES

1. Andreev, N.R., Goldstein, V.G., Nosovskaya, L.P., Adikaeva, L.V. (2017). Processing of triticale flour for gluten and starch. Storage and processing of agricultural raw materials. 9. 8-11.
2. Andreev, N.R., Kolpakova, V.V., Goldstein, V.G. (2018). On the issue of deep processing of triticale grain. *Food industry*. 9. 30-33.
3. Vitol, I.S., Meleshkina, E.P., Kandrov, R.Kh., Verezhnikova, I.A., Karpilenko, G.P. (2016). Biochemical characteristics of new varieties of triticale flour. *Khleboprodukty*. (2). 42-44.
4. Vitol, I.S., Meleshkina, E.P., Kandrov, R.Kh. (2016). Triticale grain processing products as an ob-

## СОДЕРЖАНИЕ КЛЕЙКОВИНЫ И БЕЛКА В ОТДЕЛЬНЫХ ПОТОКАХ ТРИТИКАЛЕВОЙ МУКИ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ СОРТОВОМ ПОМОЛЕ

ject for enzymatic modification. Storage and processing of agricultural raw materials. (9). 14-17.

5. Dulaev, V.G. Kandrov, R.Kh. (2009). Fractional technology for the production of pasta flour from durum wheat. *Khleboпродукты*. 10. 50-52.

6. Kandrov, R.Kh., Pankratov, G.N. (2017). Technology for processing triticale grain into semolina-type groats. *Bakery products*. 1. 52-54.

7. Kandrov, R.Kh. (2019). Technological properties of wheat-triticale flour. *Bulletin of SUSU. Series "Food and Biotechnology"*. 7(3). 13-22.

8. Kandrov, R.Kh., Pankratov, G.N. (2019). Development of an effective technological scheme for processing triticale grain into high-quality baking flour. *Russian Agricultural Science*. 1(1). 62-65. doi: 10.31857/S2500-26272019162-65.

9. Meleshkina, E.P., Pankratov, G.N., Kandrov, R.Kh., Vitol, I.S. (2017). Technological and biochemical indicators as components of the quality of triticale flour. *Product quality control*. (2). 38-44.

10. Kandrov, R.Kh., Balova, E.R. (2018). Influence of hydrothermal treatment on the yield and quality of spelled flour. *Agrarian Bulletin of the Urals*. 2 (168). 54-58.

11. Meleshkina, E.P., Pankratov, G.N., Pankrat'eva, I.A., Chirkova, L.V., Kandrov, R.Kh., Vitol, I.S., Igoryanova, N.A. and Polituha, O.V. (2018). Tulyakov D.G. Triticale (processing technologies). Monograph Moscow: FLINT Publishing House. 188 p. ISBN 978-5-9765-3813-9.

12. Meleshkina, E.P., Pankratov, G.N., Vitol, I.S., Kandrov, R.Kh. (2019). New functional products from a two-component grain mixture of wheat and flax, obtained using biotechnological methods // *Bulletin of Russian Agricultural Science*. (2). 54-58. <https://doi.org/10.30850/vrsn/2019/2/54-58>.

13. Pankratov, G.N., Meleshkina, E.P., Kandrov, R.Kh., Vitol, I.S. (2016). Technological properties of new varieties of triticale flour. *Khleboпродукты*. (1). 60.

14. Pankratov, G.N., Kandrov, R.Kh., Shcherbakova, E.V. (2016). Triticale grain grinding process. *Bakery products*. (10). 59.

15. Tulyakov, D.G., Meleshkina, E.P., Vitol, I.S., Pankratov, G.N., Kandrov, R.Kh. (2017). Evaluation of the properties of flour from triticale grains using the Mixolab system. Storage and processing of agricultural raw materials. (1). 20-23.

16. Grabovets, A.I., Krokmal, A.V., Dremucheva, G.F., Karchevskaya, O.E. (2013). Breeding of triticale for baking purposes. *Russ. Agric. Sci*, (39), 197-202. DOI: 10.3103/S1068367413030087.

17. He, M.L., McAllister, T.A., Hernandez-Calva, L.M., Aalhus, J.L., Dugan, MER, McKinnon, J.J. (2014). Effect of dietary inclusion of triticale dried distillers' grain and oilseeds on quality and fatty acid profile of meat from feedlot steers. *Meat Science*, (97), 76-82.

18. Kandrov, R.H., Pankratov, G.N., Meleshkina, E.P., Vitol, I.S. and Tulyakov, D.G. (2019). Effective technological scheme for processing triticale grain into high-quality baker's grade flour. *Foods and Raw Materials*. 7(1), 107-117. DOI: <http://doi.org/10.21603/2308-4057-2019-1-107-117>.

19. Meleshkina, E.P., Pankratov, G.N., Vitol, I.S., Kandrov, R.H. and Tulyakov, D.G. (2017). Innovative Trends in the Development of Advanced Triticale Grain Processing Technology. *Foods and Raw Materials*, 5(2), 70-82. DOI: 10.21179/2308-4057-2017-2-70-82.

### **Information about the authors**

*R. H. Kandrov - is an associate professor at ROSBIOTECH.*

*V. A. Kiryushin - is a graduate student at ROSBIOTECH.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 20.01.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 20 Jan 2023; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*



Научная статья  
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)  
УДК 664.762:664.785.3:544.77

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.010



## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ ОТ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА ОВСЯНЫХ ХЛОПЬЕВ

Чащилов Дмитрий Викторович<sup>1</sup>, Абророва Анастасия Алексеевна<sup>2</sup>,  
Симкин Сергей Александрович<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем химико-энергетических технологий» Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск, Россия

<sup>2, 3</sup> Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» (БТИ АлтГТУ), г. Бийск, Россия

<sup>1</sup> dmitry.chashchilov@mail.ru

<sup>2, 3</sup> mahipp@bti.secna.ru

**Аннотация.** При использовании предприятиями-посредниками овсяных хлопьев «Геркулес», изготовленных на крупозаводах, для расфасовки в потребительскую упаковку происходит частичное крошение продукта. При этом изменяются дисперсный состав хлопьев и их насыпная плотность. Актуальность проблемы обусловлена необходимостью учёта насыпной плотности при выборе размера потребительской упаковки, а также при подборе бункерного, транспортирующего оборудования, питателей объёмного типа для комплектации производства. Предметом исследования выступили механические смеси цельных и частично разрушенных овсяных хлопьев, изготовленных в промышленных условиях. Цель экспериментального исследования – определение зависимости насыпной плотности овсяных хлопьев от их дисперсного состава. Для определения насыпной плотности использован метод денсиметрии путём свободной засыпки. Проанализированы образцы овсяных хлопьев «Геркулес» различных производителей, закупленные в торговой сети г. Бийска. Определены средние геометрические размеры цельных частиц: длина 9,2 мм, ширина 5,6 мм, толщина 0,89 мм. Высота свода изогнутых хлопьев составляет 1,14 мм. Предположено, что деформация свода хлопьев обусловлена условиями плющения зерна и сушки хлопьев. Вновь установлено, что гранулометрический состав овсяных хлопьев может быть представлен тремя основными фракциями: 1) крупные цельные или с частичными отколами расплющенные частицы; 2) среднего размера частицы – это сравнительно крупные обломки частиц – концевые части расплющенного зерна; 3) мелкая крошка и пыль. Содержание (масс.) этих фракций варьируется – для крупных частиц,  $X$ , от 53 до 94 %, средних частиц – от 3 до 42 %, мелких частиц – до 5 %. Вновь предложен механизм формирования частиц среднего размера – они образуются при отколе концевых частей расплющенного зерна при механической обработке. Проведено физическое моделирование – составлены композиции из крупных и средних частиц переменного состава от 0:100 до 100:0 при постоянном содержании мелких частиц на уровне 5 % и определена их насыпная плотность. Установлено, что насыпная плотность  $\rho$  испытанных механических смесей снижается с 448 до 387 кг/м<sup>3</sup> с ростом содержания крупных частиц  $X$  от 0 до 100 %. Предложено аппроксимировать полученную зависимость двумя прямыми. При содержании крупной фракции до 70 % и выше насыпная плотность определяется по выражениям  $\rho = -0,50X + 447,8$  и  $\rho = -0,85X + 471,8$  соответственно. Полученные зависимости могут быть использованы при расчёте оборудования для производства и переработки овсяных хлопьев: бункеров, транспортёров, питателей объёмного типа. Также возможно применить полученные данные для расчёта размеров потребительской и транспортной тары и упаковки овсяных хлопьев «Геркулес».

**Ключевые слова:** овсяные хлопья «Геркулес», гранулометрический состав, плющение

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ ОТ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА ОВСЯНЫХ ХЛОПЬЕВ

зерна, механическая смесь, денсиметрия, экспериментальное исследование, моделирование, упаковка.

**Благодарности:** Исследование выполнено при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

**Для цитирования:** Чашилов Д. В., Абросова А. А., Симкин С. А. Исследование зависимости насыпной плотности от дисперсного состава овсяных хлопьев // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 76–85. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.010. EDN: <https://elibrary.ru/LZANEH>.

Original article

## INVESTIGATION THE DEPENDENCE OF BULK DENSITY ON THE DISPERSED COMPOSITION OAT FLAKES

Dmitry V. Chashchilov <sup>1</sup>, Anastasia A. Abrosova <sup>2</sup>, Sergey A. Simkin <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Federal State Budgetary Institution of Science "Institute of Problems of Chemical and Energy Technologies" of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPHET SB RAS), Biysk, Russia

<sup>2, 3</sup> Biysk Technological Institute (branch) of the Federal state budgetary educational institution of Higher Education "Polzunov Altai State Technical University" (BTI AltSTU), Biysk

<sup>1</sup> dmitry.chashchilov@mail.ru

<sup>2, 3</sup> mahipp@bti.secna.ru

**Abstract.** When oat flakes "Hercules" made at grain factories are used by intermediary enterprises for packaging in consumer packaging, partial crumbling of the product occurs. At the same time, the dispersed composition of the flakes and their bulk density change. The urgency of the problem is due to the need to take into account the bulk density when choosing the size of consumer packaging, as well as when selecting bunker, transporting equipment, feeders and volumetric dispensers for the complete set of production. The subject of the study was mechanical mixtures of whole and partially destroyed oat flakes manufactured in industrial conditions. The purpose of the experimental study is to determine the dependence of the bulk density of oat flakes on their composition. To determine the bulk density, the well-known method of densimetry by free filling was used. Samples of oat flakes "Hercules" from various manufacturers purchased in the Biysk retail chain are analyzed. The average geometric dimensions of solid particles are determined: length 9.2 mm, width 5.6 mm, thickness 0.89 mm. The height of the arch of the curved flakes is 1.14 mm. It is assumed that the deformation of the flake arch is caused by the conditions of grain flattening and flake drying. It is again established that the granulometric composition of oat flakes can be represented by three main fractions: 1) large whole or partially splintered flattened particles; 2) medium-sized particles are relatively large fragments of particles – the upper and lower parts of the flattened core; 3) fine crumbs and dust. Content (mass.) these fractions vary – for large particles  $X$  from 53 to 94%, medium particles - from 3 to 42%, small particles - up to 5%. The mechanism of formation of medium-sized particles is proposed again – they are formed when the upper and lower parts of the flattened grain are split off during mechanical processing. Physical modeling was carried out - compositions of large and medium particles of variable composition from 0:100 to 100:0 were compiled with a constant content of small particles at the level of 5% and their bulk density was determined. It was found that the bulk density  $\rho$  of the tested mechanical mixtures decreases from 448 to 387 kg/m<sup>3</sup> with an increase in the content of large particles from 0 to 100 %. It is proposed to approximate the obtained dependence by two straight lines. When the content of a large fraction is up to 70% and above, respectively, the bulk density is determined by the expressions  $\rho = -0.50 X + 447.8$  and  $\rho = -0.85X + 471.8$ , respectively. The obtained dependences can be used in the calculation of equipment for the production and processing of oat flakes - bunkers, conveyors, bulk feeders. It is also possible to apply the data obtained to calculate the size of consumer and transport containers and packaging of oat flakes "Hercules".

**Keywords:** oat flakes "Hercules", granulometric composition, grain flattening, mechanical mixture, densimetry, experimental study, modeling, packaging.

**Acknowledgements:** The study was carried out using the equipment of the Biysk Regional Center for Collective Use of SB RAS (IPHET SB RAS, Biysk).

**For citation:** Chashchilov, D.V., Abrosova, A.A. & Simkin, S.A. (2023). Investigation the dependence of bulk density on the dispersed composition oat flakes. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 76-85. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.010. EDN: <https://elibrary.ru/LZAHEF>.

## ВВЕДЕНИЕ

Овсяные хлопья являются одним из распространённых видов круп быстрого приготовления. Они богаты белками и углеводами. Также овсяные хлопья – один из видов полупродуктов для приготовления блюд диетического питания [1, 2]. Блюда из овсяных хлопьев имеют сравнительно невысокий гликемический индекс – при переваривании глюкоза медленно высвобождается из пищи и всасывается организмом. Это обстоятельство важно при питании людей, страдающих сахарным диабетом [3].

Овсяные хлопья изготавливают из зерна овса (*Avenasativa*). Россия является мировым лидером по его производству. Зерно овса также используют для производства овсяной муки и овсяного печенья [4]. Некоторое количество овсяного зерна используют как фураж.

Овсяные хлопья могут быть использованы самостоятельно, для варки овсяных каш. Также они могут входить в состав мультизлаковых смесей, мюсли, композиций для готовых завтраков. Во всём мире набирает популярность принцип здорового питания, одной из основ которого являются блюда из цельнозерновых продуктов, к которым относятся и овсяные хлопья [5].

При обработке овсяного зерна важную роль играют процесс первичной очистки и последующей тепловой обработки [6]. При гидротермической обработке – пропаривании – происходит изменение химического состава зерна, дополнительно образуются полифенолы [7]. Известно, что они являются инициатором повышения антиоксидантной активности пищевых продуктов в целом и овсяных хлопьев в частности [8]. Также при пропаривании происходит частичная деструкция белков [9]. В частности, при пропаривании изменяется содержания глютена [10].

Для получения овсяных хлопьев зёрна овса механически очищают от примесей, первично пропаривают, затем отделяют ядра от плодовой оболочки – обрушивают, вновь пропаривают, некоторое время отволаживают и затем расплющивают [11]. При этом получают хлопья, в России известные также под названием «Геркулес», «Экстра» и лепестковые. Хлопья подсушивают, взвешивают и упаковывают в транспортную и (или) потребительскую упаковку и направляют на реализацию или на хранение.

Плющение зерна ведётся, как правило, при повышенной температуре. Затем увлажнённое зерно дополнительно подвергается сжатию в плющильном станке. Соответственно, плющение также является одним из этапов гидротермической обработки.

Гидротермическая обработка зерна является одной из ключевых технологических операций [12]. Первичное пропаривание зерна выполняет технологическую функцию – оно служит для облегчения отделения оболочки и исключения разрушения ядра зерновки при обрушивании [13]. Вторичное пропаривание необходимо для пластификации ядра зерновки [14] перед расплющиванием – для того, чтобы предотвратить его хрупкое разрушение при плющении. Также пропаривание облегчает последующее приготовление готового блюда – пропаренные хлопья быстро развариваются, что сокращает время варки. Пропаренная крупа лучше хранится [15].

При плющении вследствие недостаточного или неравномерного вторичного пропаривания, недостаточного по длительности отволаживания (выдерживания перед плющением для перераспределения влаги по толще зерновки [16–17]), может происходить хрупкое разрушение ядра. При этом получают частично раскрошенные хлопья. С одной стороны, это ухудшает внешний вид продукта – для потребителя привычным показателем качества хлопьев может служить именно их цельность. С другой стороны, разрушенные хлопья ещё быстрее развариваются в воде. Также есть сведения, что мелкие разваренные хлопья лучше и полнее усваиваются организмом при переваривании пищи [3]. Пропаривание играет важную роль также и при обработке зёрен других крупяных и злаковых культур [18–20].

Овсяные хлопья могут быть упакованы в потребительскую упаковку в условиях завода-изготовителя. Также возможен вариант, что упаковывание выполняется вне завода-изготовителя. Предприятие-посредник в цепочке распределения товаров, предприятие оптовой или розничной торговли может закупать овсяные хлопья в транспортной упаковке и в своих условиях выполнять расфасовывание на потребительские порции и выполнять упаковывание в потребительскую упаковку [12].

При такой дополнительной переработке – растаривании, промежуточном транспортиро-



## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ ОТ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА ОВСЯНЫХ ХЛОПЬЕВ

вании, многократной пересыпке и т.п. может происходить дополнительное крошение продукта с образованием большого количества мелких частиц. Некоторое количество хлопьев при этом сохраняют свою целостность. Таким образом, в образующейся механической смеси присутствуют частицы различной крупности.

Одной из особенностей механических смесей является то обстоятельство, что частицы различного дисперсного состава могут формировать сыпучие тела различной насыпной плотности. Таким образом, например, для упаковывания определённой навески овсяных хлопьев (по массе) различного дисперсного состава может требоваться различный объём потребительской упаковки [21].

Также при технологической обработке овсяные хлопья могут располагаться навалом, например, в питающем или приёмном бункере, на несущем элементе транспортёра [22], в рабочей камере питателя или дозатора. При этом масса хлопьев в объёмной насыпи будет определяться их насыпной плотностью.

Таким образом, для ряда практических применений необходимо знать величину насыпной плотности овсяных хлопьев различного дисперсного состава. В то же время подобные сведения в справочной литературе отсутствуют. Проблема актуальна в связи с необходимостью учёта насыпной плотности при расчёте или выборе технологического или вспомогательного оборудования: бункеров транспортёров, питателей, а также при определении необходимых размеров потребительской упаковки для овсяных хлопьев.

Целью данного исследования является определение зависимости насыпной плотности механических смесей овсяных хлопьев от их дисперсного состава. Задачами исследования выступили:

- анализ дисперсного состава изготовленных в промышленных условиях овсяных хлопьев различных производителей;
- установление особенностей формирования основных фракций овсяных хлопьев по крупности;
- приготовление механических смесей овсяных хлопьев различного фракционного состава и экспериментальное определение их насыпной плотности, анализ полученных закономерностей.

### МЕТОДЫ

В качестве исходного материала использовали овсяные хлопья различных произво-

дителей. Товар был закуплен в магазинах розничной сети г. Бийска. Все образцы продукта изготовлены в промышленных условиях.

Для определения границ основных фракций проводили анализ крупности частиц. Для этого выполняли отбор проб. Содержимое пакетов каждого из производителей высыпали на стол и производили его ручное смешивание. Далее испытуемый материал разравнивали на столе равномерным слоем, условно размечали на поверхности насыпи линии разметки, деля её на квадраты размером примерно 5 x 5 см. Из каждого квадрата произвольно отбирали частицу и измеряли её геометрию. В частности, определяли длину, ширину и толщину частицы. Также для целых частиц определяли высоту изогнутого свода. Для измерений использовали штангенциркуль ШЦ-1-150, класс точности 2, погрешность  $\pm 0,1$  мм.

Схема определяемых размеров приведена на рисунке 1. Для каждого образца анализировалось не менее 20 частиц.

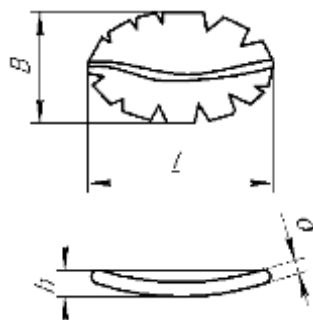


Рисунок 1 – Схема измерения геометрических размеров расплюснутых овсяных хлопьев  
L – длина, B – ширина,  $\delta$  – толщина,  
h – высота свода

Figure 1 – Diagram of measuring the geometric dimensions of flattened oat flakes  
L – length, B – width,  $\delta$  – thickness,  
h – height of the arch

Затем испытуемый материал подвергали фракционированию. Для этого его вручную просеивали на металлических ситах с крупностью отверстий 3,5 и 1 мм. Получали три фракции. Первая фракция +3,5 – это сход с сита 3,5 мм (условно – крупные частицы). Вторая фракция –1 + 3,5 – это проход через сито 3,5 и остаток на сите 1,0 (средние частицы). Третья фракция –1 – проход через сито 1 мм (мелкие частицы). Длительность просеивания составляла три минуты.

Выделенные фракции хранили до эксперимента в закрытых полиэтиленовых мешоч-

ках, не допуская уплотнения и крошения приготовленных материалов. Хлопья использовали в состоянии стандартной влажности. Температура в помещении составляла 20 °С, влажность воздуха была от 40 до 60 %.

Для определения насыпной плотности использовали цилиндрический стаканчик. Предварительно определили его внутренний объём. Для этого стаканчик предварительно взвешивали, затем аккуратно в него наливали дистиллированную воду, до краёв, визуально совмещая уровень жидкости с кромкой стаканчика. Стаканчик вновь взвешивали. По разности веса делали заключение о массе воды, вмещаемой стаканчиком, и, соответственно, о внутреннем объёме стаканчика.

Также дополнительно выполняли проверку объема стаканчика посредством использования пшённой крупы по ускоренному методу ВНИИКП – филиала ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» [23]. В стаканчик через воронку насыпали пшённую крупу, горку поверх кромки стаканчика сдвигали. Далее содержимое стаканчика высыпали, также – через воронку – в мерный цилиндр и определяли объём навески крупы. Получили, что величины объёма стаканчика, определённый по обоим способам, отличаются друг от друга не более чем на 1 %.

Далее производили приготовление механических смесей из различных фракций овсяных хлопьев. Поскольку содержание мелкой фракции, как показали предварительные эксперименты, невелико, не превышая 5% (масс.) [24], то мелкие и средние частицы предварительно смешивали вместе, условно называя их далее «средняя фракция». Крупные частицы, соответственно, называли «крупная фракция». Для экспериментов использовали смеси крупной и средней фракций, взятых в соотношении от 0:100 до 100:0 (крупная фракция:средняя фракция, масс.). Фактически использовали соотношения 0:100, 15:85, 30:70, 50:50, 70:30, 85:15, 100:0. Содержание мелких частиц всегда составляло 5 % во всех случаях, кроме последнего.

Брали требуемое количество каждой из фракций, взвешивали их на технических весах с погрешностью 0,1 г и поочерёдно насыпали навески в чистую и сухую стеклянную банку внутренним объёмом 0,95 дм<sup>3</sup> с горловиной «твист-офф». После засыпки всех фракций банку закрывали металлической крышкой. Смешивание фракций выполняли, воспроизводя работу смесителя типа «пьяная бочка». Визуально через прозрачную стенку банки контролировали внешний вид приго-

товляемой смеси. Смешивание выполняли в течение одной минуты.

Затем проводили эксперименты по определению насыпной плотности приготовленной механической смеси. Для этого через широкую воронку производили свободную засыпку смеси в предварительно взвешенный стаканчик, без удара от падающих частиц и без разрыва потока, чтобы исключить уплотнение материала. Горку, образованную поверх кромки стаканчика, сдвигали металлической линейкой, поставленной на ребро, перемещая её по кромке стаканчика. Стаканчик с навеской взвешивали. Опыт повторяли не менее, чем три раза. За результат измерений брали среднеарифметическое выполненных измерений. Также вычисляли величину среднеквадратического отклонения. Насыпную плотность пересчитывали на стандартную влажность испытуемых материалов.

Влажность исходного сырья, выделенных фракций и их механических смесей определяли весовым способом путём высушивания при температуре 105 °С до постоянного веса. Испытывали два параллельных образца, за влажность принимали среднеарифметическое значение.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Частицы овсяных хлопьев представляют собой плоские или слабоизогнутые пластинчатые частицы. В плане частицы имеют форму эллипса с множественными краевыми радиальными трещинами, как это показано на рисунке 1. Типичные размеры исследованных зёрен таковы: длина составляет 9,2±1,7 мм, ширина – 5,6±1,1 мм, толщина – 0,89±0,02 мм. Высота свода изогнутых хлопьев составила 1,14±0,42 мм.

Влажность исходного сырья перед фракционированием составляла 11,0±0,4 %, влажность полученных фракций 11,5±0,5 % соответственно. Влажность приготовленных механических смесей составляла 11,5±0,5 %. Таким образом, было решено, что влажность материала в ходе эксперимента существенно не изменялась.

Выяснили, что для разных производителей различно и содержание крупной, средней и мелкой фракций. Содержание крупной фракции X, для крупы различных производителей, варьируется от 53 до 94 %, средней фракции – от 3 до 42 %, мелкой фракции во всех случаях не более 5 %.

Результаты экспериментов по определению насыпной плотности приведены на рисунке 2 в форме точек.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ ОТ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА ОВСЯНЫХ ХЛОПЬЕВ

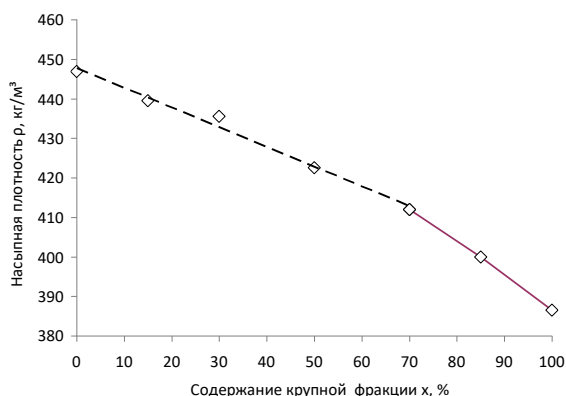


Рисунок 2 – График зависимости насыпной плотности механических смесей овсяных хлопьев от содержания крупной фракции

Figure 2 – Graph of the dependence of the bulk density of mechanical mixtures of oat flakes on the content of a large fraction

На рисунке 2 видно, что насыпная плотность  $\rho$ , в целом, нелинейно, снижается от 448 до 387 кг/м<sup>3</sup> при увеличении содержания крупной фракции от 0 до 100 %. То есть, насыпная плотность при этом уменьшается на 13,6 %.

Также на графике, вблизи области содержания крупной фракции 70 %, можно отметить некоторый «перелом», где происходит изменение угла наклона аппроксимирующей прямой. Поэтому условно можно выделить две области. Первая область охватывает содержание крупной фракции от 0 до 70 %, вторая – от 70 до 100 %. Для каждой из областей можно использовать аппроксимирующие прямые, соответственно,

$$\rho = -0,50X + 447,8; R^2 = 0,9877;$$

$$\rho = -0,85X + 471,8; R^2 = 0,9988.$$

На рисунке 2 линиями проведены эти аппроксимирующие зависимости.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Хлопья в плане имеют развитый контур периметра и изгиб в плоскости. Трещины, очевидно, возникают при плющении ядра зерна. Изогнутость хлопьев может возникнуть при плющении ядра зерна и (или) последующей сушке, в условиях неравномерного контакта с сушильным агентом.

Толщина в пределах измерений была практически постоянной. Это обуславливается технологией производства, как было сказано ранее, хлопья получают плющением ядра зерна в межвалковом зазоре плющильного станка, и поэтому хлопья оказываются практически одинаковой толщины.

По результатам определения геометрических размеров судили о фракционном составе крупы. Выяснили, что в составе овсяных хлопьев можно выделить три основных фракции. Условно – крупные частицы, средние частицы и мелкие частицы.

Во-первых, это цельные зёрна. В некоторых случаях у этих частиц есть небольшие отколы углов. Кроме того, в этой фракции присутствует некоторое количество разрушенных частиц, состоящих из центральной части расплющенного зерна.

Во-вторых, это крупные обломки частиц. Выяснили, что преимущественно частицы разрушаются на три части – концевые части зерна и центральная часть зерна. Очевидно, крошение происходит при пересыпании хлопьев во время технологической обработки. При плющении зерно испытывает сложное напряжённо-деформированное состояние. Это проявляется как в пластической деформации – зерно расплющивается, так и в хрупкой деформации – на кромке образуются радиальные трещины, как было отмечено выше. При механической нагрузке расплющенной зерновки во время последующей обработки может происходить отламывание одной или обеих концевых частей расплющенного зерна. При этом центральная часть расплющенного зерна имеет крупность свыше 3,5 мм, имея длину от 4,0 до 6,5 мм и попадает в крупную фракцию. Соответственно, типичный размер частиц отколовшихся концевых частей зерна порядка от 2,5 до 3,5 мм. Толщина при этом – как у крупных частиц. Схема разрушения показана на рисунке 3.

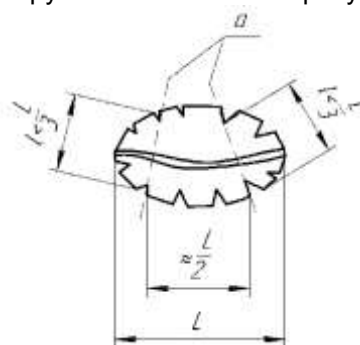


Рисунок 3 – Предполагаемая схема образования частиц средней фракции a – места разламывания расплющенной частицы, L – длина цельной частицы, l – длина частицы средней фракции

Figure 3 – The proposed scheme of the formation of particles of the average fraction a - the places of breaking of the flattened particle, L - the length of the whole particle, l - the length of the particle of the average fraction

В-третьих, это мелкие частицы. Очевидно, они образуются при отколе отдельных фрагментов кромок от цельных частиц. Их типичный размер составляет, как правило, меньше одного миллиметра. Это мелкие крошки и пыль, в т.ч. мучка.

Таким образом, для анализа дисперсного состава овсяных хлопьев оказались целесообразны сита с крупностью ячеек 1,0 и 3,5 мм. Они позволяют сравнительно чётко выделить цельные хлопья, а также их обломки различной крупности.

Что касается возможного влияния влажности, то в соответствии с ГОСТ 21149-93 для овсяных хлопьев она должна быть не выше определённой величины, в зависимости от их вида, 12,0 или 12,5 %. В то же время сильное снижение влажности экономически не выгодно производителю, так как уменьшается выход продукции и увеличиваются затраты энергии на удаление влаги. Также при чрезмерной сухости хлопья становятся более хрупкими и сильнее крошатся. Поэтому, как правило, влажность овсяных хлопьев преимущественно находится в узком диапазоне величин вблизи стандартного значения. Также при фасовке овсяных хлопьев в потребительскую упаковку вне предприятия-изготовителя, как правило, используют продукт стандартной влажности. Отметим, что насыпная плотность с учётом влажности и температуры может быть также определена по известным выражениям [12].

Опубликованные прежде сведения об исследованиях зависимости насыпной плотности от дисперсного состава овсяных хлопьев авторам неизвестны. В литературе [25] приводятся сведения о величине насыпной плотности отдельных фракций – овсяной муки на уровне от 300 до 460 кг/м<sup>3</sup> и овса, измельчённого от 300 до 360 кг/м<sup>3</sup>. Полученные в настоящем исследовании результаты по насыпной плотности от 387 до 448 кг/м<sup>3</sup>, во-первых, не противоречат известным данным, во-вторых, уточняют диапазон варьирования значений насыпной плотности. Как следует из характера зависимости, выявленной в настоящем исследовании, насыпная плотность при увеличении содержания мелких частиц имеет более высокое значение.

Возможная причина нелинейного уменьшения насыпной плотности при росте содержания крупной фракции состоит в том, что крупные частицы пластинчатой формы при свободной засыпке располагаются более неупорядоченно, образуя насыпь более рыхлую, с меньшей насыпной плотностью, в отличие от частиц средней крупности. Соответственно, чем больше в смеси крупных частиц, тем менее плотной

является укладка, упаковка частиц и насыпная плотность являются более низкими.

Как видно из уравнений, а также из рисунка 2, при содержании частиц крупной фракции ниже 70 % зависимость насыпной плотности от этого содержания выражена слабее. Одной из возможных причин этого эффекта является то, что при преобладании в смеси частиц средней крупности они располагаются сравнительно равномерно вокруг отдельных крупных частиц, тем самым формируют более плотную упаковку, соответственно, с большей плотностью. Очевидно, что этот эффект проявляется вплоть до содержания частиц крупной фракции 70 %. При содержании более 70 % этот эффект выражен заметно слабее и, в конце концов, исчезает ввиду малого количества самих частиц средней крупности.

Выражения для определения насыпной плотности могут быть использованы при стандартной влажности хлопьев. При иных значениях влажности (большей или меньшей) потребуется пропорциональное изменение расчётного результата, соответственно количеству влаги [26].

Результаты настоящего исследования могут быть применены для определения насыпной плотности овсяных хлопьев при конструкторском расчёте или проектном выборе бункерного, питающе-дозировочного и транспортирующего технологического и вспомогательного оборудования. Также возможно использование полученных в данной работе зависимостей для расчёта размеров потребительской и транспортной мягкой или полужёсткой упаковки, например, пакетов, коробок и т.п.

Возможные направления последующих исследований – исследование условий и интенсивности образования частиц средней крупности в зависимости от уровня внешнего механического воздействия. Также представляет интерес аналитическое моделирование поведения и свойств механических смесей овсяных хлопьев различного дисперсного состава. Возможно также исследование влияния содержания разрушенных частиц на условия и качество приготовления блюд из овсяных хлопьев.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что произведённые в промышленных условиях овсяные хлопья представляют собой в разных случаях механические смеси, состоящие из цельных и частично разрушенных расплюснутых частиц. Установлено, что разрушенные частицы представляют собой: 1) сравнительно крупные отколы концевых ча-

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ ОТ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА ОВСЯНЫХ ХЛОПЬЕВ

стей зерна поперечником порядком до трети длины исходного зерна; 2) среднюю часть расплющенного зерна, а также цельные расплющенные зёрна; 3) мелкие крошки и пыль размером меньше одного миллиметра.

Вновь предложен оригинальный механизм образования частиц средней крупности. Для целей анализа качества овсяных хлопьев предложено дополнительно выделять частицы средней крупности, используя сито с крупностью отверстий 3,5 мм. Выявлено, что содержание частиц средней крупности в образцах овсяных хлопьев, выработанных в промышленных условиях, может достигать почти половины всей массы хлопьев. При этом содержание мелких частиц в реальных смесях сравнительно невелико, не превышает 5 % и существенно на насыпную плотность не влияет.

Показано, что реальные композиции овсяных хлопьев могут быть смоделированы механическими смесями цельных расплющенных зёрен и их крупных обломков, фракциями +3,5 и –3,5 соответственно. Установлено, что механические смеси хлопьев различного дисперсного состава имеют различную насыпную плотность. При увеличении содержания крупных (цельных) частиц овсяных хлопьев насыпная плотность уменьшается. При содержании крупных частиц меньше 70 % насыпная плотность снижается слабее, при росте содержания крупных частиц, чем при их содержании свыше 70 %. Предложено объяснить этот эффект более плотной укладкой (упаковкой) механических смесей крупных (цельных) и их обломков, и менее плотной упаковкой композиций при подавляющем преобладании крупных частиц.

В целом, установлены зависимости насыпной плотности овсяных хлопьев от дисперсного состава при стандартной влажности. Предложены аппроксимирующие выражения для расчёта насыпной плотности при различном содержании частиц фракции +3,5.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sá A.G.A., Moreno Y.M.F., Carciofi B.A.M. Food processing for the improvement of plant proteins digestibility // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2020. V. 60. № (20). Pp. 3367–3386. DOI: 10.1080/10408398.2019.1688249.
2. Wu W., Qiu J., Wang A. & Li Z. Impact of whole cereals and processing on type 2 diabetes mellitus: a review // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2020. V. 60. № 9. Pp. 1447–1474. DOI: <https://doi.org/10.1080/10408398.2019.1574708>.
3. Oatmeal particle size alters glycemic index but not as a function of gastric emptying rate. Mackie A.R. [et al.] // *American Journal of Physiology-Gastrointestinal and Liver Physiology*. 2017. V. 313. № 3. Pp. 239–246. DOI: 10.1152/ajpgi.00005.2017.
4. Изучение влияния продуктов переработки овса на изменение качественных характеристик мучных кондитерских изделий / Н. А. Щербакова [и др.] // *Техника и технология пищевых производств*. 2021. Т. 51. № 4. С. 832–848. – DOI 10.21603/2074-9414-2021-4-832-848. EDN JWMEWC.
5. Adherence to the healthy Nordic food index, dietary composition, and lifestyle among Swedish women / Roswall N. [et al.] // *Food & Nutrition Research*. 2015. V. 59. R. 26336. DOI: 10.3402/fnr.v59.26336.
6. Oghbaei M., Prakash J., Yildiz F. (Reviewing Editor). Effect of primary processing of cereals and legumes on its nutritional quality: A comprehensive review // *Cogent Food & Agriculture*, 2016. V. 2. № 1. DOI: 10.1080/23311932.2015.1136015.
7. Ragaei S., Seetharaman K., Abdel-Aal E.-S.M. The Impact of Milling and Thermal Processing on Phenolic Compounds in Cereal Grains // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2014. V. 54. № 7. Pp. 837–849, DOI: 10.1080/10408398.2011.610906.
8. Kadiri O. A review on the status of the phenolic compounds and antioxidant capacity of the flour: Effects of cereal processing // *International Journal of Food Properties*, 2017. V. 20: sup 1. Pp. 798–809. DOI: 10.1080/10942912.2017.1315130.
9. Анисимова Л.В. Влияние гидротермической обработки зерна на белковый комплекс крупяных продуктов // *Ползуновский вестник*. 2012. № 2/2. С. 158–162.
10. Evaluation of sampling plans for measurement of gluten in oat groats / Sharma G.M. [et al.] // *Food Control*. 2020. V. 114. 107241. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107241>.
11. Оборудование для производства муки и крупы / Сост. А.Б. Демский [и др.] : справочник / ред. : М. А. Борискин, В. Ф. Веденьев. С-Пб. : Профессия, 2000. 624 с.
12. Валентас К.Дж., Ротштейн Э., Сингх Р.П. Пищевая инженерия. Справочник с примерами расчётов. Пер. с англ. под общ. науч. ред. А. Л. Ишевского. СПб. : Профессия, 2004. 848 с.
13. Чащилов Д.В. Контроль расхода пара для управления процессом пропаривания гречневого зерна в производстве гречневой крупы // *Южно-сибирский научный вестник*. 2019. № 4/2. С. 192–198. DOI: <https://doi.org/10.25699/SSSB.2019.28.49830>.
14. Константинов М.М., Румянцев А.А., Борзов Н.А. Способ определения равномерности гидротермической обработки зерна крупяных культур // *Известия Оренбургского государственного аграрного университета*. 2012. № 3. С. 79–82.
15. Приезжева Л.Г. Изменение биохимических и органолептических показателей крупы при хранении в условиях переменной температуры // *Хлебопродукты*. 2016. № 4. С. 47–49.
16. Румянцев, А.А. Математическая модель кинетики увлажнения зерна крупяных культур при гидротермической обработке // *Ползуновский вестник*. 2018. № 2. С. 56–59.
17. Угрозов В.В., Филиппов А.Н., Сидоренко Ю.И. О математическом описании изотермы

сорбции паров воды в зёрнах различных злаковых культур // Журнал физической химии. 2007. № 3. С. 458–461

18. Влияние параметров температурной обработки на физико-химический состав зерна гречихи / Марьин В.А. [и др.] // Южно-Сибирский научный вестник. 2015. № 4. С. 56–59.

19. Влияние гидротермической обработки зерна пшеницы на его физико-химический состав / Марьин В.А. [и др.] // Южно-Сибирский научный вестник. 2017. № 4. С. 163–166.

20. Mar'in V.A., Vereshchagin A.L. Physical principles of processing off-grade buckwheat // Foods and raw materials. 2016. V. 4. № 1. Pp. 51–60. doi: 10.21179/2308-4057-2016-1-51-60.

21. Чернов М.Е. Упаковка сыпучих продуктов. Москва : ДеЛи, 2000. 163 с. EDN RLOTWL.

22. Ромакин Н.Е. Конструкция и расчет конвейеров: Старый Оскол : Тонкие наукоемкие технологии (ТНТ). 2011. 503 с. EDN QNXSVD.

23. Щербакова Н.А. Развитие технологической системы сахарного печенья : автореф. дисс... канд. техн. наук. М. 2011. 26 с.

24. Абросова А.А., Симкин С.А., Чащилов Д.В. Исследование дисперсного состава и насыпной плотности овсяных хлопьев «Геркулес» // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных (с международным участием), посвященной 90-летию академика Саковича Г.В. Бийск : АлтГТУ. 2021. С. 432–435.

25. Правила организации и ведения технологического процесса производства продукции комбикормовой промышленности. Ч.1. М. : ВНПО «Зернопродукт», 1991. 116 с.

26. Марьин В.А., Верещагин А.Л., Бычин Н.В. Влияние влажности на технологические свойства зерна овса // Техника и технология пищевых производств. 2015. № 4(39). С. 50–56. EDN VBIUOP.

#### Информация об авторах

Д. В. Чащилов – кандидат технических наук, ведущий инженер лаборатории «Материаловедение минерального сырья» Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН;

А. А. Абросова – студент инженерного специального факультета Бийского технологического института (филиала) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова;

С. А. Симкин – студент инженерного специального факультета Бийского технологического института (филиала) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

#### REFERENCES

1. Sá, A.G.A., Moreno, Y.M.F. & Carciofi, B.A.M. (2020). Food processing for the improvement of plant proteins digestibility, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 60(20): 3367-3386 DOI: 10.1080/10408398.2019.1688249.

2. Wu, W., Qiu, J., Wang, A. & Li, Z. (2020). Impact of whole cereals and processing on type 2 diabetes mellitus: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* Volume 60, (9) Pages 1447-1474. DOI : <https://doi.org/10.1080/10408398.2019.1574708>.

3. Mackie, A.R., Bajka, B.H., Rigby, N.M., Wilde, P.J., Alves-Pereira, F., Mosleth, E.F., Rieder, A., Kirkhus, B. & Salt, L.J. (2017). Oatmeal particle size alters glycemic index but not as a function of gastric emptying rate. *American Journal of Physiology-Gastrointestinal and Liver Physiology*. 313, (3). 239-246 DOI: 10.1152/ajpgi.00005.2017.

4. Shcherbakova, N.A., Misteneva, S.Yu. & Rudenko, O.S. (2021). The study of the influence of oat processing products on the change in the qualitative characteristics of flour confectionery products *Technique and technology of food production*. 51 (4). 832-848. DOI 10.21603/2074-9414-2021-4-832-848. EDN JWMEWC. (In Russ.).

5. Roswall, N., Eriksson, U., Sandin, S., Lof, M., Olsen, A., Skeie, G., Adami, H. & Weiderpass, E. (2015). Adherence to the healthy Nordic food index, dietary composition, and lifestyle among Swedish women *Food & nutrition research*, 59, 26336. doi: 10.3402/fnr.v59.26336.

6. Oghbaei, M. & Prakash J., Yildiz, F. (Reviewing Editor) (2016). Effect of primary processing of cereals and legumes on its nutritional quality: A comprehensive review, *Cogent Food & Agriculture*, 2(1), DOI: 10.1080/23311932.2015.1136015.

7. Ragaei, S., Seetharaman, K. & Abdel-Aal, E.-S.M. (2014). The Impact of Milling and Thermal Processing on Phenolic Compounds in Cereal Grains, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 54:7, 837-849, DOI: 10.1080/10408398.2011.610906.

8. Kadiri, O. (2017). A review on the status of the phenolic compounds and antioxidant capacity of the flour: Effects of cereal processing, *International Journal of Food Properties*, 20: sup 1, 798-809, DOI: 10.1080/10942912.2017.131513.

9. Anisimova, L.V. (2012). The effect of hydrothermal grain processing on the protein complex of cereals products. *Polzunovskiy vestnik*. 2(2). 158-162. (In Russ.).

10. Sharma, G.M., Pereira, M., Wang, Sh.S., Chirtel, S.J., Whitaker, T., Wehling, P., Arlinghaus, M., Canida, T., Jackson, L.S. & Williams, K.M. (2020). Evaluation of sampling plans for measurement of gluten in oat groats. *Food Control*. V. 114, 107241. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107241>.

11. Demsky, A.B., Boriskin, M.A., Vedenyev, V.F. & Tamarov, E.V. (2000). Equipment for the production of flour and cereals: handbook. ed. : M.A. Boriskin, V.F. Vedenyev. S-Pb. : Profession. (In Russ.).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ ОТ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА ОВСЯНЫХ ХЛОПЬЕВ

12. Valentas, K.J., Rothstein, E. & Singh, R.P. (2004). Food engineering. Reference book with examples of calculations. St. Petersburg : Profession.
13. Chashchilov, D.V. (2019). Control of steam consumption for controlling the process of steaming buckwheat grain in the production of buckwheat groats *South Siberian Scientific Bulletin*. 4/2. 192-198. DOI: <https://doi.org/10.25699/SSSB.2019.28.49830>. (In Russ.).
14. Konstantinov, M.M., Rumyantsev, A.A. & Borzov, N.A. (2012). A method for determining the uniformity of hydrothermal processing of grain of cereals. *Izvestiya Orenburg State Agrarian University*. 3. 79-82. (In Russ.).
15. Priezzheva, L.G. (2016). Change of biochemical and organoleptic parameters of cereals during storage under variable temperature conditions. *Hleboprrodukty*. 4. 47-49. (In Russ.).
16. Rumyantsev, A.A. (2018). Mathematical model of the kinetics of grain wetting of cereals during hydrothermal treatment. *Polzunovskiy vestnik*. 2. 56-59. (In Russ.).
17. Ugrozov, V.V., Filippov, A.N. & Sidorenko, Yu.I. (2007). On the mathematical description of the isotherm of water vapor sorption in grains of various cereal crops. *Journal of Physical Chemistry*. 3. 458-461.
18. Maryin, V.A., Blaznov, A.N., Ermakov, R.B. & Pavlov, I.N. (2015). Influence of temperature treatment parameters on the physico-chemical composition of buckwheat grain. *South Siberian Scientific Bulletin*. 4. 56-59. (In Russ.).
19. Maryin, V.A., Blaznov, A.N., Ermakov, R.B. & Pavlov, I.N. (2017). The influence of hydrothermal treatment of wheat grain on its physico-chemical composition. *South Siberian Scientific Bulletin*. 4. 163-166. (In Russ.).
20. Mar'in, V.A. & Vereshchagin, A.L. (2016). Physical principles of processing off-grade buckwheat. *Foods and raw materials*. 4(1), 51-60. doi: 10.21179/2308-4057-2016-1-51-60.
21. Chernov, M.E. (2000). Packaging of bulk products. Moscow : Delhi. EDN RLOTWL. (In Russ.).
22. Romakin, N.E. (2012). Design and calculation of conveyors: handbook. Stary Oskol : Thin Science-intensive Technologies (TNT). EDN QNXSVD. (In Russ.).
23. Shcherbakova, N.A. (2011). Development of the technological system of sugar cookies: Extended abstract of candidate's thesis. M. (In Russ.).
24. Abrosova, A.A., Simkin, S.A. & Chashchilov, D.V. (2021). Investigation of the dispersed composition and bulk density of oat flakes "Hercules" *Technologies and equipment of chemical, biotechnological and food industry. Materials of the XIV All-Russian scientific and Practical conference of students, postgraduates and young scientists with international participation, dedicated to the 90th anniversary of Academician G.V. Sakovich*. Biysk : AltSTU. 432-435. (In Russ.).
25. Rules of organization and management of the technological process of the production of feed industry. Part 1. (1991). M. : VNPO "Zernoprodukt", 1991. (In Russ.).
26. Maryin, V.A., Vereshchagin, A.L. & Bychin, N.V. (2015). The influence of humidity on the technological properties of oat grain *Technique and technology of food production facilities*. 4(39). 50-56. EDN: VBIUOP. (In Russ.).

### Information about the authors

*D. V. Chashchilov - Candidate of Technical Sciences, Leading Engineer of the Laboratory of Materials Science of Mineral Raw Materials of the Institute of Problems of Chemical and Energy Technologies SB RAS;*

*A. A. Abrosova - student of the Engineering special faculty of the Biysk Technological Institute (branch) of the Polzunov Altai State Technical University;*

*S. A. Simkin - student of the engineering special faculty of the Biysk Technological Institute (branch) of the Polzunov Altai State Technical University.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 22.09.2022; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 22 Sep 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*





Научная статья  
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)  
УДК 664.65

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.011



## ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА БИСКВИТА С ВКЛЮЧЕНИЕМ ПОРОШКА ИЗ ВОДОРΟΣЛЕЙ

Ростислав Андреевич Журавлев<sup>1</sup>, Елена Георгиевна Дунец<sup>2</sup>,  
Татьяна Александровна Джум<sup>3</sup>, Майя Юрьевна Тамова<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Россия

<sup>1</sup> irostx@gmail.com, <https://orcid.org/0000-2701-734X>

<sup>2</sup> dunetsL@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4499-9069>

<sup>3</sup> tatalex7@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4025-326X>

<sup>4</sup> tamova\_maya@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0710-8279>

**Аннотация.** Немаловажную роль в рационе питания России занимают мучные кондитерские изделия, в том числе на бисквитной основе. Поэтому внедрение прогрессивных технологий в процесс производства бисквитных изделий обосновано. Цель исследования: выявить влияние дозировки продуктов переработки морских водорослей на функционально-технологические свойства бисквитного полуфабриката, разработать рецептуру изделий из бисквитного теста, обогащенных пищевыми волокнами, с использованием продуктов переработки морских водорослей, оценить потребительские свойства разработанного пищевого продукта. Учитывая результаты информационно-патентного поиска, отмечена перспективность использования сырья растительного происхождения для включения в рецептурный состав мучных кондитерских изделий в качестве источника пищевых волокон. В качестве растительной основы было принято решение использовать сушеные морские красные водоросли *Chondrus crispus* (ирландский мох или хондрус курчавый). Установлено, что в виде порошка сушеные водоросли не имеют специфического запаха и вкуса.

В составе бисквитного полуфабриката использованы морские водоросли сушеные рода *Chondrus crispus*, мука пшеничная высшего сорта по ГОСТ 26574, яйца куриные по ГОСТ 31654, крахмал картофельный по ГОСТ Р 53876, сахар по ГОСТ 33222. В модельные образцы полуфабриката вместо общего количества муки включали порошок из морских водорослей в количестве 5 %, 10 %, 15 % и 20 %. Одной из ключевых характеристик бисквитного теста структурно-механические свойства. Рассмотрели влияние способа введения и массовой доли порошка из водорослей на пористость готового изделия, устойчивость пены яично-сахарной смеси, органолептические показатели готового бисквитного полуфабриката, физико-химические показатели выпечных полуфабрикатов, намокаемость выпечного полуфабриката, пищевую ценность. Оптимальная массовая доля включения в рецептурный состав порошка из водорослей составляет 10 % от массы муки.

Улучшенный состав обеспечивает повышение органолептических свойств, пищевой ценности, а также расширение ассортимента линейки мучных кондитерских изделий.

**Ключевые слова:** бисквитный полуфабрикат, сушеные морские водоросли, рецептура, органолептические показатели, физико-химические показатели, структурно-механические свойства, пищевая ценность.

---

**Для цитирования:** Журавлев Р. А., Дунец Е. Г., Джум Т. А., Тамова М. Ю. Технология производства и контроль качества бисквита с включением порошка из водорослей // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 86–97. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.011. EDN: <https://elibrary.ru/DZJNAS>.

---

Original article

## PRODUCTION TECHNOLOGY AND QUALITY CONTROL SPONGE CAKE WITH THE INCLUSION OF ALGAE POWDER

Rostislav A. Zhuravlev<sup>1</sup>, Elena G. Dunets<sup>2</sup>,  
Tatiana A. Dzhum<sup>3</sup>, Maya Yu. Tamova<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Kuban State Technological University", Krasnodar, Russia

<sup>1</sup> irostdx@gmail.com, <https://orcid.org/0000-2701-734X>

<sup>2</sup> dunetsL@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4499-9069>

<sup>3</sup> tatalex7@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4025-326X>

<sup>4</sup> tamova\_maya@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0710-8279>

**Abstract.** *In the diets of the Russian population, more than a third of the products consumed are flour confectionery, especially on a biscuit basis. Therefore, the introduction of advanced technologies in the production process of biscuit products is justified. The purpose of the study is to identify the effect of the dosage of seaweed processing products on the functional and technological properties of a biscuit semi-finished product, to develop a recipe for products from biscuit dough enriched with dietary fiber using seaweed processing products, to evaluate the consumer properties of the developed biscuit semi-finished product. Based on the results of the information and patent search, the prospects of using raw materials of plant origin for inclusion in the recipe composition of flour confectionery products as a source of dietary fiber were noted. It was decided to use dried red seaweed Chondruscrispus (Irish moss or chondrus curly) as the plant base. It has been established that dried algae in powder form do not have a specific smell and taste.*

*As part of the biscuit semi-finished product, dried seaweed of the genus Chondruscrispus, wheat flour of the highest grade according to GOST 26574, chicken eggs according to GOST 31654, potato starch according to GOST R 53876, sugar according to GOST 33222 were used algae in the amount of 5 %, 10 %, 15 % and 20 %. One of the key characteristics of biscuit dough is structural and mechanical properties. The influence of the method of administration and the mass fraction of algae powder on the porosity of the finished product, the stability of the foam of the egg-sugar mixture, the organoleptic characteristics of the finished biscuit semi-finished product, the physico-chemical properties of the baked semi-finished products, the wetness of the baked semi-finished product, nutritional value were investigated. The optimal mass fraction of algae powder inclusion in the recipe composition is 10 % of the flour mass. The improved composition provides an increase in organoleptic properties, nutritional value, as well as an expansion of the range of flour confectionery products.*

**Keywords:** *biscuit semi-finished product, dried seaweed, formulations, organoleptic parameters, physico-chemical parameters, structural and mechanical properties, nutritional value.*

---

**For citation:** Zhuravlev, R. A., Dunets, E. G., Jum, T. A. & Tamova, M. Yu. (2023). Production technology and quality control of sponge cake with inclusion of algae powder. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 86-97. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.011. EDN: <https://elibrary.ru/DZJNAS>.

---

### ВВЕДЕНИЕ

Российский рынок по производству кондитерских изделий можно считать одним из самых обширных рынков в мире, отличающийся стабильным спросом у населения, в том числе и на продукцию на основе бисквитного теста. Пищевая ценность бисквитных изделий определяется химическим составом основного и вспомогательного сырья, используемого для их производства. В состав бисквитов входят различные ингредиенты: мука высшего сорта, сахар, масло сливочное или

маргарин, крахмал, куриные яйца. Поэтому представляется актуальной разработка технологии и рецептур бисквитных полуфабрикатов с повышенными показателями качества, в том числе за счет обогащения нетрадиционными источниками функционально активных ингредиентов.

Область проектирования ассортимента пищевой продукции специального назначения с целью расширения ассортиментного перечня мучных кондитерских изделий можно разделить на два направления: обогащенные и специализированные (за счет добавления в рецеп-

туру дополнительных ингредиентов). Пшеничная мука высшего сорта обладает пониженными пищевыми свойствами, что подтверждает актуальность ее частичной замены в рецептурном составе изделий из бисквитного теста на нетрадиционные виды муки.

Учеными и технологами пищевой промышленности и общественного питания разработаны бисквитные изделия с включением сырья растительного происхождения – овощных порошков и муки из бобовых культур (цельносмолотая мука из плодов бобового растения, мука красной фасоли, порошки из тыквы, топинамбура и т.д.); выжимок, пюре, пасты, экстрактов, измельченных семян (кунжут). Перспективно направление, при котором часть пшеничной муки заменяют на альтернативные виды муки (гречневую, тритикалевую, полуобезжиренную соевую, пшеничную и ее комбинациями с рисовой, нутовой, миндальную и кукурузную), продукты, образующиеся при переработке сельскохозяйственного сырья, к примеру пшеничные зародыши (в смеси с пивной дробинкой), полуобезжиренные кукурузные зародыши. Применение сырья растительного происхождения и продуктов его переработки в технологии мучных кондитерских изделий способствует улучшению показателей качества, обогащению проектируемой продукции функциональными пищевыми ингредиентами, в том числе и пищевыми волокнами [1, 2, 3, 4, 5].

Морские водоросли и продукты их переработки являются перспективным сырьевым ресурсом для включения в качестве физиологически активного ингредиента в продукты массового, функционального и специализированного назначения. Морские водоросли отличаются ценным химическим составом за счет повышенного содержания пищевых волокон, макро- и микроэлементов. Наличие в химическом составе специфического комплекса жирных кислот и других физиологически активных веществ, отсутствующих в наземной растительности, позволяет добиться уникального положительного результата при включении в рацион питания человека: улучшаются иммунологические, адаптогенные и биостимулирующие функции организма. Высокая способность к набуханию и удерживанию воды порошков из морских водорослей позволяет использовать их при разработке продуктов с пониженной калорийностью [6, 7, 8]. Известно, что введение в рецептуру хлебобулочных изделий каррагинина, являющегося структурным компонентом водорослей, в количестве, не превышающем 0,1 % от общей массы муки, улучшает струк-

туру и внешний вид готового изделия. Представляется актуальным расширение ассортимента пищевых добавок из морских водорослей, отличающихся повышенной пищевой ценностью, для включения в рецептурный состав пищевых изделий кондитерской отрасли, в том числе и со сбивной структурой.

Целью исследования явилась разработка технологии и рецептур изделий из бисквитного теста, обогащенных пищевыми волокнами, с использованием продуктов переработки морских водорослей с последующим контролем их качества и безопасности.

## МЕТОДЫ

Объектами исследований являлись морские водоросли сушеные рода *Chondrus crispus*, мука пшеничная высшего сорта по ГОСТ 26574, яйца куриные по ГОСТ 31654, крахмал картофельный по ГОСТ Р 53876, сахар по ГОСТ 33222, лабораторные образцы бисквитного полуфабриката (рецептура № 1 «Бисквит (основной)») [8]. Сушеные морские водоросли измельчали в измельчителе для специй и просеивали через сита из нержавеющей стали с размером ячеек 0,5 мм. Выпечку бисквитных полуфабрикатов производили в печи конвекционной Roller Grill FC 260. Выпеченные изделия охлаждали при естественных условиях и анализировали через 20 ч.

Исследовались массовая доля растворимых и нерастворимых пищевых волокон по ГОСТ Р 54014, органолептические показатели порошка из морских водорослей по ГОСТ 20438, набухаемость (водопоглотительная способность) образцов продуктов переработки растительного сырья, реологические характеристики бисквитного теста на вискозиметре Брукфильда марки DV-II+PRO при температуре образца 25 °С, плотности выпечных полуфабрикатов, их влажность по ГОСТ 5900, пористость по ГОСТ 5669, удельный объем, намокаемость мякиша выпечного полуфабриката по ГОСТ 10114, средняя величина пор их мякиша с помощью цифровой камеры марки Nikon DS5100 и микроскопа марки XSP 10-640x с винтовым микроокулярном МОВ-1-16x, органолептические показатели выпечных полуфабрикатов по ГОСТ 31986, их микробиологические показатели (количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов определяли по ГОСТ 10444.15, бактерии группы кишечных палочек – по ГОСТ 31747, дрожжи и плесени – по ГОСТ 10444.12, *Staphylococcus aureus* – по ГОСТ 31746, бактерии рода *Salmonella* – по ГОСТ 31659), гигиенические показатели выпечных изделий

## ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА БИСКВИТА С ВКЛЮЧЕНИЕМ ПОРОШКА ИЗ ВОДОРΟΣЛЕЙ

(ртути – по ГОСТ 26927, свинца и кадмия – по ГОСТ 33824, мышьяка – по ГОСТ 26930, пестициды – по ГОСТ 13496.20).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании результатов информационно-патентного поиска отмечена перспективность использования сырья растительного происхождения для включения в рецептурный состав мучных кондитерских изделий в качестве источника пищевых волокон. В качестве растительной основы было принято решение использовать сушеные морские красные водоросли *Chondruscrispus* (ирландский мох или хондрус курчавый). Определили органолептические показатели порошка из морских водорослей. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика органолептических показателей сушеных морских красных водорослей *Chondruscrispus*

Table 1 – Organoleptic characteristics of dried marine red algae *Chondruscrispus*

Показатель	Характеристика
Внешний вид	тонкодисперсный порошок
Цвет	коричневый или светло-коричневый
Запах	нейтральный
Вкус	нейтральный

Установлено, что в виде порошка сушеные водоросли не имеют специфического запаха и вкуса. Определили химический состав сушеных морских водорослей. Результаты исследования представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав сушеных морских красных водорослей *Chondruscrispus*

Table 2 – Chemical composition of dried marine red algae *Chondruscrispus*

Показатель	Характеристика
Массовая доля влаги, %	10,0±0,10
Белки, %	4,6±0,05
Жиры, %	2,4±0,30
Зола, %	12,5±0,15
Общее содержание пищевых волокон, %	68,2±2,10
в том числе: нерастворимых пищевых волокон, %	10,8±1,80
растворимых пищевых волокон, %	58,8±1,60

Содержание белка и жира составляет 4,6 % и 2,4 % соответственно, что находится в пределах допустимого диапазона для красных морских водорослей данного рода. Установлено, что порошок отличается высоким

содержанием золы (12,5 %) и пищевых волокон (68,2 %). Растворимые пищевые волокна составили 58,8 % от общего количества пищевых волокон, нерастворимые – 10,8 %.

Исследовали физико-химические показатели порошка из водорослей, предположительно влияющих на свойства теста и выпеченных полуфабрикатов.

Важной технологической характеристикой пищевых волокон, входящих в состав морских водорослей, является их способность к набуханию. Сравнили водопоглотительную способность порошка из водорослей с аналогичным показателем у распространенных в пищевой промышленности добавками: пшеничным и яблочными пищевыми волокнами (рисунок 1).

Высокую водопоглотительную способность образца порошка из морских водорослей предположительно можно объяснить наличием в составе большого количества гидроксильных групп, входящих в состав каррагинана, который и удерживает молекулы воды. Произвели микробиологическую экспертизу образцов порошка из морских водорослей на соответствие требованиям ТР ЕАЭС 040/2016 по показателям безопасности.

Установлено, что по микробиологическим показателям безопасности порошок из морских водорослей соответствует требованиям, предъявляемым Техническим регламентом Евразийского экономического союза ТР ЕАЭС 040/2016.

Высокая массовая доля пищевых волокон в составе порошка из сушеных морских красных водорослей рода *Chondruscrispus* позволяет рекомендовать его к использованию при проектировании и производстве мучных кондитерских изделий повышенной пищевой ценности.

В качестве контрольного образца были использованы технология и рецептура бисквитного полуфабриката была использована рецептура № 1 «Бисквит (основной)» [8].

В образцы полуфабриката включали порошок из морских водорослей в количестве 5 %, 10 %, 15 % и 20 % от общего количества пшеничной муки. Рецептуры модельных образцов приведены в таблице 3.

Бисквитные полуфабрикаты относятся к наиболее сложным видам мучных кондитерских изделий, так как их технология предусматривает жесткое соблюдение параметров и последовательности технологических операций. Бисквитное тесто должно представлять собой устойчивую вспененную массу, полученную в результате кратковременного замеса (15–20 мин).

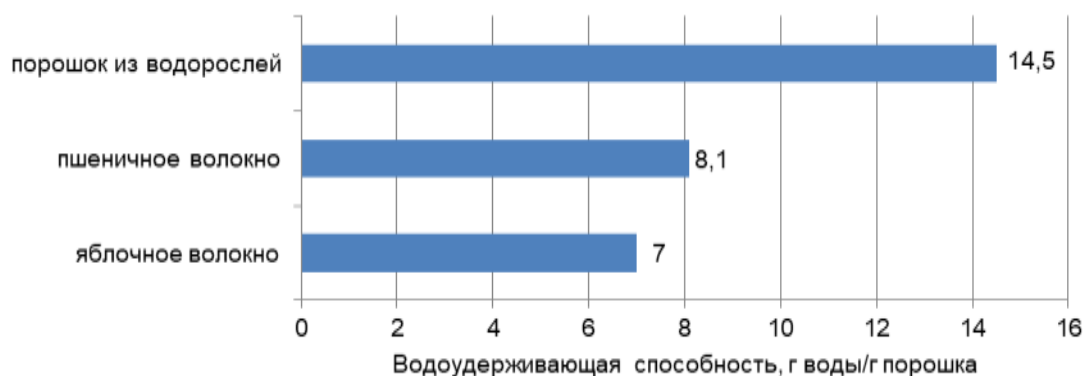


Рисунок 1 – Сравнительная водопоглотительная способность порошка продуктов переработки растительного сырья

Figure 1 – Comparative water absorption capacity of vegetable raw materials processing products

Таблица 3 – Рецептуры образцов бисквитного полуфабриката с включением порошка из морских водорослей

Table 3 – Recipes of biscuit semi-finished product samples with the inclusion of seaweed powder

Наименование сырья	Содержание сухих веществ, %	Расход сырья на 10 кг полуфабриката, нетто г				
		контрольный образец	образец № 1	образец № 2	образец № 3	образец № 4
Мука пшеничная высшего сорта	85,50	2812,0	2671,0	2531,0	2390,0	2250,0
Порошок из морских водорослей	90,00	–	141,0	281,0	422,0	562,0
Крахмал картофельный	80,00	694,0	694,0	694,0	694,0	694,0
Сахар песок	99,85	3471,0	3471,0	3471,0	3471,0	3471,0
Яйца или меланж	27,00	5785,0	5785,0	5785,0	5785,0	5785,0
Итого	–	12796,7	12796,7	12796,7	12796,7	12796,7

Необходимым условием получения основы пены (плёночного каркаса) является присутствие определенного объема воздушной фазы в пищевой системе (80–90 %).

Вспенивание (образование пены) происходит при диспергировании газа в жидкой среде. При производстве бисквитных полуфабрикатов это достигается за счет интенсивного механического воздействия рабочих органов машин (взбивания) на яйца и дальнейшей денатурации их белков с дальнейшим пенообразованием.

Пены термодинамически нестабильны, поэтому замес бисквитного теста при добавлении муки необходимо производить в кратчайшие сроки. Длительный замес приведёт к её оседанию, и как следствие, бисквит получается плотным и малопористым.

Одной из ключевых характеристик, формирующих потребительские свойства выпеч-

ного полуфабриката, являются его структурно-механические свойства.

Известно, что пористость готового изделия зависит от способа введения дополнительных ингредиентов в модельную смесь. Установили зависимость показателя пористости выпечного полуфабриката от последовательности введения в бисквитное тесто порошка из морских водорослей: в первом случае порошок добавляли в начале процесса взбивания яично-сахарной смеси; во втором случае – за 1–2 минуты до введения муки; в третьем случае – вместе с мукой.

Согласно экспериментальным данным, последовательность введения порошка из водорослей незначительно влияет на пористость готового изделия. Незначительное увеличение пористости при введении порошка в конце взбивания можно объяснить возможным взаимодействием между положи-

## ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА БИСКВИТА С ВКЛЮЧЕНИЕМ ПОРОШКА ИЗ ВОДОРΟΣЛЕЙ

тельно заряженными зарядами белка яиц и отрицательно заряженными сульфатными группами молекул каррагинана, что способствует образованию связей между рассеянными молекулами белка и полисахаридом. Молекулы белка яйца имеют нейтральный заряд, однако при снижении pH ниже изоэлектрической точки (pH = 4,8 для яичного альбумина) приобретают заряд положительный. Включение в рецептурный состав порошка из водорослей способствует незначительному снижению pH смеси, что приводит к изменению заряда бел-

ков, входящих в состав пищевой системы. При внесении порошка из морских водорослей показатель пористости снижается, однако добавление функционального ингредиента в количестве до 15 % не сказывается существенным образом на качестве готового изделия. Образец № 4 (20 % порошка от массы муки) имеет отклонение от нормы.

На следующем этапе исследования были изучены реологические свойства бисквитного теста с добавлением порошка из водорослей в различном количестве (рисунок 2).

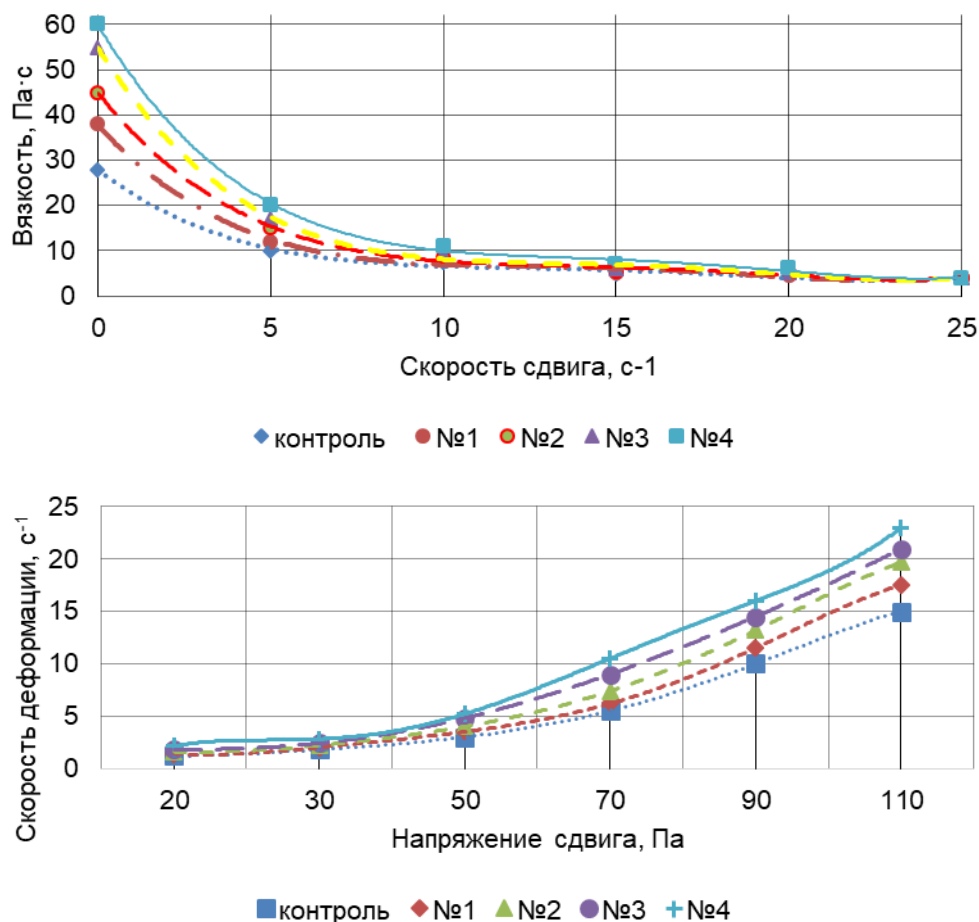


Рисунок 2 – Реологические свойства бисквитного теста с добавлением порошка из водорослей

Figure 2 – Rheological properties of sponge dough with inclusion of algae powder

Установлено, что бисквитное тесто представляет собой структурированную систему, на которую влияет приложенное напряжение сдвига и градиент скорости. Аномалия вязкости теста незаметна при невысоких градиентах скорости. Увеличение градиента скорости незначительным образом влияет на эффективную вязкость теста. Показатель вязкости образцов с включением порошка из водорослей при одинаковой скорости сдвига был выше, чем у контрольного

образца, что может быть вызвано наличием каррагинана в составе порошка.

Добавление большого количества порошка из морских водорослей способствует снижению устойчивости пищевой системы, что может быть вызвано уменьшением содержания белков клейковины (глютена) в муке. Известно, что глютен играет решающую роль в формировании пленочной каркаса теста. Снижение качества клейковины приводит к хрупкости трехмерных сетей теста, по-

сколькx связи, инициированные глютеном, теряются. Таким образом, замена слишком большого количества муки порошком из морских водорослей может разрушить систему жидкого теста, что отрицательным образом сказывается на показателях пористости и удельного объема выпечных изделий.

В выпечных бисквитных полуфабрикатах

другим важным показателем является не только пористость мякиша, но и средняя величина его пор. Зависимость средней величины пор мякиша бисквитного полуфабриката от количества внесенного в рецептурный состав теста порошка из водорослей представлена на рисунке 3.

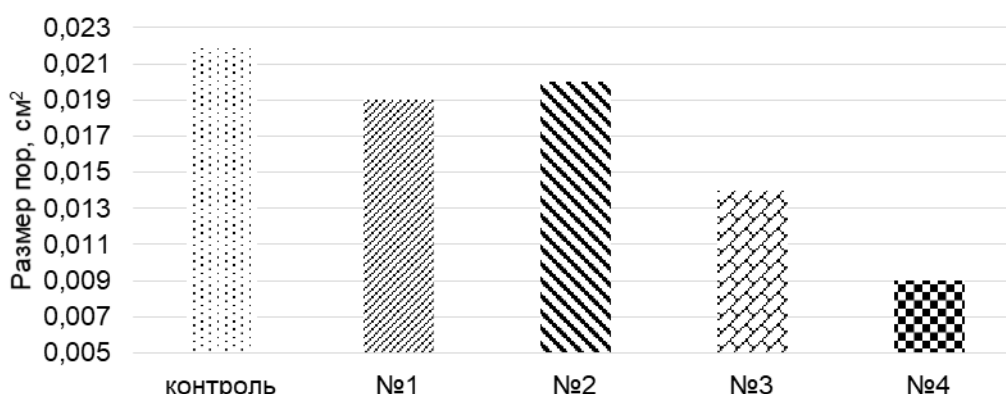


Рисунок 3 – Зависимость средней величины пор мякиша бисквитного полуфабриката от количества внесенного в рецептурный состав теста порошка из водорослей

Figure 3 – The average pore size of the biscuit semi-finished crumb

В контрольном образце бисквитного полуфабриката поры округлой формы. При добавлении и дальнейшем увеличении массовой доли порошка из морских водорослей поры становились меньше, что обусловлено повышением вязкости теста. Установлено, что включение в рецептуру порошка водорослей в количестве не более 10 % от общей

массы муки не оказывает существенного влияния на структурно-механические показатели теста и выпечных изделий.

Бисквитное тесто является по своей структуре пеной, изучали влияние массовой доли вносимого порошка из водорослей на устойчивость пены яично-сахарной смеси (рисунок 4).



Рисунок 4 – Зависимость массовой доли порошка из водорослей на устойчивость пены бисквитного теста

Figure 4 – Dependence of the mass fraction of algae powder on the stability of sponge dough foam



## ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА БИСКВИТА С ВКЛЮЧЕНИЕМ ПОРОШКА ИЗ ВОДОРΟΣЛЕЙ

Установлено, что при замене части муки на порошок из водорослей устойчивость пены увеличивается.

Замена пшеничной муки на порошок из

водорослей привела к изменению органолептических показателей выпечного изделия, приготовленного по традиционной технологии (таблица 4).

Таблица 4 – Органолептические показатели выпечных полуфабрикатов с включением порошка из водорослей

Table 4 – Organoleptic indicators of baked semi-finished products with the inclusion of algae powder

Наименование показателя	Образцы бисквитных полуфабрикатов				
	контроль	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Поверхность и форма	гладкая, без надрывов	без подрывов и трещин, соответствует форме, в которой выпекался			
Состояние мякиша	пропеченный, поры мелкие, равномерно распределены по объему, следы закала отсутствуют	пропеченный, комочки, следы непромеса и закала отсутствуют, поры мелкие, равномерно распределены по объему		пропеченный, неоднородный, с включениями комочков, присутствуют следы непромеса, пористость неравномерная	
Цвет	мякиша светло-кремовый, корки – коричневый	мякиша – светло-коричневый, корки – коричневый		мякиша – неоднородный, коричневый, корки – темно-коричневый	
Запах и вкус	приятный, свойственный данному виду изделия, без посторонних привкуса и запаха			неприятный, несвойственный бисквитному полуфабрикату	

Согласно полученным данным, введение порошка из водорослей до 10 % от массы муки (образец № 3) в рецептурный состав не влияет на основные органолептические показатели изделия. Образцы № 3 и № 4 отличались неприятным привкусом и запахом, плотным мякишем с темно-коричневыми включениями порошка из морских водорослей. Та-

Таблица 5 – Физико-химические показатели выпечных полуфабрикатов с включением порошка из водорослей

Table 5 – Physico-chemical parameters of baked semi-finished products with the inclusion of algae powder

Показатель	Образцы бисквитных полуфабрикатов				
	контроль	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Влажность теста, %	36,0	36,0	35,0	34,0	33,0
Влажность выпечного полуфабриката, %	27,5	26,7	26,1	25,5	24,9
Плотность теста, кг/м <sup>3</sup>	455,0	458,0	461,0	467,0	473,0
Пористость, %	78,0	77,0	74,0	70,0	67,0
Удельный объем, см <sup>3</sup> /100 г	514,0	525,0	523,0	507,0	486,0

Снижение пористости исследуемых полуфабрикатов, очевидно, обусловлено их высокой водосвязывающей способностью, что приводит к снижению влажности взбитой структуры бисквитной массы. С увеличением количества вносимой добавки порошка из водорослей удельный объем бисквита незначительно увеличивается, затем снижается.

Установили зависимость между количе-

ким образом, оптимальная массовая доля включения в рецептурный состав порошка из водорослей составляет 10 % от массы муки.

Провели анализ влияния массовой доли порошка из морских водорослей на физико-химические показатели выпечных полуфабрикатов (таблица 5).

ством вносимого порошка из морских водорослей и намокаемостью выпечного бисквитного полуфабриката (рисунок 5).

При оценке пищевой ценности разработанной продукции (таблица 6) выявлено, что образцы с включением порошка из морских водорослей отличались высоким содержанием золы и пищевых волокон.

Количество зольных элементов в образце

№2 увеличилось в 1,4 раза по сравнению с контрольным образцом, количество растворимых пищевых волокон также превосходит контрольный образец в 2,6 раз, нерастворимых – в 1,4 раза.

Установлено, что порошок из водорослей способствует связыванию дополнительного

количества влаги в структуре бисквитного полуфабриката за счет повышенной структурообразующей и водосвязывающей способности пищевых волокон, что положительно сказывается на характеристике органолептических показателей.



Рисунок 5 – Влияние массовой доли порошка из водорослей на намокаемость выпечного бисквитного полуфабриката

Figure 5 – The effect of the mass fraction of algae powder on the wetness of the baked biscuit semi-finished product

Таблица 6 – Сравнительная оценка количества пищевых волокон и золы в образцах бисквитного полуфабриката с включением порошка из водорослей

Table 6 – Comparative evaluation of the amount of dietary fiber and ash in the samples of biscuit semi-finished product with the inclusion of algae powder

Показатель	Образцы бисквитных полуфабрикатов				
	контроль	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Зола, %	0,82	1,12	1,20	1,45	1,64
Пищевые волокна, %	1,39	2,18	2,95	3,73	4,51
в том числе:					
нерастворимых пищевых волокон, %	0,57	0,69	0,81	0,93	1,04
растворимых пищевых волокон, %	0,81	1,46	2,10	2,75	3,39

Структура полуфабриката отличается повышенной прочностью, что позволяет снизить потери продукта при хранении и транспортировке, повышается пищевая ценность изделия.

На основе полученных данных разработана технология производства бисквита с включением порошка из водорослей. Рецептурная композиция представлена в таблице 7.

Таблица 7 – Рецептурная композиция бисквита с включением порошка из водорослей

Table 7 – Recipe composition of biscuit with inclusion of algae powder

Наименование сырья	Масса сырья на 1000 г полуфабриката, г	
	в натуре	в сухих веществах
Мука пшеничная высшего сорта	253,6	216,8
Порошок из морских водорослей	28,2	25,3
Крахмал картофельный	69,5	55,6
Сахар	347,7	347,2
Яйца или меланж	579,6	156,5
Итого	1282,0	801,5
Выход	1000,0	751,8

Модельные образцы теста приготавливали следующим образом. Яйца соединяли с сахаром и подвергали процессу взбивания до увеличения объема смеси в 3 раза. За 2 минуты до окончания взбивания добавляли порошок из морских водорослей. В смесь вносили

муку, которую предварительно соединили с картофельным крахмалом, эссенцию и перемешивали массу в течение 10–15 с. Тесто массой 250 г разливали в формы и выпекали при температуре 180 °С в течение 30 минут. Выпеченный бисквит охлаждали в течение от

**ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА БИСКВИТА  
С ВКЛЮЧЕНИЕМ ПОРОШКА ИЗ ВОДОРΟΣЛЕЙ**

20 до 30 мин, вынимали из форм и выстаивали от 8 до 10 ч при температуре от 15 °С до 20 °С. Органолептические показатели бисквита с включением порошка из водорослей соот-

ветствуют заявленным в таблице 8. Физико-химические показатели качества разработанного бисквита с включением порошка из водорослей представлены в таблице 9.

Таблица 8 – Органолептические показатели бисквита с включением порошка из водорослей

Table 8 – Organoleptic characteristics of a sponge cake with the inclusion of algae powder

Показатель	Характеристика
Поверхность и форма	без подрывов и трещин, соответствует форме, в которой выпекался
Состояние мякиша	пропеченный, комочки, следы непромеса и закала отсутствуют, поры мелкие, равномерно распределены по объему
Цвет	мякиш – светло-коричневый, поверхности – коричневый
Запах и вкус	свойственный данному виду изделия, посторонний привкус и запах отсутствует

Таблица 9 – Физико-химические показатели качества разработанного бисквита с включением порошка из водорослей

Table 9 – Physico-chemical quality indicators of the developed sponge cake with the inclusion of algae powder

Наименование показателя	Значение показателя
Влажность теста, %	35,0
Влажность выпечного полуфабриката, %	26,1
Плотность теста, кг/м <sup>3</sup>	461,0
Пористость, %	74,0
Удельный объем, см <sup>3</sup> /100 г	523,0
Намокаемость, %	294,0

Установили пищевую ценность разработанного бисквита с включением порошка из водорослей, что представлено в таблице 10.

Таблица 10 – Пищевая ценность бисквита с включением порошка из водорослей на 100 г

Table 10 – Nutritional value of a sponge cake with the inclusion of algae powder per 100 g

Наименование веществ	Контроль	Бисквит с включением порошка из водорослей
Белки, г	10,3	10,2
Жиры, г	7,0	7,0
Углеводы, г	60,7	60,7
Пищевые волокна, г	1,1	2,9
Зола, г	0,8	1,2
<b>Минеральные вещества</b>		
Натрий, мг	80,8	80,7
Калий, мг	129,5	126,2
Кальций, мг	39,5	38,9
Магний, мг	11,6	11,3
Фосфор, мг	136,9	134,6
Железо, мг	1,7	2,1
Энергетическая ценность, ккал	347,0	339,3

Согласно МР 2.3.1.1915, рекомендуемая суточная потребность в каррагинане у взрослого человека составляет 2 г. При употреблении 100 г бисквита с включением порошка из водорослей удовлетворение суточной потребности в данном биологически активном ингредиенте составит 125 % (2,5 г), что позволяет отнести разработанный полуфабрикат к продукции функционального назначения.

Исследовали микробиологические показатели безопасности разработанного бисквитного полуфабриката согласно Техническому регламенту Таможенного союза 021/2011.

Установлено, что в образцах полуфабрикатов при хранении при температуре 4±2 °С бактерии группы кишечной палочки, *S. aureus* и патогенные микроорганизмы рода *Salmonella* обнаружены не были. Полученные экспери-

ментальные данные подтвердили соответствие санитарно-гигиенического режима производства и режимов хранения требованиям технического регламенту Таможенного союза 021/2011.

В образце, выработанном по контрольной технологии и рецептуре, при длительном хранении (72 ч) наблюдался рост плесневых грибов и дрожжей. Данный факт можно объяснить высоким показателем пористости выпечного изделий, что, в свою очередь, обуславливает доступ воз-

духа, что является необходимым условием для роста и развития плесневых грибов.

В разработанном образце пористость снизилась, что, вероятно, негативным образом повлияло на рост плесневых грибов и дрожжей.

Провели исследование по определению отсутствия токсичных элементов в разработанных образцах мучных кондитерских изделий согласно Техническому регламенту Таможенного союза 021/2011. Результаты исследования представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Содержание токсичных элементов в бисквите с включением порошка из водорослей

Table 11 – The content of toxic elements in a sponge cake with the inclusion of algae powder

Наименование показателя	Допустимые уровни мг/кг, не более	Значение показателя
<b>Ионы тяжелых металлов:</b>		
Свинец	0,50	менее 0,001
Мышьяк	0,30	менее 0,001
Кадмий	0,10	менее 0,001
Ртуть	0,02	не обнаружено
<b>Пестициды:</b>		
ГХЦГ α, β, γ-изомеры)	0,20	менее 0,001
ДДТ и его метаболиты	0,02	менее 0,001

Результаты исследований подтверждают соответствие разработанного бисквитного полуфабриката санитарно-гигиеническим нормативам по показателям качества и пищевой безопасности.

### ВЫВОДЫ

В ходе исследования проводилось изучение влияния массовой доли порошка из морских водорослей на функционально-технологические свойства теста и бисквитного полуфабриката. Химический состав порошка отличается повышенным содержанием золы, пищевых волокон, а также повышенной водоудерживающей способностью. Дополнительно следует отметить наличие в порошке из водорослей йода, отсутствующего в пшеничной муке, а также повышенное содержание других минеральных веществ и витаминов. Определены потребительские свойства: органолептические и физико-химические показатели. Добавление в рецептурный состав бисквитного полуфабриката порошка из морских водорослей позволяет решить две важные задачи: обогатить целевой продукт физиологически активными компонентами, а также улучшить структуру пищевой системы за счет наличия в порошке полисахаридов, обладающих структурообразующим и стабилизирующим эффектами. Включение в рецептурный состав порошка из морских водорослей способствует увеличению вязкости пищевой системы, снижение пористости вы-

печного полуфабриката. Полуфабрикат с добавлением морских водорослей отличается повышенной хранимоспособностью и способностью к транспортированию. При разработке рецептуры бисквита с включением порошка из водорослей установлена оптимальная его массовая доля, которая составила 10 % от массы муки. Использование порошка из водорослей рода *Chondrus crispus* для замены муки в хлебобулочных изделиях представляет собой новое направление развития и использования морских растений в пищевой промышленности.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Божко, С.Д., Чернышова, А.Н., Ершова, Т.А., Серженко, А.С. Обзор разработок изделий из бисквитного теста специального назначения // Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК – продукты здорового питания. 2019. № 3 (29). С. 43–52.
2. Корячкина, С.Я. Использование нетрадиционного сырья в технологии бисквита / С.Я. Корячкина [и др.] // Хлебопродукты. 2015. № 6. С. 44–45.
3. Козлова, Е.И. Применение ламинарии при производстве хлебобулочных и кондитерских изделий // Образование и наука без границ: фундаментальные и прикладные исследования. 2017. № 6. С. 249–251.
4. Сокол, Н.В., Шепеленко, Э.А. Производство мучных кондитерских изделий с морской водорослью в качестве БАД // Новые технологии. 2017. № 1. С. 53–58.
5. Min, H. Eucheuma powder as a partial flour replacement and its effect on the properties of sponge

## ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА БИСКВИТА С ВКЛЮЧЕНИЕМ ПОРОШКА ИЗ ВОДОРΟΣЛЕЙ

cake / H. Min, Y. Hongshun // LWT – Food Science and Technology. 2019. 110. pp. 262–268.

6. Structural characteristics of phycobiliproteins from red alga *Mazzaella japonica* / Y. Kitade [et al.] // Journal of Food Biochemistry, 42(1), e12436.

7. Ткаченко, А.С., Наконечная, О.А., Горбач, Т.В., Ткаченко, М.А. Каррагинаны: польза или вред? // Вестник Витебского государственного медицинского университета. 2018. Том 17. № 1. С. 7–13.

8. Сборник рецептур мучных кондитерских и булочных изделий / Составитель Павлов А.В. М. : Гидрометеиздат, 1998. 299 с.

### **Информация об авторах**

*Р.А. Журавлев – кандидат технических наук, доцент кафедры общественного питания и сервиса Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный технологический университет».*

*Е.Г. Дунец – кандидат технических наук, доцент кафедры общественного питания и сервиса Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный технологический университет».*

*Т.А. Джум – кандидат технических наук, доцент кафедры общественного питания и сервиса Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный технологический университет».*

*М.Ю. Тамова – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой общественного питания и сервиса Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный технологический университет».*

### **REFERENCES**

1. Bozhko, S.D., Chernyshova, A.N., Ershova, T.A. & Sergenko, A.S. (2019). Review of the development of products made of special purpose biscuit dough. *Technologies of the food and processing industry of the agro-industrial complex - healthy food products*. 3 (29). 43-52. (In Russ.).

2. Koryachkina, S.Ya. [et al.]. (2015). The use of unconventional raw materials in biscuit technology. *Bread products*. (6). 44-45. (In Russ.).

3. Kozlova, E.I. (2017). The use of laminaria in the production of bakery and confectionery products. *Education and science without borders: fundamental and applied research*. (6). 249-251. (In Russ.).

4. Sokol, N.V. & Shepelenko, E.A. (2017). Production of flour confectionery products with seaweed as dietary supplements. *New technologies*. (1). 53-58. (In Russ.).

5. Min, H. & Hongshun, Y. (2019). Eucheuma powder as a partial flour replacement and its effect on the properties of sponge cake. *LWT - Food Science and Technology*. (110). 262-268.

6. Kitade, Y. [et al.]. (2017). Structural characteristics of phycobiliproteins from red alga *Mazzaella japonica*. *Journal of Food Biochemistry*, 42(1), e12436.

7. Tkachenko, A.S., Nakonechnaya, O.A., Gorbach, T.V., Tkachenko, M.A. (2018). Carrageenans: benefit or harm? *Bulletin of the Vitebsk State Medical University*. 17(1). 7-13. (In Russ.).

8. Compiled by Pavlov A.V. (1998). *Collection of recipes for flour confectionery and bakery products*. M. : Hydrometeoizdat. (In Russ.).

### **Information about the authors**

*R.A. Zhuravlev - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Public Catering and Service of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Kuban State Technological University".*

*E.G. Dunets - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Public Catering and Service of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Kuban State Technological University".*

*T.A. Dzhum - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Public Catering and Service of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Kuban State Technological University".*

*M.Y. Tamova - Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Public Catering and Service of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Kuban State Technological University".*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 21.02.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 21 Feb 2023; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*



Научная статья  
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)  
УДК 664. 858.8

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.012



## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ БАХЧЕВЫХ КУЛЬТУР В ПРОИЗВОДСТВЕ МАРМЕЛАДА

Уришбай Чоманович Чоманов <sup>1</sup>, Гулжан Ералиевна Жумалиева <sup>2</sup>,  
Гульнара Сундетбаевна Актокалова <sup>3</sup>, Маржан Амангельдиевна Идаятова <sup>4</sup>,  
Дулат Болатулы Муратханов <sup>5</sup>, Газиза Турдалиевна Жумалиева <sup>6</sup>

<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6</sup> Казахский научно-исследовательский институт перерабатывающей и пищевой промышленности, Алматы, Республика Казахстан

<sup>1</sup> u.chomanov@rpf.kz, <https://orcid.org/0000-0002-5594-8216>

<sup>2</sup> g.zhumalievna@rpf.kz, <https://orcid.org/0000-0002-5028-465X>

<sup>3</sup> g.aktokalova@rpf.kz, <https://orcid.org/0000-0003-1025-4234>

<sup>4</sup> idayatova\_m@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8521-681X>

<sup>5</sup> dulat.muratkhanov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2447-4599>

<sup>6</sup> gaziza\_jumalievna@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9595-754X>

**Аннотация.** Целью данного исследования является использование продуктов переработки бахчевых культур в производстве мармелада, содержащие значительное количество витаминов и минеральных веществ, играющих важную роль для повышения иммунитета. Изучение использования побочных продуктов переработки арбуза в производстве мармеладов с применением разных студнеобразователей показал, что пектин, агар-агар и желатин пригодны для использования в качестве желирующих веществ в производстве мармелада. Разработана технология приготовления мармеладных изделий во фракционировании сырья на сок и мякоть в соотношении 90:10. Выявлено улучшение вкуса и консистенции за счет ультразвуковой обработки овощного сырья на гомогенизаторе. Были изготовлены лабораторные образцы мармеладов с добавлением различной дозировки наполнителей – моркови и настойки шиповника. Установлено, что добавление настойки шиповника более 10 % придает готовым изделиям кисловатый привкус и добавление моркови свыше 20 % ухудшает цвет, вкус и консистенцию изделий. Наилучшие показатели по физико-химическим и органолептическим показателям имеют мармелады с соотношением арбузного сока и арбузной мякоти 90:10 с добавлением моркови до 20 % и настойки шиповника до 10 %.

**Ключевые слова:** мармелад, побочные продукты переработки арбуза, желатин, агар-агар, пектин, морковь, шиповник.

**Благодарности:** Исследование было поддержано финансированием научно-технической программы Министерства сельского хозяйства РК на 2021–2023 годы BR10764970 «Разработка наукоемких технологий глубокой переработки с/х сырья в целях расширения ассортимента и выхода готовой продукции с единицы сырья, а также снижения доли отходов в производстве продукции» в рамках выполнения проекта «Разработка техники и технологии хранения и комплексной и глубокой переработки бахчевых культур (арбуз, тыква и др.) для производства концентратов для соков и детского питания (пюре), кондитерских изделий».

**Для цитирования:** Использование продуктов переработки бахчевых культур в производстве мармелада / У. Ч. Чоманов [и др.]. // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 98–106. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.012. EDN: <https://elibrary.ru/KGBUNX>.

Original article

## USE OF MELON PROCESSING PRODUCTS IN PRODUCTION OF MARMALADE

Urishbai C. Chomanov<sup>1</sup>, Gulzhan E. Zhumaliyeva<sup>2</sup>, Gulnara S. Aktokalova<sup>3</sup>,  
Marzhan A. Idayatova<sup>4</sup>, Dulat B. Muratkhanov<sup>5</sup>, Gaziza T. Zhumaliyeva<sup>6</sup>

<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6</sup> Kazakh research institute of processing and food industry, Almaty, Republic of Kazakhstan

<sup>1</sup> u.chomanov@rpf.kz, <https://orcid.org/0000-0002-5594-8216>

<sup>2</sup> g.zhumaliyeva@rpf.kz, <https://orcid.org/0000-0002-5028-465X>

<sup>3</sup> g.aktokalova@rpf.kz, <https://orcid.org/0000-0003-1025-4234>

<sup>4</sup> idayatova\_m@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8521-681X>

<sup>5</sup> dulat.muratkhonov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2447-4599>

<sup>6</sup> gaziza\_jumaliyeva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9595-754X>

**Abstract.** *The purpose of this study is the use of melon processing products in the production of marmalade containing a significant amount of vitamins and minerals that play an important role in improving immunity. The study of the use of by-products of watermelon processing in the production of marmalades with the use of various jelly-making agents showed that pectin, agar-agar and gelatin are suitable for use as gelling agents in the production of marmalade. The technology of preparation of marmalade products in the fractionation of raw materials into juice and pulp in a ratio of 90:10 has been developed. The improvement of taste and consistency was revealed due to ultrasonic processing of vegetable raw materials on a homogenizer. Laboratory samples of marmalades were made with the addition of various dosages of fillers - carrots and rosehip tincture. It was found that the addition of rosehip tincture of more than 10 % gives the finished products a sour taste and the addition of carrots over 20 % worsens the color, taste and consistency of the products. The best indicators for physico-chemical and organoleptic indicators are marmalades with a ratio of watermelon juice and watermelon pulp 90:10 with the addition of carrots up to 20 % and rosehip tincture up to 10 %.*

**Keywords:** marmalade, by-products of watermelon processing, gelatin, agar-agar, pectin, carrots, rosehip.

**Acknowledgements:** *The research was supported by the financing of the scientific and technical program of the Ministry of Agriculture of the Republic of Kazakhstan for 2021-2023 BR10764970 "Development of high-tech technologies for deep processing of agricultural raw materials in order to expand the range and output of finished products from a unit of raw materials, as well as reduce the share of waste in production" within the framework of the project "Development of equipment and technology of storage and integrated and deep processing of melon crops (watermelon, pumpkin, etc.) for the production of concentrates for juices and baby food (puree), confectionery".*

**For citation:** Chomanov, U.C., Zhumaliyeva, G.E., Idayatova, M.A., Muratkhanov, D.B. & Zhumaliyeva, G.T. (2023). Use of melon processing products in production of marmalade. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 98-106. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.012. EDN: <https://elibrary.ru/KGBUNX>.

### ВВЕДЕНИЕ

Современные потребители становятся все более заботливыми о своем здоровье и очень внимательно относятся к еде, которую они потребляют. Потребители хотят не только возместить энергозатраты, но и получить полезный эффект, который позитивно повлияет на здоровье человека и будет способствовать снижению риска развития алиментарно-зависимых заболеваний (сердечно-

сосудистых и онкологических заболеваний, сахарного диабета и ожирения).

Изменение отношения и восприятия людей в значительной степени влияет на характер потребления. Таким образом, рост рынка здорового питания является прямым следствием изменений в моделях потребительского поведения [1, 2].

В настоящее время функциональные продукты используются для замены или расширения ассортимента регулярно употребляемых



продуктов. Создание функциональных продуктов питания на основе различного растительного сырья способствует улучшению определенных защитных функций организма, повышению его сопротивляемости болезням и улучшению качества питания за счет сбалансированности питательных веществ [3].

Кондитерские изделия, такие как жевательная резинка, конфеты и мармелад, являются пищевыми матрицами, которые благодаря своей популярности среди потребителей подходят для добавления функциональных ингредиентов, таких как витамины, антиоксиданты, клетчатка и пробиотические микроорганизмы [4].

Также с целью повышения питательной ценности и замены традиционных красителей и искусственных ароматизаторов добавление фруктовой мякоти в желейные конфеты стало обычным явлением, являясь альтернативой, удовлетворяющей спрос на более натуральные продукты.

Казахстан, имея выгодные природно-климатические условия для производства и переработки плодоовощной продукции, из-за отсутствия техники и технологии не входит в состав стран основных производителей. Отсутствие предприятий, перерабатывающих бахчевые культуры, указывает на необходимость комплексной и рациональной переработки таких культур для производства пищевых продуктов, что является актуальной задачей [5].

Большинство бахчевых культур продается в свежем виде. В мировом рынке бахчевые культуры перерабатывают следующим образом: семена используют как посевной материал или для производства лечебно-профилактических препаратов или получают масло; из корок производят цукаты; из мякоти плодов – порошок, пюре, джемы, повидло; сок используется в свежем виде [6, 7].

В последние несколько лет задача исследователей состоит в том, чтобы найти более экологически устойчивое производство для сокращения образования отходов. В этом отношении актуальны ресурсосберегающие производства. Это стратегия управления отходами, целью которой является переработка отходов, которые считаются ресурсом для повторного использования в других производствах. Производство без отходов включает в себя разработку продуктов и процессов, при которых отход не отправляется на свалки или в мусоросжигательные заводы [8, 9].

Одним из рациональных путей решения данной проблемы является разработка ресурсосберегающей технологии производства

мармеладов на основе бахчевых культур [10, 11].

Основные задачи исследования: исследование влияния побочных продуктов переработки арбуза на качество мармеладов; проведение сравнительного отбора студнеобразователя; разработка технологий и рецептур приготовления мармеладов с применением побочных продуктов переработки арбуза; определение и сравнение органолептических показателей разработанных мармеладов и физико-химических показателей разработанных мармеладов.

## МЕТОДЫ

Экспериментальные работы проводились в лаборатории по технологии переработке и хранения продуктов растениеводства ТОО «Казахский научно-исследовательский институт перерабатывающих и пищевых продуктов». Были определены органолептические и физико-химические показатели (влажность, массовая доля сухих веществ, содержание редицирующих веществ, титруемая и активная кислотность). Определение кислотности проводили в соответствии с ГОСТ 5898-87. Определение влажности проводили на влагомере МХ-50. Исследование проводили согласно инструкции: отбирали 5 грамм навески, распределяли её равномерным слоем на чашку, устанавливали температуру 130 °С. Для начала измерения нажимали кнопку «start». Время определяется прибором автоматически. При этом режиме скорость измерения имеет значения 0,05 % / мин. Содержание сухих веществ и содержание сахарозы определяли на рефрактометре СНЕЛ-104. Принцип действия рефрактометра заключается в регистрации критического угла преломления при направлении света на границу раздела двух сред с разными показателями преломления. Одна из сред – это измерительная призма рефрактометра, изготовленная из сапфира, с высоким показателем преломления, а другая – измеряемое вещество с меньшим показателем преломления. Метод, используемый при определении содержания сухих веществ и содержание сахарозы, – непосредственное нанесение образца или раствора приготовленного из образца на измерительную призму. Раствор готовили, растворяя исследуемый продукт в дистиллированной воде с соотношением 1:1. Для достижения однородной консистенции раствор тщательно перемешивали при этом нагревали на водяной бане при температуре 60–70 °С. После полного растворения исследуемого продукта полученный раствор охла-

**ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2023**

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ БАХЧЕВЫХ КУЛЬТУР В ПРОИЗВОДСТВЕ МАРМЕЛАДА

ждали, т.к. диапазон рабочих температур данного рефрактометра включает от  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Соответственно температура исследуемого образца должна быть в пределах этих значений. Далее измеряемое вещество наносили на измерительную призму так, чтобы она покрывала всю поверхность призмы. Затем закрывали крышкой и нажимали кнопку «старт», выбирая нужный режим.

Определение содержания сахарозы выполняли по  $\text{Vix}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Для достижения поставленной цели авторами была проведена пробная выработка мармелада на основе побочных продуктов переработки арбуза с добавками и выполнена проверка его органолептических и физико-химических показателей. Изготовление образцов мармелада на основе побочных продуктов переработки арбуза с добавками и студнеобразователями осуществляли в соответствии со схемой, представленной на рисунке 1.

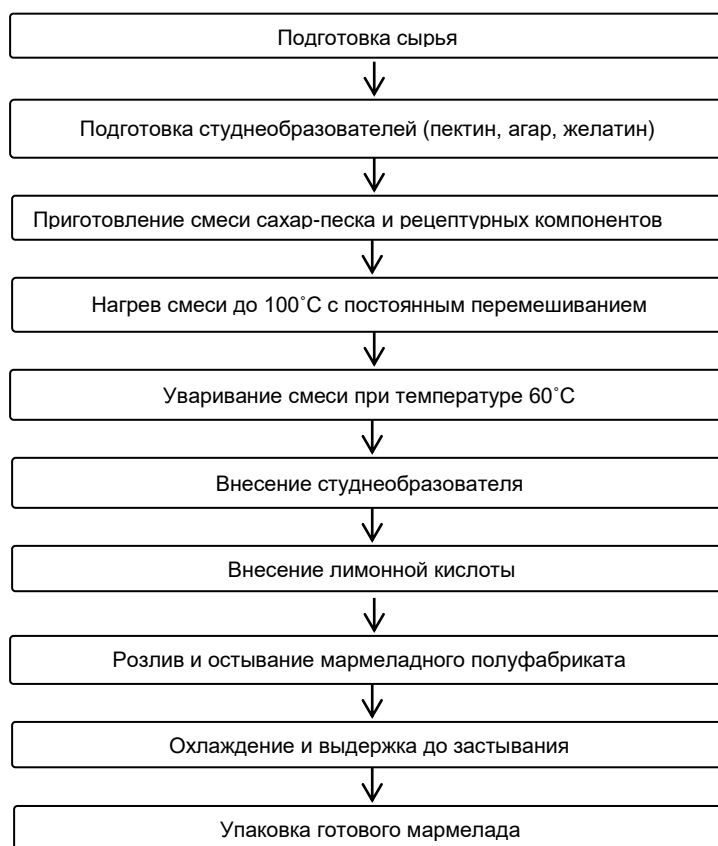


Рисунок 1 – Схема производства мармелада в лабораторных условиях

Figure 1 – The scheme of marmalade production in laboratory conditions

Для выполнения работы предварительно была изготовлена экспериментальная смесь, которая состоит из арбузного сока и арбузной мякоти. Смесь смешивали с рецептурными компонентами и уваривали при температуре  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  при постоянном перемешивании. В готовую смесь вносили подготовленный студнеобразователь. Внесение сахара дает мармеладу дополнительную сладость. Он предотвращает слипание в упаковке мармелада, обеспечивает дополнительную консервацию, отчего мармелад дольше хранится. В последнюю очередь добавляли лимонную кислоту.

Фракционирование сырья на сок и мякоть провели со следующим соотношением: 90:10; 70:30; 50:50; 20:80. Смесь обработали ультразвуком с постоянной частотой 20 кГц и крутящим моментом 70 Nm в течение 30 мин. При ультразвуковой обработке происходит нетермическая инверсия сахарозы, содержащейся в сырье, и частичное разрушение моносахаридов с образованием бесцветных продуктов, не влияющих на органолептические свойства обработанного пюре. Конечный продукт приобретает гелевую консистенцию и улучшаются органолептические характеристики: аромат становится более

выраженным, вкус более сладким и приятным, повышается вязкость.

Для придания новому продукту большей функциональной значимости в него добавляли наполнители в количестве, установленном экспериментальным путем.

В качестве базовой рецептуры была взята вышеуказанная рецептура с соотношением сока и мякоти арбуза 90:10. Для выбора оптимального количественного соотношения наполнителей приготовлены образцы с различными соотношениями столовой моркови (10 %, 20 %, 30 % и 40 %) и настойки шиповника (5 %, 10 %, 15 %) при выработке мармелада.

Плоды шиповника имеют характерное строение, где 1/3 составляют семена, а мякоть содержит большое количество витамина С, который желательно максимально извлечь. Для этого промыли проточной водой плоды шиповника, затем измельчили и пропустили на гомогенизаторе Bandelin Sonopuls UW 2200 ультразвуковым преобразователем с частотой колебаний 20 кГц и крутящим моментом 70 Nm и нагрели настойку до 55–60 °С в течение 30 мин (соотношение ягоды шиповника и воды (1:2), после ультразвука настойку шиповника процеживали.

Настойка имела темно-коричневый цвет, вкус, свойственный шиповнику. Морковь промывали, очищали и измельчали до размера частиц 0,5–1 мм.

Таблица 1 – Органолептические показатели мармеладных изделий на основе арбузного пюре с добавлением моркови и настойки шиповника

Table 1 – Organoleptic characteristics of marmalade products based on watermelon puree with the addition of carrots and rosehip tincture

Образцы мармелада	Внешний вид	Вкус и запах	Цвет	Консистенция	Поверхность
1	2	3	4	5	6
Контроль	Правильная форма, с четким контуром. Без деформации	Ярко выраженный арбузный вкус и аромат	Равномерный, ярко-красный	Студнеобразная, прозрачная на изломе	Следы рисунков от разных форм, гляncованная, без обсыпки, прозрачная
Образец 1		Выраженный арбузный вкус и аромат	Равномерный, ярко-красный	Студнеобразная, упругая, прозрачная на изломе	Следы рисунков от разных форм, гляncованная, прозрачная
Образец 2	Правильная форма, с четким контуром. Без деформации	Слабо выраженный арбузный вкус и аромат	Равномерный, красный	Студнеобразная, упругая, прозрачная на изломе	Следы рисунков от разных форм, гляncованная, прозрачная
Образец 3		Слабо-выраженный арбузный вкус и аромат, кисловатый	Равномерный темно-красный,	Студнеобразная, прозрачная на изломе	Следы рисунков от разных форм, гляncованная, прозрачная
Образец 4		Слабо-выраженный арбузно-морковный вкус и аромат	Равномерный, красновато-морковный	Студнеобразная, полупрозрачная на изломе	Следы рисунков от разных форм, гляncованная, полупрозрачная
Образец 5		Слабо-выраженный арбузно-морковный вкус и аромат	Равномерный, морковный	Студнеобразная, полупрозрачная на изломе	

Лабораторные образцы мармелада готовили со следующим соотношением моркови и настойки шиповника:

- Контроль – мармелад из арбузного пюре;
- Образец 1 – с внесением моркови в количестве 10 % и 5 % настойки шиповника в арбузное пюре;
- Образец 2 – с внесением моркови в количестве 10 % и 10 % настойки шиповника в арбузное пюре;
- Образец 3 – с внесением моркови в количестве 10 % и 15 % настойки шиповника в арбузное пюре;
- Образец 4 – с внесением моркови 20 % и 5 % настойки шиповника в арбузное пюре;
- Образец 5 – с внесением моркови 20 % и 10 % настойки шиповника в арбузное пюре;
- Образец 6 – с внесением моркови 20 % и 15 % настойки шиповника в арбузное пюре;
- Образец 7 – с внесением моркови 30 % и 5 % настойки шиповника в арбузное пюре;
- Образец 8 – с внесением моркови 30 % и 10 % настойки шиповника в арбузное пюре;
- Образец 9 – с внесением моркови 30 % и 15 % настойки шиповника в арбузное пюре.

В приготовленных образцах определяли органолептические и физико-химические показатели качества. В таблице 1 приведены органолептические показатели мармелада из арбузного пюре с добавлением моркови и настойки шиповника.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ БАХЧЕВЫХ КУЛЬТУР В ПРОИЗВОДСТВЕ МАРМЕЛАДА

Продолжение таблицы 1 / Table 1 continued

1	2	3	4	5	6
Образец 6		Выраженный кисло- ватый, арбузно- морковный вкус и аромат	Равномерный, темно- морковный	Студнеобразная, полупрозрачная на изломе	
Образец 7	Правильная форма. С нечетким контуром	Выраженный, морковный вкус и аромат	Равномерный, морковный	Студнеобразная, видны мелкие включения на изломе	Следы рисунков от разных форм, поверхность шероховатая не глянцованная, не- прозрачная
Образец 8		Выраженный, морковный вкус и аромат	Равномерный, морковный	Студнеобразная, видны мелкие включения на изломе	
Образец 9		Выраженный, кисло- ватый морковный вкус и аро- мат	Равномерный, темно- морковный	Студнеобразная, видны мелкие включения на изломе	

Готовые изделия, изготовленные по указанным соотношениям, представлены на рисунке 2.



Контроль 1 2 3 4

*Контроль – арбузный сок 100 %;  
1 – соотношение арбузного сока и мякоти – 90:10; 2 – соотношение арбузного сока и мякоти – 70:30; 3 – соотношение арбузного сока и мякоти – 50:50; 4 – соотношение арбузного сока и мякоти – 20:80*

Рисунок 2 – Мармелад с разным соотношением арбузного сока и мякоти

Figure 2 – Marmalade with a different ratio of watermelon juice and pulp

По органолептическим показателям готовые изделия, представленные на рисунке 2, видно, что цвет у испытуемых образцов темно-красный, в отличие от контрольного, который имеет ярко-красный цвет. У всех образцов цвет однородный, без наличие пятен и затемнений, вкус и запах готовых изделий арбузный, сладкий. Замечено уменьшение прозрачности и глянца на поверхности мармеладов по мере увеличения дозировки мякоти и уменьшения сока арбуза. Также добавление в большом количестве мякоти снижало упругость готовых изделий, однородность консистенции и ухудшало формоустойчивость изделий.

В результате органолептической и де-густационной оценки наибольший балл получил образец 1, обладающий наиболее приятным и сладким вкусом, презентабельным внешним видом, студнеобразной и упругой консистенцией.

В ходе органолептической оценки выработанных образцов мармелада было выявлено соответствие требованиям ГОСТ 6442-2014 «Мармелад. Общие технические условия» по таким показателям, как вкус, запах, цвет, консистенция. Хорошими органолептическими показателями обладали все образцы, кроме образцов 7, 8 и 9. В этих образцах выявлены следующие недостатки: кисловатый привкус и затемнённый цвет изделий, поверхность изделий шероховатая, неравномерная и непрозрачная при изломе, видны мелкие включения на изломе. Были определены физико-химические показатели готовых изделий.

Студнеобразующая способность сырья зависит от содержания в нем сухих веществ и студнеобразователей. Индикатором готовности является содержание сухих веществ, которое по окончании процесса уваривания должно достигнуть 68–73 % и редуцирующих веществ 16–20 %. Массу охлаждаем так, чтобы температура ее была выше температуры студнеобразования всего на 5–7 °С. При приготовлении массы на желатине после уваривания охлаждаем до 60–80 °С. Затем все быстро перемешиваем и сразу отливаем в формы.

В данной работе были получены мармеладные изделия с применением различных студнеобразователей (агар, пектин, желатин). Каждый студнеобразователь добавлялся строго по технологии и при соблюдении продолжительности набухания, а также температуры набухания.

Таблица 2 – Физико-химические показатели мармеладов на основе арбузного пюре

Table 2 – Physico-chemical parameters of marmalades based on watermelon puree

Наименование показателя	Опытные образцы									
	Конт-роль	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Кислотность, град	8,4	8,7	9,1	10,4	9,5	9,9	10,3	10,2	10,4	11,2
Активная кислотность, ед. рН	3,6	3,5	3,3	3,0	3,3	3,3	3,0	3,1	3,0	2,8
Массовая доля влаги, %	28,7	28,5	28,7	28,5	27,8	27,8	26,4	25,4	25,6	25,4
Массовая доля сухих веществ, %	71,3	71,5	71,3	71,5	72,2	72,2	73,6	74,6	74,4	74,6

Пробные выработки образцов мармелада выполнялись по отработанной в лабораторных условиях рецептуре.

Полученные органолептические и фи-

зико-химические показатели качества выработанных образцов с различными студнеобразователями представлены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Органолептическая оценка готовых продуктов

Table 3 – Organoleptic evaluation of finished products

Наименование показателя	Мармелад на пектине	Мармелад на агаре	Мармелад на желатине
Внешний вид	Правильная форма, без деформаций		
Вкус и запах	Ярко выраженный вкус и запах арбуза	Ярко выраженный вкус и запах арбуза	Ярко выраженный вкус и запах арбуза
Цвет	Равномерный и ярко выраженный красный цвет	Равномерный и ярко выраженный красный цвет	Равномерный и ярко выраженный красный цвет
Консистенция	Студнеобразная и слегка затяжистая	Студнеобразная и слегка затяжистая, упругая и прозрачная при изломе	Студнеобразная и слегка затяжистая, упругая и прозрачная при изломе
Поверхность	Полупрозрачная, без обсыпки. Следы рисунков от разных форм	Полупрозрачная, без обсыпки. Следы рисунков от разных форм	Глянцеванная, непрозрачная, без обсыпки. Следы рисунков от разных форм

В ходе органолептической оценки у всех образцов мармелада консистенция была однородная, без постороннего запаха и вкуса, вкус сладкий, ярко-выраженный арбузный, цвет равномерный, ярко-выраженный красный. В рецептуре предусмотрено внесение лимонной кислоты в количестве 1,0 % к массе изделий. При разработке рецептур учитывали, что избыток кислоты отрицательно влияет на величину пластической прочности студней. Наибольшая формоустойчивость мармеладов обеспечивается при рН > 3,8.

По данным таблицы 4 видно, что показатели кислотности выработанных мармеладов находятся в пределах от 7,5 до 8,9 градусов. Также замечено, что по содержанию массовой доли влаги мармелад на пектине незначительно выше по сравнению с другими образцами.

Таблица 4 – Физико-химические показатели мармеладов

Table 4 – Physico-chemical parameters of marmalades

Наименование показателя	на пектине	на агаре	на желатине
Кислотность, град	8,3	8,9	7,5
Активная кислотность, ед. рН.	3,6	3,5	3,8
Массовая доля влаги, %	28,2	27,2	28,0
Содержание редуцирующих веществ, %	17,2	19,5	17,7
Массовая доля сухих веществ, %	71,8	70,8	72,0

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ БАХЧЕВЫХ КУЛЬТУР В ПРОИЗВОДСТВЕ МАРМЕЛАДА

Основываясь на данных имеющихся рецептур, дозировку студнеобразователей варьировали от 1,5 % до 4 %. Количество вносимых остальных ингредиентов не изменяли, что отвечает цели работы – изучение и разработка мармелада из переработанных овощей бахчевых культур.

Проведенная выработка образцов мармелада с использованием студнеобразователей пектина, агар-агара и желатина в лабораторных условиях показала, что из побочных продуктов переработки арбуза можно получить мармелад на всех студнеобразователях.

### ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении исследований физико-химических показателей образцов наблюдается значительное отличие кислотности между образцами. Замечено увеличение показателя кислотности по мере увеличения дозировки настойки шиповника. Согласно полученным результатам исследования, массовая доля сухих веществ во всех видах изделий отличается незначительно.

По основным органолептическим качествам и физико-химическим показателям все образцы соответствуют требованиям ГОСТ 6442-2014. Добавление моркови в количестве до 20 % практически не повлияло на внешний вид, цвет, вкус и на запах продукта.

Результаты проведенных исследований показали, что образец мармелада из арбузной смеси с внесением моркови в количестве до 20 % и настойки шиповника в количестве до 10 % обладает наилучшими физико-химическими и органолептическими характеристиками.

### ВЫВОДЫ

В исследованиях обоснована возможность использования побочных продуктов переработки арбуза в производстве мармелада и применение в качестве дополнительного сырья моркови и настойки шиповника с целью обогащения витаминного и минерального состава конечного продукта.

Разработана технология приготовления мармеладных изделий во фракционировании сырья на сок и мякоть в соотношении 90:10 и обработана ультразвуком. Выявлено улучшение вкуса и консистенции за счет ультразвуковой обработки овощного сырья на гомогенизаторе.

Были изготовлены лабораторные образцы мармеладов с добавлением различной дозировки наполнителей: моркови и настойки шиповника. Установлено, что добавление настойки шиповника более 10 % придает го-

товым изделиям кисловатый привкус и добавление моркови свыше 20 % ухудшает цвет, вкус и консистенцию изделий.

Изучение использования побочных продуктов переработки арбуза в производстве мармелада с применением разных студнеобразователей показал, что пектин, агар-агар и желатин пригодны для использования в качестве желирующих веществ.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы: наилучшие показатели по физико-химическим и органолептическим показателям обладает мармелад, приготовленный на основе сока и мякоти арбуза с соотношением 90:10, с добавлением моркови до 20 % и настойки шиповника до 10 %.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубев В.С., Беркович М.И. Здоровое питание: восприятие, динамика, популяризация. Теоретическая экономика. 2020, 3 (63), 98–104.
2. Кайшев В.Г., Серегин С.Н. Функциональные продукты питания: основа для профилактики заболеваний, укрепления здоровья и активного долголетия. Пищевая промышленность. 2017, (7), 8–14.
3. Моисеенко М.С., Мукатова М.Д. Пищевые продукты питания функциональной направленности и их назначение // Вестник Астраханского государственного технического университета. Серия: Рыбное хозяйство. 2019, (1), 145–152.
4. Miranda J.S., Costa B.V., de Oliveira I.V., de Lima D.C.N., Martins E.M.F., de Castro Leite Júnior B.R., Martins M.L. (2020). Probiotic jelly candies enriched with native Atlantic Forest fruits and *Bacillus coagulans* GBI-30 6086. *LWT-Food Science and Technology*. 2020. Vol. 126. P. 109275. DOI: 10.1016/j.lwt.2020.109275.
5. Жумалиева Г.Е., Чоманов У.Ч., Актокалова Г.С., Идаятова М.А., Муратханов Д.Б., Тултабаев Н.З. Производство кондитерских изделий с применением продуктов переработки бахчевых культур. Аграрий Казахстана (Казахстанская сельскохозяйственная газета). 2022. <https://abkaz.kz/proizvodstvo-konditerskix-izdelij-s-primeneniem-produktov-pererabotki-baxchevux-kultur>.
6. Escobedo-Avellaneda Z., Gutierrez-Urbe J., Valdez-Fragoso A., Torres J.A., Welti-Chanes J. Phytochemicals and antioxidant activity of juice, flayed, albedo and comminuted orange // Journal of Functional Foods. 2013. Vol. 6(1). P. 470–481. DOI: 10.1016/j.jff.2013.11.013.
7. Al-Sayed H., Ahmed A.R. Utilization of watermelon rinds and sharlyn melon peels as a natural source of dietary fiber and antioxidants in cake // Annals of Agricultural Sciences. 2013. Vol. 58(1). 83–95. DOI: 10.1016/j.aos.2013.01.012.
8. Медведев Г.А., Цепляев А.Н. Бахчеводство: учебник; 2-е изд., Санкт-Петербург: Лань. 2014. 192 с.
9. Кулбаев А. (2018). Громкое эхо «Кауынфеста». <https://yujanka.kz/gromkoe-eho-kauyun-festa>.

10. Oberoi D., Sogi D. Utilization of watermelon pulp for lycopene extraction by response surface methodology // Food Chem. 2017. Vol. 232. P. 316–321. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.04.038.

11. Rimando A.M., Perkins-Veazie P.M. Determination of citrulline in watermelon rind // Journal of Chromatography A. 2005. Vol. 1078 (1-2). P. 196–200. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.05.009.

### **Информация об авторах**

*У.Ч. Чоманов – доктор технических наук, профессор, академик НАН РК, главный научный сотрудник Казахского научно-исследовательского института перерабатывающей и пищевой промышленности.*

*Г.Е. Жумалиева – кандидат технических наук, Казахский научно-исследовательский институт перерабатывающей и пищевой промышленности.*

*Г.С. Актокалова – инженер-технолог, старший научный сотрудник Казахского научно-исследовательского института перерабатывающей и пищевой промышленности.*

*М.А. Идаятова – научный сотрудник Казахского научно-исследовательского института перерабатывающей и пищевой промышленности.*

*Д.Б. Муратханов – научный сотрудник Казахского научно-исследовательского института перерабатывающей и пищевой промышленности.*

*Г.Т. Жумалиева – младший научный сотрудник Казахского научно-исследовательского института перерабатывающей и пищевой промышленности.*

(2022). Production of confectionery products with the use of melon processing products. Agrarian of Kazakhstan (Kazakhstan Agricultural Newspaper). Retrieved from <https://abkaz.kz/proizvodstvo-konditerskix-izdelij-s-primeneniem-produktov-pererabotki-baxchevyx-kultur>. (In Russ.).

6. Escobedo-Avellaneda, Z., Gutierrez-Urbe, J., Valdez-Fragoso, A., Torres, J.A. & Welti-Chanes, J. (2013). Phytochemicals and antioxidant activity of juice, flayed, albedo and comminuted orange // Journal of Functional Foods. Vol. 6(1). 470-481. DOI: 10.1016/j.jff.2013.11.013.

7. Al-Sayed, H. & Ahmed, A.R. (2013). Utilization of watermelon rinds and sharlyn melon peels as a natural source of dietary fiber and antioxidants in cake. Annals of Agricultural Sciences. 58(1). 83-95. DOI: 10.1016/j.aosas.2013.01.012.

8. Medvedev, G.A., Tseplyaev, A.N. (2014). Melon growing. 2-nd reprint edition. Saint-Petersburg: Lan. (EBS of Lan publishing house). Retrieved from <https://e.lanbook.com/book/50166>. (In Russ.).

9. Kulbayev, A. (2018). Gromkoe-eho «Kauyn-festa». (In Russ.). Retrieved from <https://yujanka.kz/gromkoe-eho-kauyn-festa>.

10. Oberoi, D. & Sogi, D. (2017). Utilization of watermelon pulp for lycopene extraction by response surface methodology. Food Chem. 232. 316-321. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.04.038.

11. Rimando, A.M. & Perkins-Veazie, P.M. (2005). Determination of citrulline in watermelon rind. Journal of Chromatography A. 1078(1-2). 196–200. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.05.009.

### **Information about the authors**

*U.C. Chomanov - Doctor of Technical Sciences, Professor, Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Chief Researcher of the Kazakh Research Institute of Processing and Food Industry.*

*G.E. Zhumalieva - Candidate of Technical Sciences, Kazakh Research Institute of Processing and Food Industry.*

*G.S. Aktokalova - Process engineer, Senior Researcher at the Kazakh Research Institute of Processing and Food Industry.*

*M.A. Idayatova - researcher at the Kazakh Research Institute of Processing and Food Industry.*

*D.B. Muratkhanov - researcher employee of the Kazakh Research Institute of Processing and Food Industry.*

*G.T. Zhumalieva - is a junior researcher at the Kazakh Research Institute of Processing and Food Industry.*

### **REFERENCES**

1. Golubev, V.S. & Berkovich, M.I. (2020). Healthy nutrition: perception, dynamics, popularization. Theoretical economics. 3 (63), 98-104. (In Russ.).

2. Kaishev, V.G. & Seregin, S.N. (2017). Functional foods: the basis for disease prevention, health promotion and active longevity. Food industry. (7), 8-14. (In Russ.).

3. Moiseenko, M.S. & Mukatova, M.D. (2019). Food products: functional direction and appointment. Bulletin of the Astrakhan State Technical University. Series: Fisheries. (1), 145-152. (In Russ.).

4. Miranda, J.S., Costa, B.V., de Oliveira, I.V., de Lima, D.C.N., Martins, E.M.F., de Castro Leite Júnior, B.R. & Martins, M.L. (2020). Probiotic jelly candies enriched with native Atlantic Forest fruits and *Bacillus coagulans* GBI-30 6086. LWT-Food Science and Technology. 126. 109275. DOI: 10.1016/j.lwt.2020.109275.

5. Zhumalieva, G.E., Chomanov, U.C., Aktokalova, G.S., Idayatova, M.A., Muratkhanov, D.B., Tultabaev, N.Z.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 22.09.2022; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 22 Sep 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*





Научная статья  
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)  
УДК351.773.137.5

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.013



## БИОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЖИРОВ ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ

Елена Александровна Вечтомова<sup>1</sup>, Александр Юрьевич Просеков<sup>2</sup>  
Оксана Васильевна Козлова<sup>3</sup>, Мария Михайловна Орлова<sup>4</sup>,

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

<sup>1</sup> vechtomowa.lena@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6842-4537>

<sup>2</sup> aprosekov@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5630-3196>

<sup>3</sup> ms.okvk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2960-0216>

<sup>4</sup> orlovam200@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9410-3662>

**Аннотация.** Поиск альтернативного сырья животного происхождения, полученного от зимоспящих животных охотничьего промысла путем лицензированной добычи, с целью выделения из него жиров, имеющих в своем составе значительное количество эссенциальных жирных кислот и обладающих благодаря этому высокой биологической ценностью и фармакологическим эффектом, является актуальным. Жиры млекопитающих, таких как речной бобр (лат. *Castor fiber*), барсук обыкновенный (лат. *Meles meles*), сурок (лат. *Marmota*) и бурый медведь (лат. *Ursus arctos*), обитающих на территории Западной Сибири, нашли свое применение в нетрадиционной медицине много веков назад благодаря уникальному составу. Известные на сегодняшний день методы извлечения жиров из сырья животного происхождения можно классифицировать по способу теплового воздействия на «сухие» и «мокрые». Обе группы методов имеют преимущества и недостатки, основным из которых является невысокий выход жира и значительная потеря ценных жирных кислот в результате окислительных процессов и адсорбции шкварой. При переработке незначительного количества ценного и дорогостоящего сырья охотничьего промысла необходим поиск способов максимально полного извлечения биологически активных компонентов из него. В настоящее время перспективным является использование биокаталитических способов воздействия на сырье с использованием современных ферментных препаратов направленного действия. Жировая ткань животных в большинстве своем представляет собой липидный комплекс, однако содержит и некоторое количество белковых веществ, прежде всего соединительных, таких как коллаген и эластин, которые в результате температурного воздействия в процессе извлечения жира денатурируют и таким образом препятствуют отделению жира от шквары.

**Ключевые слова:** жир медведя, биокаталитический способ, вытопка жира, ферменты, нетрадиционное сырье.

**Благодарности:** автор выражает признательность коллегам за помощь, благодарность за финансовую поддержку исследования.

---

**Для цитирования:** Биокаталитический способ извлечения жиров из нетрадиционного сырья / Е. А. Вечтомова [и др.]. // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 107–111. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.013. EDN: <https://elibrary.ru/YCPXBG>.

---

Original article

## BIOCATALYTIC METHOD FOR EXTRACTING FATS FROM NON-TRADITIONAL RAW MATERIALS

Elena A. Vechtomova <sup>1</sup>, Alexander Yu. Prosekov <sup>2</sup>, Oksana V. Kozlova <sup>3</sup>,  
Maria M. Orlova <sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Kemerovo State University, Kemerovo, Russia

<sup>1</sup> vechtomowa.lena@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6842-4537>

<sup>2</sup> aprosekov@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5630-3196>

<sup>3</sup> ms.okvk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2960-0216>

<sup>4</sup> orlovam200@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9410-3662>

**Abstract.** *The search for alternative raw materials of animal origin obtained from winter-sleeping hunting animals by licensed extraction, in order to extract fats from it that have a significant amount of essential fatty acids in their composition and thus have high biological value and pharmacological effect, is relevant. Fats of mammals such as river beaver (Lat. Castor fiber), common badger (Lat. Melesmeles), marmot (Latin Marmota) and brown bear (Latin Ursus arctos), inhabiting the territory of Western Siberia, found their application in alternative medicine many centuries ago due to the unique composition. Currently known methods of extracting fats from raw materials of animal origin can be classified according to the method of thermal exposure to "dry" and "wet". Both groups of methods have advantages and disadvantages, the main of which is a low fat yield and a significant loss of valuable fatty acids as a result of oxidation processes and adsorption by the skin. When processing a small amount of valuable and expensive raw materials for hunting, it is necessary to search for ways to maximize the complete extraction of biologically active components from it. Currently, the use of biocatalytic methods of influencing raw materials using modern targeted enzyme preparations is promising. The adipose tissue of animals is mostly a lipid complex, however, it also contains a certain amount of protein substances, primarily connective, such as collagen and elastin, which, as a result of temperature exposure during the extraction of fat, denature and thus prevent the separation of fat from the pulp.*

**Keywords:** bear fat, biocatalytic method, fat melting, enzymes, unconventional raw materials.

**Acknowledgements:** the author expresses gratitude to colleagues for their help, gratitude for the financial support of the research.

**For citation:** Vechtomova, E. A., Prosekov, A. Yu., Kozlova, O. V. & Orlova, M. M. (2023). Biocatalytic method of extracting fats from unconventional raw materials. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 107-111. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.013. EDN: <https://elibrary.ru/YCPXBG>.

### ВВЕДЕНИЕ

Сырье животного происхождения и фармацевтические субстанции из него получают от животных, выращенных в искусственно созданных условиях и пойманных (отловленных) в дикой природе.

Несомненно, основным сырьем, получаемым в условиях охотничье-промыслового хозяйства, является мясо крупных млекопитающих и дичи. Субпродукты промысловых животных используются в меньшей степени в связи с отсутствием знаний об их химическом составе, подтвержденных клиническими исследованиями, сложностями в обработке и хранении органов и тканей животного.

На сегодняшний день имеется незначи-

тельное количество лекарственных препаратов, выпускаемых промышленностью из различных тканей и органов животных.

С точки зрения спектра БАВ могут быть интересны и другие дериваты охотничьего промысла, полученные от медведя, сурка, барсука, бобра и других животных. В народной медицине используют эндокринные и экзокринные железы и ткани этих млекопитающих.

Качество и концентрация биологически активных веществ органов и тканей животных во многом характеризуются видом животного сырья, средой обитания животного, особенностями климата и питания, функциональным состоянием органов, особенностями двигательной активности, организацией сезонного режима, а также факторами внешней и внутренней среды [1].

Цель данного исследования – изучение органолептических и физико-химических показателей животных жиров на примере бурого медведя, подбор методов извлечения жиров, обеспечивающий максимальный выход топленого жира их высокоценного сырья.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования использовали образцы жира-сырца и топленого подкожного и нутряного жиров бурого медведя, добытого в результате лицензированного отстрела на территории Кемеровской области – Кузбасса – в 2021 году.

Животное сырье, полученное в результате охотничьего промысла и предназначенное для переработки и реализации, подлежит обязательной ветеринарно-санитарной экспертизе [2–4].

Отбор проб проводили в течение часа после убоя. Жир-сырец подкожный и нутряной промывали в холодной воде с температурой 1–2 °С, отделяли от остатков мяса, измельчали на волчке с диаметром отверстий на выходе 5–7 мм. Далее жир-сырец замораживали при температуре минус 20±2 °С и транспортировали к месту проведения испытаний. В замороженном виде жир-сырец хранили в течение 2 дней. Далее подвергали дефростации при температуре 20±2 °С в течение 4 часов.

Определение органолептических показателей (цвет, запах, внешний вид) жира-сырца проводили в соответствии с общепринятыми методами, описанными в нормативно-технической документации [4].

Физико-химические показатели жира-сырца определяли в соответствии с [5].

Образцы топленых жиров были получены методом «сухой» вытопки при температуре 80±2 °С и биокаталитическим способом с использованием ферментного препарата ProtozymeС.

Определение органолептических и физико-химических показателей в топленом жире определяли в соответствии с ГОСТ 25292-2017.

Все эксперименты проводились в 3–5-кратной последовательности, результаты обрабатывались статистически, в материалах представлены средние значения показателей с учетом погрешности экспериментов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С точки зрения биологической ценности интересны жиры растительного и животного происхождения. Они служат источником энергии, основой для биосинтеза и построения жировой ткани организма. Для оценки биологической и соответственно пищевой ценности жиров в первую очередь важен их химический состав. Известно, что жиры представляют собой соеди-

нения сложных эфиров высших карбоновых кислот и трехатомного спирта глицерина. Кроме того, они содержат глицерин, стерины (холестерин), фосфатиды (лецитин), липохромы, витамины А, D, E, F. В организме животных большая часть жира входит в состав эндокринной жировой ткани, которая располагается в основном в подкожном слое, позволяет животному поддерживать постоянную температуру тела в условиях изменяющихся факторов внешней среды, защищает внутренние органы от механических повреждений. Животные жиры нерастворимы в воде, плохо растворимы в спирте, хорошо растворимы в органических растворителях (эфире, хлороформе и др.). Они могут быть плотными (жиры наземных млекопитающих) и жидкими (жиры рыб и морских млекопитающих).

Наиболее богат жиром организм животных, впадающих в продолжительную зимнюю спячку – барсуков, медведей, сурков. Эти представители фауны используют жир как источник энергии во время сна, подкожный жир сохраняет стабильную температуру тела животного, угнетает возможные воспалительные процессы, обеспечивает организм хозяина витаминами и биологически активными веществами. За период летнего и осеннего кормления эти животные накапливают до 30 % жира, ценность которого определяется количественным и качественным составом жирных кислот. От одной взрослой особи медведя можно получить около 25–30 кг жира, большая часть которого представлена подкожным салом.

Определение органолептических и физико-химических показателей жира-сырца на примере бурого медведя представлено в таблицах 1, 2.

Органолептические показатели жира-сырца во многом определяются возрастными характеристиками, образом жизни и питания животного. Физико-химические показатели также могут варьироваться, однако коэффициент рефракции принято считать показателем видовой идентификации жира.

Таблица 1 – Органолептические показатели жира-сырца бурого медведя

Table 1 – Organoleptic indicators of brown bear raw fat

Наименование показателя	Жир-сырец	
	подкожный	нутряной
Цвет	белый, с легким оттенком бледно-желтого цвета	
Запах	практически не ощущается, легкий аромат, не вызывающих отторжения	
Внешний вид	плотная, но мажущая консистенция	консистенция мажущая, но менее плотная

Таблица 2 – Физико-химические показатели жира-сырца бурого медведя

Table 2 – Physico-chemical indicators of brown bear raw fat

Наименование показателя	Жир-сырец	
	подкожный	нутряной
Массовая доля влаги, %	5,0±0,5	5,7±0,6
Массовая доля жира, %	75,2±1,3	78,0±1,0
Массовая доля белка, %	17,0±0,05	11,7±0,06
Температура плавления, °С	31,8± 0,20	32,8± 0,23
Коэффициент рефракции	1,4660–1,4667	1,4652–1,4662

Переработку жира-сырца следует проводить непосредственно после убоя, минимизируя негативное влияние на сырье кислорода воздуха и воды, для предотвращения окислительных процессов.

Вытопку жира-сырца с целью получения образцов топленых жиров проводили методом «сухого» вытапливания. Наиболее ценен по своему составу жир, близко расположенный к поверхности тела животного. Такой жир имеет низкую температуру плавления и большее количество ненасыщенных жирных кислот. В этой связи, а также по причине дефицита образца нутряного жира-сырца, в дальнейшей работе использовали образец более ценного подкожного жира.

Получение топленых жиров биокаталитическим способом проводили с использованием ферментного препарата протеолитического действия ProtozymeС. Препарат вносили в количестве от 0,01 до 0,03 % к массе жира-сырца, выдерживали в диапазоне температур от 60–80 °С в течение 30–120 минут, а затем проводили вытапливание сухим способом при температуре 80±2 °С. Основная цель биокаталитического воздействия на сырье – гидролиз белковых соединений и, как следствие, увеличение выхода жира с уменьшением количества потерь за счет влажности и массы шквары. Результаты биокатализа представлены на рисунке 1.

В результате биокаталитического воздействия на жир-сырец удалось достичь более высокого выхода жира за счет гидролитической деструкции белков под действием протеазы ферментного препарата при любом параметре воздействия. Наиболее результативно использовать ферментный препарат в количестве 0,02–0,03 % к массе жира-сырца при продолжительности воздействия 60–120 минут и

температурном диапазоне 70–80 °С, что позволяет добиться выхода жира в количестве 98,53 %.

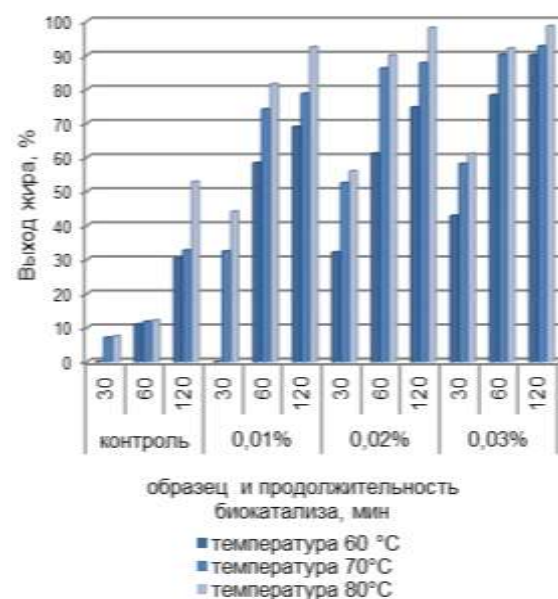


Рисунок 1 – Зависимость выхода жира при вытопке «сухим» биокаталитическим способом

Figure 1 – Dependence of fat yield during heating with a "dry" biocatalytic method

В процессе вытопки жир подвергается температурному воздействию, в результате которого происходит изменение органолептических и физико-химических показателей, которые для топленого жира медведя представлены в таблицах 3, 4.

Таблица 3 – Органолептические показатели топленого жира медведя

Table 3 – Organoleptic displays of melted bear fat

Наименование показателя	Подкожный жир
Цвет	от белого до светло-желтого
Запах	характерный для животного сырья, из которого изготовлен, допускается запах поджаренной шквары
Прозрачность	прозрачный, допускается мутноватость
Консистенция	мазеобразная

Физико-химические показатели топленого жира служат характеристикой его свежести и могут быть маркерами начавшихся окислительных процессов наряду с изменением органолептических показателей.

Таблица 4 – Физико-химические показатели топленого жира медведя

Table 4 – Physico-chemical parameters of melted bear fat

Наименование показателей	Подкожный жир
Массовая доля влаги, %	0,52±0,05
Кислотное число, мг КОН/г	1,14±0,2
Йодное число, г /100 г	121,25±2,2
Перекисное число, мг I <sub>2</sub> /100 г	0,03±0,01
Температура плавления, °С	28,7 ± 0,21
Температура затвердевания, °С	10±2
Коэффициент рефракции	1,4547– 1,4550

Так, приведенное значение йодного числа в топленом жире медведя позволяет утверждать о содержании в образце значительных количеств непредельных жирных кислот, обладающих биологической активностью. Коэффициент рефракции является стабильным для большинства жиров и может служить показателем для идентификации.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведены органолептические и физико-химические показатели жира-сырца медведя на примере подкожного сала и внутреннего жира, а также топленого жира; предложен способ ферментативной обработки сырья перед вытопкой с использованием протеаз, позволяющий достичь выхода жира в количестве 98,53 %.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богачев А.С., Богачев С.А. О сырье народной медицины – желчи, пантах, жирах и другом. Уссурийск, 1993. 113 с.
2. Schwab C, Cristescu B, Northrup J.M., Stenhouse G.B., Gänzle M. Diet and environment shape fecal bacterial microbiota composition and enteric pathogen load of grizzly bears. *PLoS One*. 2011; 6(12):e27905. doi: 10.1371/journal.pone.0027905. Epub 2011 Dec 15. PMID: 22194798; PMCID: PMC3240615.
3. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов СанПиН 2.3.2.1078-01. Режим доступа : <https://docs.cntd.ru/document/901806306>; свободный. загл. с экрана.
4. Ветеринарно-санитарные требования "Правила ветеринарного осмотра убойных животных и ветеринарно-санитарной экспертизы мяса и мясных продуктов". Режим доступа: <https://svsps.gov.ru/ru/fsvps/laws/1107.html>; свободный, загл. с экрана.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 25.01.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 25 Jan 2023; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*

5. ГОСТ 25292-2017. Библиографическая ссылка. Жиры животные топленые пищевые. Технические условия: введ. 2019-01-01. Москва, 2019, 18 с.

### Информация об авторах

*Е. А. Вечтомова – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология продуктов питания из растительного сырья» Кемеровского государственного университета.*

*А. Ю. Просеков – доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН, профессор кафедры «Бионанотехнология» Кемеровского государственного университета.*

*О. В. Козлова – доктор технических наук, профессор кафедры «Бионанотехнология» Кемеровского государственного университета.*

*М. М. Орлова – магистрант 1 года обучения кафедры «Технология продуктов питания из растительного сырья».*

### REFERENCES

1. Bogachev, A.S., Bogachev, S.A. (1993). About the raw materials of folk medicine - bile, antlers, fats and others: Ussuriysk.
2. Schwab, C., Cristescu, B., Northrup, J.M., Stenhouse, G.B. & Gänzle, M. (2011). Diet and environment shape fecal bacterial microbiota composition and enteric pathogen load of grizzly bears. *PLoS One*. 6(12):e27905. doi: 10.1371/journal.pone.0027905. Epub 2011 Dec 15. PMID: 22194798; PMCID: PMC3240615.
3. Hygienic requirements of safety and nutritional value of food products SanPiN 2.3.2.1078-01. Retrieved from <https://docs.cntd.ru/document/901806306> ; svobodny. cover from the screen.
4. Veterinary and sanitary requirements "Rules of veterinary inspection of slaughter animals and veterinary and sanitary examination of meat and meat products". Retrieved from <https://svsps.gov.ru/ru/fsvps/laws/1107.html> ; free. cover from the screen.
5. Bibliographic reference. Animal fats are melted food. Technical conditions introduction. (2019). HOST 25292-2017 from 01 Jan 2019. Moscow. (In Russ.).

### Information about the authors

*E. A. Vechtomova - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department "Technology of food products from vegetable raw materials" of Kemerovo State University.*

*A. Yu. Prosekov - Doctor of Technical Sciences, Professor, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Professor of the Department of "Bionanotechnology" of Kemerovo State University.*

*O. V. Kozlova - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of "Bionanotechnology" of Kemerovo State University.*

*M. M. Orlova - is a 1-year magi-strant of the Department of "Technology of food products from vegetable raw materials".*



Научная статья  
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)  
УДК637.3

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.014



## ВЛИЯНИЕ КОЛЛАГЕНА НА СТРУКТУРО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАВЛЕННОГО СЫРА

Ольга Николаевна Мусина <sup>1</sup>, Елена Михайловна Нагорных <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Федеральный Алтайский научный центр агробιοтехнологий, Барнаул, Россия,

<sup>2</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

<sup>1</sup> musinaolga@gmail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4938-8136>

<sup>2</sup> elena\_nagornikh@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3051-1381>

**Аннотация.** Гидролизированный коллаген хорошо зарекомендовал себя в пищевой промышленности с точки зрения улучшения структурно-механических свойств продукции (супы, напитки, мясные и молочные продукты). В молочной промышленности коллаген используется главным образом в рецептуре напитков, информации об использовании гидролизованного коллагена в рецептуре плавленых сыров не обнаружено.

Изучена взаимосвязь между внесением гидролизованного коллагена в рецептуру плавленого сыра и изменением его структурно-механических свойств.

Установлено, что образец сыра с коллагеном в значительно большей степени обладает вязкостными и адгезионными свойствами по сравнению с контрольным образцом. Выявлено отсутствие пиков предела прочности на всем протяжении эксперимента при погружении со скоростью 10 мм/с в образцы плавленого сыра прямого горизонтального индентора на глубину 50 мм. Нарастание усилия на инденторе идет достаточно плавно. Сопротивление погружению индентора в исследуемые образцы по мере продвижения меняется в зависимости от степени структурообразования в сырах. Органолептические исследования образцов сыра подтвердили эти закономерности.

Внесение гидролизованного коллагена в рецептуру способствует улучшению структурно-механических свойств плавленых сыров. Гидролизированный коллаген рекомендован к использованию в рецептуре сыров плавленых пастообразных.

**Ключевые слова:** плавленый сыр, гидролизированный коллаген, реология, структурно-механические характеристики.

---

**Для цитирования:** Мусина О. Н., Нагорных Е. М. Влияние коллагена на структурно-механические характеристики плавленого сыра // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 112–85. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.014. EDN: <https://elibrary.ru/EVBUBT>.

---

Original article

## INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF USING HYDROLYZED COLLAGEN IN PROCESSED CHEESE TECHNOLOGY

Olga N. Musina <sup>1</sup>, Elena M. Nagornyh <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Federal Altai Scientific Center of Agrobiotechnologies, Barnaul, Russia,

<sup>2</sup> Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia,

<sup>1</sup> musinaolga@gmail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4938-8136>

<sup>2</sup> elena\_nagornikh@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3051-1381>

**Abstract.** Hydrolyzed collagen has proven itself well in the food industry in terms of improving the structural and mechanical properties of products (soups, beverages, meat and dairy products). In

---

© Мусина О. Н., Нагорных Е. М., 2023



## ВЛИЯНИЕ КОЛЛАГЕНА НА СТРУКТУРО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАВЛЕНОГО СЫРА

*the dairy industry, collagen is mainly used in the formulation of beverages, information about the use of hydrolyzed collagen in the formulation of processed cheeses has not been found.*

*The relationship between the introduction of hydrolyzed collagen into the formulation of processed cheese and changes in its structural and mechanical properties has been studied.*

*It was found that the sample of cheese with collagen has significantly more viscous and adhesive properties compared to the control sample. The absence of peaks of tensile strength throughout the experiment was revealed when immersed at a speed of 10 mm/s in samples of processed cheese of a straight horizontal indenter to a depth of 50 mm. The increase in effort on the indenter goes smoothly enough. The resistance to immersion of the indenter in the samples under study varies with the progress depending on the degree of structure formation in the cheeses. Organoleptic studies of cheese samples confirmed these patterns.*

*The introduction of hydrolyzed collagen into the formulation improves the structural and mechanical properties of processed cheeses. Hydrolyzed collagen is recommended for use in the formulation of processed pasty cheeses.*

**Keywords:** *processed cheese, hydrolyzed collagen, rheology, structural and mechanical characteristics.*

---

**For citation:** Musina, O.N. & Nagornykh, E.M. (2023). Investigation of the possibility of using hydrolyzed collagen in processed cheese technology. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 112-111. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.014. EDN: <https://elibrary.ru/EVBUBT>.

---

### ВВЕДЕНИЕ

В основе концепции настоящей работы лежит гипотеза о положительном влиянии внесения гидролизованного говяжьего коллагена на реологические и микроструктурные характеристики плавленого сыра.

Коллаген является ценным вторичным белоксодержащим сырьем мясо-, птицеперерабатывающей отрасли и рыбной промышленности.

В организме человека и млекопитающих около трети всех белков приходится на коллаген. Аминокислотный состав коллагена своеобразен и уникален – такие аминокислоты, как гидроксипролин и гидроксизин, встречаются только в пептидах коллагена, также коллаген богат такими аминокислотами, как глицин (33 %), пролин+гидроксипролин (22 %) [1, 2].

Типичная молекула коллагена (тропоколлагена) состоит из трех скрученных в виде тройной спирали полипептидных  $\alpha$ -цепей, каждая из которых содержит около 1000 аминокислот. Зрелый коллаген состоит из молекул тропоколлагена, объединенных в фибриллы, стабилизирован ковалентными связями и практически нерастворим. В нормальных условиях коллаген является очень стабильным белком, но в результате нагревания выше 40 °С теряет структуру тройной спирали и превращается в растворимую в воде смесь полипептидов [3].

Гидролизированный коллаген представляет собой смесь низкомолекулярных пептидов, которые могут быть получены ферментатив-

ным действием при определенной температуре инкубации в кислых или щелочных средах [1]. Коллаген в организме человека играет важную роль, однако снижение синтеза его отмечается уже в молодом возрасте, а к зрелости выработка коллагена составляет только четверть по сравнению с молодежью [4–8].

Гидролизированный коллаген хорошо зарекомендовал себя в пищевой промышленности с точки зрения улучшения структурно-механических свойств продукции (супы, напитки, мясные и молочные продукты) [2, 3].

В различных отечественных и зарубежных работах показано, что гидролизированный коллаген обладает антиоксидантными и антимикробными свойствами [1, 3, 9, 10], говяжий и овечий гидролизированный коллаген способен повышать биодоступность кальция за счет присоединения его ионов [3, 11, 12]. Закономерным результатом является широкое применение гидролизованного коллагена в составе функциональных, обогащенных и специализированных продуктов, в том числе для диетического и геродиетического питания [1, 3, 13–17].

В молочной промышленности коллаген используется главным образом в рецептуре напитков [16–18], в доступной научнотехнической литературе информации об использовании гидролизованного коллагена в рецептуре плавленых сыров не обнаружено.

С учетом потенциального обогащающего эффекта от использования гидролизованного коллагена в составе молочных продуктов, а также данных о его высокой термостабильности, растворимости, антиоксидантных и реологических свойствах, представляет большой



научный и практический интерес вопрос изучения поведения коллагенсодержащих смесей в технологии плавленых сыров.

Цель настоящей работы – оценить взаимосвязь между внесением гидролизованного коллагена в рецептуру плавленого сыра и изменением его структурно-механических свойств.

### МЕТОДЫ

Плавленый сыр в ходе экспериментов вырабатывали из сычужных сыров, творога, масла сливочного, сливок, сухого обезжиренного молока и гидролизованного коллагена, с добавлением солей-плавителей, регуляторов кислотности, соли и воды. Сыр вырабатывался путем измельчения, смешивания и плавления на приборе «Термомикс ТМ5» подготовленного сырья с использованием солей-плавителей.

В качестве основного сырья в работе использованы: сыры сычужные полутвердые по ГОСТ 32260 с массовой долей сухого вещества 56 %, жира в сухом веществе 45 %; творог по ГОСТ 31453 с массовой долей сухого вещества 25 %, жира 5 %; масло крестьянское сладкосливочное по ГОСТ 32261 с массовой долей сухого вещества 75 %, жира 72,5 %; сливки по ГОСТ 34355 с массовой долей сухого вещества 41 %, жира 35 %; молоко сухое обезжиренное по ГОСТ Р 52791 с массовой долей сухого вещества 96 %; соль пищевая по ГОСТ Р 51574 первого сорта; кислота лимонная моногидрат пищевая по ГОСТ 908; вода питьевая по ГОСТ Р 51232, СанПиН 1.2.3685, СанПиН 2.1.3684. Соль-плавитель ортофосфат натрия по ГОСТ 31725; пиродифосфат натрия по ГОСТ Р 55054; трифосфат натрия и полифосфат натрия – по ГОСТ 31686.

Гидролизированный говяжий коллаген использован марки «Athletic Food», полученный ферментным гидролизом, изготовитель ООО «СМТ-Групп», ТУ 10.89.19-003-0160057957-2021.

Исследование реологических свойств плавленых сыров проведено в лабораторных условиях «Сибирского научно-исследовательского института сыроделия» (подразделение ФГБНУ ФАНЦА) на базе сектора процессов и оборудования под руководством профессора А.А. Майорова по авторской методике, предусматривающей погружение индентора на заданную глубину и измерение усилия нагружения на инденторе [19, 20]. Описание прибора «Реокон», разработанного д.т.н. А.А. Майоровым, и его внешний вид приведены в работах [20, 21], а также на рисунке 1. Методика основана на определении усилия нагружения на инденторе при его погружении в образец плавленого сыра на заданную глубину при заданной скорости.

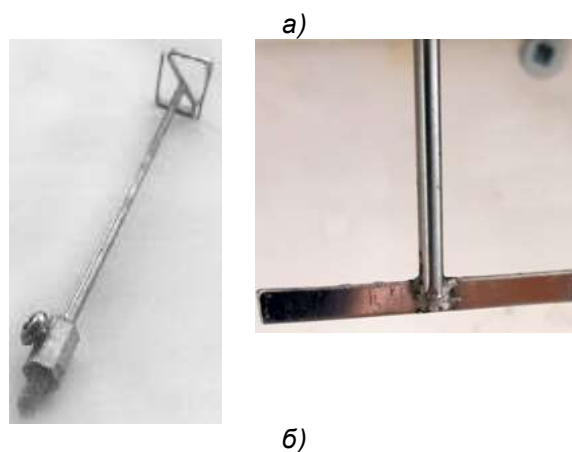
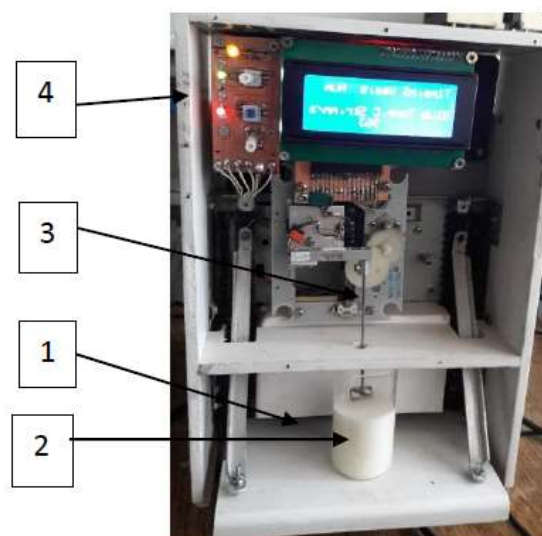


Рисунок 1 – Внешний вид прибора «Реокон» (а) и инденторы (б): 1 – основание движущегося механизма; 2 – емкость с образцом; 3 – индентор; 4 – блок управления

Figure 1 – The appearance of the device (a) and the indenter (b): 1 - the base of the moving mechanism, 2 - the sample container, 3 - the indenter, 4 - the control unit

«Реокон» состоит из измерительного устройства с механической системой и блока управления, подключённого к компьютеру регистрации данных (рис. 1). Ёмкость с образцом (2) устанавливается на основание движущегося механизма (1), предназначенного для подъема образца до необходимого уровня. Рабочей частью прибора является легкосъёмный индентор (3). Движение индентора («вверх» и «вниз») на расстояние 50 мм осуществляется электроприводом. Скорость движения индентора 10 мм/с. Создаваемое в результате движения индентора усилие регистрируется через аналогово-цифровой преобразователь и поступает на вход USB компьютера, где отображается в табличной

## ВЛИЯНИЕ КОЛЛАГЕНА НА СТРУКТУРО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАВЛЕНОГО СЫРА

форме. Обработка данных ведется с использованием микропроцессора «Atmei GA 328». В блоке управления (4) расположены устройства питания электропривода, система движения индентора («вверх» и «вниз»), аналого-цифровой преобразователь [21].

Принцип действия прибора основан на измерении предела прочности образца плавленого сыра при погружении индентора. Результаты измерения, пересчитанные в граммы, выводятся на экран монитора. Таким образом, данный метод исследования структурно-механических свойств плавленого сыра основан на измерении сопротивления, которое образец сыра оказывает погружаемому в него на глубину 50 мм индентору.

За окончательный результат принимается среднее арифметическое значение результатов трех определений. Статистическая обработка полученных данных проведена с помощью Microsoft Excel (Microsoft Corporation, США). На графиках не указывали 95 % доверительный интервал, поскольку его значения были меньше 10 % от значения переменной.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реология рассматривает процессы, связанные с необратимыми остаточными деформациями и течением различных вязких и пластических материалов, реометрия изучает структурно-механические свойства тел с помощью специальных приборов и устройств. К важнейшим свойствам плавленого сыра относятся реологические (текучесть, вязкость, прочность, упругость) при этом с точки зрения реологии, сыр представляет собой вязкопластично-упругое тело [20].

Таблица 1 – Рецептуры плавленого сыра  
Table 1 - Composition of processed cheese

Наименование сырья	Расход на приготовление образца сыра, кг	
	Контроль	Опыт
Сыр полутвердый	309,6	357,0
Творог	102,0	102,0
Масло сливочное	239,1	284,1
Сливки	122,4	61,2
Сухое молоко	10,6	21,8
Соль пищевая	1,0	1,0
Соль-плавитель	20,4	20,4
Лимонная кислота	1,0	1,0
Коллаген	0,0	3,1
Вода питьевая	186,9	168,4
<b>Всего</b>	<b>1020,0</b>	<b>1020,0</b>
<b>Выход</b>	<b>1000,0</b>	<b>1000,0</b>

Предварительные эксперименты показали, что целесообразнее использовать ножевой прямой горизонтальный индентор. Измерения

проводились при 20 °С. Эксперименты выполнены в 3–4 повторностях.

Рецептуры контрольного и опытного образцов плавленого сыра приведены в таблице 1. На плавленый сыр «Сырте» разработана и утверждена нормативная документация – СТО 02067824-006-2023.

Взаимодействие образцов плавленого сыра с индентором показано на рисунке 2: видно, что образец с коллагеном в значительно большей степени обладает вязкостными и адгезионными свойствами по сравнению с контрольным образцом сыра, что визуально выражается в большей степени налипания на индентор.

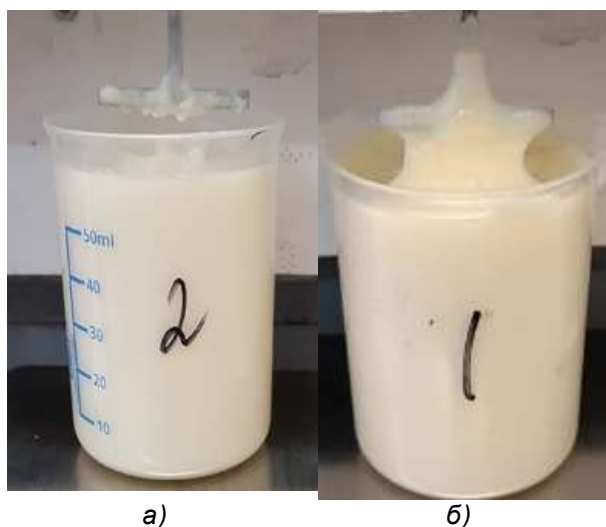


Рисунок 2 – Типичное взаимодействие образцов плавленого сыра с индентором в процессе измерений (а – контрольный образец; б – опытный образец)

Figure 2 – Typical interaction of processed cheese samples with an indenter in the measurement process (a - control sample, b - test sample)

На рисунке 3 представлены графики, отображающие величину сопротивления (усилие на инденторе), которое оказывает плавленый сыр погружаемому в него индентору.

На кривых (рис. 3) отчетливо видно отсутствие пиков предела прочности и в момент начала эксперимента (соприкосновения поверхности сыра с индентором), и на протяжении всего хода эксперимента при погружении индентора на глубину до 50 мм. На всем протяжении опыта нарастание усилия идет достаточно плавно, резкого падения усилия после превышения предела прочности в образцах не наблюдается. Сопротивление погружению индентора в исследуемые образцы по мере продвижения меняется в зависимости от степени структурообразования в сырах.

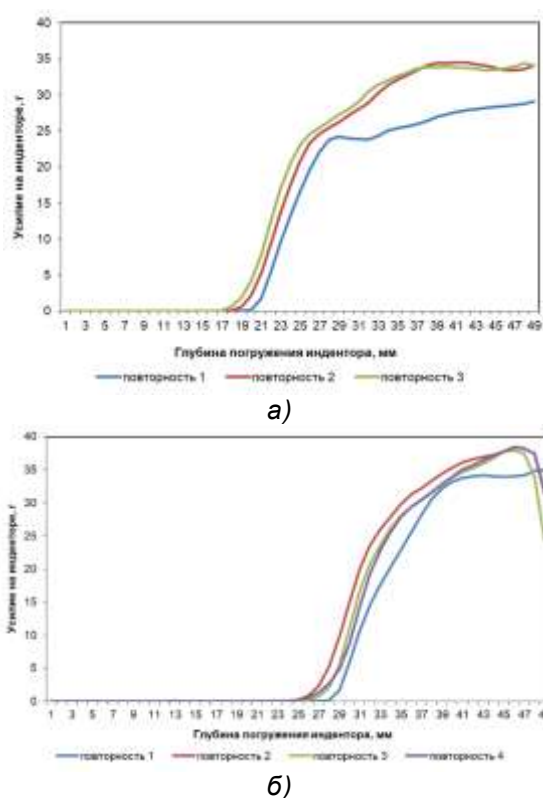


Рисунок 3 – Реограмма плавленного сыра:  
 а – контрольный образец; б – опытный образец  
 Figure 3 - Rheogram of processed cheese: Processed cheese rheogram: a - control sample, b - test sample

Оценка органолептических свойств контрольного и опытного образцов сыра также подтвердила, что образец с коллагеном отличается большей вязкостью и адгезией, что является положительным результатом при оптимизации структурно-механических свойств плавленных сыров. Гидролизированный коллаген рекомендован к использованию в рецептуре сыров плавленных пастообразных.

### ВЫВОДЫ

Изучена взаимосвязь между внесением гидролизованного коллагена в рецептуру плавленного сыра и изменением его структурно-механических свойств.

Образец сыра с коллагеном в значительно большей степени обладает вязкостными и адгезионными свойствами по сравнению с контрольным образцом. Выявлено отсутствие пиков предела прочности на всем протяжении эксперимента при погружении со скоростью 10 мм/с в образцы плавленного сыра прямого горизонтального индентора на глубину 50 мм. Нарастание усилия на инденторе идет достаточно плавно. Сопротивление

погружению индентора в исследуемые образцы по мере продвижения меняется в зависимости от степени структурообразования в сырах. Органолептические исследования образцов сыра подтвердили эти закономерности.

Таким образом, установлено, что внесение гидролизованного коллагена в рецептуру способствует улучшению структурно-механических свойств плавленных сыров. Гидролизированный коллаген рекомендован к использованию в рецептуре сыров плавленных пастообразных.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят главного научного сотрудника, заведующего сектором процессов и оборудования «Сибирского НИИ сыроделия» доктора наук, профессора А. А. Майорова за проведение реологических исследований образцов сыра, сотрудников лаборатории научно-прикладных технологических разработок и лично заведующую лабораторией Н. И. Бондаренко за консультативную и практическую помощь по прикладным вопросам технологии плавленных сыров.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. León-López A., Morales-Peñalosa A., Martínez-Juárez V.M., Vargas-Torres A., Zeugolis D.I., Aguirre-Álvarez G. Hydrolyzed Collagen – Sources and Applications // *Molecules*. 2019. 24(22):4031. <https://doi.org/10.3390/molecules24224031>.
2. Gulevsky A.K., Shcheniavsky I.I. Collagen: structure, metabolism, production and industrial application // *Biotechnol. Acta*. 2020. Vol. 13. № 5. P. 42–61. <https://doi.org/10.15407/biotech13.05.042>.
3. Костылева Е.В., Серeda А.С., Великорецкая И.А., Курбатова Е.И., Цурикова Н.В. Использование протеолитических ферментов для получения белковых гидролизатов пищевого назначения из вторичного сырья // *Вопросы питания*. 2023. Т. 92. № 1. С. 116–132. <https://doi.org/10.33029/0042-8833-2023-92-1-116-132>.
4. Gelse K., Pöschl E., Aigner T. Collagens – structure, function, and biosynthesis // *Advanced drug delivery reviews*. 2003. Т. 55. № 12. С. 1531–1546. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2003.08.002>.
5. Hays N.P. [et al]. Effects of whey and fortified collagen hydrolysate protein supplements on nitrogen balance and body composition in older women // *Journal of the American dietetic association*. 2009. Т. 109. № 6. С. 1082–1087. <https://doi.org/10.1016/j.jada.2009.03.003>.
6. Zorrilla García A.E. El envejecimiento y el estrés oxidativo // *Revista cubana de investigaciones Biomédicas*. 2002. Т. 21. № 3. С. 178–185.
7. Varani J. [et al]. Decreased collagen production in chronologically aged skin: roles of age-dependent alteration in fibroblast function and defec-

## ВЛИЯНИЕ КОЛЛАГЕНА НА СТРУКТУРО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАВЛЕНОГО СЫРА

tive mechanical stimulation // The American journal of pathology. 2006. Т. 168. № 6. С. 1861–1868. <https://doi.org/10.2353/ajpath.2006.051302>.

8. Baumann L. Skin ageing and its treatment // The Journal of Pathology: A Journal of the Pathological Society of Great Britain and Ireland. 2007. Т. 211. № 2. С. 241–251. <https://doi.org/10.1002/path.2098>.

9. Vidal A.R., Ferreira T.E., Mello R.D.O., Schmidt M.M., Kubota E.H., Demiate I.M. [et al]. Effects of enzymatic hydrolysis (Flavourzyme) assisted by ultrasound in the structural and functional properties of hydrolyzates from different bovine collagens // Food Sci. Technol. 2018. Vol. 38, suppl. 1. P. 103–108. <https://doi.org/10.1590/fst.16717>.

10. Pakbin B., Allahyari S., Dibazar S.P., Brück W.M., Vahidi R., Mahmoudi R. [et al]. Production of bovine collagen hydrolysate with antioxidant activity; optimized by response surface methodology // Sci. Pharm. 2022. Vol. 90. № 4. P. 62. <https://doi.org/10.3390/scipharm90040062>.

11. Qi L., Zhang H., Guo Y., Zhang C., Xu Y. A novel calcium-binding peptide from bovine bone collagen hydrolysate and chelation mechanism and calcium absorption activity of peptide-calcium chelate // Food Chem. 2023. Vol. 410. Article ID 135387. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.135387>.

12. Hu G., Wang D., Sun L., Su R., Corazzin M., Sun X. [et al]. Isolation, purification and structure identification of a calcium-binding peptide from sheep bone protein hydrolysate // Foods. 2022. Vol. 11. № 17. P. 2655. <https://doi.org/10.3390/foods11172655>.

13. Dybka K., Walczak P. Collagen hydrolysates as a new diet supplement // Biotechnol. Food Sci. 2009. Vol. 73. P. 83–92.

14. Holwerda A.M., van Loon L.J.C. The impact of collagen protein ingestion on musculoskeletal connective tissue remodeling: a narrative review // Nutr. Rev. 2022. Vol. 80. № 6. P. 1497–1514. <https://doi.org/10.1093/nutrit/nuab083>.

15. Pal G.K., Suresh P.V. Sustainable valorisation of seafood by-products: Recovery of collagen and development of collagen-based novel functional food ingredients // Innovative food science & emerging technologies. 2016. Т. 37. С. 201–215. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2016.03.015>.

16. Znamirowska A., Szajnar K., Pawlos M. Probiotic Fermented Milk with Collagen // Dairy. 2020. № 1. С. 126–134. <https://doi.org/10.3390/dairy1020008>.

17. León-López A., Pérez-Marroquín X.A., Campos-Lozada G., Campos-Montiel R.G., Aguirre-Álvarez G. Characterization of Whey-Based Fermented Beverages Supplemented with Hydrolyzed Collagen: Antioxidant Activity and Bioavailability // Foods. 2020. Т. 12. № 9(8):1106. <https://doi.org/10.3390/foods9081106>.

18. Walrand S., Chiotelli E., Noirt F., Mwewa S., Lassel T. Consumption of a functional fermented milk containing collagen hydrolysate improves the concentration of collagen-specific amino acids in plasma // J Agric Food Chem. 2008. № 56(17):7790-5. <https://doi.org/10.1021/jf800691f>.

19. Майоров А.А., Мусина О.Н. Новая серия лабораторного оборудования – новые возможности для фундаментальных и прикладных исследо-

ваний // Сыроделие и маслоделие. 2016. № 4. С. 22–25.

20. Майоров А.А., Сиденко Ю.А., Мусина О.Н. Новые наукоемкие приемы оценки реологических свойств в сыроделии: изучение процессов свертывания молока и формирования структуры сгустка // Техника и технология пищевых производств. 2017. № 2 (45). С. 55–61.

21. Майоров А.А., Сиденко Ю.А. Исследование динамики сычужного свертывания при формировании структуры молочного сгустка // Материалы II межрегиональной научно-практической конференции с международным участием «От биопродуктов к биоэкономике» (12–13 апреля 2018 г.). Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2018. С. 154–157

### Информация об авторах

О. Н. Мусина – д-р техн. наук, гл. науч. сотр., руководитель «Сибирского НИИ сыроделия» ФГБНУ Федеральный Алтайский научный центр агробιοтехнологий ФАНЦА, гл. науч. сотр. ЦКИ «АлтайБиоЛакт» ФГБОУ ВО АлтГТУ.

Е. М. Нагорных – науч. сотр. ЦКИ «АлтайБиоЛакт» ФГБОУ ВО АлтГТУ, аспирант ФГБОУ ВО АлтГТУ.

### REFERENCES

1. León-López, A., Morales-Peñalosa, A., Martínez-Juárez, V.M., Vargas-Torres, A., Zeugolis, D.I., Aguirre-Álvarez, G. (2019). Hydrolyzed Collagen - Sources and Applications. *Molecules*. 24(22):4031. <https://doi.org/10.3390/molecules24224031>.

2. Gulevsky, A.K., Shcheniavsky, I.I. (2020). Collagen: structure, metabolism, production and industrial application. *Biotechnol. Acta*. 13. 5. P. 42-61. <https://doi.org/10.15407/biotech13.05.042>.

3. Kostyleva, E.V., Sereda, A.S., Velikoret-skaya, I.A., Kurbatova, E.I., Tsurikova N.V. (2023). The use of proteolytic enzymes for the production of protein hydrolysates for food purposes from secondary raw materials. *Voprosypitanija*, 92 (1), 116-132. (In Russ.). <https://doi.org/10.33029/0042-8833-2023-92-1-116-132>.

4. Gelse, K., Pöschl, E., Aigner, T. (2003). Collagens - structure, function, and biosynthesis. *Advanced drug delivery reviews*. 55(12). 1531-1546. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2003.08.002>.

5. Hays, N.P. [et al]. (2009). Effects of whey and fortified collagen hydrolysate protein supplements on nitrogen balance and body composition in older women // *Journal of the American dietetic association*. 109. № 6. P. 1082-1087. <https://doi.org/10.1016/j.jada.2009.03.003>.

6. Zorrilla García, A.E. El envejecimiento y el estrés oxidativo // *Revistacubana de investigaciones-Biomédicas*. 2002. Vol. 21. № 3. P. 178-185.

7. Varani, J. [et al]. Decreased collagen production in chronologically aged skin: roles of age-dependent alteration in fibroblast function and defective mechanical stimulation // *The American journal of*

- pathology. 2006. Vol. 168. № 6. P. 1861-1868. <https://doi.org/10.2353/ajpath.2006.051302>.
8. Baumann, L. Skin ageing and its treatment // The Journal of Pathology: A Journal of the Pathological Society of Great Britain and Ireland. 2007. Vol. 211. № 2. P. 241-251. <https://doi.org/10.1002/path.2098>.
9. Vidal, A.R., Ferreira, T.E., Mello, R.D.O., Schmidt, M.M., Kubota, E.H., Demiate, I.M. [et al]. Effects of enzymatic hydrolysis (Flavourzyme) assisted by ultrasound in the structural and functional properties of hydrolyzates from different bovine collagens // Food Sci. Technol. 2018. Vol. 38, suppl. 1. P. 103-108. <https://doi.org/10.1590/fst.16717>.
10. Pakbin, B., Allahyari, S., Dibazar, S.P., Brück, W.M., Vahidi, R., Mahmoudi, R. [et al]. Production of bovine collagen hydrolysate with antioxidant activity; optimized by response surface methodology // Sci. Pharm. 2022. Vol. 90. № 4. P. 62. <https://doi.org/10.3390/scipharm90040062>.
11. Qi, L., Zhang, H., Guo, Y., Zhang, C., Xu, Y. A novel calcium-binding peptide from bovine bone collagen hydrolysate and chelation mechanism and calcium absorption activity of peptide-calcium chelate // Food Chem. 2023. Vol. 410. Article ID 135387. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.135387>.
12. Hu, G., Wang, D., Sun, L., Su, R., Corazzin, M., Sun, X. [et al]. Isolation, purification and structure identification of a calcium-binding peptide from sheep bone protein hydrolysate // Foods. 2022. Vol. 11. № 17. P. 2655. <https://doi.org/10.3390/foods11172655>.
13. Dybka, K., Walczak, P. Collagen hydrolysates as a new diet supplement // Biotechnol. Food Sci. 2009. Vol. 73. P. 83-92.
14. Holwerda, A.M., van Loon, L.J.C. The impact of collagen protein ingestion on musculoskeletal connective tissue remodeling: a narrative review // Nutr. Rev. 2022. Vol. 80. № 6. P. 1497-1514. <https://doi.org/10.1093/nutrit/nuab083>.
15. Pal, G.K., Suresh, P.V. Sustainable valorisation of seafood by-products: Recovery of collagen and development of collagen-based novel functional food ingredients // Innovative food science & emerging technologies. 2016. Vol. 37. P. 201-215. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2016.03.015>.
16. Znamirowska, A., Szajnar, K., Pawlos, M. Probiotic Fermented Milk with Collagen // Dairy. 2020. № 1. P. 126-134. <https://doi.org/10.3390/dairy1020008>.
17. León-López, A., Pérez-Marroquín, X.A., Campos-Lozada, G., Campos-Montiel, R.G., Aguirre-Álvarez, G. Characterization of Whey-Based Fermented Beverages Supplemented with Hydrolyzed Collagen: Antioxidant Activity and Bioavailability // Foods. 2020. Vol. 12. № 9(8):1106. <https://doi.org/10.3390/foods9081106>.
18. Walrand, S., Chiotelli, E., Noirt, F., Mwe-wa, S., Lassel, T. Consumption of a functional fermented milk containing collagen hydrolysate improves the concentration of collagen-specific amino acids in plasma // J Agric Food Chem. 2008. № 56(17):7790-5. <https://doi.org/10.1021/jf800691f>.
19. Mayorov, A.A., Musina, O.N. (2016). A new laboratory equipment series - new opportunities for fundamental and applied research. Cheesemaking and buttermaking. 4. 22-25. (In Russ.).
20. Mayorov, A.A., Sidenko, Yu.A., Musina, O.N. (2017). New high-tech methods of rheological properties evaluation in cheesemaking: study of milk coagulation and formation of cheese curd structure. Food Processing: Techniques and Technology. 2 (45). 55-61. (In Russ.).
21. Mayorov, A.A., Sidenko, Yu.A. (2018). Investigation of the dynamics of rennet coagulation during the formation of the structure of a milk clot // Materials of the II interregional scientific and practical conference with international participation "From bioproducts to bioeconomics" (April 12-13). Barnaul : Publishing House of AltSTU, 2018. pp. 154-157. (In Russ.).

### **Information about the authors**

*O.N. Musina - D.Sc., Head of the «Siberian Research Institute of Cheese-Making» Federal Altai Scientific Centre of Agro-BioTechnologies (FASCA), Professor of the Institute for Biotechnology, Food and Chemical Engineering, Polzunov Altai State Technical University.*

*E.M. Nagornykh - PhD student, Polzunov Altai State Technical University.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 25.01.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 25 Jan 2023; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*





Научная статья  
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)  
УДК 664

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.015



## ПОРЧА ЖИВОТНЫХ ЖИРОВ. АНАЛИЗ ЖИРОВ ВАРЁНОЙ КОЛБАСЫ В УСЛОВИЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Павел Юрьевич Ачаликов<sup>1</sup>, Ольга Владимировна Окопная<sup>2</sup>,  
Арина Алексеевна Титова<sup>3</sup>, Марианна Сергеевна Воронина<sup>4</sup>,  
Алёна Николаевна Гуляева<sup>5</sup>

<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

<sup>1</sup> pavel.achalikov@mail.ru

<sup>2</sup> olga.okopnaya06@mail.ru

<sup>3</sup> arina.titova.04@mail.ru

<sup>4</sup> marianna419@rambler.ru

<sup>5</sup> nikol163@bk.ru

**Аннотация.** При промышленном производстве продуктов питания в процессе переработки и хранения животных жиров производители стараются всеми возможными способами продлить срок годности своего продукта. Чтобы добиться результата, необходимо определить, что может привести к порче продукта. В данной статье рассказывается, какие вещества образуются при окислении жиров, какими способами их можно определить, сравниваются показатели свежей колбасы и колбасы с истёкшим сроком годности.

Окисление приводит к образованию множества разных веществ: перекисей, альдегидов и др. Их определяют различными методами, которые направлены на конкретные вещества, и от них эти методы получили своё название.

Как известно, растительное сырьё в своём составе имеет большое количество полезных веществ. Например, это антиоксиданты, флавоноиды и т. д. Эти вещества благотворно влияют не только на человеческий организм, но и на физико-химические показатели продукта, в который они введены.

**Ключевые слова:** жиры, шпик, окисление, антиоксиданты, варёная колбаса, увеличение срока годности.

---

**Для цитирования:** Порча животных жиров. Анализ жиров вареной колбасы в условиях окисления / П. Ю. Ачаликов [и др.] // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 119–123. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.015. EDN: <https://elibrary.ru/QLESEM>.

---

Original article

## SPOILAGE OF ANIMAL FATS. ANALYSIS OF RAW SMOKED SAUSAGE FATS UNDER OXIDATION CONDITIONS

Pavel Yu. Achalikov<sup>1</sup>, Olga V. Okopnaya<sup>2</sup>, Arina A. Titova<sup>3</sup>,  
Marianna S. Voronina<sup>4</sup>, Alyona N. Gulyaeva<sup>5</sup>

<sup>1</sup> pavel.achalikov@mail.ru, Samara State Technical University, Samara, Russia

<sup>2</sup> olga.okopnaya06@mail.ru, Samara State Technical University, Samara, Russia

<sup>3</sup> arina.titova.04@mail.ru, Samara State Technical University, Samara, Russia

<sup>4</sup> marianna419@rambler.ru, Samara State Technical University, Samara, Russia

**Abstract.** In the industrial production of food products in the process of processing and storing animal fats, manufacturers try to extend the shelf life of their product in every possible way. To

---

© Ачаликов П. Ю., Окопная О. В., Титова А. А., Воронина М. С., Гуляева А. Н., 2023

*achieve the result, it is necessary to determine what can lead to damage to the product. This article describes what substances are formed during the oxidation of fats, how they can be determined and the comparison of indicators of fresh sausage and sausage with expired shelf life.*

*Oxidation leads to the formation of many different substances: peroxides, aldehydes, etc. Which are determined by various methods that are aimed at specific substances, and from them these methods got their name.*

*As you know, vegetable raw materials in their composition have a large number of useful substances. For example, these are antioxidants, flavonoids, etc. These substances have a beneficial effect not only on the human body, but also on the physico-chemical parameters of the product into which it is injected.*

**Keywords:** *fats, lard, oxidation, antioxidants, boiled sausage, increased shelf life.*

---

**For citation:** Achalikov, P. Yu., Okopnaya, O. V., Titova, A. A., Vorona, M. S. & Gulyaeva, A. N. (2023). Spoilage of animal fats. Analysis of boiled sausage fats under oxidation conditions. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 119-123. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.015. EDN: <https://elibrary.ru/QLESEM>.

---

## ВВЕДЕНИЕ

Чаще всего для повышение питательной ценности продукта в него добавляют определённое количество животного жира (шпика). Шпик – это плотное свиное подкожное сало, приготовленное в виде солёного или солёно-копчёного продукта, которое широко используют в колбасной промышленности для добавления его в мясные рубленые изделия; колбасные изделия и т. д.

Как известно, жиры подвержены окислению, в результате чего ухудшаются физико-химические и органолептические показатели продукта, в состав которого они входят.

Одним из факторов, ограничивающих срок годности мяса, является окислительная порча липидов [1]. Окисление жиров – это химический процесс, при котором жиры переходят в другие соединения (перекиси, свободные радикалы и др.). Испорченный шпик приобретает жёлтый цвет.

Цель работы: изучить динамику процесса окисления жировой фазы варёной колбасы в течение 7 дней после вскрытия упаковки.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования стала колбаса варёная компании ПАО «Группа Черкизово». Были взяты образцы данного продукта с минимально прошедшим временем от даты изготовления, в связи с логистикой исследуемой продукции до Самарского региона (21 день после даты изготовления).

Официальные методы анализа пищевых масел и жиров в условиях термического окисления условно можно разделить:

1) на тесты устойчивости липидной матрицы к окислению;

2) на определение различных интегральных показателей.

К первым относятся: так называемый метод активного кислорода (active oxygen method – AOM), индекс стабильности масла (Oil Stability Index – OSI) и некоторые другие. Вторая группа показателей включает перекисное число (ПЧ), кислотное число (КЧ), титобарбитуровое число (ТЧ), паранизидиновое число (п-АЧ), йодное число (ИЧ), общее число окисления (ТОТОХ), конъюгированные диены и триены и др. Некоторые из них в соответствии с ТР ТС 024/2011 относятся к показателям безопасности пищевых масел [2].

Методика определения степени окисления животных жиров по перекисному числу была взята из статьи [3]. Перекисное число отражает степень окисленности жира или масла, обусловленную накоплением перекисных соединений (перекисей и гидроперекисей) при окислении жира или масла в процессе хранения, особенно активно протекающего на свету.

Методика определения степени окисления животного жира по кислотному числу из статьи [3] с изменениями для собственных объектов. Кислотные числа (КЧ) – количественные характеристики процесса окисления жира, количество миллиграмм щёлочи, необходимое для нейтрализации всех кислых компонентов, содержащихся в 1 г исследуемого вещества.

Методика определения степени окисления животного жира по анизидиновому числу взята из статьи [4]. Анизидиновое число (АЧ) – это количество накопившихся в маслах и жирах продуктов окисления жира: так называемых ненасыщенных альдегидов – вторичных



## ПОРЧА ЖИВОТНЫХ ЖИРОВ. АНАЛИЗ ЖИРОВ ВАРЁНОЙ КОЛБАСЫ В УСЛОВИЯХ ОКИСЛЕНИЯ

продуктов окисления. Определяется анизидиновое число методом фотометрии.

Методика определения степени окисления животного жира по тиобарбитуровому числу. Тиобарбитуровое число, ТБЧ: физическая величина, равная массе малонового альдегида (МА) в миллиграммах, содержащейся в 1 кг продукта, характеризующая окисление ненасыщенных жирных кислот мяса. За основу взята методика в статье [5] с изменениями для собственных объектов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты исследования колбасы с минимальным и максимальным сроками годности представлены на рисунках 1–4.

Если рассматривать колбасу не по срезам, а по краям, то в этом случае показатели будут выше, чем внутри из-за перепада температур, возникших при логистике и хранении. Исследование было проведено с учётом этой особенности (использовались части колбас со стороны разреза и из середины для исследования в один день) и указаны средние значения.

Нельзя оставить без внимания тот факт, что производитель, понимая это, указывает на упаковке, что целая палка колбасы хранится 3 дня после вскрытия, в то время как нарезка всего 48 ч.

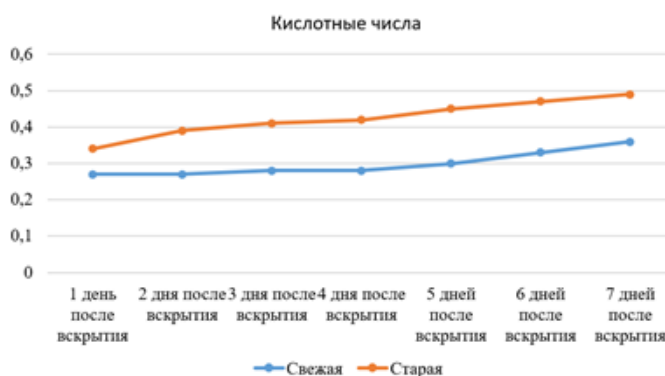


Рисунок 1 – Результаты исследования кислотного числа колбасы с минимальным и максимальным сроками годности

Figure 1 – Results of the study of the acid number of sausage with minimum and maximum shelf life

Кислотные значения в большинстве своём возрастали на протяжении всего времени,

что свидетельствовало о накоплении кислот в составе колбас.



Рисунок 2 – Результаты исследования перекисного числа колбасы с минимальным и максимальным сроками годности

Figure 2 – Results of the study of the peroxide number of sausage with minimum and maximum shelf life

Сразу после вскрытия наблюдались высокие значения ПЧ, которые уменьшились на следующий день. Это связано с тем, что у

колбасы имелся срез, не защищённый упаковочной пленкой от воздействия света, который оказывал отрицательное действие на продукт.



Рисунок 3 – Результаты исследования анизидинового числа колбасы с минимальным и максимальным сроками годности

Figure 3 – Results of the study of the anisidine number of sausage with minimum and maximum shelf life

Анизидиновые числа постепенно возрастают в обоих образцах из-за накопления

продуктов окисления жиров в продукте с течением времени.

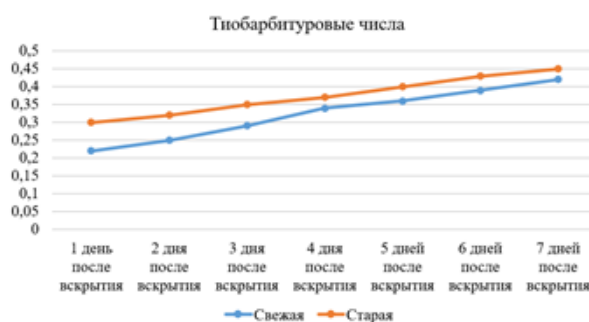


Рисунок 4 – Результаты исследования тиобарбитурового числа колбасы с минимальным и максимальным сроками годности

Figure 4 – Results of the study of the thiobarbitur number of sausage with minimum and maximum shelf life

На графике виден рост тиобарбитурового числа, но из-за маленькой скорости роста он незначителен.

способность продукта и, как следствие, увеличить срок хранения продукта после вскрытия.

## ВЫВОДЫ

Из графиков можно сделать вывод, что с течением времени в исследуемом продукте происходит накопление кислот, альдегидов, перекисей, что приводит к порче продукта.

Полученные значения могут быть использованы при разработке способа пролонгации срока годности продукта. Например, можно разработать рецептуры различных смесей из специй или порошков из высушенных выжимок, которые содержат в своём составе большое количество антиоксидантов, которые помогут снизить окислительную спо-

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y.Q., Zhong R.Z., Fang Y., Zhou D.W. Influence of Tail Docking on Carcass Characteristics, Meat Quality and Fatty Acid Composition of Fat-tail Lambs. *Small Ruminant Res.*, 2018, vol. 162, pp. 17–21.
2. Макаренко М.А., Малинкин А.Д., Бесонов В.В., Саркисян В.А., Кочеткова А.А. Продукты вторичного окисления пищевых масел и жиров. Оценка рисков для здоровья человека (Сообщение 1) // *Вопр. питания.* 2018. Т. 87, № 6. С. 125–138.

ПОРЧА ЖИВОТНЫХ ЖИРОВ. АНАЛИЗ ЖИРОВ ВАРЁНОЙ КОЛБАСЫ  
В УСЛОВИЯХ ОКИСЛЕНИЯ

3. . Abbasi E., Sarteshnizi A., Gavlighi H.A., Nikoo M., Azizi M.H., Sadeghinejad N. Effect of Partial Replacement of Fat with Added Water and Tragacanth Gum (*Astragalus Gossypinus* and *Astragalus Compactus*) on the Physicochemical, Texture, Oxidative Stability, and Sensory Property of Reduced Fat Emulsion Type Sausage. *Meat Sci.*, 2019, vol. 147, pp. 135–143.

4. Zotte A.D., Cullere M., Martins C., Alves S.P., Freire J.P.B., Falcão-e-Cunha L., Bessa R.J.B. Incorporation of Black Soldier Fly (*Hermetia illucens* L.) Larvae Fat or Extruded Linseed in Diets of Growing Rabbits and Their Effects on Meat Quality Trains Including Detailed Fatty Acid Composition. *Meat Sci.*, 2018, vol. 146, pp. 50–58.

5. Robert P., Zamorano M., González E., Silva-Weiss A., Cofrades S., Giménez B. Double Emulsions with Olive Leaves Extract as Fat Replacers in Meat Systems with High Oxidative Stability. *Food Res. Int.*, 2019, vol. 120, pp. 904–912.

**Информация об авторах**

*П. Ю. Ачаликов – студент Высшей биотехнологической школы Самарского ГТУ.*

*О. В. Окопная – студентка Высшей биотехнологической школы Самарского ГТУ.*

*А. А. Титова – студентка Высшей биотехнологической школы Самарского ГТУ.*

*М. С. Воронина – кандидат технических наук, доцент Высшей биотехнологической школы Самарского ГТУ.*

*А. Н. Гуляева – ведущий инженер Высшей биотехнологической школы Самарского ГТУ.*

**REFERENCES**

1. Wang, Y.Q., Zhong, R.Z., Fang, Y., Zhou, D.W. (2018). Influence of Tail Docking on Carcass Characteristics, Meat Quality and Fatty

Acid Composition of Fat-tail Lambs. *Small Ruminant Res.* (162), 17-21.

2. Makarenko, M.A., Malkin, A.D., Besonov, V.V., Sarkisyan, V.A., Kochetkova, A.A. (2018). Products of secondary oxidation of edible oils and fats. Assessment of risks to human health (Message 1) *Vopr. nutrition.* (87), 125-138. (In Russ.).

3. Abbasi, E., Sarteshnizi, A., Gavlighi, H.A., Nikoo, M., Azizi, M.H., Sadeghinejad, N. (2019). Effect of Partial Replacement of Fat with Added Water and Tragacanth Gum (*Astragalus Gossypinus* and *Astragalus Compactus*) on the Physicochemical, Texture, Oxidative Stability, and Sensory Property of Reduced Fat Emulsion Type Sausage. *Meat Sci.*, (147), 135-143.

4. Zotte, A.D., Cullere, M., Martins, C., Alves, S.P., Freire, J.P.B., Falcão-e-Cunha, L., Bessa, R.J.B. (2018). Incorporation of Black Soldier Fly (*Hermetia illucens* L.) Larvae Fat or Extruded Linseed in Diets of Growing Rabbits and Their Effects on Meat Quality Trains Including Detailed Fatty Acid Composition. *Meat Sci.*, (146), 50-58.

5. Robert, P., Zamorano, M., González, E., Silva-Weiss, A., Cofrades, S., Giménez, B. (2019). Double Emulsions with Olive Leaves Extract as Fat Replacers in Meat Systems with High Oxidative Stability. *Food Res. Int.* (120), 904-912.

**Information about the authors**

*P.Y. Achalikov - is a student of the Higher Biotechnological School of Samara STU.*

*O.V. Okopnaya - is a student of the Higher Biotechnological School of Samara STU.*

*A.A. Titova - is a student of the Higher Biotechnological School of Samara State University.*

*M.S. Voronina - is a candidate of Technical Sciences, associate professor of the Higher Biotechnological School of Samara STU.*

*A.N. Gulyaeva - is a leading engineer of the Higher Biotechnological school of Samara STU.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 27.09.2022; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 27 Sep 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*



Научная статья  
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)  
УДК 637.38

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.016



## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИМИТАЦИОННОГО СЫРА

Олеся Игоревна Калугина <sup>1</sup>, Анастасия Сергеевна Потанина <sup>2</sup>,  
Марина Геннадьевна Курбанова <sup>3</sup>, Роман Владимирович Крюк <sup>4</sup>

<sup>1, 3, 4</sup> Кемеровский государственный институт, г. Кемерово, Россия

<sup>2</sup> Кузбасская государственная сельскохозяйственная академия, г. Кемерово, Россия

<sup>1</sup> kasynchik@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7538-9642>

<sup>2</sup> anastasiya\_potanina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1324-7972>

<sup>3</sup> kurbanova-mg@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0563-1007>

<sup>4</sup> roman.kryuk.94@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5884-8598>

**Аннотация.** По традиционным технологиям выработку сыра производят из коровьего, или козьего молока-сырья, а также их смесей. Для этого сырье должно быть соответствующего качества. Кроме этого, большой интерес к сыру возникает у рынка HoReCa, в связи с чем производство имитационного сыра не по традиционной технологии становится актуальным. В статье представлены исследования по изготовлению имитационного сыра не из молочного сырья, а из соотношения сухих молочно-белковых концентратов, гуаровой камеди, кокосового масла. Кроме этого, в рецептуру имитационного сыра входят вспомогательные компоненты, которые остаются неизменны в количественном соотношении, но положительно влияющие на реологические характеристики. Имитационный сыр изготавливался методом смешения компонентов. Каждый образец был изготовлен массой  $100 \pm 5$  г. Полученные образцы исследовались на адгезию и релаксацию. Результаты показали, что оптимальное содержание гуаровой камеди должно составлять 0,3 % от объема образца, содержание сухой сыворотки – 3 %, а казеината натрия – 21 %. Содержание воды не менялось и составляло 50 %.

**Ключевые слова:** казеинат натрия, гуаровая камедь, сухая сыворотка, лимонная кислота, физико-химические свойства, реологические характеристики, кокосовое масло.

**Для цитирования:** Реологические характеристики имитационного сыра / О. И. Калугина [и др.] // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 124–130. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.016. EDN: <https://elibrary.ru/BOTEXK>.

Original article

## RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF IMITATION CHEESE

Olesya I. Kalugina <sup>1</sup>, Anastasia S. Potanina <sup>2</sup>,  
Marina G. Kurbanova <sup>3</sup>, Roman V. Kryuk <sup>4</sup>

<sup>1, 3, 4</sup> Kemerovo State Institute, Kemerovo, Russia

<sup>2</sup> Kuzbass State Agricultural Academy, Kemerovo, Russia

<sup>1</sup> kasynchik@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7538-9642>

<sup>2</sup> anastasiya\_potanina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1324-7972>

<sup>3</sup> kurbanova-mg@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0563-1007>

<sup>4</sup> roman.kryuk.94@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5884-8598>

**Abstract.** According to traditional technologies, cheese production is made from cow's or goat's milk-raw materials, as well as their mixtures. To do this, the raw materials must be of appropriate quality. In addition, the HoReCa market has a great interest in cheese, and therefore, the production of imitation cheese not using traditional technology becomes relevant. The article presents research on the production of imitation cheese not from dairy raw materials, but from the ratio of dry milk-protein

© Калугина О. И., Потанина А. С., Курбанова М. Г., Крюк Р. В., 2023

*concentrates, guar gum, coconut oil. In addition, the formulation of imitation cheese includes auxiliary components that remain unchanged in quantitative ratio, but have a positive effect on rheological characteristics. The imitation cheese was made by mixing the components. Each sample was made with a mass of 100±5 g. The obtained samples were examined for adhesion and relaxation. The results showed that the optimal content of guar gum should be 0.3% of the sample volume, the content of dry whey – 3%, and sodium caseinate – 21%. The water content did not change and was 50%.*

**Keywords:** *sodium caseinate, guar gum, whey powder, citric acid, physico-chemical properties, rheological characteristics, coconut oil.*

**For citation:** Kalugina, O. I., Potanina, A. S., Kurbanova, M. G. & Kryuk, R. V. (2023). Rheological characteristics of imitation cheese. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 124-130. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.016. EDN: <https://elibrary.ru/BOTEXK>.

## ВВЕДЕНИЕ

По традиционной технологии для производства сыра используют молоко, полученное от разных сельскохозяйственных животных, но чаще всего это коровье молоко. К нему предъявляют особенные требования как по химическому составу, так и по органолептическим, физико-химическим, микробиологическим показателям и технологическим свойствам. Все это в совокупности относится к сыропригодности. Важно учитывать не только качество молока, но и его количество, требующееся на производство. Так, от выработки сыров остается 75–80 % подсырной сыворотки, которую не все предприятия способны полностью переработать, и большую ее часть отправляют в канализацию.

Если рассмотреть затраты сырья на производство сыра в денежном эквиваленте, то можно наблюдать следующую картину: из 1000 л. цельного молока, стоимость которого составляет 30000 руб. (при цене 30 руб. за 1 л.), на стоимость сыворотки приходится около 22000 руб. Для предприятий средней и малой мощности, где нет возможности переработать сыворотку в высокомаржинальный продукт, это очень большие затраты [6].

С другой стороны, сыр как самостоятельный продукт или ингредиент для приготовления блюд имеет большой спрос у потребителя и у предприятий общественного питания. На сегодняшний день рынок общественного питания все больше расширяет свои горизонты, удивляя потребителя обширным ассортиментом готовых блюд, в том числе с применением различных сыров. Учитывая тот фактор, что для приготовления блюд необходимо, чтобы сыр обладал определенными свойствами, например, такими как способностью к плавлению, или, наоборот, держать форму при жарке и т.д. Предприятиям, оказывающим услуги питания, необходима бесперебойная поставка ингредиентов для производства готовых блюд, имеющая стабильный состав и стоимость.

Учитывая вышеизложенные факторы, многие предприятия общественного питания, при возможности, на своих площадях уста-

навливают небольшие универсальные сыродельные ванны, в которых изготавливают сыр для своих нужд. Однако, как показывает практика, они испытывают ряд трудностей. Это, в первую очередь, проблемы с приобретением молока-сырья в небольших объемах, его составом и качеством, которые зависят от многих зоотехнических факторов. Во-вторых, не стабильный физико-химический состав и органолептические характеристики готового продукта и большой объем оставшейся подсырной сыворотки. Если учесть, что закупочная цена молока для таких предприятий выше 30 руб. за 1 л. практически в 2 раза, то рассмотреть возможность безотходного производства имитационного сыра с заданными свойствами и характеристиками, не используя при этом молоко-сырье, становится актуальным. На сегодняшний день в научных статьях и в разговорной речи все чаще встречается словосочетание «сыр аналоговый / имитационный» – это продукт, полученный обычно из смеси воды с жирами и / или белковыми концентратами и / или пищевыми добавками.

В связи с этим открывается перспектива в разработке рецептур и технологии имитационного сыра или полуфабриката для его производства [1, 2], которые позволят получить не только продукт с желаемыми свойствами, но и сократить технологический процесс производства. Также создание подобного продукта позволит обойти проблемы, связанные с утилизацией сыворотки, качеством и непостоянством состава молока-сырья и т.п., указанными выше.

На кафедре технологии продуктов питания животного происхождения ФГБОУ ВО Кемеровского государственного университета разработаны композиции для создания рецептур имитационного сыра, обладающего характеристиками, близкими к сыру типа *Pasta Filata*. На данном этапе очень важно не только подобрать композиции, но и изучить их свойства, в т.ч. реологические.

В дальнейшем данная технология может получить промышленное применение в области производства сухих полуфабрикатов для выработки имитационного сыра [4].

Цель работы – исследовать реологические свойства композиционных смесей, входящих в рецептуры для имитационного сыра с заданными характеристиками.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- подбор компонентов для создания композиций, входящих в рецептуру имитационного сыра;
- исследование влияния количественного изменения композиционных компонентов, входящих в рецептуры имитационного сыра на их реологические характеристики.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали: казеинат натрия (массовая доля белка 80 %), сухую молочную сыворотку (массовая доля белка 35 %) (ООО «Таргис молоко», г. Вязьма), кокосовое масло (АО «НМЖК», г. Нижний Новгород), глюконо-дельта-лактон (ГДЛ), лимонную кислоту и гуаровую камедь (ГК), хлорид кальция ( $\text{CaCl}_2$ ) (ООО «Стоинг», г. Москва).

Смешивание компонентов проводили в следующей последовательности:

- на 1 этапе готовили жировую эмульсию, состоящую из кокосового масла и воды в соотношении (г) 14:20 при температуре 45 °С прямым способом в присутствии эмульгатора, глюконо-дельта-лактона;
- на 2 этапе смешивали постоянные компоненты, входящие в рецептуру (таблица 1) хлорид кальция, сорбат калия и лимонную кислоту с водой в соотношении (г) 1,3:0,2:0,5:10 соответственно;
- на 3 этапе, варьируя соотношение компонентов молочно-белковых концентратов (МБК) в виде казеината натрия и сухой сыворотки в присутствии гуаровой камеди, готовили белковую составляющую для имитационного сыра.

В исследуемых образцах имитационного сыра определяли реологические характеристики на структуромере СТ-2 при температуре 20 °С.

Таблица 1 – Рецептура экспериментальных образцов имитационного сыра, г

Table 1 – Formulation of experimental samples of imitation cheese, g

№ образца	Соотношение МБК		ГК	Кокосовое масло	ГДЛ	Хлорид кальция	Сорбат калия	Лимонная кислота
	казеинат натрия	сухая сыворотка						
1	24,5	0,0	0,0	14,0	0,5	1,3	0,2	0,5
2	24,2	0,0	0,3					
3	23,9	0,0	0,6					
4	23,0	1,5	0,0					
5	22,7	1,5	0,3					
6	22,4	1,5	0,6					
7	21,5	3,0	0,0					
8	21,2	3,0	0,3					
9	20,9	3,0	0,6					

В ходе проведения исследования использовались следующие методики: твердость сыра, оценка глубины релаксации и адгезионные свойства. Образцы высотой 20 мм и диаметром 60 мм погружали в пустую емкость, которую устанавливали на столик структуромера. Далее происходило автоматическое погружение насадки-индикатора. Управление прибором осуществлялось с помощью персонального компьютера.

Все измерения проводились в трехкратной повторности, каждый образец имитационного сыра составлял  $100 \pm 5$  г.

Исследования проводились в Центре коллективного пользования «Инструментальные методы анализа в области прикладной биотехнологии» и в лабораториях кафедры технологии продуктов питания животного происхождения ФГБОУ ВО «Кемеровского государственного университета».

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Известно, что сыр и имитационный сыр относится к группе высокобелковых молочных продуктов. В классическом варианте сыры типа Pasta Filata содержат 53 % влаги и 47 % сухих веществ. В свою очередь, в сухом веществе сыра на содержание жира приходится 40–45 %, белка – 60–55 % [3]. Учитывая состав сыра, для разработки рецептуры имитационного сыра подбирали ингредиенты как в количественном соотношении, так и в качественном, чтобы готовый продукт по своему химическому составу был близок к традиционному виду сыра, а также соответствовал по физико-химическим свойствам. Таким образом, в результате проведения многократных экспериментов и проведенных расчетов остановились на ингредиентах, входящих в рецептуру имитационного сыра, представленных в таблице 1. По составу каждая экспериментальная модель имитационного сыра состояла из  $50 \pm 2$  г сухих веществ и  $50 \pm 3$  г воды.

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИМИТАЦИОННОГО СЫРА

Было изготовлено 9 образцов имитационного сыра, в которых количественно варьировались компоненты их белковой составляющей и гуаровой камеди. Белковую составляющую имитационного сыра смешивали с водой, оставляли для набухания при комнатной температуре 22 °С на 1 час. Далее вносили подготовленные, как описано выше, остальные ингредиенты, входящие в рецептуру, и подвергали полученные композиции диспергированию на лабораторном смесителе со скоростью 50 об./мин. при температуре 50 °С в течение 15 минут до получения однородной массы. В процессе проведения ряда экспериментов температуру композиции повышали в ходе её диспергирования на 5 °С с интервалом 3 минуты для лучшей стабилизации вязкости белково-жировой композиции. Конечная температура готовой смеси для имитационного сыра составила 75 °С. При этом смесь представляла собой тягучую однородную массу белого цвета со слегка кремовым оттенком, обладала приятным молочным запахом и нейтральным вкусом. В ходе отработки рецептур для улучшения сенсорных свойств было принято решение в дальнейшем применять стартерные культуры, используемые в производстве сыров либо увеличивать дозу регулятора кислотности

(лимонной кислоты). Готовая масса помещалась в перфорированные формы для сыров, охлаждалась до температуры 25 °С и отправлялась в холодильную камеру на охлаждение до температуры 12–14 °С. Через 12 часов смотрели на общее состояние головок имитационного сыра и отбирали образцы для определения реологических свойств – твердости продукта после его хранения (рисунок 1). Твердость продукта характеризуется силой, требуемой для сжатия его до необходимой степени деформации. Прежде всего, на показатель твердости влияет содержание белка в имитационном сыре, что характеризуется прочностью белкового каркаса. Твердость определяли методом пенетрации. Сущность метода пенетрации состоит в определении глубины погружения в пробу сыра за 5 с металлического конуса, с усилием 1,47 Н.

В экспериментальных образцах присутствовало изменение белковых композиций имитационного сыра (таблица 1), что могло также повлиять на показатель твердости.

Сухая сыворотка увеличивала твердость продукта. Этот эффект получен благодаря тому, что между казеинатом натрия и денатурированной сухой сывороткой при температуре 75 °С происходило взаимодействие.

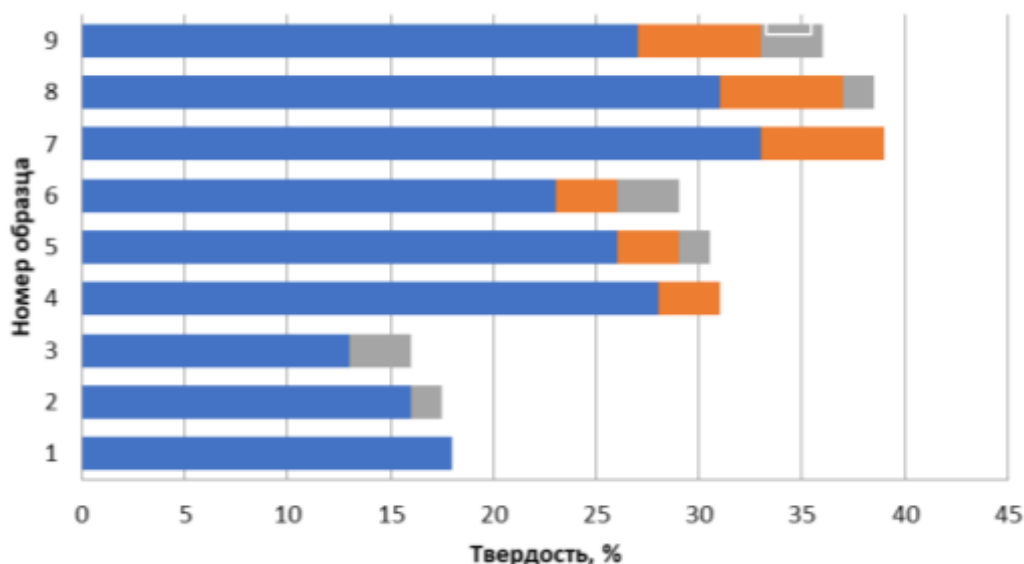


Рисунок 1 – Диаграмма твердости имитационного сыра при изменении содержания белковых композиций и гуаровой камеди

■ казеинат натрия    ■ сухая сыворотка    ■ гуаровая камедь

Figure 1 – Diagram of the hardness of imitation cheese with changes in the content of protein compositions and guar gum

■ sodium caseinate    ■ dryserum    ■ guargum



Гуаровая камедь как один из стабилизаторов, которые несмотря на их низкий уровень использования в технологических рецептурах, придаёт конечному продукту специфические и важные функции [5, 7], такие как стабилизация смеси, влагоудерживающая способность (ВУС), загустевание и т.п.

В ходе работы было выявлено, что твердость изготовленных образцов имитационного сыра с использованием гуаровой камеди в количестве 0,6 г на 100 г имитационного сыра имела тенденцию к снижению, (образцы под № 3, 6 и 9, табл. 1). Наблюдалось нестабильное, расплывчатое состояние сгустка, имитационный сыр не держал требуемую форму. И, наоборот, полное отсутствие гуаровой камеди в рецептуре приводило к получению плотной массы, не способной в дальнейшем к плавлению и вытягиванию, для обеспечения слоистой консистенции, что не отвечает требованиям, предъявляемым к сырам типа Pasta Filata. Гуаровая камедь, как частичная замена казеината натрия в имитационном сыре, увеличила соотношение свободной воды к связанной воде в матрице продукта, возможно, из-за ее высокой влагоудерживающей способности. Несвязанная вода облегчала движение частиц сыра, что приводило к получению имитационного сыра с оптимальной твердостью [7]. В результате были отобраны образцы 2, 5 и 8 для даль-

нейшего исследования на адгезию и релаксацию.

На данные характеристики молочных продуктов в нашей стране не всегда уделяют должного внимания, хотя они имеют значение, поскольку помогают определить поведение продукта при использовании различных технологических процессов, таких как степень деформации головок имитационного сыра или сыра в процессах хранения, транспортировки, реализации и т.д. Поэтому в процессе разработки новых продуктов и новых технологий необходимо знать тот или иной механизм передачи.

Полученные данные, представленные на рисунке 2, дали возможность сделать заключение об исследуемых образцах. Сила к площади контакта у образца № 8 ниже, что свидетельствует о его способности контактировать (прилипнуть) к рабочим органам оборудования. Адгезионная составляющая образцов № 5 и 2 показала увеличение прочности композиции, по сравнению с образцом № 8, что свидетельствует о способности образцов контактировать (прилипнуть) к рабочим органам оборудования больше, тем самым ухудшая и затрудняя процесс производства. Таким образом, наилучшими адгезионными характеристиками обладал образец имитационного сыра, изготовленный под рецептурой № 8.

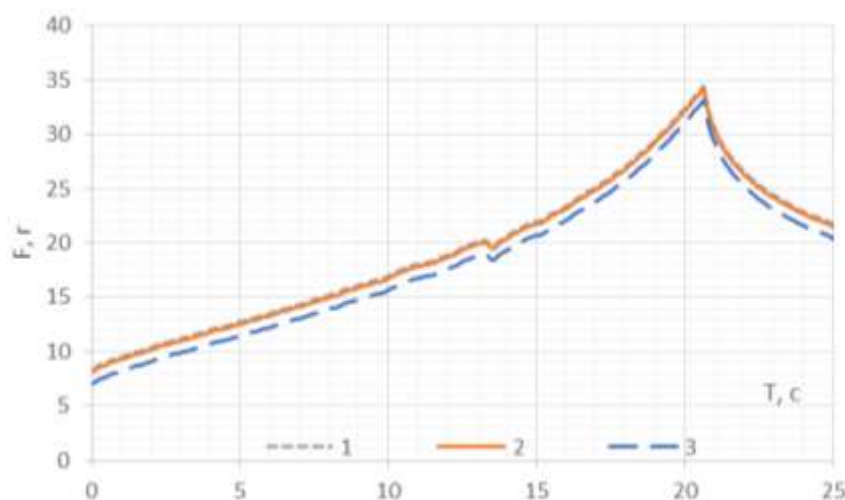


Рисунок 2 – Зависимости адгезии имитационного сыра с разной концентрацией используемых компонентов: 1 – образец рецептуры № 2; 2 – образец рецептуры № 5; 3 – образец рецептуры № 8

Figure 2 - Dependences of the adhesion of imitation cheese, with different concentrations of the components used: 1 - sample recipe No. 2; 2 - sample recipe No. 5; 3 - sample recipe No. 8

Представленные данные на рисунке 3 свидетельствуют о том, что образцы имитационного сыра № 8 и 5 обладают большей эластичностью, что способствует образова-

нию и сохранению структурированной формы продукта. У имитационного сыра (образец № 2) заметно снижается эластичность, что свидетельствует о том, что сохранение

структурированной формы снижается. Данное явление можно объяснить тем, что в рецептуре данного образца отсутствует сухая сыворотка, которая необходима для прочно-

сти белкового каркаса. Кроме этого, отсутствие сухой сыворотки приводит к образованию пастообразной консистенции образцов имитационного сыра и расплыванию головок.

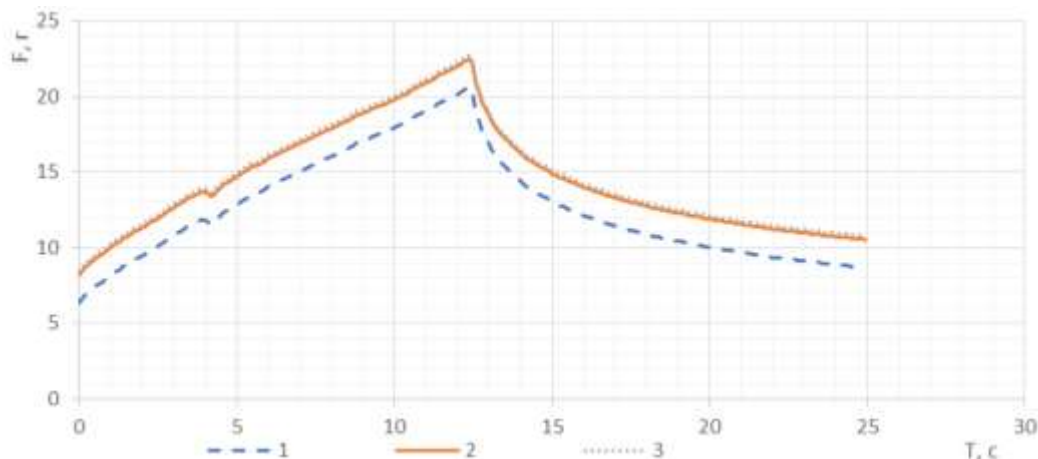


Рисунок 3 – Релаксация напряжений имитационного сыра с разной концентрацией используемых компонентов: 1 – образец рецептуры № 2; 2 – образец рецептуры № 5; 3 – образец рецептуры № 8

Figure 3 – Stress relaxation of imitation cheese, with different concentrations of components used: 1 - sample formulation No. 2; 2 - sample formulation No. 5; 3 - sample recipe No. 8

### ВЫВОДЫ

Для создания имитационного сыра использовались композиции, где содержание молочно-белкового концентрата и гуаровой камеди изменялись, другие же рецептурные компоненты были неизменны. В ходе проведенных исследований было выбрано 3 образца, которые по реологическим характеристикам показали наилучшие результаты по твердости, адгезионным свойствам и релаксации напряжения. Увеличение или же исключение гуаровой камеди способствовало образованию нестабильных систем имитационного сыра. Однако исследования показали, что наличие гуаровой камеди в рецептуре необходимо, так как она является водосвязывающим агентом, благодаря чему имитационный сыр приобрел улучшенные реологические характеристики по показателям адгезии и релаксации напряжений. Результаты исследования позволяют утверждать, что полученные образцы могут использоваться в приготовлении блюд как один из ингредиентов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбатова К.К. Физико-химические и биохимические основы производства молочных продуктов / К.К. Горбатова // ГИОРД. 2003. С. 352.
2. Использование растительных ингредиентов в производстве творожных сыров / Ю.Д. Махина,

О.П. Серова, И.Ф. Горлов // Пищевая индустрия. 2018. № 4(38). С. 14–15.

3. Расширение ассортимента кисломолочных продуктов, обогащенных функциональными ингредиентами / Н.С. Нестеренко, Р.А. Ворошилин, Е.М. Лобачева [и др.] // Вестник ВСГУТУ. 2022. № 3(86). С. 28–35. – DOI 10.53980/24131997\_2022\_3\_28. – EDN IFBDYF.

4. Свободный жир в сырах и сырных продуктах / О.В. Лепилкина, О.В. Лепилкина, И.Т. Смыков, И.В. Логинова // Сыроделие и маслоделие. 2014. № 4. С. 37–39.

5. Effect of Lactobacteria on Bioactive Peptides and Their Sequence Identification in Mature Cheese / M. Kurbanova, R. Voroshilin, O. Kozlova, V. Atuchin // Microorganisms. 2022. Vol. 10. № 10. P. 2068. DOI 10.3390/microorganisms10102068. EDN QSDNQE.

6. Milknews - Новости и аналитика молочного рынка. [Электронный ресурс]. URL: <https://milknews.ru/> (дата обращения 29.11.2022).

7. Modification in the functional properties of sodium caseinate-based imitation cheese through use of whey protein and stabilizer / M. Hosseini, M. Habibi Najafi, M. Mohebbi // Journal of Agricultural Science and Technology. 2014. Т. 16. № 6. С. 1313–1324.

### Информация об авторах

О. И. Калугина – ассистент кафедры технологии продуктов питания животного происхождения Кемеровского государственного университета, Технологический институт пищевой промышленности.

А. С. Потанина – аспирант Кузбасской государственной сельскохозяйственной академии.

*М. Г. Курбанова – доктор технических наук, профессор кафедры технологии продуктов питания животного происхождения Кемеровского государственного университета, Технологический институт пищевой промышленности.*

*Р. В. Крюк – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии продуктов питания животного происхождения Кемеровского государственного университета, Технологический институт пищевой промышленности.*

## REFERENCES

1. Gorbatova, K.K. (2003). Physico-chemical and biochemical bases of dairy products production. *GIORD*. (In Russ.).
2. Makhina, Yu.D., Serova, O.P. & Gorlov, I.F. (2018). The use of vegetable ingredients in the production of cottage cheese. *Food industry*. 4(38). 14-15. (In Russ.).
3. Nesterenko, N.S., Voroshilin, R.A., Lobacheva, E.M. [et al.]. (2022). Expanding the range of fermented milk products enriched with functional ingredients. *Bulletin of VSGUT*. 3(86). 28-35. DOI 10.53980/24131997\_2022\_3\_28. EDN IFBDYF. (In Russ.).
4. Lepilkina, O.V., Lepilkina, O.V., Smykov, I.T., Loginova, I.V. (2014). Free fat in cheeses and cheese products. *Cheese-making and butter-making*. 4. 37-39. (In Russ.).
5. Kurbanova, M., Voroshilin, R., Kozlova, O., Atuchin, V. (2022). Effect of Lactobacteria on Bioactive Pep-

tides and Their Sequence Identification in Mature Cheese. *Microorganisms*. 10(10). 2068. (In Russ.). DOI 10.3390/microorganisms10102068. EDN QSDNQE.

6. Milknews - News and analytics of the dairy market. (2022). Retrieved from <https://milknews.ru>.

7. Hosseini, M., Habibi Najafi, M. Mohebb, M. (2014). Modification in the functional properties of sodium caseinate-based imitation cheese through use of whey protein and stabilizer. *Journal of Agricultural Science and Technology*. 16(6). 1313-1324.

## Information about the authors

*O.I. Kalugina - Assistant of the Department of Food Technology of Animal Origin of Kemerovo State University Technological Institute of Food Industry.*

*A.C. Potanina - postgraduate student of the Kuzbass State Agricultural Academy.*

*M.G. Kurbanova - Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Food Technology of Animal Origin of Kemerovo State University Technological Institute of Food Industry.*

*R.V. Kryuk - Candidate of Technical Sciences, Senior Lecturer of the Department of Food Technology of Animal Origin of the Kemerovo State University Technological Institute of Food Industry.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 19.12.2022; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 19 Dec 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*



Научная статья  
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)  
УДК664.723

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.017



## МОДЕЛИРОВАНИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ ПО СУШКЕ СЕМЯН РАПСА

Михаил Павлович Щетинин <sup>1</sup>, Артур Ильдарович Урманов <sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Международная промышленная Академия, Москва, Россия

<sup>1</sup> m\_p\_sh1953@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9229-9251>

<sup>2</sup> artur.urmanov@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-3242-4588>

**Аннотация.** Статья описывает проведенные исследования по определению оптимальных режимов сушки семян рапса. В рамках данных исследований был проведен анализ современного состояния и проблем, связанных с уборкой и последующим размещением на хранение семян рапса. Изучено современное состояние зерносушильной техники, применяемой для сушки семян рапса, а также перспективные технологии сушки семян рапса и других масличных культур. В статье представлены результаты лабораторных исследований и производственных испытаний по моделированию процесса сушки семян рапса при квазиизотермических режимах. Изучено влияние данных режимов на качественные показатели высушиваемых семян. Результаты исследования показали, что температура сушки семян рапса не должна превышать 60 °С, при этом скорость потока воздуха оказывает меньшее влияние на процесс сушки. По результатам математической обработки данных, полученных в ходе экспериментов, сформирована модель, применение которой позволит спрогнозировать протекающие процессы сушки семян рапса при заданных параметрах, а также подобрать оптимальные параметры процесса сушки для получения ожидаемого результата. Статья может быть полезна специалистам в области сельского хозяйства и пищевой промышленности, а также научно-исследовательским институтам, занимающимся исследованием процессов сушки растительного сырья.

**Ключевые слова:** сушка зерна; зерносушилка; рапс; семена; квазиизотермический; режим сушки; рециркуляция; математическая модель.

**Для цитирования:** Щетинин М. П., Урманов А. И. Моделирование и математическая обработка результатов опытов по сушке семян рапса // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 131–135. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.017. EDN: <https://elibrary.ru/JCZLSZ>.

Original article

## MODELING AND MATHEMATICAL PROCESSING OF THE RESULTS OF EXPERIMENTS ON DRYING RAPESEED

Mikhail P. Shchetinin <sup>1</sup>, Artur I. Urmanov <sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> International Industrial Academy, Moscow, Russia

<sup>1</sup> m\_p\_sh1953@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9229-9251>

<sup>2</sup> artur.urmanov@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-3242-4588>

**Abstract.** The article describes the studies carried out to determine the optimal drying modes of rapeseed seeds. Within the framework of these studies, an analysis of the current state and problems associated with harvesting and subsequent storage of rapeseed seeds was carried out. The current state of grain drying equipment used for drying rapeseed seeds, as well as promising technologies for drying rapeseed seeds and other oilseeds, has been studied. The article presents the results of laboratory studies and production tests on modeling the drying process of rapeseed seeds under quasi-

*isothermal conditions. The influence of these modes on the quality indicators of dried seeds has been studied. The results of the study showed that the drying temperature of rapeseed seeds should not exceed 60 °C, while the air flow rate has less influence on the drying process. Based on the results of mathematical processing of the data obtained during the experiments, a model has been formed, the use of which will allow to predict the course of the drying processes of rapeseed seeds at the specified parameters, as well as to select the optimal parameters of the drying process to obtain the expected result. The article may be useful to specialists in the field of agriculture and the food industry, as well as to research institutes engaged in the study of the processes of drying plant raw materials.*

**Keywords:** *drying; graindryer; rapeseed; seeds; quasi-isothermal; drying mode; recycling; mathematical model.*

---

**For citation:** Shchetinin, M.P. & Urmanov, A.I. (2023). Modeling and mathematical processing of the results of experiments on drying rapeseed. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 131-135. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.017. EDN: <https://elibrary.ru/JCZLSZ>.

---

## ВВЕДЕНИЕ

Семена рапса являются одним из основных источников масла, используемого в пищевой и нефтеперерабатывающей промышленности. При этом хранение и сушка семян рапса имеют большое значение для сохранения их качества и продуктивности.

В 2022 г. в России был собран рекордный урожай рапса валовым объёмом 4,5 млн тонн [1]. В России в сушке нуждается около 80 % от валового сбора зерновых и масличных культур [2]. Своевременно и правильно организованная сушка способна существенно увеличить срок хранения семян рапса, предотвратить развитие вредителей семенной массы, а также сохранить товарные и семенные достоинства высушиваемых семян рапса [3–5].

Уборка рапса, как правило, производится методом прямого комбайнирования, вследствие чего на хлебоприёмные предприятия семена рапса часто поступают с неравномерной и высокой начальной влажностью, в отдельных случаях превышающей 30 % [6, 7]. Сушка семян рапса усложняется тем, что ввиду высокого содержания гидрофобных липидов (около 42 %), критическая влажность для семян рапса составляет не более 7 % [8].

Используемые на большинстве элеваторов и хлебоприёмных предприятий России шахтные прямоточные сушилки не позволяют снизить влажность семян рапса за один пропуск через сушилку более чем на 5–7 %. Данное обстоятельство вынуждает формировать партии зерна по влажности и осуществлять сушку зерна на несколько этапов.

Ситуация усугубляется тем, что на текущий момент 60 % зерносушильного парка страны морально и физически устарело, а 20 % требует замены [9].

В условиях ежегодного увеличения объёмов выращиваемого рапса, нехватки зерносушильных мощностей и сокращения уборочного

периода вопрос сушки высоковлажных семян рапса становится всё более актуальным.

В последнее время было опубликовано значительное количество работ, нацеленных на повышение эффективности сушки семян рапса и других масличных культур [10–12]. Предложенные способы совершенствования сушки имеют существенный научно-практический потенциал, однако маловероятно, что в ближайшее время они получат широкое промышленное применение.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объекта исследования были выбраны семена ярового рапса сорта «Ратник». Экспериментальные исследования были выполнены в лаборатории Российского биотехнологического университета на экспериментальной установке, предназначенной для моделирования отдельных этапов сушки и охлаждения семян, протекающих в промышленных зерносушильных установках.

В последующем была выполнена производственная апробация на модернизированной шахтной рециркуляционной зерносушильной установке Набережночелнинского элеватора.

Увлажнение семян (ГОСТ Р 8.581-2001), последующее измерение их влажности (ГОСТ 13586.5-93), всхожести и энергии прорастания (ГОСТ 12038-84), кислотного (ГОСТ 10858-77) и перекисного (ГОСТ Р 51487-99) чисел масла, полученного путём отжима из просушенных семян, осуществляли в соответствии с методическими рекомендациями, описанными в действующих стандартах.

Параметры процесса, такие как скорость воздуха, толщина зернового слоя, температура агента сушки, продолжительность контактного теплообмена соответствовали параметрам действующих шахтных рециркуляционных зерносушилок типа ДСП.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ ПО СУШКЕ СЕМЯН РАПСА

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов была выполнена оценка влияния следующих параметров на кинетику сушки и охлаждения предварительно нагретых се-

мян рапса: температуры и скорости сушильного агента и охлаждающего воздуха, начальной влажности семян рапса и продолжительности контактного теплообмена.

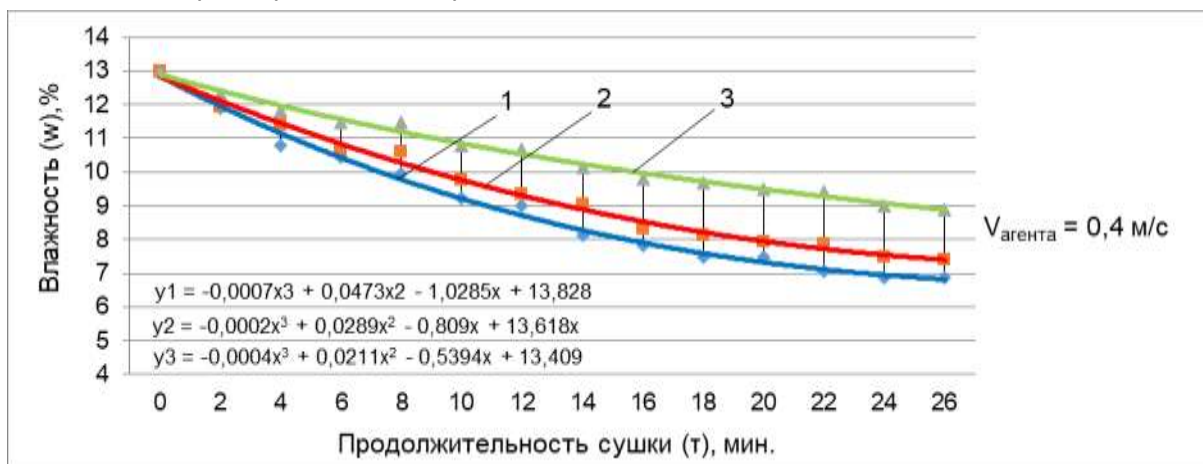


Рисунок 1 – Кривые сушки семян рапса: 1 – при сушке агентом температурой 120 °С; 2 – при сушке агентом температурой 100 °С; 3 – при сушке агентом температурой 80 °С

Figure 1 – Rapeseed drying curves: 1 - when dried by an agent with a temperature of 120°C, 2 - when dried by an agent with a temperature of 100°C, 3 - when dried by an agent with a temperature of 80°C

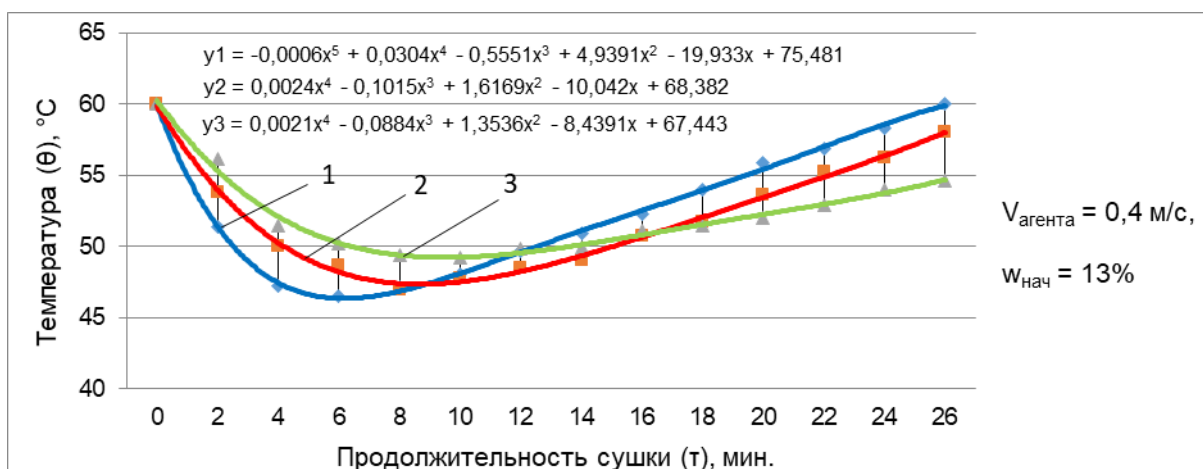


Рисунок 2 – Кривые температуры семян рапса: 1 – при сушке агентом температурой 120 °С; 2 – при сушке агентом температурой 100 °С; 3 – при сушке агентом температурой 80 °С

Figure 2 – Rapeseed temperature curves: 1 - when dried by an agent with a temperature of 120°C, 2 - when dried by an agent with a temperature of 100°C, 3 - when dried by an agent with a temperature of 80°C

На графиках, представленных на рисунках 1 и 2, отражены результаты влияния температуры сушильного агента на влажность и температуру высушиваемых семян.

Как следует из данных, представленных на рисунке 1, в начальный период скорость сушки максимальна. За первые 10 минут сушки снижение влажности составило от 2,2 до 3,8 %, в то время как за последующие 10 минут она снизилась лишь на 1,3–1,8 %.

Непрекращающееся интенсивное испарение влаги в процессе сушки ведёт к тому, что на начальных этапах сушки семян их температура снижается на 11–13,5 °С, достигая первоначальных значений только в опыте по сушке семян агентом температурой 120 °С. Этот эффект условно назван квазиизотермическим и обусловлен непропорциональным расходом энергии семян на испарение влаги, полученными семенами в ходе пред-



варительного нагрева и входе их сушки сушильным агентом.

Сушка семян при данных режимах характеризуется повышенной эффективностью в сравнении с сушкой семян, не подвергшихся предварительному нагреву. Данный эф-

фект объясняется совпадением направлений влагонепроводности и термовлагонепроводности.

Данные по режимам сушки семян с увязкой оценки их влияния на качественные характеристики, полученные в ходе производственных испытаний, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние режимов сушки на основные показатели качества семян рапса и извлекаемого из него масла

Table 1 – The influence of drying modes on the main indicators of the quality of rapeseed seeds and the oil extracted from it

Показатель	Сушка с частичной рециркуляцией просушенных семян	Сушка при квазиизотермических режимах
Максимальная температура нагрева семян, °С	60	60
Кратность смешивания сырых и рециркулирующих семян	6,1	1,8
Температура сушильного агента, °С: на входе в камеру нагрева на входе в верхнюю зону сушки	300 –	260 80
Кислотное число, мг КОН/г на АСВ до сушки после сушки	3,51 2,94	3,54 2,87
Перекисное число масла, ммоль/кг <sup>1/2</sup> O <sub>2</sub> : до сушки после сушки после сушки	6,6 7,93	6,86 7,85
Всхожесть, % до сушки после сушки	56 39	54 44
Энергия прорастания, % до сушки после сушки	49 34	46 37

По полученным данным, дополнительный подвод тепла в верхнюю зону сушки обеспечил протекание сушки семян рапса при квазиизотермических режимах. Это, в свою очередь, способствовало повышенной сохранности качественных показателей высушиваемых семян: всхожести – на 7 %, энергии прорастания – на 6 %, кислотного числа

масла – на 0,1 мг КОН/г на АСВ и перекисного числа масла – на 0,34 ммоль/кг <sup>1/2</sup> O<sub>2</sub>.

Также по результатам математической обработки данных, полученных в ходе лабораторных исследований и производственных испытаний сушки высоковлажных семян рапса, была разработана математическая модель, представленная в виде многочлена:

$$y = a_5(\theta, w, V, T)x^5 + a_4(\theta, w, V, T)x^4 + \dots + a_0(\theta, w, V, T),$$

где:  $y$  – искомое значение по оси ординат, которое в зависимости от исследуемых параметров отражают либо температуру высушиваемых семян (°С), либо их влажность (%);

$x$  – продолжительность сушки / охлаждения, мин.;

$\theta$  – температура сушильного агента / охлаждающего воздуха, °С;

$w$  – начальная влажность высушиваемых семян, %;

$V$  – скорость сушильного агента / охлаждающего воздуха, м/с;

$T$  – продолжительность тепловлагообмена, мин.;

$a$  – коэффициент, определяемый в виде полинома второй степени.

При заданных параметрах сушки и охлаждения семян данная математическая модель позволяет спрогнозировать протекание процессов. Тем самым, используя данную методику расчёта, можно подобрать оптимальные режимы сушки и охлаждения семян для шахтных зерносушилок.

## ВЫВОДЫ

В статье кратко изложены результаты лабораторных исследований и производственных испытаний сушки семян рапса, в том числе при квазиизотермических режимах.

Доказано, что сушка семян рапса при рассматриваемых режимах обеспечивает ин-



# МОДЕЛИРОВАНИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ ПО СУШКЕ СЕМЯН РАПСА

тенсификацию процесса и способствует повышенной сохранности основных технологических и семенных качественных показателей высушиваемых семян.

Разработана математическая модель, применение которой позволит обеспечить выбор оптимальных режимов сушки и охлаждения семян рапса, а также повысить прогнозируемость качественных и технологических показателей семян после сушки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулистикова Т. Росстат уточнил данные по урожаю в 2022 году // Агроинвестор: Интернет-портал. URL : <https://www.agroinvestor.ru/analytics/news/39916-rosstat-utochnil-dannye-po-urozhayu-v-2022-godu>. (дата обращения: 31.05.2023).
2. Кулагин Я.В. Возможность применения микрогазотурбинных установок для мобильных зерносушилок // Инновации в сельском хозяйстве. 2013. № 2(4). С. 4–8.
3. Рекомендации по возделыванию ярового рапса в Западно-Казахстанской области / Абуова А.Б. [и др.]. Уральск: Западно-казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана, 2014. 43 с.
4. Обзор существующих методов сбора урожая, сушки и хранения масличного рапса / Армитедж Д.М. [и др.]. Йорк : Центральная научная лаборатория Сэнд Хаттон, 2005. 49 с.
5. Качель-Якубовска М., Шпрингель М. Влияние условий сушки на качественные свойства семян рапса // Агрофизика. 2008. № 22. С. 327–331.
6. Гольяпин В.Я. Современные технологии и комплекс машин для возделывания и уборки рапса: Научный аналитический обзор. Москва : ФГНУ «Росинформагротех», 2008. 96 с.
7. Урманов А.И., Щетинин М.П. Перспективы выращивания и переработки семян рапса // Стратегия современного научно-технологического развития: проблемы и перспективы реализации : сборник статей всероссийской научно-практической конференции. Петрозаводск : МЦНП «Новая наука», 2021. С. 44–50.
8. ГОСТ 10583-76 – Рапс для промышленной переработки. Технические условия. Москва, 1976, 9 с.
9. Сорочинский В.Ф. Проблемы хранения и сушки зерна на элеваторах / Инновационные процессы в пищевых технологиях : наука и практика : сборник статей международной научно-практической конференции. Москва : ВНИИЗ, 2019. С. 347–356.
10. Ганеев И.Р. Повышение эффективности сушки семян рапса с применением электромагнитного излучения : автореф. дисс. к-та техн. наук. Уфа, 2011. 19 с.
11. Ширяева Т.В., Андрианов Е.А. Совершенствование процесса сушки масличных семян / Молодежный вектор развития аграрной науки: материалы 71 научной студенческой конференции. Часть 2. Воронеж : Воронежский ГАУ, 2020. С. 239–243.
12. Моделирование диэлектрических свойств семян для улучшения математического моделирования сушки горячим воздухом с помощью микроволн / М. Хемис [и др.] // Журнал микроволновой энергии и электромагнитной энергии. 2021. № 2 (53). С. 94–114. doi 10.1080/08327823.2019.1607491.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 19.12.2022; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 19 Dec 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*

## Информация об авторах

*М. П. Щетинин – доктор технических наук, профессор, Вице-президент Международной промышленной Академии.*

*А. И. Урманов – аспирант.*

## REFERENCES

1. Kulistikova, T. (2023). *Rosstat clarified the data on the harvest in 2022*. Retrieved from <https://www.agroinvestor.ru/analytics/news/39916-rosstat-utochnil-dannye-po-urozhayu-v-2022-godu> (In Russ.).
2. Kulagin, Ya.V. (2013). The possibility of using micro-gas turbine installations for mobile grain dryers. *Innovations in agriculture*, (2), 4-8. (In Russ.).
3. Abuova, A.B., Vyurkov, V.V., Baibatyr, T.A., Tulkubaeva, S.A., Isimov, A.M. & Satkalieva, A.A. (2014). Recommendations for the cultivation of spring rape in the West Kazakhstan region: Scientific publication. Uralsk : West Kazakhstan Agrarian and Technical University named after Zhangir Khan.
4. Armitage, D.M., Prickett, A.J., Norman, K. & Wildey, K.B. (2005). Survey of current harvesting, drying and storage practices with oilseed rape. York.
5. Kachel-Jakubowska, M. & Szpryngiel, M. (2008). Influence on drying condition on quality properties of rapeseed. *Agrophysics*, (22), 327-331.
6. Golyapin, V.Ya. (2008). Modern technologies and a complex of machines for the cultivation and harvesting of rapeseed: A scientific analytical review. Moscow: FGNU "Rosinformagrotech". (In Russ.).
7. Urmanov, A.I. & Shchetinin, M.P. Prospects for the cultivation and processing of rapeseed. *Collection of articles of the All-Russian scientific and practical conference «Strategy of modern scientific and technological development: problems and prospects of implementation»*. Petrozavodsk: ICNP "New Science." (In Russ.).
8. Rapeseed for industrial processing. Technical conditions. (1976). HOST 10583-76. Moscow. (In Russ.).
9. Sorochinsky, V.F. Problems of grain storage and drying in elevators. *Collection of articles of the international scientific and practical conference «Innovative processes in food technologies: science and practice»*. Moscow: VNIIZ. (In Russ.).
10. Ganeev, I.R. (2011). Improving the efficiency of drying rapeseeds using electromagnetic radiation. Extended abstract of candidate's thesis. Ufa. (In Russ.).
11. Shiryayeva, T.V. & Andrianov, E.A. Improving the drying process of oilseeds. *Materials of the 71 st scientific student conference «Youth vector of agricultural science development. Part 2»*. Voronezh : Voronezh State University.
12. Hemis, M., Watson, D., Gariépy, Y., Lyew, D. & Raghavan, V. (2021). Modelling study of dielectric properties of seed to improve mathematical modelling for microwave-assisted hot-air drying. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, (53), 94-114. doi 10.1080/08327823.2019.1607491.

## Information about the authors

*M.P. Shchetinin - Doctor of Technical Sciences, Professor, Vice-President International Industrial Academy.*

*A.I. Urmanov - is a post-graduate student.*



Обзорная статья  
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)  
УДК 664

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.018



## БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА СЕМЯН ЧИА (SALVIAHISPANICAL.)

Гебремескал Йемане Хабтемайкл<sup>1</sup>, Людмила Анатольевна Надточий<sup>2</sup>,  
Татьяна Федоровна Черных<sup>3</sup>, Хифзур Рахман Сиддик<sup>4</sup>

<sup>1,2</sup> Факультет экотехнологий, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

<sup>1</sup> Факультет пищевой науки и технологий, сельскохозяйственный колледж Хамельмало, Керен, Эритрея

<sup>2,3</sup> Кафедра микробиологии, Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Лаборатория молекулярной генетики рака и трансляционных исследований, секция генетики, кафедра зоологии, Мусульманский университет Алигарха, Алигарх, штат Уттар-Прадеш, Индия

<sup>1</sup> yemun27@gmail.com, yhgebremeskal@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6520-1415>

<sup>2</sup> l\_tochka@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4678-8177>

<sup>3</sup> tatiana.odegova@pharminnotech.com, <https://orcid.org/0000-0003-4821-6890>

<sup>4</sup> hrsiddique@gmail.com

**Аннотация.** Чиа (*Salviahispanica*L.) является однолетним травянистым растением. Растение вновь становится чрезвычайно популярным в современном питании в нескольких странах мира. В последние годы использование семян чиа значительно возросло из-за их высокой пищевой и биологической ценности. Текущие результаты исследований показывают высокую питательную ценность семян чиа и подтверждают обширные полезные для здоровья свойства. Семена чиа содержат огромное количество биологически активных веществ с высокой концентрацией полезных ненасыщенных жирных кислот, безглютенового белка, витаминов и минеральных веществ. Высокая доля α-линоленовой кислоты делает чиа превосходным источником жирных кислот омега-3, которая связана с большим количеством физиологических функций в организме человека. Кроме того, семена чиа являются отличным источником фенольных соединений и антиоксидантов, таких как хлорогеновая кислота, кофейная кислота, мирицетин, кверцетин и кемпферол, которые, как считается, обладают защитным действием по отношению к болезням сердца и печени, а также антивозрастными и антиканцерогенными свойствами. Помимо этого, это источник пищевых волокон, полезных для контроля сахарного диабета и пищеварительной системы. В настоящем исследовании проводится обзор семян чиа, их химического состава, питательных свойств, антиоксидантной активности, пищевой безопасности, а также потенциального применения семян чиа в производстве продуктов питания и их положительное влияние при их потреблении на здоровье человека.

**Ключевые слова.** Биологически активные вещества; чиа; пищевая ценность; антиоксидантная активность; шалфей испанский; фенольные соединения.

**Для цитирования:** Биологически активные вещества семян чиа (*Salvia Hispanica* L.) / Г. Й. Хабтемайкл [и др.] // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 136–146. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.018. EDN: <https://elibrary.ru/HJWSVY>.

Original article

## BIOLOGICAL ACTIVE SUBSTANCES BASED ON CHIA SEEDS (SALVIA HISPANICA L.)

Yemane H. Gebremeskal<sup>1</sup>, Liudmilla A. Nadtochii<sup>2</sup>, Tatyana F. Chernykh<sup>3</sup>,  
Hifzur R. Siddique<sup>4</sup>

<sup>1,2</sup> Faculty of Ecotechnologies, ITMO University, Saint Petersburg, Russia

<sup>1</sup> Food Science and Technology Department, Hamelmalo Agricultural College, Keren, Eritrea

<sup>2,3</sup> Department of Microbiology, Saint-Petersburg State Chemical and Pharmaceutical University, Saint Petersburg, Russia

<sup>4</sup> Molecular Cancer Genetics & Translational Research Lab, Section of Genetics, Department of Zoology, Aligarh Muslim University, Aligarh-202002, India

<sup>1</sup> yemun27@gmail.com, yhgebremeskal@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6520-1415>

<sup>2</sup> l\_tochka@itmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4678-8177>

<sup>3</sup> tatiana.odegova@pharminnotech.com, <https://orcid.org/0000-0003-4821-6890>

<sup>4</sup> hrsiddique@gmail.com

**Abstract.** *Chia (Salvia hispanica L.) is an annual herbaceous plant. The ancient seed is becoming immensely popular in contemporary food regimen in several countries. In recent years, usage of Chia seeds has greatly grown due to their high nutritional and medicinal values. Current research results reveal a high nutritive value for chia seeds and confirm their extensive health-promoting properties. Chia seeds contain enormous amount of biological active substances with higher concentration of beneficial unsaturated fatty acids, gluten free protein, vitamins, and minerals. the higher proportion of  $\alpha$ -linolenic acid makes chia the superb source of omega-3 fatty, in which it has been associated with a large number of physiological functions in human body. Besides this, the chia seeds are an excellent source of phenolic compounds and antioxidants, such as chlorogenic acid, caffeic acid, myricetin, quercetin, and kaempferol which are believed to have cardiac, hepatic protective effects, anti-ageing and anti-carcinogenic characteristics. It is also an excessive source of dietary fiber which is useful for the controlling diabetes mellitus and digestive system. In the present study, an extensive overview of chia seeds, chemical composition, nutritional properties, antioxidant activity, safety, along with the potential application of chia seeds in food production and the positive effect of their consumption on human health are discussed.*

**Keywords:** *biologically active substances: chia; nutritional properties, antioxidant activity, Salvia hispanica L., phenolic compounds.*

---

**For citation:** Yemane, H.G., Liudmilla, A.N., Tatyana, F.C. & Hifzur, R.S. (2023). Biological active substances based on chia seeds (*Salvia Hspanica L.*). *Polzunovskiy vestnik*, (2), 136-146. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.018. EDN: <https://elibrary.ru/HJWSVY>.

---

### 1. Introduction

Natural products form a central pillar of the modern pharmaceutical industry as the use of new chemical entities derived from natural sources has risen to values between 45 % and 75 % [1]. Moreover, secondary metabolites determine important aspects of food quality and lately the role of some of them, as protective dietary constituents, has become an increasingly important area of human nutritional research. In numerous studies, herbs of the *Lamiaceae* family have been indicated as considerable potential sources of secondary active compounds [2]. "Sage", the traditional name of the genus *Salvia* is attributed to different species that are widely used in the food, drug and fragrance industry.

*Salvia hispanica L.* (Chia), an annual herbaceous plant of the *Lamiaceae* (mint) family, is a native of Central America's highland [3], [4]. Which usually cultivates about 1 m in height and produces raceme inflorescence bearing slight purple flowers. It is a short-day flowering plant (photoperiod-sensitive). Recently, its consumption has grown outside South America due to its rich nutritional and gluten-free characteristics [5]. Chia seeds contain ~40 % oil by weight the majority of which are omega-3 and omega-6 polyunsaturated fatty acids (PUFAs) [5]. The seeds are also rich in protein (15-20 %), dietary fiber (20-40 %), minerals (4-5 %), vitamins, minerals and wide range of polyphenolic antioxidants which act as antioxidant and safeguard the seeds from chemical and microbial breakdown [6]. These

nutritional attributes have made Chia a desirable superfood and a pseudocereal. Most of the species from genus *Salvia* have medicinal and horticultural importance as a source of many useful natural constituents including terpenes and flavonoids. Although knowledge and use of several *Salvia* species (*Salvia officinalis*; *Salvia frutescens*; *Salvia pomifera*) can be dated back to ancient Greek Era and have a long history of culinary and effective medicinal use, still there is a remarkable attention regarding their chemistry and specifically their phenolic composition [7]. There is no official criterion for the minimum content of phenols in sage covered by current regulations [8], neither the European Pharmacopoeia monographs [9] nor the ISO 11165 standard [10].

Phenolic compounds are extensively distributed in plants and serve as important components in our daily diets. As secondary metabolites, phenolics are synthesized in plants from phenylalanine and to a lesser extent tyrosine during normal growth and development as well as in response to stress conditions [11], [12]. To date, more than 8000 phenolic compounds have been identified in fruits, vegetables, seeds and related products. Most common phenolics are simple phenols, phenolic acids and their derivatives, flavonoids and their derivatives, coumarins, stilbenes, lignans and their polymerized counterparts such as tannins and lignins [12].

The interest in phenolic compounds has grown over recent years, particularly because they are excellent antioxidants that inhibit oxidative deterioration of foods. Consumption of antioxidants has shown its efficiency in the prevention of cancer, cardiovascular diseases, osteoporosis, obesity, diabetes and against skin aging [13], [14]. The antioxidant properties of plant phenolic compounds are relevant in the field of food (inhibition of lipid oxidation), physiology (protection against oxidative stress) and cosmetology. They reflect the UV filter and reducing properties of these compounds and their ability to interact with metal ions and proteins [15]. In particular, phenolic compounds provide antioxidant activity by direct reducing of reactive oxygen species (ROS), inhibiting enzymes involved in oxidative stress, binding metal ions responsible for the production of ROS and stimulating the endogenous antioxidant defense systems [16].

The largest cultivation of seeds of this genus occurs in mountainous regions from temperate to subtropical [17]. The chemical composition and nutritional value of chia seed may vary according to climatic conditions, geographic location, nutrients, and soil conditions, as well as year of cultivation [18]. For example, the composition of fatty acids varies according to climate

and the altitude of the plant; the colder and higher the region, the higher the content of omega-3 unsaturated fatty acids [19]. The quality and quantity of phenolic compounds in plants are generally influenced by the stage of growth, the parts of the plant to be used and the environmental growing conditions. The massive nutritional and therapeutic potential of chia is little known, chia offers a great future perspective for feed, food, medical, pharmaceutical and nutraceutical sectors. Information contained in this review can be useful for health-conscious people who want to be healthy through natural foods. This paper describes the enormous nutritional and potential application of Chia in food products for better health and longevity.

## 2. Chia seed history

Chia (*Salvia hispanica* L.) belongs to the family Labiatae, originated from Mexico and northern Guatemala. The Chia seeds have been the portion of human nutrition since 1500 BC [20].

Pre-Columbian populations consumed chia in the 16th century to provide energy, endurance, and strength. During the battles and expeditions, Aztec soldiers consumed chia to meet their nutritional needs. The oil extracted from the seeds has been used to produce cosmetics. In addition, chia seed was an offering to the gods in religious ceremonies or used as a form of payment of taxes and other parts of the plant, such as the branches, leaves and roots, were used less commonly to fight respiratory infections [21]. Moreover, during the year 2009, European Parliament classified chia to be the novel food item by passing a Regulation with EC No. 258/97. The chia seed is widely used in many countries since thousands of years due to its massive nutritional and therapeutic potential [22]. All over the world, chia seeds got attention and offered researches over a wide range of applications starting from food, medicine and to other food and non-food industrial products. Being used in 30 countries, the future of chia seeds is very promising. The reason lies in its unique constituents and their possible health and technological advantages [23].

## 3. Botanical and Taxonomic Description

Chia (*Salvia hispanica* L.) is an herbaceous plant that belongs to the order Lamiales, family Lamiaceae, subfamily Nepetoideae, and genus *Salvia*. The *Salvia* genus is considered the most numerous in the family Lamiaceae. It consists of approximately 900 species [24]. Its taxonomic description is as follows: **Kingdom:** Plantae, **Subkingdom:** Tracheobionta, **Super division:** Spermatophyta, **Division:** Magnoliophyta,

## BIOLOGICAL ACTIVE SUBSTANCES BASED ON CHIA SEEDS (SALVIA HISPANICA L.)

**Class:** Magnoliopsida **Subclass:** Asteridae **Order:** Lamiales, **Family:** Lamiaceae, **Subfamily** Nepetoideae, **Genera:** Salvia, **Specie:** hispanica.

The chia plant (Figure 1) is about 1 m tall and has simple leaves, which measure 4 to 8 cm long and 3 to 5 cm wide, oval-elliptical shape, pubescent, and with acute apex. A chia seed is quasi-oval, with a length between 1 and 2 mm, a diameter between 0.8 and 1.3 and a width between 0.8 and 1.4 mm. It has a smooth and shiny peel and coloring that can be black, brown, gray, blackspotted, or white. The mucilage is present inside the epidermal cells of mature chia seeds and when they come into contact with water it immediately expands rupturing the primary cell layer that protrudes from these epidermal cells thus surrounding the seed, which increases its size and imparts a characteristic gel appearance to chia [25].

Plant is an annual herb bears flower in summer, with a height of about one meter with reverse petiolate and serrated leaves (4–8 cm long; 3–5 cm wide) with hermaphrodite flowers [26]. Plant can grow in a wide range of well drained clay and sandy soils with reasonable salt and acid tolerance. It can produce 500–600 kg seed/acre but under appropriate agronomic conditions the yield of 2500 kg/acre has also been reported [27].



Figure 1 – Chia (*Salvia hispanica* L.) Source: (<https://www.istockphoto.com/ru/search/2/image?phrase=chia+plant>)

Рисунок 1 – Чиа (*Salvia hispanica* L.) Источник: (<https://www.istockphoto.com/ru/search/2/image?фраза=чия+растение>)

### 4. Bioactive substances of Chia Seeds

The chemical composition of chia seeds has been analyzed by many researchers [28], [29], [30]. Chia seeds contain a high content of fats, dietary fiber, proteins, vitamins, minerals, with a wide range of phenols and antioxidants, (Figure 2) and (Table 1). The heavy metal content of seeds was within the safe limits with no potentially toxic mycotoxins and gluten [31]. Currently chia seed is widely used for the extraction of bio-

active compounds for the development of functional foods [32]. Furthermore, [26] and [24] stated that the chemical composition of each product can vary due to different factors such as year of cultivation, environment of cultivation, and extraction method.

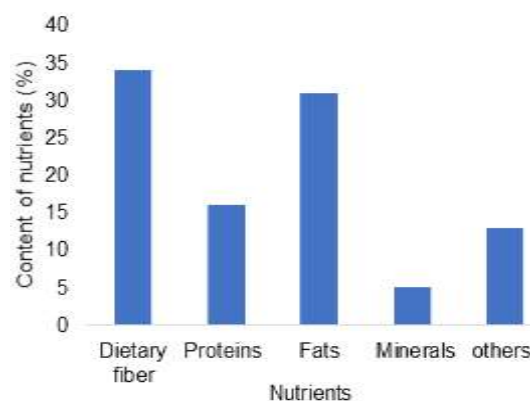


Figure 2 – Basic composition of chia seeds [33]

Рисунок 2 – Основной состав семян чиа [33]

A study by da Silva et al. [35] analysed chia seeds from two regions of Brazil which were found to contain 35 % dietary fibre, including 6 % soluble fibre, 31 % lipids, and an average of about 19 % protein, are similar to those for chia seeds growing in other countries and to the guidelines of the EU. Another study of Brazilian seeds revealed a moisture content of about 8 %, ash about 4 %, 20 % crude protein, 18 % lipid fraction and 40 % carbohydrates [36], according to this data, composition can vary depending on the region of growth even in one country.

Thus, although the composition of chia seeds varies depending on the region of growth, chia seeds represent a promising source of a number of biologically active substances.

### 4.1. Protein Content

Chia seeds are a good source of plant protein, which accounts for approximately 17 % their mass. They contain greater than the protein content in all other cereals (for instance, rice is 6.5 %, in corn the protein content is 9.4 %, in wheat 12.6 %) and quinoa 14.1 %, [37]. The amount of proteins in chia seeds depends mainly upon environmental and agronomical factors [37]. The absence of the protein gluten makes chia seeds highly valued to patients suffering from celiac disease. Moreover, food rich in proteins are highly recommend to people who are fighting to lose weight. Grancieri et al. [38] was exploring the composition and positive effects of chia seeds proteins, and peptides, and their effect on the human body. A total of 20 proteins



were obtained from chia seeds, eight of them were specially related to the production of the plant lipids, which cause the high concentrations of polyunsaturated fatty acids. Analyses of the amino acid composition confirmed the presence of 10 exogenous amino acids, among which the greatest contents were for arginine, leucine, phenylalanine, valine and lysine. Proteins in chia seeds are also rich in endogenous amino acids, mainly glutamic and aspartic acids, alanine, serine and glycine [39]. Moreover, Talia et al. [40] showed important contents proteins of *Salvia hispanica* seeds. The concentration of protein fractions from the four chia varieties were evaluated. The fraction of globulins was the most abundant in all the lines studied, it ranged from 11.6 to 15.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , followed by the fraction of albumins 9.5 to 13.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , and glutelins with a concentration of 7.4 to 8.7  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , and the fraction of prolamins was found in the lowest concentration 4.4 to 5.2  $\mu\text{g}/\text{mL}$ .

#### 4.2 Fatty acid composition

Chia seeds are worldwide recognized for their high content of lipid, which comprised mainly polyunsaturated fatty acids that play an important role in health [41], [42] such as cardiovascular diseases, hypertension, obesity, diabetes other health related disorders [43]. The presence of higher concentration of polyunsaturated fatty acids in chia seeds has increased its popularity and cultivation many folds. The average amount of fatty acids in the chia varieties evaluated was 11.9 and 87.6 g/100 g of saturated and polyunsaturated fatty acids (PUFAs), respectively. Chia seed with appreciable amounts of  $\omega$ -3 alpha-linolenic acid (ALA) and  $\omega$ -6 linoleic acid. On an average it contains about 64 %  $\omega$ -3 and 19 %  $\omega$ -6 fatty acids [44]. Otherwise, the saturated fatty acids, palmitic (16:0) and stearic (18:0), were found in very low concentrations. [42], [45]. Of all the known food sources chia contains the highest concentration of these fatty acids, which is considered essential because the human body cannot produce it and is also a potent lipid antioxidant [42], [46].

#### 4.3 Fiber Content

The fibre content in chia seeds is also very high. Chia seed contains between 34 and 40 g of dietary fibre per 100 g. This dietary fibre is (35 %) [18] in higher levels than other seeds, such as amaranth (7.3 %), quinoa (7.0 %), and corn (8.3 %) [47] (Figure 3). Insoluble fibre is also present in greater quantity in chia represents approximately 85–93 %, while the soluble fraction (SDF) represents between 7 % and

15 % [48]. It is primarily composed of lignin, cellulose, and hemicellulose, whereas mucilage is the main type of soluble fibre of the seed [49]. This mucilage has high capacity for water absorption and can absorb about 27 times its own weight [50]. Therefore, chia seed can be used in the prevention of many cardiovascular diseases and diabetes, among others, as demonstrated by a number of epidemiological studies (Figure 2). Reyes-Caudillo et al. [51] showed in their research that a high amount of fibre decreases the risk of coronary heart disease, risk for diabetes type 2, and several types of cancer, and a high amount of dietary fibre in daily meals decrease subsequent hunger.

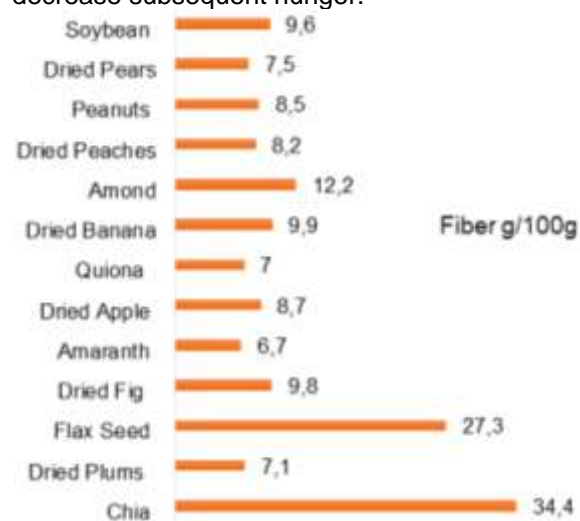


Figure 3 – Fiber contents of selected foods [34]

Рисунок 3 – Содержание клетчатки в выбранных продуктах питания [34]

#### 4.4 Phenolic Compounds

Phenolic content, dry chia seeds contain 8.8 % of phenolic compounds. In addition, high levels of caffeic acid, chlorogenic acid, quercetin, rosmarinic acid, gallic, cinnamic, myricetin, kaemferol are also reported. (Table 1). Rahman et al [52] reported that rosmarinic acid and daidzein are the major components found in chia seeds, along with caffeic acid, mycertin, quercetin, etc. Both [53] and [54] mentioned that chia seeds have no potentially toxic mycotoxins or gluten present. Furthermore, Uribe et al., [55] described that chia seeds are a great example of a food rich in antioxidants. Reyes-Caudilio et al., [56] also stated that chia seeds are a great source of antioxidants with a wide range of antioxidant compounds. Martinez-Cruz and Paredes-Lopez [57] used chia seeds for analyzing total phenolic contents, antioxidant activity, and qualification of phenolic acids and isoflavones by using ultra high-performance liquid

**BIOLOGICAL ACTIVE SUBSTANCES BASED ON CHIA SEEDS  
(SALVIA HISPANICA L.)**

chromatography (UHPLC). All the active Phenolic compounds in *Slaviahispanica* are presented in Table 1.

Table 1 – The phenolic compounds and isoflavones content of chia seeds

Таблица 1 – Содержание фенольных соединений и изофлавонов в семенах чиа

	Compound	µg/g Seed	Reference	
Polyphenols	Gallic acid	0.055 ;11	Jin et al [62], Martinez-Cruz and Paredes-Lopez [63]	
	Caffeic acid	27; 30.89	Martinez-Cruz and Paredes-Lopez [63] Coelho and Salas-Mellado [64]	
	Chlorogenic acid	4.68	Coelho and Salas-Mellado [43]	
	Protocatechuic acid ethyl ester	0.74		
	Ferulic acid	trace		
	Quercetin	0.17		
	Polyphenols	Kaempferol	0.13	Jin et al [62]
		Kaempferol 3-O-glucoside	0.029	
		Epicatechin	0.029	
		Rutin	0.22	
		P-Coumaric acid	0.24	
Apigenin		0.005		
Isoflavones	Daidzin	6.6	Martinez-Cruz and Paredes-Lopez [63]	
	Glycitin	1.4		
	Genistin	3.4		
	Glycitein	0.5		
	Genistein	5.1		

The total phenolic content, the highest amount was found in a study by Martinez-Cruz and Paredes-Lopez (2014) (1.6 mg GAE/10g of chia seeds). The authors compared this amount with the concentrations of total phenolic compounds in other foods of plant origin, such as raspberry (1.1 mg GAE/g), strawberry (1.6 mg GAE/g), banana (0.9 mg GAE/g), pink guava (1.3 mg GAE/g), mango (0.6 mg GAE/g), peach (0.8 mg GAE/g), papaya (0.6 mg GAE/g) and pineapple (0.02 mg GAE/g) [58].

Folin-Ciocalteu redox method (FC) method is based on a single electron transfer mechanism and is used to quantify the contents in total phenolic compounds in plant extracts using gallic acid as a standard. Since its mechanism is an oxidation/ reduction reaction, the FC method can be considered also a method for quantification of the antioxidant capacity. The FC method involves the reduction of the molybdenum compo-

nent in the phosphotungstic phosphomolybdic complexing reagent [59].

Numerous reducing compounds could interfere in the quantification of polyphenols by the FC method, vitamin C being supposed to have the major contribution, but other reducing substances such as some sugars and amino acids could also interfere [60],[61]. Consequently, vitamin C quantification should be concomitantly performed in this method to get appropriate values for polyphenol contents.

The total phenolic content (Figure 4), the highest amount was reported by Martinez-Cruz and Paredes-Lopez [63] 1.6 mg GAE/g of chia seeds. Turck et al. [58] compared this amount with the concentrations of total phenolic compounds in other foods of plant origin, such as raspberry (1.1 mg GAE/g), strawberry (1.6 mg GAE/g), banana (0.9 mg GAE/g), pink guava (1.3 mg GAE/g), mango (0.6 mg GAE/g), peach (0.8 mg GAE/g), papaya (0.6 mg GAE/g) and pineapple (0.02 mg GAE/g).

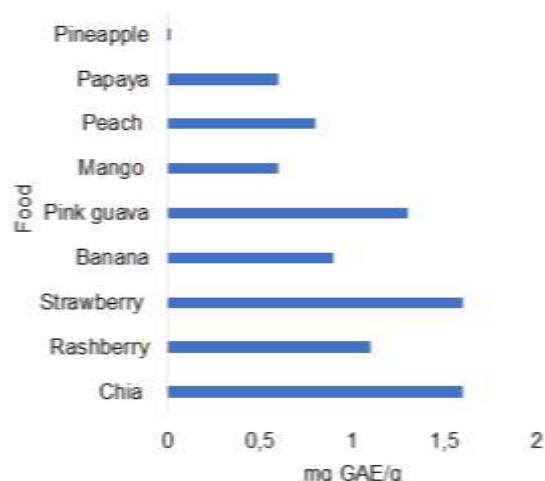


Figure 4 – TPC contents of selected foods [32]

Рисунок 4 – Содержание ТРС в выбранных продуктах питания [32]

### 5. Antioxidant Activity

Chia seeds and their oil contain a large number of natural antioxidants, such as tocopherols, phytosterols, carotenoids, and polyphenolic compounds. Polyphenolic compounds are the most important complexes that contribute to the antioxidant activity of chia seeds. It is well known that they have the ability to scavenge free radicals, to chelate ions, and to donate hydrogens [65]. Antioxidant compounds reduce the risk of chronic diseases (cancer and heart attack) and they offer protection against some disorders such as diabetes, Alzheimer's, and Parkinson's disease [66]. Polyphenols are compounds with one or more hydroxyl



groups attached to the benzene ring. This structural feature provides a stronger acidic character to phenol than does to other alcohol groups. This chemical reactivity is responsible for the antioxidant character of polyphenols. The ability of polyphenols to capture free radicals is largely dependent on the number of hydroxyl groups [67], [68], [69]. There is a strong correlation between total polyphenol contents and antioxidant activity [70].

Several studies provided evidence for the high antioxidant potential of chia seeds. Sargi et al., [71] showed that chia seeds are capable of deactivating ABTS cation radicals. However, a higher activity was recorded for seeds of brown and golden flax. Those authors also showed that chia seeds exhibit the capacity to scavenge synthetic DPPH radicals and reduce iron ions. Results obtained in both tests indicate a higher antioxidant activity of chia seeds in comparison to flax seeds. [71].

Antioxidant activity of chia seeds was also confirmed by Coelho and Salas-Mellado [72]. They showed that extracts from chia seeds are capable of quenching DPPH radicals and they cause their neutralisation by over 70 %. Antioxidant activity of compounds contained in chia seeds was also confirmed in the fat emulsion system. Reyes-Caudillo et al. [73] assessed the effect of chia seed extract addition on the degradation rate of beta-carotene in a model system of linoleic acid/beta-carotene in the course of heating at 50 °C. They observed that extracts from chia seeds exhibit antioxidant properties in the model emulsion amounting to 73.5 % and 79.3 %. Several authors investigated the positive effects of the polyphenolic compounds in chia seeds using different analytical techniques. Chemical compounds, such as caffeic acid, ferulic acid, chlorogenic acid, rosmarinic acid, and flavonoids (quercetin, kaempferol, daidzein, etc.), have been mainly investigated by different analytical techniques, where UHPLC (ultra-high performance liquid chromatography), HPLC (high performance liquid chromatography), and UPLC (ultra-performance liquid chromatography) particularly stand out. Antioxidants present in chia are of phenolic nature and can be in free form or bonded to sugars by glycosidic linkages, which increases their solubility in water. The most important phenolic compounds include chlorogenic and caffeic acids, and the flavanols myricetin, quercetin, and kaempferol [74].

DPPH radical scavenging method – the DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) method is the most frequently used assay for the evaluation of the free radical-scavenging capacity of plant extracts. The reaction mechanism involves the H-transfer from a phenolic compound to the DPPH radical (Figure II-2). Interaction of the DPPH radical (purple-coloured) with a phenolic compound, which

is able to neutralize its free radical character, leads to the formation of yellow colorless hydrazine and the resulting effect can be quantified spectrophotometrically at 515 nm [75].

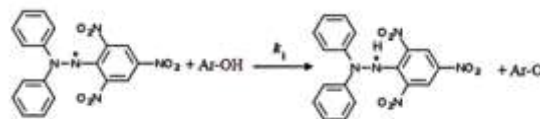


Figure 5 – The H-transfer reaction from a phenolic compound (AR-OH) to DPPH

Рисунок 5 – Реакция переноса H из фенольного соединения (AR-OH) в DPPH

In the DPPH test, the antioxidant activity of phenolic compounds is generally quantified by their EC50 values (concentration necessary to reduce 50 % of DPPH) or their stoichiometry (number of DPPH molecules reduced by one molecule of antioxidant) [76], [77] but also as micromoles Trolox equivalents [9].

## 6. Safety Aspects of Chia seeds

No doubt chia is a superfood, but “access of everything bad” fits all foodstuffs. Thus, the European parliament after declaring it a novel food in 2009 under (EC) No 258/97, set safety limits after 4 years in 2013 such that chia seeds can be used raw no more than 15g/day and no more than 10 % in processed foods and in 2018 they updated it (Table 2).

Table 2 – The usage limits of chia seeds

Таблица 2 – Пределы употребления семян chia

Chia seed	Products	Limit
Wholeseed	Dairy Products	1.3 g/100g
Wholeseed	Food supplements	2 g/day
Wholeseed	Bakery Products	5-10 %
Wholeseed /grounded	Fruit and Vegetable Juice	10 % or 15g/day
Chia seed oil	Fat based Products	2 g/day
Grounded	Sterilized cereals/pseudo cereal/pulses	5 %

Source: Commission implementing Regulation (EU) 2018/10237.

However, American guidelines recommended consumption of chia seeds about 48g/day [78]. The reason behind establishing safety limits by Europeans is due to the increase in processing contaminant acrylamide in a bakery produced processed at 190 °C and also of some rare cases reported regarding allergic reactions to chia consumption.

## 7. Uses of chia seed

The approval of chia seed as a Novel Food by the European Parliament has led to high degree of usage of chia seed in a wide range of foods. It is already well established that chia does not have anti-allergic, anti-nutritional and toxic effect on human health. Biscuits, pasta, cereal bars, snacks and yoghurt and cake are usually supplemented with chia seed [14]. Chia is one of the few medicinal plants that produce essential oil in a great concentration, which is used for the preparation of omega-3 capsules. Phenolic compounds of chia contain excellent antioxidant. Consumption of antioxidants has shown its efficiency in the prevention of cancer, cardiovascular diseases, osteoporosis, obesity, diabetes and against skin aging.

Several studies have been performed on the usage of chia seeds in the food industry. Chia seeds can be used in different shapes: whole, ground, in the form of flour, gel and oil [79]. Nowadays, in the food industry in various countries, numerous products Chia seeds can be mixed or added into breakfast cereals, biscuits, yogurts, pasta, fruit juices, snacks, sauces, jams, cakes as supplements [80]. Due to the hydrophilic properties of chia seeds, they are used as substitutes for eggs and fat [81]. They can absorb 12 times their weight in water [79]. They provide food with characteristic consistency. Chia gel may be used as substitutes for oil or eggs in baked products. It was shown that chia oil can replace 25 % of the egg in cakes [82]. It has been found that the industrial use of chia as a fat or egg substitute in food products does not disturb significantly their technological or physical properties. Addition of chia seeds also triggered a reduction of the ratio of omega-6 to omega-3 acid contents as well as the ratio of monounsaturated to polyunsaturated fatty acids [83]. A constructive effect of chia flour addition on the nutritive value and sensory attributes of chips was observed by Coorey et al. [84]. They stated that a 5 % substitution of potato flour and rice flour with chia flour is the most advantageous for appearance, color, aroma, texture, taste and overall acceptability of the final product. The nutritional value of butter can be increased by mixing it with chia oil in a proportion from 6.5 % to 25 %, when the concentration of  $\omega$ -3 fatty acid in chia fortified butter increases from 4.17 % to 16.74 % [14]. Furthermore, current studies presented that mucilage from chia seeds can be used as a functional coating with improved functional properties [14]. not interrupt significantly their technological or physical characteristics. Addition of chia seeds also triggered a reduction

of the ratio of omega-6 to omega-3 acid contents as well as the ratio of monounsaturated to polyunsaturated fatty acids [73]. A positive effect of chia flour addition on the nutritive value and sensory qualities of chips was reported by Coorey et al. [74]. They stated that a 5 % substitution of potato flour and rice flour with chia flour is the most advantageous for appearance, color, aroma, texture, taste and overall acceptability of the final product. The nutritional value of butter can be increased by mixing it with chia oil in a proportion from 6.5 % to 25 %, when the concentration of  $\omega$ -3 fatty acid in chia fortified butter increases from 4.17 % to 16.74 % [14]. Moreover, recent studies obtained that mucilage from chia seeds can be used as a useful coating with enhanced functional characteristics [14].

## 8. Conclusions

Chia (*Salvia hispanica L.*) is a plant species used since antique times for food and medicinal purposes. Presently, there have been many thoughts and studies about the health benefits and use of this seed. *Salvia hispanica* seeds presented important contents of proteins, dietary fiber and healthy lipids. Additionally, chia seeds are a rich source of nutrients like polyunsaturated omega-3 fatty acids that defend from inflammation, improve cognitive performance, and lower the level of cholesterol. In addition, they were a good source of total phenols and have high antioxidant capacity, that reduce the risk of chronic diseases, diabetes, neurodegenerative diseases like Alzheimer's, and Parkinson's disease. Furthermore, the high amount of fiber reduces the risk for diabetes type 2, numerous types of cancer and risk of coronary heart disease. Chia seeds can be used in different forms in the food industry, as the whole seed, ground, in the form of flour, oil, and gel. It is already well recognized that chia does not have anti-allergic, anti-nutritional and toxic effect on human health. Yoghurt, pasta, cereal bars, biscuits, snacks and cake are usually accompanied with chia seed. Chia is one of the few medicinal plants that produce essential oil in a great concentration, which is used for the preparation of omega-3 capsules. Nutritional value of butter oil was enhanced by blending with chia oil. Further research is essential to advance novel chia cultivars with better nutraceutical attributes.

## REFERENCES / СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. J. Newman, G. M. Cragg, and K. M. Snader, "Natural products as sources of new drugs over the period 1981-2002," *Journal of Natural Products*, vol. 66, no. 7. pp. 1022-1037, Jul. 01, 2003. doi: 10.1021/np030096l.
2. S. Georgieva, "Comparative polyphenol composition and antioxidant capacity of the Bulgarian plants (dry herbs)." [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/258926474>.
3. V. Y. Ixtaina, S. M. Nolasco, and M. C. Tomás,

- "Physical properties of chia (*Salvia hispanica* L.) seeds," *Ind Crops Prod*, vol. 28, no. 3, pp. 286–293, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.indcrop.2008.03.009.
4. C. Baginsky [et al.] "Growth and yield of chia (*Salvia hispanica* L.) in the mediterranean and desert climates of Chile," *Chil J Agric Res*, vol. 76, no. 3, pp. 255–264, Sep. 2016, doi: 10.4067/S0718-58392016000300001.
  5. N. Mohd Ali, S. K. Yeap, W. Y. Ho, B. K. Beh, S. W. Tan, and S. G. Tan, "The promising future of chia, *Salvia hispanica* L.," *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, vol. 2012. 2012. doi: 10.1155/2012/171956.
  6. L. A. Muñoz, A. Cobos, O. Diaz, and J. M. Aguilera, "Chia Seed (*Salvia hispanica*): An Ancient Grain and a New Functional Food," *Food Reviews International*, vol. 29, no. 4, pp. 394–408, Oct. 2013, doi: 10.1080/87559129.2013.818014.
  7. Y. Lu and L. Y. Foo, "Polyphenolics of *Salvia*-a review." [Online]. Available: [www.elsevier.com/locate/phytochem](http://www.elsevier.com/locate/phytochem).
  8. B. F. Zimmermann, S. G. Walch, L. N. Tinzoh, W. Stühlinger, and D. W. Lachenmeier, "Rapid UHPLC determination of polyphenols in aqueous infusions of *Salvia officinalis* L. (sage tea)," *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, vol. 879, no. 24, pp. 2459–2464, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.jchromb.2011.06.038.
  9. A. Faria [et al.] "Antioxidant Properties of Prepared Blueberry (*Vaccinium myrtillus*) Extracts," 2005, doi: 10.1021/jf0511300.
  10. B. F. Zimmermann, S. G. Walch, L. N. Tinzoh, W. Stühlinger, and D. W. Lachenmeier, "Rapid UHPLC determination of polyphenols in aqueous infusions of *Salvia officinalis* L. (sage tea)," *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, vol. 879, no. 24, pp. 2459–2464, Aug. 2011, doi: 10.1016/J.JCHROMB.2011.06.038.
  11. C. H. Beckman, "Phenolic-storing cells: Keys to programmed cell death and periderm formation in wilt disease resistance and in general defence responses in plants?," *Physiol Mol Plant Pathol*, vol. 57, no. 3, pp. 101–110, 2000, doi: 10.1006/pmpp.2000.0287.
  12. M. Naczki and F. Shahidi, "Extraction and analysis of phenolics in food," *Journal of Chromatography A*, vol. 1054, no. 1–2, pp. 95–111, Oct. 29, 2004. doi: 10.1016/j.chroma.2004.08.059.
  13. J. Dai and R. J. Mumper, "Plant phenolics: Extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties," *Molecules*, vol. 15, no. 10, pp. 7313–7352, Oct. 2010. doi: 10.3390/molecules15107313.
  14. R. Ullah [et al.]. "Nutritional and therapeutic perspectives of Chia (*Salvia hispanica* L.): a review," *Journal of Food Science and Technology*, vol. 53, no. 4. Springer India, pp. 1750–1758, Apr. 01, 2016. doi: 10.1007/s13197-015-1967-0.
  15. Véronique Cheyrier, "Polyphenols in foods are more complex than often thought 1–3," *Volume 81*, Jan. 01, 2005. <https://doi.org/10.1093/ajcn/81.1.223S> (accessed Feb. 04, 2023).
  16. O. Dangles, "Antioxidant Activity of Plant Phenols: Chemical Mechanisms and Biological Significance," *Curr Org Chem*, vol. 16, no. 6, pp. 692–714, Mar. 2012, doi: 10.2174/138527212799957995.
  17. M. I. Capitani, V. Spotorno, S. M. Nolasco, and M. C. Tomás, "Physicochemical and functional characterization of by-products from chia (*Salvia hispanica* L.) seeds of Argentina," *LWT*, vol. 45, no. 1, pp. 94–102, 2012, doi: 10.1016/j.lwt.2011.07.012.
  18. B. P. da Silva, P. C. Anuniação, J. C. da S. Matyelka, C. M. della Lucia, H. S. D. Martino, and H. M. Pinheiro-Sant'Ana, "Chemical composition of Brazilian chia seeds grown in different places," *Food Chem*, vol. 221, pp. 1709–1716, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.foodchem.2016.10.115.
  19. R. Ayerza h and W. Coates, "Protein content, oil content and fatty acid profiles as potential criteria to determine the origin of commercially grown chia (*Salvia hispanica* L.)," *Ind Crops Prod*, vol. 34, no. 2, pp. 1366–1371, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.indcrop.2010.12.007.
  20. J. P. CAHILL Cahill, "ETHNOBOTANY OF CHIA, *SALVIA HISPANICA*," 1996.
  21. A. Sosa, "Chia Crop (*Salvia hispanica* L.): its History and Importance as a Source of Polyunsaturated Fatty Acids Omega-3 Around the World: a Review," *JCRF*, vol. 1, no. 1, pp. 1–4, Apr. 2016, doi: 10.17303/jcrf.2016.104.
  22. I. Fernandez, S. M. Vidueiros, R. Ayerza, W. Coates, and A. Pallaro, "Impact of chia (*Salvia hispanica* L.) on the immune system: Preliminary study," in *Proceedings of the Nutrition Society*, May 2008. doi: 10.1017/S0029665108006216.
  23. N. Mohd Ali, S. K. Yeap, W. Y. Ho, B. K. Beh, S. W. Tan, and S. G. Tan, "The promising future of chia, *Salvia hispanica* L.," *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, vol. 2012. 2012. doi: 10.1155/2012/171956.
  24. H. Busilacchi, M. Quiroga, M. Bueno, and O. di Sapio, "Evaluation of *Salvia hispanica* L. cultivated in the south of Santa Fe (Argentina)," *Cultivos Tropicales*, vol. 34, no. 4, 2013, [Online]. Available: <http://ediciones.inca.edu>
  25. L. A. Muñoz, A. Cobos, O. Diaz, and J. M. Aguilera, "Chia seeds: Microstructure, mucilage extraction and hydration," *J Food Eng*, vol. 108, no. 1, pp. 216–224, 2012, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2011.06.037.
  26. "Composition of Foods Raw, Processed, Prepared USDA National Nutrient Database for Standard Reference, Release 25," 2012. [Online]. Available: <http://www.ars.usda.gov/ba/bhnr/cndl>
  27. J. P. CAHILL Cahill, "ETHNOBOTANY OF CHIA, *SALVIA HISPANICA*," 1996.
  28. M. Grancieri, H. S. D. Martino, and E. Gonzalez de Mejia, "Chia Seed (*Salvia hispanica* L.) as a Source of Proteins and Bioactive Peptides with Health Benefits: A Review," *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 18, no. 2. Blackwell Publishing Inc., pp. 480–499, Mar. 01, 2019. doi: 10.1111/1541-4337.12423.
  29. A. Das, "Advances in Chia Seed Research," *Advances in Biotechnology & Microbiology*, vol. 5, no. 3, Aug. 2017, doi: 10.19080/aibm.2017.05.555662.
  30. B. Kulczyński, J. Kobus-Cisowska, M. Taczanowski, D. Kmiecik, and A. Gramza-Michałowska, "The chemical composition and nutritional value of chia seeds—current state of knowledge," *Nutrients*, vol. 11, no. 6. MDPI AG, Jun. 01, 2019. doi: 10.3390/nu11061242.
  31. P. G. Peiretti and F. Gai, "Fatty acid and nutritive quality of chia (*Salvia hispanica* L.) seeds and plant during growth," *Anim Feed Sci Technol*, vol. 148, no. 2–4, pp. 267–275, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.anifeedsci.2008.04.006.
  32. "Opinion on the safety of 'Chia seeds' (*Salvia hispanica* L.) and ground whole Chia seeds' as a food ingredient," *EFSA Journal*, vol. 7, no. 4, Apr. 2009, doi: 10.2903/j.efsa.2009.996.
  33. M. K. Hrnčić, M. Ivanovski, D. Cör, and Ž. Knez, "Chia Seeds (*Salvia Hispanica* L.): An overview-phytochemical profile, isolation methods, and application," *Molecules*, vol. 25, no. 1. MDPI AG, 2020. doi: 10.3390/molecules25010011.
  34. David Haytowitz, "Composition of Foods: Raw, Processed, Prepared USDA National Nutrient Database for Standard Reference, Legacy (2018) Documentation and User Guide," 2018. [Online]. Available: <http://www.ars.usda.gov/nutrientdata>
  35. B. P. da Silva, P. C. Anuniação, J. C. da S. Matyelka, C. M. della Lucia, H. S. D. Martino, and H. M. Pinheiro-Sant'Ana, "Chemical composition of Brazilian chia seeds grown in different places," *Food Chem*, vol. 221, pp. 1709–1716, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.FOODCHEM.2016.10.115.
  36. J. F. GANZAROLI, J. L. SANCHEZ, M. V. da SILVA, A. A. C. TANAMATI, R. H. B. FUCHS, and A. TANAMATI, "ABSOLUTE QUANTIFICATION OF FATTY ACIDS IN ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2023

## BIOLOGICAL ACTIVE SUBSTANCES BASED ON CHIA SEEDS (SALVIA HISPANICA L.)

- CHIA SEEDS PRODUCED IN BRAZIL," *Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos*, vol. 35, no. 1, Oct. 2017, doi: 10.5380/CEP.V35I1.55932.
37. R. Ullah et al., "Nutritional and therapeutic perspectives of Chia (*Salvia hispanica* L.): a review," *Journal of Food Science and Technology*, vol. 53, no. 4. Springer India, pp. 1750–1758, Apr. 01, 2016. doi: 10.1007/s13197-015-1967-0.
38. M. Grancieri, H. S. D. Martino, and E. Gonzalez de Mejia, "Chia Seed (*Salvia hispanica* L.) as a Source of Proteins and Bioactive Peptides with Health Benefits: A Review," *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 18, no. 2. Blackwell Publishing Inc., pp. 480–499, Mar. 01, 2019. doi: 10.1111/1541-4337.12423.
39. S. Nitrayová, M. Brestenský, J. Heger, P. Patrás, J. Rafay, and A. Sirotkin, "Amino acids and fatty acids profile of chia (*salvia hispanica* L.) and flax (*linum usitatissimum* L.) seed," *Potravinárstvo*, vol. 8, no. 1, pp. 72–76, 2014, doi: 10.5219/332.
40. T. Hernández-Pérez, M. E. Valverde, D. Orona-Tamayo, and O. Paredes-Lopez, "Chia (*Salvia hispanica*): Nutraceutical Properties and Therapeutic Applications," *MDPI AG*, Sep. 2020, p. 17. doi: 10.3390/proceedings2020053017.
41. M. R. Sandoval-Oliveros and O. Paredes-López, "Isolation and characterization of proteins from chia seeds (*Salvia hispanica* L.)," *J Agric Food Chem*, vol. 61, no. 1, pp. 193–201, Jan. 2013, doi: 10.1021/jf3034978.
42. R. Ayerza h and W. Coates, "Protein content, oil content and fatty acid profiles as potential criteria to determine the origin of commercially grown chia (*Salvia hispanica* L.)," *Ind Crops Prod*, vol. 34, no. 2, pp. 1366–1371, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.indcrop.2010.12.007.
43. B. Hansel [et al.], "Effect of low-fat, fermented milk enriched with plant sterols on serum lipid profile and oxidative stress in moderate hypercholesterolemia 13," 2007. [Online]. Available: <https://academic.oup.com/ajcn/article/86/3/790/4649334>.
44. N. Mohd Ali, S. K. Yeap, W. Y. Ho, B. K. Beh, S. W. Tan, and S. G. Tan, "The promising future of chia, *Salvia hispanica* L.," *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, vol. 2012. 2012. doi: 10.1155/2012/171956.
45. N. Mohd Ali, S. K. Yeap, W. Y. Ho, B. K. Beh, S. W. Tan, and S. G. Tan, "The promising future of chia, *Salvia hispanica* L.," *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, vol. 2012. 2012. doi: 10.1155/2012/171956.
46. R. da S. Marineli, S. A. Lenquiste, É. A. Moraes, and M. R. Maróstica, "Antioxidant potential of dietary chia seed and oil (*Salvia hispanica* L.) in diet-induced obese rats," *Food Research International*, vol. 76, pp. 666–674, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.foodres.2015.07.039.
47. S. Srichuwong, D. Curti, S. Austin, R. King, L. Lamothe, and H. Gloria-Hernandez, "Physicochemical properties and starch digestibility of whole grain sorghums, millet, quinoa and amaranth flours, as affected by starch and non-starch constituents," *Food Chem*, vol. 233, pp. 1–10, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.foodchem.2017.04.019.
48. J. M. Rodrigues Da Luz et al., "LIGNOCELLULOLYTIC ENZYME PRODUCTION OF PLEUROTUS OSTREATUS GROWTH IN AGROINDUSTRIAL WASTES," *Brazilian Journal of Microbiology*, pp. 1508–1515, 2012.
49. E. Reyes-Caudillo, A. Tecante, and M. A. Valdivia-López, "Dietary fibre content and antioxidant activity of phenolic compounds present in Mexican chia (*Salvia hispanica* L.) seeds," *Food Chem*, vol. 107, no. 2, pp. 656–663, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.foodchem.2007.08.062.
50. L. A. Muñoz, A. Cobos, O. Diaz, and J. M. Aguilera, "Chia seeds: Microstructure, mucilage extraction and hydration," *J Food Eng*, vol. 108, no. 1, pp. 216–224, 2012, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2011.06.037.
51. E. Reyes-Caudillo, A. Tecante, and M. A. Valdivia-López, "Dietary fibre content and antioxidant activity of phenolic compounds present in Mexican chia (*Salvia hispanica* L.) seeds," *Food Chem*, vol. 107, no. 2, pp. 656–663, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.foodchem.2007.08.062.
52. M. J. Rahman, A. C. de Camargo, and F. Shahidi, "Phenolic and polyphenolic profiles of chia seeds and their in vitro biological activities," *J Funct Foods*, vol. 35, pp. 622–634, 2017, doi: 10.1016/j.jff.2017.06.044.
53. N. M. Ali, S. K. Yeap, W. Y. Ho, B. K. Beh, S. W. Tan, and S. G. Tan, "The Promising Future of Chia , *Salvia hispanica* L.," vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/171956.
54. R. Ullah [et al.], "Nutritional and therapeutic perspectives of Chia (*Salvia hispanica* L.): a review," *J Food Sci Technol*, vol. 53, no. 4, pp. 1750–1758, 2016, doi: 10.1007/s13197-015-1967-0.
55. J. Antonio [et al.], "The Journal of Supercritical Fluids Extraction of oil from chia seeds with supercritical CO<sub>2</sub>," *J Supercrit Fluids*, vol. 56, no. 2, pp. 174–178, 2011, doi: 10.1016/j.supflu.2010.12.007.
56. M. A. Al-Farsi and C. Y. Lee, "Optimization of phenolics and dietary fibre extraction from date seeds," *Food Chem*, vol. 108, no. 3, pp. 977–985, 2008, doi: 10.1016/j.foodchem.2007.12.009.
57. O. Martínez-cruz and O. Paredes-lópez, "Phytochemical profile and nutraceutical potential of chia seeds (*Salvia hispanica* L.) by ultra high performance liquid chromatography," *J Chromatogr A*, vol. 1346, pp. 43–48, 2014, doi: 10.1016/j.chroma.2014.04.007.
58. D. Turck [et al.], "Safety of chia seeds (*Salvia hispanica* L.) as a novel food for extended uses pursuant to Regulation (EU) 2015/2283," *EFSA Journal*, vol. 17, no. 4, Apr. 2019, doi: 10.2903/j.efsa.2019.5657.
59. B. D. Craft, A. L. Kerrihard, R. Amarowicz, and R. B. Pegg, "Phenol-Based Antioxidants and the In Vitro Methods Used for Their Assessment", doi: 10.1111/j.1541-4337.2011.00173.x.
60. J. D. Everette, Q. M. Bryant, A. M. Green, Y. A. Abbey, G. W. Wangila, and R. B. Walker, "Thorough study of reactivity of various compound classes toward the folin-Ciocalteu reagent," *J Agric Food Chem*, vol. 58, no. 14, pp. 8139–8144, Jul. 2010, doi: 10.1021/jf1005935.
61. Y.-T. Ma and P. C. K. Cheung, "Spectrophotometric Determination of Phenolic Compounds by Enzymatic and Chemical Methods: A Comparison of Structure–Activity Relationship," 2007, doi: 10.1021/jf070084w.
62. F. Jin, D. C. Nieman, W. Sha, G. Xie, Y. Qiu, and W. Jia, "Supplementation of Milled Chia Seeds Increases Plasma ALA and EPA in Postmenopausal Women," *Plant Foods for Human Nutrition*, vol. 67, no. 2, pp. 105–110, Jun. 2012, doi: 10.1007/s11130-012-0286-0.
63. O. Martínez-Cruz and O. Paredes-López, "Phytochemical profile and nutraceutical potential of chia seeds (*Salvia hispanica* L.) by ultra high performance liquid chromatography," *J Chromatogr A*, vol. 1346, pp. 43–48, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.chroma.2014.04.007.
64. M. Silveira Coelho and M. de las Mercedes Salas-Mellado, "Chemical Characterization of CHIA (*Salvia hispanica* L.) for Use in Food Products," *Journal of Food and Nutrition Research*, vol. 2, no. 5, pp. 263–269, May 2014, doi: 10.12691/jfnr-2-5-9.
65. B. de Falco, M. Amato, and V. Lanzotti, "Chia seeds products: an overview," *Phytochemistry Reviews*, vol. 16, no. 4. Springer Netherlands, pp. 745–760, Aug. 01, 2017. doi: 10.1007/s11101-017-9511-7.
66. M. Grancieri, H. S. D. Martino, and E. Gonzalez de Mejia, "Chia Seed (*Salvia hispanica* L.) as a Source of Proteins and Bioactive Peptides with Health Benefits: A Review," *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 18, no. 2. Blackwell Publishing Inc., pp. 480–499, Mar. 01, 2019. doi: 10.1111/1541-4337.12423.
67. A. Zaiter et al., "Antioxidant and antiacetylcholinesterase activities of different granulometric classes of *Salix alba* (L.) bark powders," *Powder Technol*, vol. 301, pp. 649–656, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.powtec.2016.07.014.
68. R. Subramanian, V. Raj, K. Manigandan, and N.

- Elangovan, "Antioxidant activity of hopeaphenol isolated from Shorea roxburghii stem bark extract," *Journal of Taibah University for Science*, vol. 9, no. 2, pp. 237–244, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.jtusci.2014.11.004.
69. D. H. Kim [et al.], "Changes of phytochemical components (urushols, polyphenols, gallotannins) and antioxidant capacity during fomitellafraxinea-mediated fermentation of toxicodendronvernificium bark," *Molecules*, vol. 24, no. 4, Feb. 2019, doi: 10.3390/molecules24040683.
70. V. Kumar, N. Sharma, A. Sourirajan, P. K. Khosla, and K. Dev, "Comparative evaluation of antimicrobial and antioxidant potential of ethanolic extract and its fractions of bark and leaves of Terminalia arjuna from north-western Himalayas, India," *J Tradit Complement Med*, vol. 8, no. 1, pp. 100–106, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jtcme.2017.04.002.
71. S. C. Sargi [et al.], "Antioxidant capacity and chemical composition in seeds rich in omega-3: Chia, flax, and perilla," *Food Science and Technology*, vol. 33, no. 3, pp. 541–548, 2013, doi: 10.1590/S0101-20612013005000057.
72. M. Silveira Coelho and M. de las Mercedes Salas-Mellado, "Chemical Characterization of CHIA (*Salvia hispanica* L.) for Use in Food Products," *Journal of Food and Nutrition Research*, vol. 2, no. 5, pp. 263–269, May 2014, doi: 10.12691/jfnr-2-5-9.
73. E. Reyes-Caudillo, A. Tecante, and M. A. Valdivia-López, "Dietary fibre content and antioxidant activity of phenolic compounds present in Mexican chia (*Salvia hispanica* L.) seeds," *Food Chem*, vol. 107, no. 2, pp. 656–663, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.foodchem.2007.08.062.
74. R. Ayerza and W. Coates, "Protein content, oil content and fatty acid profiles as potential criteria to determine the origin of commercially grown chia (*Salvia hispanica* L.)," *Ind Crops Prod*, vol. 34, no. 2, pp. 1366–1371, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.indcrop.2010.12.007.
75. S. Vladimir-Knežević, B. Blažeković, M. B. Štefan, and M. Babac, "9 Plant Polyphenols as Antioxidants Influencing the Human Health", Accessed: Feb. 04, 2023. [Online]. Available: [www.intechopen.com](http://www.intechopen.com)
76. P. Goupy, A.-B. Bautista-Ortin, H. Fulcrand, and O. Dangles, "Antioxidant Activity of Wine Pigments Derived from Anthocyanins: Hydrogen Transfer Reactions to the DPPH Radical and Inhibition of the Heme-Induced Peroxidation of Linoleic Acid," *J. Agric. Food Chem*, vol. 57, pp. 5762–5770, 2009, doi: 10.1021/jf900841b.
77. D. M. Vučić, M. R. Petković, B. B. Rodić-Grabovac, O. D. Stefanović, S. M. Vasić, and L. R. Čomić, "African Journal of Microbiology Research Antibacterial and antioxidant activities of bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) in vitro," vol. 7, no. 45, pp. 5130–5136, 2013, doi: 10.5897/AJMR2013.2524.
78. M. Cardenas, C. Carpio, D. Morales, M. Álvarez, M. Silva, and W. Carrillo, "Content of nutrients component and fatty acids in chia seeds (*Salvia hispanica* L.) cultivated in Ecuador," *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, vol. 11, no. 2, pp. 387–390, Feb. 2018, doi: 10.22159/ajpcr.2018.v11i2.17096.
79. A. Das, "Advances in Chia Seed Research," *Advances in Biotechnology & Microbiology*, vol. 5, no. 3, Aug. 2017, doi: 10.19080/aibm.2017.05.555662.
80. V. Zettel and B. Hitzmann, "Applications of chia (*Salvia hispanica* L.) in food products," *Trends in Food Science and Technology*, vol. 80, Elsevier Ltd, pp. 43–50, Oct. 01, 2018, doi: 10.1016/j.tifs.2018.07.011.
81. L. R. dos R. Gallo, R. B. Assunção Botelho, V. C. Ginani, L. de Lacerda de Oliveira, R. F. R. Riquette, and E. dos S. Leandro, "Chia (*Salvia hispanica* L.) Gel as Egg Replacer in Chocolate Cakes: Applicability and Microbial and Sensory Qualities After Storage," *Journal of Culinary Science and Technology*, vol. 18, no. 1, pp. 29–39, Jan. 2020, doi: 10.1080/15428052.2018.1502111.
82. B. Kulczyński, J. Kobus-Cisowska, M. Taczanowski, D. Kmiecik, and A. Gramza-Michałowska, "The chemical composition and nutritional value of chia seeds—current state of knowledge," *Nutrients*, vol. 11, no. 6, MDPI AG, Jun. 01, 2019, doi: 10.3390/nu11061242.
83. A. Antruejo [et al.], "Omega-3 enriched egg production: the effect of  $\alpha$ -linolenic  $\omega$ -3 fatty acid sources on laying hen performance and yolk lipid content and fatty acid composition," *Br PoultSci*, vol. 52, no. 6, pp. 750–760, Dec. 2011, doi: 10.1080/00071668.2011.638621.
84. R. Coorey, A. Grant, and V. Jayasena, "Effects of Chia Flour Incorporation on the Nutritive Quality and Consumer Acceptance of Chips," *J Food Res*, vol. 1, no. 4, p. 85, Oct. 2012, doi: 10.5539/jfr.v1n4p85.

#### Information about authors

Ye. H. Gebremeskal – the 1st year PhD student at the Faculty of Ecotechnology, ITMO University; engineer; researcher at the International Research Center «Biotechnologies of the Third Millennium» at ITMO University.

L. A. Nadtochii – PhD, Associate Professor at the Faculty of Ecotechnology, ITMO University; researcher at the International Research Center «Biotechnologies of the Third Millennium» at ITMO University and associate professor of the Department of Microbiology, Saint-Petersburg State Chemical and Pharmaceutical University of the Ministry of Health of the Russian Federation.

T. F. Chernykh – Doctor of Pharmacy, Head of the Department of Microbiology, Saint Petersburg State Chemical and Pharmaceutical University of the Ministry of Health of the Russian Federation

H. R. Siddique – Sr. Assistant Professor at the Molecular Cancer Genetics & Translational Research Lab, Section of Genetics, Department of Zoology, Aligarh Muslim University, Aligarh-202002 India.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 10.01.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.

The article was received by the editorial board on 10 Jan 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.



## РАЗДЕЛ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, МЕТАЛЛУРГИЯ

Научная статья

2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 669.715

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.019



### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 7075, ПОЛУЧЕННОГО ПРОВОЛОЧНО-ДУГОВЫМ АДДИТИВНЫМ СПОСОБОМ

Дмитрий Николаевич Лабунский<sup>1</sup>, Ирина Алексеевна Панченко<sup>2</sup>,  
Сергей Валерьевич Коновалов<sup>3</sup>,  
Владислав Константинович Дробышев<sup>4</sup>, Данил Александрович Бессонов<sup>5</sup>

1, 2, 3, 4, 5 Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, Россия

<sup>1</sup> info@kana-t.ru

<sup>2</sup> i.r.i.ss@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4863-0000>

<sup>3</sup> konovalov@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>

<sup>4</sup> drobyshev\_v.k@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1532-9226>

<sup>5</sup> dabess@yandex.ru

**Аннотация.** *Алюминий и сплавы на его основе сегодня являются наиболее важными и часто используемыми материалами в мире за счет малой плотности, высокой прочности, коррозионной стойкости и аналогичным свойствам. Сплавы серии 7xxx представляют собой алюминиевые сплавы на основе системы -Zn-Mg(-Cu). Они широко используются в высокопроизводительных конструкционных аэрокосмических и транспортных отраслях. Были проведены исследования структуры сплава и образцов, подвергнутых испытаниям на усталость. Методами оптической и сканирующей электронной микроскопии показано, что в исследуемом материале после испытаний на усталость присутствуют области микротрещин, которые в последствии приводят к разрушению образцов. Проведённое исследование микротвердости по Виккерсу установило, что полученные значения имеют минимальные отклонения и алюминиевый сплав 6 %Zn, 2,5 %Mg, 1,6 %С и имеет однородное распределение микротвердости. Методами современного физического материаловедения показано, что размеры зерен структуры полученного сплава варьируются в пределах 5–30 мкм. Показано, что в микроструктуре алюминиевого сплава 7075, полученного проволочно-дуговым аддитивным методом, присутствуют округлые поры причиной образования, которых может быть специфика технологии процесса наплавки.*

**Ключевые слова:** *Алюминиевый сплав 7075, метод дугового алюминиевого производства, структура, микротвердость, рентгенофазовый анализ.*

**Благодарности:** *Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10245, <https://rscf.ru/project/22-79-10245/>.*

---

**Для цитирования:** Исследование структуры и свойств алюминиевого сплава 7075, полученного проволочно-дуговым аддитивным способом / Д. Н. Лабунский [и др.]. // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 147–154. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.019. EDN: <https://elibrary.ru/SWVHET>.

---



Original article

## STUDY OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ALUMINUM ALLOY 7075 PRODUCED BY A WIRE-ARC ADDITIVE MANUFACTURING

Dmitry N. Labunsky<sup>1</sup>, Irina A. Panchenko<sup>2</sup>, Sergey V. Konovalov<sup>3</sup>,  
Vladislav K. Drobyshev<sup>4</sup>, Danil A. Bessonov<sup>5</sup>

<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia

<sup>1</sup> info@kana-t.ru

<sup>2</sup> i.r.i.ss@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4863-0000>

<sup>3</sup> konovalov@sibsiu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4809-8660>

<sup>4</sup> drobyshev\_v.k@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1532-9226>

<sup>5</sup> dabess@yandex.ru

**Abstract.** Aluminum and aluminum are the most important and commonly used materials in the world due to their small stature, high strength, corrosion resistance and similar properties. Alloys of the 7xxx series became aluminum alloys on the basis of the new -Zn-Mg (-Cu) system. They are widely used in high performance structural aerospace and commercial applications. Studies were carried out on the structure of the alloy and specimens identified by fatigue tests. Optical and scanning electron microscopy methods have shown that microcracks are present in the initial material after fatigue tests, which subsequently lead to the destruction of the samples. A study of Vickers microhardness found that the obtained values have minimal deviations and the aluminum alloy has a uniform microhardness. Using the methods of modern physical materials science, it is shown that the grain sizes of the structure of the resulting alloy vary within 5–30  $\mu\text{m}$ . It is shown that in the microstructure of aluminum alloy 7075, obtained by the wire-arc additive method, there are rounded formation pores, which may be the technology of a specific surfacing process.

**Keywords:** Aluminum alloy 7075, aluminum arc production method, structure, microhardness, X-ray phase analysis.

**Acknowledgements:** This study is funded by a grant of the Russian Science Foundation, project 22-79-10245. <https://rscf.ru/en/project/22-79-10245/>.

**For citation:** Labunsky, D.N., Panchenko, I.A., Konovalov, S.V., Drobyshev, V.K. & Bessonov, D.A. (2023). Study of the structure and properties of aluminum alloy 7075 produced by a wire-arc additive manufacturing. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 147-154. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.019. EDN: <https://elibrary.ru/SWVHET>.

### ВВЕДЕНИЕ

Алюминий и сплавы на его основе сегодня являются наиболее важными и часто используемыми материалами в мире за счет малой плотности, высокой прочности, коррозионной стойкости и аналогичным свойствам. Среди алюминиевых сплавов сплавы серии 7xxx составляют предпочтительную группу материалов в авиационной и космической промышленности, а также в военном секторе благодаря своей высокой прочности [1–5].

Сплавы серии 7xxx обладают высокой прочностью среди всех алюминиевых сплавов. Основными легирующими элементами являются цинк (1–9%), от 1 до 3 % магния, а также, для некоторых сплавов – до 3,0 % меди, алюминий – все остальное. Важные области применения этих сплавов связаны с их высокой прочностью. Промышленные сплавы

серии 7xxx содержат цинк, магний и медь с небольшими добавками марганца и хрома, а также циркония для контроля роста зерна и рекристаллизации.

Алюминиевые сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu применяют для изготовления несущих элементов самолетов, таких как верхние оболочки крыльев, стрингеры, горизонтальные и вертикальные стабилизаторы. Горизонтальные и вертикальные стабилизаторы имеют такие же конструкционные критерии, как и крылья. Верхнюю и нижнюю поверхность горизонтального стабилизатора испытывают изгиб, и для них критическим является сжимающее нагружение.

Все алюминиевые сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu проявляют самую высокую прочность. Добавление 2 % меди в комбинации с магнием и цинком значительно повышает прочностные свойства сплавов серии 7xxx.



## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 7075, ПОЛУЧЕННОГО ПРОВОЛОЧНО-ДУГОВЫМ АДДИТИВНЫМ СПОСОБОМ

Алюминиевый сплав 7075 (Al-Zn-Mg-Cu) широко используется в аэрокосмической и автомобильной промышленности благодаря высокому соотношению прочности к массе и превосходной пластичности [6, 7]. Благодаря постоянному развитию высокопрочного и высокопрочного алюминиевого сплава могут быть удовлетворены требования к производству сложных и точных конструктивных частей изделий в специальных областях, таких как транспорт, судостроение и аэрокосмическая промышленность [5, 6]. Как недорогой и высокоэффективный метод аддитивное производство с проволочной дугой может быстро реализовать интегрированное формование компонентов из алюминиевого сплава, значительно сэкономить стоимость сырья, а также сократить цикл обработки, который успешно применяется в промышленности [8–10]. Известно, что изменения микроструктуры оказывают существенное влияние на механические свойства сплавов [11–14].

В последние годы все большее значение приобретают исследования и разработки в области электродугового аддитивного производства высокоэффективных алюминиевых сплавов [15–17]. Исследования по технологии изготовления плавких предохранителей из алюминиевого сплава показали, что предел прочности при растяжении и предел текучести алюминиевого сплава 7075 составляют 230,7 МПа и 148,3 МПа [18–20].

В данном исследовании рассматривается сплав, полученный с использованием проволочно-дуговой аддитивной технологии.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

В представленной работе рассматривались образцы, полученные методом наплавки алюминиевой проволоки марки 7075 на алюминиевую подложку.

Экспериментальное наплавление алюминиевой проволоки аддитивным способом производилось на лабораторном станке «Jasic». Для наплавки алюминия вместо углекислоты для газовой защиты был использован инертный газ, такой как аргон (Ar), и для уменьшения коэффициента трения был использован тефлоновый канал для подачи проволоки. Использование капельного переноса без короткого замыкания было обеспечено параметрами тока струйного переноса 130–140 А при диаметре проволоки 1,2 мм. Используемые режимы наплавки составили: скорость подачи проволоки 6,1 м/мин, напряжение 15,6 В, расход газа Ar 12 л/мин. Внешний вид материала, полученного аддитивным способом, представлен на рисунке 1. После

наплавки из полученного слитка алюминиевого сплава 7075 производилась подготовка образцов для дальнейших исследований.



Рисунок 1 – Внешний вид алюминиевого сплава 7075

Figure 1 – Appearance of aluminum alloy Al7075

Образцы, полученные из алюминиевого сплава 7075, вырезались на электроэрозионном проволочно-вырезном станке струйного типа ДК7732 М11. После пробоподготовки образцов на шлифовально-полировальном станке FORCIPOL они химически травились раствором, составленным из HCl (50 %), HF (42 %), H<sub>2</sub>O (8 %), для создания оптического контраста и структуры материала с целью исследования влияния режимов наплавки.

Для определения параметров кристаллической структуры применялся рентгенофазовый анализ (РФА) на установке Shimadzu XRD-6000.

Накопление карт, спектров профилей ЭДС осуществлялось на сканирующем электронном микроскопе KYKY-EM6900 с термоэмиссионным вольфрамовым катодом, при заданных параметрах ускоряющего напряжения 20 кВ, тока эмиссии 150 мкА и точки насыщения тока накала, составляющего 2,4 А.

Для испытаний на микротвердость использовались три образца, полученных с верхней (А), средней (В) и нижней (С) зоны композитного материала, в форме прямоугольных параллелепипедов, высотой 10 мм, длиной и шириной, равной 15 мм. Процесс микроиндентирования проводился с использованием микротвердомера HVS-1000 по Виккерсу. Во время испытаний применялась нагрузка 300 г и время выдержки 10 с. Значение микротвердости с каждой позиции представляло собой среднее значение трех отпечатков. Полученные результаты обрабатывались с использованием стандартного пакета прикладных программ Microsoft Excel.

Усталостные испытания проводили на установке, разработанной в СибГИУ, по схеме циклического асимметричного консольного изгиба. Определялось число циклов образцов до разрушения, полученных с использованием аддитивной и традиционной технологии. Образцы для усталостных испытаний имели

форму параллелепипеда с параметрами 4x12x130 мм<sup>3</sup>. Имитация трещины осуществлялась двумя надрезами в виде полуокружности радиусами 22 мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для анализа химического состава полученного алюминиевого сплава 7075 использовался детектор ЭДС (энергодисперсионный спектрометр) Xplore, в таблице 1 представлены результаты.

Таблица 1 – Химический состав алюминиевого сплава 7075 (вес. %)

Table 1 - Chemical Composition of aluminum alloy 7075 (wt.%)

Состояние сплава	Содержание элемента, %								
	Al	Si	Fe	Mn	Cu	Mg	Cr	Zn	Ti
Основа	Основа	0,4	0,1	0,3	1,6	2,51	0,18	6,02	0,02
Основа	Основа	0,2	0,27	0,47	2,8	2,15	0,18	6,84	0,01

Рентгенофазовый анализ позволил оценить фазовый состав модифицированного слоя. Фазовый состав показывает качественные и количественные характеристики фаз слоя, такие как содержание фаз, дисперсность структуру и химический состав. На рисунке 2 рентгенофазовый анализ показал, что основные пики, обнаруженные с помощью рентгеновской дифракции, представляют собой алюминиевую фазу. Основные пики с сильной интенсивностью были обнаружены в диапазоне  $2\theta = 48,91^\circ$ ,  $57,11^\circ$  и  $85,08^\circ$  соответственно. Кроме того, отдельные слабые пики демонстрируют наличие других фаз с выводом  $\text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O}$ .

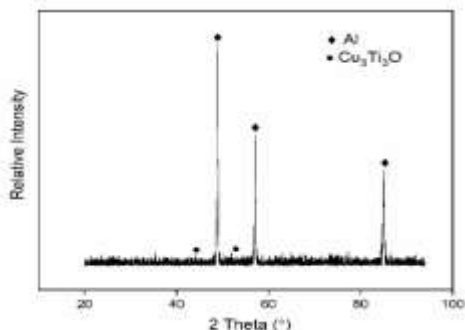


Рисунок 2 – Рентгенофазовый анализ сплава 6%Zn, 2,5%Mg, 1,6%

Figure 2 – X-ray phase analysis of alloy 6%Zn,2,5%Mg,1,6%

На рисунке 3 изображен график показаний микротвердости измеренной в верхней, средней, нижней (А,В, С) области сплава, полученного электродуговым аддитивным способом. Среднее значение в каждой области составляет  $99,05 \pm 4,31$  HV,  $89,00 \pm 3,39$  HV,  $86,75 \pm 1,06$  HV. Значение микротвердости линейно возрастает с каждым наплавленным слоем и имеет минимальное отклонение. Поэтому можно рассматривать данные значения микротвердости как однородные по всей наплавленной конструкции.

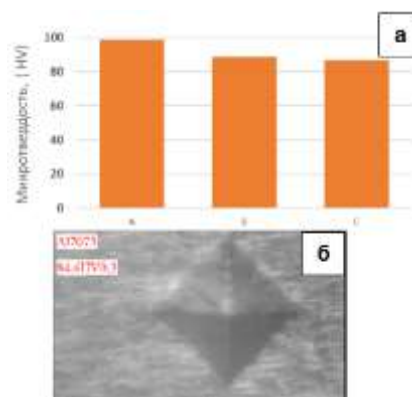


Рисунок 3 – Микротвердость для сплава 6%Zn, 2,5%Mg, 1,6%Cu

а – Средние значения микротвердости, в различных зонах сплава 6%Zn, 2,5%Mg, 1,6%Cu  
б – Фотография отпечатка индентора с параметрами нагрузки

Figure 3 – Microhardness for the alloy 6%Zn, 2.5%Mg,1.6%Cu

a - Average values of microhardness, in different zones of the alloy 6%Zn, 2.5% Mg, 1.6%Cu  
b - Photo of the indenter print with load parameters

На рисунке 4 показаны микрофотографии, выполненные на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) структуры алюминиевого сплава на различных расстояниях от края образца. Пористость исследуемого сплава в основном сосредоточена в области ближе к поверхности. При анализе снимков СЭМ были обнаружены поры округлой формы, представленные на рисунке 4 (а) и пустоты, которые можно наблюдать на рисунке 4 (б). Пористость алюминия в основном сосредоточена в области ближе к поверхности. Для исследования состава второй фазы была проведена рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия в разных точках случайной области исследуемого сплава.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 7075, ПОЛУЧЕННОГО ПРОВОЛОЧНО-ДУГОВЫМ АДДИТИВНЫМ СПОСОБОМ

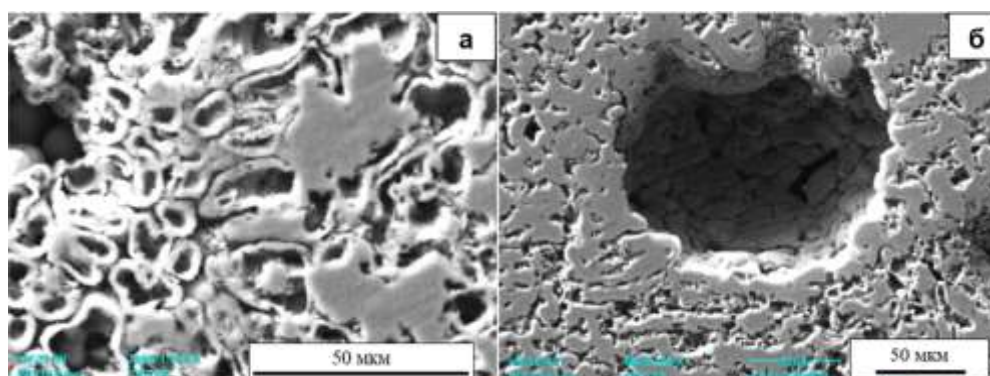


Рисунок 4 – Структура сплава 6%Zn, 2,5%Mg, 1,6%, полученные на сканирующем микроскопе: а – 1000 мкм; б – 500 мкм от края шлифа

Figure 4 – The structure of 6%Zn, 2,5%Mg, 1,6% obtained on a scanning microscope: a – 1000 μm; b – 500 μm from the edge of the section

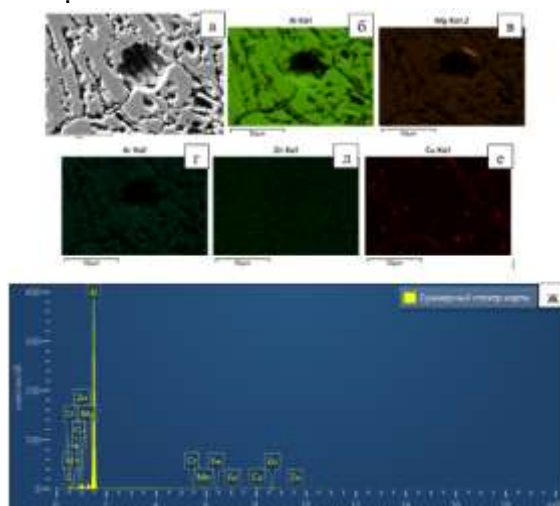


Рисунок 5 – СЭМ для сплава 6%Zn, 2,5%Mg, 1,6%Cu, ЭДС-анализ (карта распределения элементов) (а–е); ж – энергодисперсионная рентгеновская спектрограмма

Figure 5 – Micrograph of alloy 6%Zn, 2,5%Mg, 1,6%Cu (a), EDM analysis (element distribution map) (b–f); g - EDM spectrum in the deposited layer of 6%Zn, 2,5%Mg, 1,6%Cu

внутренние зерна и вторая фаза в основном состоят из Zn, Mg и Cu, а также некоторых микроэлементов.

Для исследования состава второй фазы была проведена рентгеновская энергодисперсионная спектрометрия в разных точках случайной области алюминиевого сплава 7075.

Микроструктура образца показывает наличие второй фазы на рисунке 5 (а). По данным ЭДС-анализа, элементы, образующие твердый раствор, распределены в объеме образца (рис. 5, б–е), соотношение элементов в материале сохраняется, результат ЭДС также показывает небольшое содержание кислорода, рисунок 5 (ж).

Результаты, полученные после усталостных испытаний, приведены в таблице 2. Из приведённых результатов установлено, что среднее значение циклов до разрушения образцов, полученных с использованием аддитивной технологии, составило  $234748 \pm 33801$  циклов, что выше на 80 % среднего значения циклов до разрушения образцов, из сплава, полученного без использования аддитивной технологии производства.

Как видно из рисунка 5, границы зерен,

Таблица 2 – Результаты по испытанию на усталость алюминиевого сплава 7075

Table 2 – Aluminum alloy 7075 fatigue test results

Образцы из алюминиевого сплава 7075, полученного традиционным способом				Образцы из алюминиевого сплава 7075, полученного проволочно-дуговым аддитивным методом			
Ср.знач. 100/сек.	Период колебаний/сек.	Частота нагружения, Гц	Ср. знач. количества циклов до разрушения	Ср.знач. 100/сек.	Период колебаний/сек.	Частота нагружения, Гц	Ср. знач. количества циклов до разрушения
31,393	0,314	3,185	$129944 \pm 16644$	23,794	0.238	4,203	$234748 \pm 33801$



Из данных, приведенных на гистограмме, представленной на рисунке 6 (б), можно сделать выводы о распределении зерен по размеру в среднем по полученному алюминиевому образцу. По результатам анализа структуры рисунка 6 (а) было установлено, что минимальный размер зерна составляет 5 мкм, а максимальный – 25 мкм.

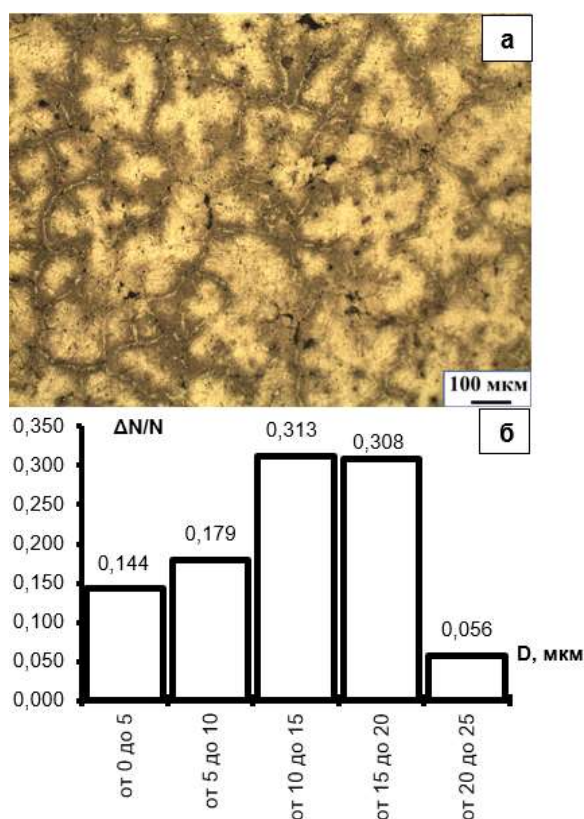


Рисунок 6 – Оптическое изображение структуры сплава 6%Zn, 2,5%Mg, 1,6%Cu и диаграммы распределения зерен:

а – оптическое изображение исходной структуры сплава 6%Zn, 2,5%Mg, 1,6%Cu

б – распределение зерен по размеру в среднем по образцу, где  $\Delta N$  – число зерен, имеющих размеры из указанного интервала;  $N$  – общее число зерен

Figure 6 – Optical image of the 6% Zn, 2.5% Mg, 1.6% Cu alloy structure and grain distribution diagrams: a - optical image of the initial structure of the alloy 6%Zn, 2.5% Mg, 1.6% Cu

b - distribution of grains by size on average over the sample, where  $\Delta N$  is the number of grains having sizes from the specified interval;  $N$  is the total number of grains

Структура излома после усталостных испытаний алюминиевого сплава 7075 представлена на рисунке 7. Очевидно, что усталостная долговечность алюминиевого сплава определяется в первую очередь структурой поверхностного слоя образца после наплавки алюминиевой проволоки. На рисунке 7 от-

чётливо видно, что в структуре алюминиевого сплава 7075 сформированы ямки, приводящие к последующему разрушению материала. Тем самым, исследуемый алюминиевый сплав после проведения испытаний на усталость показывает присутствие пор и ямок в микроструктуре, что может быть обусловлено выбором параметров для режима наплавки образца проволочно-дуговым аддитивным методом.

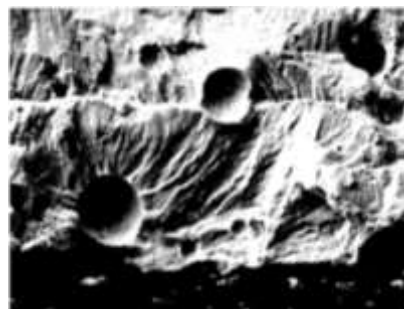


Рисунок 7 – Структура излома сплава 6%Zn, 2,5%Mg, 1,6%Cu

Figure 7 – Fracture structure of alloy 6%Zn, 2,5%Mg, 1,6%Cu

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование алюминиевого сплава проводилось методами современного материаловедения. В ходе исследования был выполнен рентгенофазовый анализ с целью выявления необходимости дальнейших проведенных термических обработок для стабилизации микроструктуры и выделения фаз сплава 6%Zn, 2,5%Mg, 1,6%Cu.

С использованием оптической микроскопии был рассчитан размер зёрен по поверхности образца. Преобладаемый размер зёрен находится в диапазоне от 10 до 20 мкм по образцу. Было установлено, что среднее значение микротвердости в каждой области исследуемого сплава составляет  $99,05 \pm 4,31$  HV,  $89,00 \pm 3,39$  HV,  $86,75 \pm 1,06$  HV. Среднее значение микротвердости по всему образцу составило  $92,72 \pm 6,43$  HV.

Морфология поверхности разрушения образцов, проведенная с помощью СЭМ, показало наличие ямок и некоторого количества углублений, расположенных рядом друг с другом.

Металлографические исследования выполнены в лаборатории электронной микроскопии и обработки изображений ФГБОУ ВО СибГИУ. Исследование рентгенофазового анализа и измерение микротвердости было проведено с использованием оборудования центра коллективного пользования «Материаловедение» ФГБОУ ВО СибГИУ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Su R.M., Qu Y.D., Li R.D., You J.-H. Influence of RRA Treatment on the Microstructure and Stress Corrosion Cracking Behavior of the Spray-Formed 7075 Alloy. *Mater Sci.* 2015. 51, 372–380. doi: 10.1007/s11003-015-9851-7.
2. Srinivasamurthy P.L., Sarada B.N., Karthik B.S., Holla S.S. Effect of retrogression and reaging heat treatment on microstructure and corrosion properties of Al-7075 [J]. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology.* 2013. 2. 6434–6441.
3. Andrzejewski D., Jakubowicz J., Borowski J. Structure and properties of 7075 aluminum alloy products obtained with the KOB0 method. *Archiv. Civ. Mech. Eng.* 2016. 16. 217–223. DOI: 10.1016/j.acme.2015.10.005.
4. Schmidt M., Merklein M., Bourell D., Dimitrov D., Hausotte T., Wegener K., Overmeyer L., Vollertsen F., Levy G.N. Laser based additive manufacturing in industry and academia // *CIRP Ann.* 2017. 66. 561–583.
5. Williams J.C., Starke A.J.E. Progress in structural materials for aerospace systems // *Acta Materialia*, 2003. 51(19). 5775–5799.
6. Tasdemir A., Nohut S. An overview of wire arc additive manufacturing (WAAM) in shipbuilding industry. *Ships Offshore Struct.* 2020. 16. 797–814.
7. Zhang X.S., Chen Y.J., Hu J.L. Recent advances in the development of aerospace materials. *Prog. Aerosp. Sci.* 2018. 97. 22–34.
8. Sokoluk M., Cao C., Pan S., Li X. Nanoparticle-enabled phase control for arc welding of unweldable aluminum alloy 7075 // *Nat. Commun.* 2019. 10. 98.
9. Tabernero I., Paskual A., Álvarez P., Suárez A. Study on arc welding processes for high deposition rate additive manufacturing // *Procedia Cirp.* 2018. 68. 358–362.
10. Williams S., Martina F., Addison A., Ding J., Pardal G., Colegrove P. Wire + arc additive manufacturing // *Mater. Sci. Technol.* 2016. 32. 641–647.
11. Huang L., Chen Xizhang, Konovalov S., Su Ch., Fan Pengfei, Wang Ya., Xiaoming P., Panchenko I. (2023). A Review of Challenges for Wire and Arc Additive Manufacturing (WAAM). *Transactions of the Indian Institute of Metals.* 10.1007/s12666-022-02823-y.
12. Geng Ya., Panchenko I., Chen X., Ivanov Yu., Konovalov S. (2022). Wire arc additive manufacturing Al-5.0 Mg alloy: Microstructures and phase composition. *Materials Characterization.* 187. 111875. 10.1016/j.matchar.2022.111875.
13. Su Ch., Xizang Ch., Gao Ch. (2019). Effect of heat input on microstructure and mechanical properties of Al-Mg alloys fabricated by WAAM. *Applied Surface Science.* 486. 10.1016/j.apsusc.2019.04.255.
14. Wang J., Shen Q., Kong X., Chen X. (2021). Arc Additively Manufactured 5356 Aluminum Alloy with Cable-Type Welding Wire: Microstructure and Mechanical Properties. *Journal of Materials Engineering and Performance.* 30. 10.1007/s11665-021-05905-y.
15. Morais P., Gomes B., Santos P., Gomes M.,

Gradinger R., Schnall M., Bozorgi S., Klein T., Fleischhacker D., Warczok P., Characterisation of a high-performance AlAl-Zn-Mg-Cu-Cr alloy designed for wire arc additive manufacturing // *Materials.* 2020. 13. 1610.

16. Klein T., Schnall M., Gomes B., Warczok P., Fleischhacker D., Morais P. Wire-arc additive manufacturing of a novel high-performance AlAl-Zn-Mg-Cu-Cr alloy: Processing, characterization and feaë101663.

17. Chang T., Liu B., Fang X., Huang K., Lu B. Development status and prospect of aluminum alloy additive manufacturing. *Aerosp // Mater. Technol.* 2022. 52. 76–84.

18. Ma G., Liu D., Shi J., Wang R., Niu F., Wu D. Microstructure and mechanical properties of 7075 aluminum alloy prepared by wire and arc additive manufacturing // *Aeronaut. Manuf. Technol.* 2022. 65. 14–19.

19. Oropeza D., Hofmann D.C., Williams K., Firdosy S., Bordeenithikasem P., Sokoluk M., Liese M., Liu J., Li X. Welding and additive manufacturing with nanoparticle-enhanced aluminum 7075 wire // *J. Alloy. Compd.* 2020. 834. 154987.

20. Oropeza D., Hofmann D.C., Williams K., Firdosy S., Bordeenithikasem P., Sokoluk M., Liese M., Liu J., Li X. Welding and additive manufacturing with nanoparticle-enhanced aluminum 7075 wire // *J. Alloy. Compd.* 2020. 834. 154987.

### Информация об авторах

*Д. Н. Лабунский – аспирант Сибирского государственного индустриального университета.*

*И. А. Панченко – кандидат технических наук, заведующий лабораторией электронной микроскопии и обработки изображений Сибирского государственного индустриального университета.*

*С. В. Коновалов – доктор технических наук, профессор, проректор по научной и инновационной деятельности Сибирского государственного индустриального университета.*

*В. К. Дробышев – младший научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии и обработки изображений Сибирского государственного индустриального университета.*

*Д. А. Бессонов – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Управления научных исследований Сибирского государственного индустриального университета.*

### REFERENCES

1. Su, R.M., Qu, Y.D., Li, R.D., You, J.-H. (2015). Influence of RRA Treatment on the Microstructure and Stress Corrosion Cracking Behavior of the Spray-Formed 7075 Alloy. *Mater Sci* 51, 372-380 doi: 10.1007/s11003-015-9851-7.

2. Srinivasamurthy, P.L., Sarada, B.N., Karthik, B.S., Holla, S.S. (2013). Effect of retrogression and reaging heat treatment on microstructure and corrosion properties of Al-7075 [J]. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 2: 6434-6441.
3. Andrzejewski, D., Jakubowicz, J., Borowski, J. (2016). Structure and properties of 7075 aluminum alloy products obtained with the KOBO method. *Archiv. Civ. Mech. Eng* 16, 217-223 doi: 10.1016/j.acme.2015.10.005.
4. Schmidt, M., Merklein, M., Bourell, D., Dimitrov D., Hausotte, T., Wegener, K., Overmeyer, L., Vollertsen, F., Levy, G.N. (2017). Laser based additive manufacturing in industry and academia. *CIRP Ann* 66:561-583.
5. Williams, J.C., Starke, A.J.E. (2003). Progress in structural materials for aerospace systems. *Acta Materialia*, 51(19): 5775-5799.
6. Tasdemir, A., Nohut, S. (2020). An overview of wire arc additive manufacturing (WAAM) in shipbuilding industry. *Ships Offshore Struct.* 16, 797-814.
7. Zhang, X.S., Chen, Y.J., Hu, J.L. (2018). Recent advances in the development of aerospace materials. *Prog. Aeronaut. Sci.* 97, 22-34.
8. Sokoluk, M., Cao, C., Pan, S., Li, X. (2019). Nanoparticle-enabled phase control for arc welding of unweldable aluminum alloy 7075. *Nat. Commun.* 10, 98.
9. Taberero, I., Paskual, A., Álvarez, P., Suárez, A. (2018). Study on arc welding processes for high deposition rate additive manufacturing. *Procedia Cirp*. 68, 358-362.
10. Williams, S., Martina, F., Addison, A., Ding, J., Pardal, G., Colegrove, P. (2016). Wire + arc additive manufacturing. *Mater. Sci. Technol.* 32, 641-647.
11. Huang, L., Chen, Xizhang, Konovalov, S., Su, Ch., Fan, Pengfei, Wang, Ya., Xiaoming, P., Panchenko, I. (2023). A Review of Challenges for Wire and Arc Additive Manufacturing (WAAM). *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 10.1007/s12666-022-02823-y.
12. Geng, Ya., Panchenko, I., Chen, X., Ivanov, Yu., Konovalov, S. (2022). Wire arc additive manufacturing Al-5.0 Mg alloy: Microstructures and phase composition. *Materials Characterization*. 187. 111875. 10.1016/j.matchar.2022.111875.
13. Su, Ch., Ch, Xizhang, Gao, Ch. (2019). Effect of heat input on microstructure and mechanical properties of Al-Mg alloys fabricated by WAAM. *Applied Surface Science*. 486. 10.1016/j.apsusc.2019.04.255.
14. Wang, J., Shen, Q., Kong, X., Chen, X. (2021). Arc Additively Manufactured 5356 Aluminum Alloy with Cable-Type Welding Wire: Microstructure and Mechanical Properties. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 30. 10.1007/s11665-021-05905-y.
15. Morais, P., Gomes, B., Santos, P., Gomes, M., Gradinger, R., Schnall, M., Bozorgi, S., Klein, T., Fleischhacker, D., Warczok, P. (2020). Characterisation of a high-performance AlAl-Zn-Mg-Cu-Cr alloy designed for wire arc additive manufacturing. *Materials* 2020, 13, 1610.
16. Klein, T., Schnall, M., Gomes, B., Warczok, P., Fleischhacker, D., Morais, P. (2021). Wire-arc additive manufacturing of a novel high-performance AlAl-Zn-Mg-Cu-Cr alloy: Processing, characterization and feasibility demonstration. *Addit. Manuf.* 37, 101663.
17. Chang, T., Liu, B., Fang, X., Huang, K., Lu, B. (2022) Development status and prospect of aluminum alloy additive manufacturing. *Aerosp. Mater. Technol.* 52, 76-84.
18. Ma, G., Liu, D., Shi, J., Wang, R., Niu, F., Wu, D. (2022). Microstructure and mechanical properties of 7075 aluminum alloy prepared by wire and arc additive manufacturing. *Aeronaut. Manuf. Technol.* 65, 14-19.
19. Oropeza, D., Hofmann, D.C., Williams, K., Firdosy, S., Bordeenithikasem, P., Sokoluk, M., Liese, M., Liu, J., Li, X. (2020). Welding and additive manufacturing with nanoparticle-enhanced aluminum 7075 wire. *J. Alloy. Compd.* 834, 154987.
20. Oropeza, D., Hofmann, D.C., Williams, K., Firdosy, S., Bordeenithikasem, P., Sokoluk, M., Liese, M., Liu, J., Li, X. (2020). Welding and additive manufacturing with nanoparticle-enhanced aluminum 7075 wire. *J. Alloy. Compd.* 834, 154987.

#### **Information about the authors**

*D.N. Labunskiy - post-graduate student of the Siberian State Industrial University.*

*I.A. Panchenko - Candidate of Technical Sciences, Head of the Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing.*

*S.V. Konovalov - Doctor of Technical Sciences, Professor, Vice-Rector on Science and Innovation at the Siberian State Industrial University.*

*V.K. Drobyshev - Junior Researcher of the Laboratory Electron Microscopy and Image Processing of the Siberian State Industrial University.*

*D.A. Bessonov - Candidate of Technical Sciences, senior researcher at the Siberian State Industrial University.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 10.01.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 10 Jan 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*



Научная статья

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)  
УДК628.34

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.020



## WASTEWATER TREATMENT OF PIGMENT PRODUCTION PLANTS IN TWO STAGES: PREPARED ACTIVATED CARBON AND ELECTRODIALYSIS PROCESS

Mohammed Q. Gubari <sup>1</sup>, Bilal S. Taha <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Fuel and Energy Engineering Technologies, Technical College Kirkuk, Northern Technical University, Mosul, Iraq

<sup>2</sup> Qarmat Ali Water Treatment Plant, Basra Oil Company, Bab Al Zubair street, Basra, Iraq

<sup>2</sup> Tambov State Technical University, Tambov, Russia

<sup>1</sup> mohammedqader1983@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8070-9647>

<sup>2</sup> bilalsaad\_t@yahoo.com, <https://orcid.org/0009-0001-6882-3201>

**Abstract.** One of the most important factors limiting the development of industrial processes is the consumption of large amounts of clean water and the generation of large amounts of wastewater. Pigments are available in a wide range of colors, consisting of small molecules practically insoluble in the medium and known to be unique compounds for many industries. They are widely used in dye-stuff, cosmetics, food products, pharmaceuticals, manufacturing processes, etc. This study focuses on the removal of pigments and other components from wastewater discharged from pigment plants. The separation process was carried out in two stages: the first was to use prepared activated carbon as an adsorbent to separate the pigment, and then the separation process by electrodialysis to remove other components such as salts, acids, and others. This study considers prepared activated carbon (AC) as an effective separating adsorbent. The preparation process mainly included two-stage pyrolysis and activation using potassium hydroxide (KOH) and sodium hydroxide (NaOH).

**Keywords:** Activated carbon, Adsorption, Electrodialysis, Ion exchange membrane, Current efficiency.

**For citation:** Gubari, M.Q. & Taha, B.S. (2023). Wastewater treatment of pigment production plants in two stages: prepared activated carbon and electrodialysis process. Polzunovskiy vestnik, (2), 155-159. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.020. EDN: <https://elibrary.ru/HCTSYY>.

Origin article

## ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ЗАВОДОВ ПО ПРОИЗВОДСТВУ ПИГМЕНТОВ В ДВА ЭТАПА: ПРИГОТОВЛЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ И ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Мохаммед К. Джубари <sup>1</sup>, Таха Биляль Саад Таха <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Факультет топливно-энергетических технологий, Технический колледж Киркука, Северный технический университет, Мосул, Ирак

<sup>2</sup> Станция очистки воды "Кармат Али", Басрская нефтяная компания, Басра, Ирак

<sup>2</sup> Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

<sup>1</sup> mohammedqader1983@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8070-9647>

<sup>2</sup> bilalsaad\_t@yahoo.com, <https://orcid.org/0009-0001-6882-3201>

**Аннотация.** Одним из наиболее важных факторов, ограничивающих развитие промышленных процессов, является потребление большого количества чистой воды и образование большого количества сточных вод. Пигменты доступны в широком диапазоне цветов, со-



стоят из небольших молекул, практически нерастворимых в среде, и известны как уникальные соединения для многих отраслей промышленности. Они широко используются в красителях, косметике, пищевых продуктах, фармацевтике, производственных процессах и т.д. Это исследование сосредоточено на удалении пигментов и других компонентов из сточных вод, сбрасываемых с пигментных заводов. Процесс разделения проводился в два этапа: первый заключался в использовании подготовленного активированного угля в качестве адсорбента для отделения пигмента, а затем в процессе разделения электродиализом для удаления других компонентов, таких как соли, кислоты и другие. В данном исследовании рассматривается готовый активированный уголь (АС) в качестве эффективного разделяющего адсорбента. Процесс приготовления в основном включал двухступенчатый пиролиз и активацию с использованием гидроксида калия (KOH) и гидроксида натрия (NaOH).

**Ключевые слова:** активированный уголь, адсорбция, электродиализ, ионообменная мембрана, выход по току.

**Для цитирования:** Губари М. К., Таха Б. С. Очистка сточных вод заводов по производству пигментов в два этапа: приготовление активированного угля и процесс электродиализа // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 155–159. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.020. EDN: <https://elibrary.ru/HCTSYY>.

## INTRODUCTION

The lack of fresh water is currently a global problem [1]. Less than 5% of the waters covering the surface of the planet are suitable for drinking [2]. If at the beginning of the 20th century, about 15% of the world's population lived in areas with a shortage of fresh water, then after 100 years, almost 60% of the population falls on the share of such a population. Another problem is the quality of fresh water. According to the World Health Organization (WHO) [3], more than 2.1 billion people now live in conditions of lack clean drinking water.

Wastewater from textiles, cosmetics, printing, dyeing, food processing, and paper-making industries is polluted by dyes. Discharge of these colored effluents presents a major environmental problem for developing countries because of their toxic and carcinogenic effects on living beings [4]. Therefore, many methods such as activated carbon sorption, chemical coagulation, ion exchange, electrolysis, and biological treatments [5, 6], have been developed for removing dye pollution from wastewater before being discharged into the environment. Of these methods, activated carbon sorption is highly effective for the removal of dyes and pigments as well as other organic and inorganic pollution [7, 8].

There are two basic processes to activate carbon materials, physical and chemical. The temperatures used in chemical activation are lower than that used in the physical activation process. As a result, the development of a porous structure is better in the case of the chemical activation method. Chemical activation can be accomplished in a single step by carrying out the thermal decomposition of raw material with chemical reagents. Chemical activation processes have been carried out with acidic reagents, that is,  $ZnCl_2$  [9],  $H_3PO_4$  [10],  $HCl$  [11],

and  $H_2SO_4$  [12], or with basic reagents  $KOH$  [12],  $K_2CO_3$  [13],  $NaOH$  [10], and  $Na_2CO_3$  [14].

Porosity, penetration, surface area, adsorption capacity, and regeneration processing are important properties of eco-friendly adsorption materials such as activated carbon prepared from different waste sources. These low cost-environmental materials can be produced through various methods. One of these is chemical activation that its base is human, agricultural, or food waste companies by thermal decomposition and chemical reagents [15, 16]. Activated carbon prepared from consumed black tea and characterized by following different steps besides the adsorption steps of different chemicals [17, 18].

Previous work [19] concluded that ED processes are suitable for treating pigment industrial wastewater. Therefore, this study aimed to improve the removal efficiency by investigating the effect of the prepared activated carbon as pretreatment for pigment industrial wastewater followed by the electrodiagnosis process.

### 1. Activated carbon

#### 1.1. Preparation of Activated Carbon

Eco-friendly adsorption material was prepared from waste-cooked tea and characterized by spectroscopic techniques. This work aimed to use activated carbon as an effective adsorbent for removing dyes and pigment pollution and then filter it with microfilter paper. All stages of preparation of activated carbon from waste black tea are shown in Figure 1.

## WASTEWATER TREATMENT OF PIGMENT PRODUCTION PLANTS IN TWO STAGES: PREPARED ACTIVATED CARBON AND ELECTRODIALYSIS PROCESS

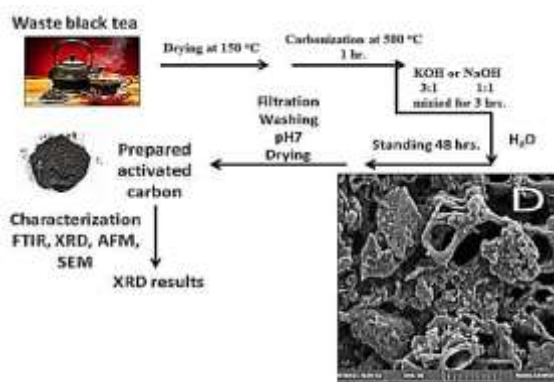


Figure 1 – Activated carbon preparation steps

Рисунок 1 – Этапы приготовления активированного угля

### 1.2. Characterization methods

In this study, the methods including N<sub>2</sub> adsorption/desorption, SEM, XRD, and XPS were used to determine the main physicochemical properties related to the adsorption characteristics of AC samples.

### 1.3. Adsorption Experiments

Adsorption equilibrium and kinetics were determined by the batch method. The action of the multi-adsorption was evaluated through the UV-Vis measurements for various adsorbed organics. This activated carbon is prepared from waste-cooked tea with KOH or NaOH. The removal percentage (R%) and adsorption capacities (Q) values will be calculated for all repeated times using the following equation:

$$\text{Removal \%} = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100, \quad (1)$$

where C<sub>0</sub>: initial concentration (ppm) and C<sub>t</sub>: concentration after adsorption (after a specific time).

$$Q(\text{Adsorption capacity}) = \left[ \frac{(C_0 - C_t)}{m} \right] \times v, \quad (2)$$

where C<sub>0</sub>: initial concentration (ppm) of adsorbate, C<sub>t</sub>: concentration of adsorbate after adsorption (after a specific time) (ppm or mg/L), *m*: weight of adsorbent (g); *v*: volume of solution (L), Q: Adsorption capacity of adsorbent after a specific time (mg/g).

Actually, the adsorption of any material especially dye is affected by the presented micropores and the functional chemical groups in the activated carbon surface. The particle size of the prepared material in its nanoscale is an excellent indicator of its quality, especially, in the adsorption process.

### 2. Electrodialysis process

Electrodialysis is widely used for the desalination of natural waters, saline solutions, and

the separation of organic acids and their salts [20]. In experiments related to the study of the processes of wastewater desalination by electro-dialysis, an experimental electro-dialysis unit (EDU) was used [21]. Electro-dialysis (ED) is an electrical process. Typically, an ED stack consists of an alternating arrangement of anion exchange membranes (AEM) and cation exchange membranes (CEM). Polymer gaskets inside between them. In the complex of membranes filled with electrolytes, the cells of desalination and concentration alternate successively. Electrodes of different polarities are connected to the opposite sides of the complex, to which a constant voltage is applied (see Figure 2). The general view is shown in Figure 3.

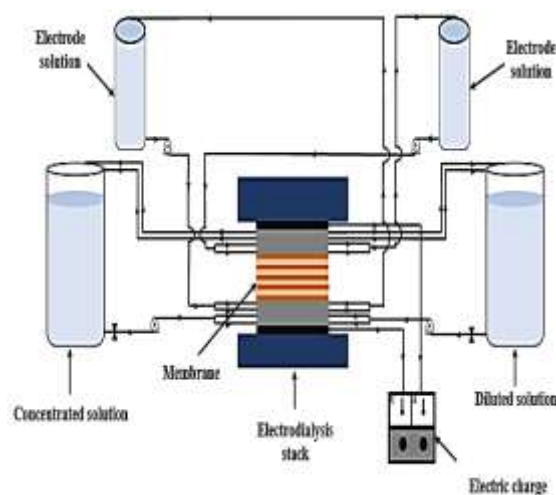


Figure 2 – Schematic flow diagram of the electro-dialysis process

Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема процесса электро-диализа



Figure 3 – General view of the electro-dialysis unit

Рисунок 3 – Общий вид электро-диализной установки

The anions contained in the purified water move to the positively charged anode, and the

cations to the negatively charged cathode. Anion exchange membranes allow anions to pass through but cations to pass through. Cation-exchange membranes have the opposite effect - they allow cations to pass through, but prevent the movement of anions. Thus, during the operation of the EDU, the concentration of ions in the desalting cells decreases, and in the concentration cells, it increases. To achieve maximum selectivity, cell size, membrane chemistry, and operating conditions must be optimized for the properties of the treated water and the ions to be separated.

### 2.1. Current Efficiency in Electrodialysis process

The efficiency of the separation process was determined by the actual utilization factor - the current output  $\eta$ , which was found as the ratio of the actual amount of the component transferred under the action of electric current to the theoretical one.

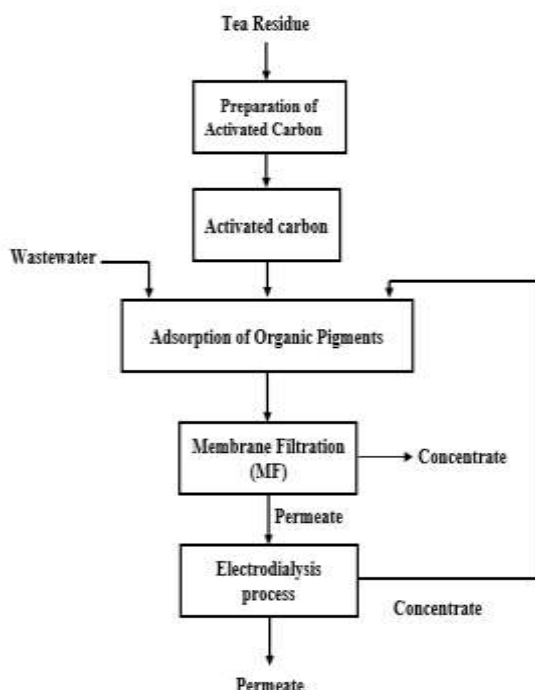


Figure 4 – Schematic diagram of the two-stage separation process

Рисунок 4 – Принципиальная схема двухступенчатого процесса разделения

The current output for each component was calculated using Equation 3.

$$\eta = \frac{(c_0 \cdot V_0 - V \cdot c) \cdot F}{i \cdot S \cdot n \cdot t} \quad (3)$$

Where:  $C_0$  (M) and  $V_0$  (L) are the concentration of the electrolyte and its volume at time 0, respectively;  $C$  (M) and  $V$  (L) are the concentration of the electrolyte and its volume at time  $t$  (s), respectively;

158

$F$  is the faraday constant ( $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  $I$  (A) is the applied current;  $n$  is electrons transferred per ion; and  $t$  (s) is a time of electrolysis.

However, parameters that can improve selectivity in ED can also have an adverse effect on overall performance. Carrying out the electrodialysis process of separation of solutions containing ions of different valence, an increase in the separation efficiency for ions with a higher valence and a decrease in the overall efficiency of ion removal are observed [22].

The efficiency of electrodialysis is affected by the concentration of ions in the initial solution, the volume of the treated solution, current density, membrane properties, and section geometry [23, 24].

Figure 4 presents a methodical diagram of a two-stage process for the separation of wastewater from the production of pigments containing various impurities.

### CONCLUSIONS

This study showed the modernization of a two-stage process for the treatment of wastewater from pigment industrial plants. The first is an adsorption process using prepared activated carbon, and the second is an electrodialysis process. It is proposed to prepare activated carbon from tea residues by adding chemical reagents such as KOH and NaOH. Activated carbon is usually effective in removing pigments. On the other hand, Electrodialysis is mainly used to desalinate saline solutions as well as organic acids. The removal efficiency and adsorption capacity of ED membranes for various solutions were studied.

### REFERENCES

1. Molden, D. (2013). Water for food water for life: A comprehensive assessment of water management in agriculture. Routledge.
2. Kwakye-Awuah, B., Von-Kiti, E., Nkrumah, I., Erdoolkyreve, R., Radecka, I. & Williams, C. (2016). Parametric, equilibrium, and kinetic study of the removal of salt ions from Ghanaian seawater by adsorption onto zeolite X. *Desalination and Water Treatment*, 57(45), 21654-21663.
3. Anis, S.F., Hashaikeh, R. & Hilal, N. (2019). Reverse osmosis pretreatment technologies and future trends: A comprehensive review. *Desalination*, 452, 159-195.
4. Acemioğlu, B. Adsorption of congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 274, no. 2, pp. 371-379, 2004.
5. Gupta, V.K., Mittal, A., Krishnan, L. and Gajbe, V. Adsorption kinetics and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using bottom ash," *Separation and Purification Technology*, vol. 40, no. 1, pp. 87-96, 2004.
6. Kim, D.S. and Park, B.Y. Effects on the re-

## WASTEWATER TREATMENT OF PIGMENT PRODUCTION PLANTS IN TWO STAGES: PREPARED ACTIVATED CARBON AND ELECTRODIALYSIS PROCESS

removal of  $Pb^{2+}$  from aqueous solution by crab shell," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 76, no. 11, pp. 1179-1184, 2001.

7. Gupta, V.K. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *Journal of environmental management*, 90(8), 2313-2342.

8. Mohanty, K., Naidu, J.T., Meikap, B.C. and Biswas, M.N. Removal of crystal violet from wastewater by activated carbons prepared from rice husk, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 14, pp. 5165-5171, 2006.

9. Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B.C. & Biswas, M.N. (2005). Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from Terminalia arjuna nuts activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Science*, 60(11), 3049-3059.

10. Gupta, V.K., Mittal, A., Jain, R., Mathur, M., & Sikarwar, S. (2006). Adsorption of Safranin-T from wastewater using waste materials-activated carbon and activated rice husks. *Journal of Colloid and Interface Science*, 303(1), 80-86.

11. Alvarez, P., Blanco, C., & Granda, M. (2007). The adsorption of chromium (VI) from industrial wastewater by acid and base-activated lignocellulosic residues. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1-2), 400-405.

12. Guo, J. & Lua, A.C. (1999). Textural and chemical characterisations of activated carbon prepared from oil-palm stone with  $H_2SO_4$  and  $KOH$  impregnation. *Microporous and mesoporous materials*, 32(1-2), 111-117.

13. Carvalho, A.P., Gomes, M., Mestre, A.S., Pires, J. & de Carvalho, M.B. (2004). Activated carbons from cork waste by chemical activation with  $K_2CO_3$ : application to adsorption of natural gas components. *Carbon*, 42(3), 672-674.

14. Hayashi, J.I., Kazehaya, A., Muroyama, K. & Watkinson, A.P. (2000). Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. *Carbon*, 38(13), 1873-1878.

15. Zhong Z, Yang, Q, Li X, Luo, Liu Y. and Zeng, G. (2012). Preparation of Peanut hull based activated carbon by Microwave Induced Phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption. *Ind. Crops Prod.* 37(1):178-185.

16. Raouf, A., Hammud, K., Mohammed, J., Akosh, N., Hamza, F., Hassan, M., Omran, N., Za-

nad, D. and Ammen, E. (2015). Removal of Benzene and Toluene from their Polluted Aqueous solutions by using Natural Adsorbent. *Third Iraq Oil and Gas Conference*, Amara, Iraq, 28-29. October.

17. Hammud, K., Kadham, E., Raouf, A., Neema, R. and Al-Sammarie, A. (2016). FTIR, XRD, AFM, AND SEM Spectroscopic Studies of Chemically MW-Waste Cooked Tea Activated Carbon. *Int. J. Res. Pharm. Chem.* 2016b, 6(3), 543-555.

18. Hammud, K., Raouf, A., Al-Sammarie, A., and Neema, R. (2016). New Chemically Prepared-Waste Cooked Tea Based Activated Carbon: FTIR, XRD, AFM, and SEM Spectroscopic Studies. *Int. J. Res. Pharm. Chem.* 6(2), 220-229.

19. Gubari, M.Q., Zwain, H.M., Al-Zahiwat, M.M. & Alekseeva, N.V. (2021). Characteristics of the MK-40 and MA-40 Membranes for Industrial Wastewater Treatment—A Review. *Ecological Engineering & Environmental Technology*, 22.

20. Rohman, F.S. & Aziz, N. (2008). Mathematical model of ion transport in electro dialysis process. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 3(1-3), 3.

21. Горячий, Н.В. Электромембранные процессы : учеб. пособие. М.: ПХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 140 p.

22. Honarparvar, S. & Reible, D. (2020). Modeling multicomponent ion transport to investigate selective ion removal in electro dialysis. *Environmental Science and Ecotechnology*, 1, 1-9.

23. Кадер, Д.М. & Алексеева, Н.В. (2019). Влияние рабочих параметров и характеристик мембран на производительность аппарата обратного электро диализа. *Южно-Сибирский научный вестник*, (2), 161-168.

24. Akhter, M., Habib, G. & Qamar, S.U. (2018). Application of electro dialysis in waste water treatment and impact of fouling on process performance. *Journal of Membrane Science & Technology*, 8(02).

### Information about the authors

M.Q. Gubari - PhD, Lecturer, Department of Fuel and Energy Engineering Technologies, Technical College Kirkuk, Northern Technical University, Mosul, Iraq.

B.S. Taha - PhD student, Technological processes devices and technosphere safety department, Tambov State Technical University, Tambov, Russia.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 20.01.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 20 Jan 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*



Научная статья

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)

УДК 632.122; 614.7; 622.882

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.021



## ФИТОРЕМЕДИАЦИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ПОЧВ ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Виктория Вячеславовна Бауэр<sup>1</sup>, Ольга Юрьевна Сартакова<sup>2</sup>,  
Ольга Михайловна Горелова<sup>3</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

<sup>1</sup> victorya.bauer@yandex.ru

<sup>2</sup> olga-sartakova@yandex.ru

<sup>3</sup> osgor777@mail.ru

**Аннотация.** Хозяйственная деятельность человека влечет за собой некоторую опасность для окружающей среды, в том числе для формирования и развития растительного покрова. Тяжелые металлы, способные снижать темпы роста биомассы растений, поступают в почву, водные объекты посредством деятельности человека, работы металлургических и энергетических предприятий, автомобильного транспорта, использования удобрений. Нередко наблюдается угнетение растительного покрова вплоть до его полного исчезновения. В частности, загрязнению тяжелыми металлами подвержены почвы сельскохозяйственных угодий Алтайского края, что в значительной степени влияет на количество и качество получаемой сельхозпродукции. Существует необходимость в поиске и апробации эффективных способов очистки почв от тяжелых металлов. Одним из таких методов является фиторемедиация, которая позволяет проводить рекультивацию земель и восстанавливает их продуктивность. Настоящая работа предполагает два этапа. На первом этапе изучается отклик растения овса посевного на наличие поллютантов в почве. На втором этапе предполагается изучение фитоаккумуляции поллютантов свинца и кадмия в биомассе растения и выявление возможности применения фиторемедиации овсом в технологии рекультивации почв сельскохозяйственных угодий Алтайского края. В качестве методов анализа применяли гравиметрию и биометрию растений. Установлен положительный отклик овса посевного на присутствие кадмия в почве в концентрациях, превышающих ПДК, что позволило рекомендовать использовать овес как потенциальный фиторемедиатор для проведения второго этапа исследований растений на атомно-абсорбционном спектрометре.

**Ключевые слова:** фиторемедиация, биомасса, сельскохозяйственные угодья, загрязненные почвы, тяжелые металлы, кадмий, свинец, овес, посевной рекультивация почвы, гравиметрия, биометрия.

**Для цитирования:** Бауэр В. В., Горелова О. М., Сартакова О. Ю. Фиторемедиация как перспективный метод очистки почв от тяжелых металлов // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 160–165. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.021. EDN: <https://elibrary.ru/GXGPPD>.

Original article

## PHYTOREMEDIATION AS A PROMISING METHOD OF SOIL PURIFICATION FROM HEAVY METALS

Victoria V. Bauer<sup>1</sup>, Olga Y. Sartakova<sup>2</sup>, Olga M. Gorelova<sup>3</sup>,

<sup>1, 2, 3</sup> Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

<sup>1</sup> victorya.bauer@yandex.ru

<sup>2</sup> olga-sartakova@yandex.ru

<sup>3</sup> osgor777@mail.ru

© Бауэр В. В., Сартакова О. Ю., Горелова О. М., 2023

## ФИТОРЕМЕДИАЦИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ПОЧВ ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

**Abstract.** Human economic activity entails some danger to the environment, including the formation and development of vegetation cover. Heavy metals that can reduce the growth rate of plant biomass enter the soil, water bodies through human activities, the work of metallurgical and energy enterprises, road transport, and the use of fertilizers. Often there is a suppression of the vegetation cover up to its complete disappearance. In particular, the soils of agricultural lands of the Altai Territory are subject to contamination with heavy metals, which largely affects the quantity and quality of agricultural products. There is a need to find and test effective ways to clean soils from heavy metals. One of these methods is phytoremediation, which allows for land reclamation and restores their productivity. The present work involves two stages. At the first stage, the response of the oat plant to the presence of pollutants in the soil is studied. At the second stage, it is planned to study the phytoaccumulation of lead and cadmium pollutants in the plant biomass and to identify the possibility of using oat phytoremediation in the technology of soil reclamation of agricultural lands in the Altai Territory. Gravity and biometrics of plants were used as methods of analysis. A positive response of oats to the presence of cadmium in the soil in concentrations exceeding the MPC was established, which made it possible to recommend the use of oats as a potential phytoremediator for the second stage of plant studies on an atomic absorption spectrometer.

**Keywords:** phytoremediation, biomass, agricultural land, polluted soils, heavy metals, cadmium, lead, oats, sowing soil reclamation, gravimetry, biometrics.

**For citation:** Bauer, V.V., Sartakova, O. Y., Gorelova, O.M. (2023). Phytoremediation as a promising method of soil purification from heavy metals. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 160-165. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.021. EDN: <https://elibrary.ru/GXGPPD>.

### ВВЕДЕНИЕ

Современная экологическая обстановка требует решения проблем, связанных с антропогенной нагрузкой. Предпочтение отдается методам, в основе которых лежат естественные процессы, так как это наиболее благоприятно и безопасно для человека и окружающей среды.

Алтайский край – сельскохозяйственный регион, и по праву считается житницей России. Край располагает землями сельскохозяйственного назначения в количестве 11,5 млн га. Однако существует проблема ухудшения плодородия почвы за счет негативного воздействия антропогенных факторов. Снижение плодородия почвы непосредственно влияет на качество и количество урожая.

По данным открытых источников, в 2022 г. на территориях земель сельскохозяйственного назначения Алтайского края было установлено превышение ПДК по некоторым тяжелым металлам, в том числе свинцу, кадмию. Общая площадь загрязнения составила 8,7 га. Для восстановления почвы требуется проводить ее рекультивацию, и эта задача становится в последние годы весьма актуальной [1].

Перспективным биологическим методом является фиторемедиация. Данный метод базируется на использовании растений для очищения объектов окружающей среды от экотоксикантов.

Особенностью и положительным аспектом применения фиторемедиации является то, что в данном случае используются расте-

ния, которые имеют способность к накоплению загрязняющих веществ. Загрязнения в дальнейшем можно удалить из почвы вместе с растениями. Также растения можно использовать для аккумуляции тяжелых металлов из почвы [2].

Поглощение загрязнений происходит за счет процесса проникновения тяжелых металлов в ткани растения через корневую систему [3].

Гипераккумуляция поллютантов является характерным свойством фиторемедиаторов. Другие растения, как правило, испытывают угнетение в присутствии экотоксикантов.

При попадании тяжелых металлов в биомассу растения можно наблюдать следующие признаки: сокращение размеров как надземной части растения, так и корневой системы, уменьшение массы. Визуально можно оценить также сокращение размеров листовой пластинки [4].

Тяжелые металлы могут вызывать депрессию у растения на любых этапах органогенеза. Это происходит за счет того, что значительно сокращается скорость деления клеток, вплоть до полной остановки процесса [5].

Поглощение тяжелых металлов растениями происходит в два этапа: поллютанты попадают в свободное клеточное пространство, а затем устремляются вглубь клетки [6].

Вероятно, способность растений к накоплению тяжелых металлов связана, прежде всего, с механизмами защиты от губительного действия токсикантов. В аккумулярованном



состоянии тяжелые металлы не могут распространяться по клеткам растения [7].

Актуальность использования растений для очистки почв от тяжелых металлов дополнительно подкрепляется тем фактом, что эти загрязнители преимущественно концентрируются в верхнем слое почвенного профиля и не распространяются вглубь почвы. Указанная транслокация токсичных элементов упрощает решение задачи рекультивации почвы.

По данным исследований [8], установлено, что растения, относящиеся к семействам злаковых, отличаются способностью к выделению фитосидерофоров [9]. Данные вещества попадают в слой почвы, который непосредственно контактирует с корневой системой растения, и ускоряют поглощение тяжелых металлов, переводя загрязнители в подвижную форму [10]. Этот факт позволил рассматривать злаковые культуры как потенциально возможные растения для фиторемедиации.

Кроме того, исходя из информации литературных источников, наиболее устойчивым к различным загрязнениям почвы является овес посевной *Avenasativa* [8].

Целью настоящих исследований являлось выявление устойчивости овса посевного к ионам тяжелых металлов и возможности его использования в качестве фиторемедиатора для рекультивации загрязненных почв посредством многократного посева злака и утилизации зрелых растений.

В качестве субстрата для тестирования использовался образец суглинистой почвы. Такой выбор обусловлен ее распространенностью на пахотных землях Алтайского края.

В качестве потенциально угнетающих факторов изучалось влияние тяжелых металлов кадмия и свинца в концентрациях, наиболее часто встречающихся на загрязненных территориях Алтайского края.

Присутствие кадмия в почве в качестве поллютанта обусловлено его накоплением на территориях сельскохозяйственных угодий по причине внесения в землю суперфосфата. Суперфосфат относится к сельскохозяйственным удобрениям, которые активно применяют на территории Алтайского края. Кадмий же является составной частью данного удобрения и добавляется в состав в качестве примеси. Содержание кадмия в смеси удобрения варьируется от 2,2 мг/кг до 3,5 мг/кг. В результате внесения удобрения в почву может происходить его систематическое накопление, а при наличии определенных условий возрастает и скорость поглощения металла растением [11].

Свинец является наиболее распространенным тяжелым металлом, который попадает в окружающую среду, в основном, с выбросами от автотранспорта, в том числе сельскохозяйственной техники. Свалки бытовых отходов, в которых присутствует аккумуляторный лом, отработанные батарейки.

Кроме этого, кадмий и свинец могут проникать в почву при использовании неподготовленных осадков сточных вод для повышения плодородия почвы.

## МЕТОДЫ

Для внесения тяжелых металлов в почву были подготовлены навески растворимых солей тяжелых металлов  $Pb(NO_3)_2$  и  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ .

Навески соли свинца  $Pb(NO_3)_2$  были взяты в количестве 0,20; 0,40; 1,00; 1,18 г на 1 кг почвенного субстрата. Для соли кадмия  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  были взяты навески 0,004; 0,008; 0,014; 0,026 г на 1 кг почвенного субстрата.

Соответственно, в концентрациях  $Pb^{2+}$  в почвенном субстрате составила 0,12; 0,25; 0,62; 0,73 г/кг, концентрация  $Cd^{2+}$  достигала 0,002; 0,003; 0,005; 0,009 г/кг.

Указанные навески солей растворяли в 10 мл воды и вносили в почву. Почва стабилизировалась в течение трех суток, затем использовалась для посева.

Семена предварительно проращивались по ГОСТ 12038-84 на бумажных фильтрах в воздухопроницаемых боксах при благоприятном температурном режиме и необходимой степени увлажнения. Срок выдерживания семян до появления проростка составил трое суток.

Далее производилась высадка проросших семян в почву исследуемых образцов и наблюдение за ними в течение 14 дней. На протяжении роста растений производился визуальный контроль всходов, оценивались и корректировались следующие показатели: температурный, влажностный режимы, а также степень освещенности.

В фазе экспоненциального роста ростки аккуратно изымались из почвенного субстрата, промывались, остаточная влага удалялась.

При гравиметрии производилось взвешивание всего растения на аналитических весах, биомасса овса посевного оценивалась в мг.

При биометрии исследуемые растения предварительно разделялись на наземную и подземную части, после чего анализировались: оценивался размер каждой части растения в мм.



## ФИТОРЕМЕДИАЦИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ПОЧВ ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Данные результатов проведенных исследований представлены на рисунках 1–4.



Рисунок 1 – Биометрические показатели овса, выращенного на почве, обогащенной свинцом

Figure 1 – Biometric indicators of oats grown on lead-enriched soil



Рисунок 2 – Гравиметрические показатели овса, выращенного на почве, обогащенной свинцом

Figure 2 – Gravimetric indicators of oats grown on lead-enriched soil

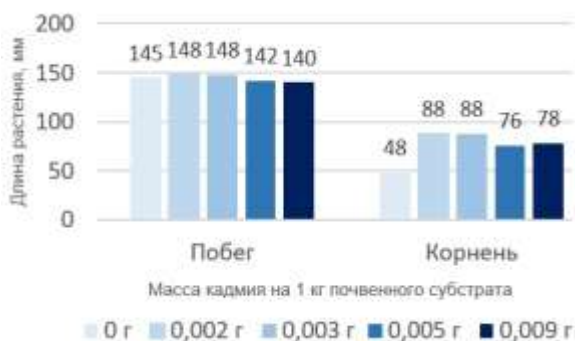


Рисунок 3 – Биометрические показатели овса, выращенного на почве, обогащенной кадмием

Figure 3 – Biometric indicators of oats grown on cadmium-enriched soil



Рисунок 4 – Гравиметрические показатели овса, выращенного на почве, обогащенной кадмием

Figure 4 – Gravimetric indicators of oats grown on cadmium-enriched soil

### ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из диаграмм (рисунки 1–2), свинец оказывал угнетающее воздействие на овес, наблюдалось выраженное подавление роста биомассы и размеров растений как надземной, так и корневой части. Вероятно, овес не обладает устойчивостью к свинцу в условиях эксперимента.

Результаты биометрии и гравиметрии при выращивании растений на субстратах с ионом  $Cd^{2+}$  выявили относительную стабильность овса при низких концентрациях загрязнителя и подавление роста при больших содержаниях кадмия (рисунки 3 и 4).

Овес показал незначительное увеличение надземной части при низких концентрациях иона  $Cd^{2+}$  (0,002 г и 0,003 г на 1 кг почвы) и стабильный прирост подземной части растения на всем диапазоне изученных концентраций.

Кроме того, фиксировалось незначительное увеличение биомассы растений на тех же концентрациях кадмия 0,002 и 0,003 г на 1 кг почвы.

Прирост биомассы и увеличение биометрических показателей относительно эталона на низких концентрациях соли кадмия могли быть обусловлены биогенным влиянием нитрата. При повышении содержания загрязнителя в почве наблюдалась депрессия.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявленное на данном этапе работы увеличение массы и размеров овса посевного, вероятно, связано с поглощением и отложением кадмия в биомассе растения, воздействием тяжелого металла на клетки овса как стимулятора, обеспечивающего рост растения. Вместе с тем, возможно проявление би-

нарной оппозиции – влияние биогенной и токсичной составляющих соли нитрата кадмия на рост и развитие растения.

Полученные и представленные в настоящей работе данные позволяют перейти ко второй части исследований и рассматривать возможность применения овса посевного как потенциального фиторемедиатора кадмия из загрязненных почв.

Утверждение данного предположения об аккумуляции овсом кадмия в собственной биомассе возможно только при исследовании корневой и надземной части растений на атомно-абсорбционном спектрометре, что является следующим этапом исследований.

В случае подтверждения аккумуляции кадмия в биомассе растения появляется перспектива использования овса как фиторемедиатора и применение его в технологии рекультивации почв сельскохозяйственных угодий на территории Алтайского края.

Представленные данные показывают сокращение биометрических и гравиметрических показателей овса. Чем выше концентрация свинца в почвенном субстрате, тем больше степень угнетения растения. При максимальной концентрации свинца биомасса растения и размер как надземной, так и корневой части снижаются более чем на 50 %. Установленная динамика свидетельствует об отсутствии у овса посевного устойчивости к данному тяжелому металлу, поэтому этот злак можно рекомендовать в качестве биоиндикатора на наличие свинца в почве.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ежегодник. Загрязнение почв Российской Федерации токсикантами промышленного происхождения в 2021 году. Обнинск : ФГБУ «НПО «Тайфун», 2022. 131 с.
2. Фиторемедиация технонарушенных территорий / Э.М. Зайнутдинова, Г.Г. Ягафарова, Е.А. Шамсудинова, А.К. Мазитова // Вестник Казанского технологического университета. 2017. № 6. С. 157–159.
3. Андреева И.В. Фиторемедиация почв, загрязненных тяжелыми металлами // Природообустройство. 2009. № 5. С. 7.
4. Добровольский В.В. Глобальная система массопотоков тяжелых металлов в биосфере // Рассеянные элементы в бореальных лесах. М. : Наука, 2004. С. 23–30.
5. Ильин В.Б. Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва – растение. Новосибирск : СО РАН, 2012. 220 с.
6. Башмаков Д.И. Особенности адаптации к тяжелым металлам у растений из разных жизненных форм и экологических групп // ИВУЗ ПР Естественные науки. 2022. № 2 (38). С. 59–68.
7. Титов А.Ф., Таланова В.В., Казнина Н.М., Лайдинен Г.Ф. Устойчивость растений к тяжелым

металлам. Институт биологии КарНЦ РАН. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. 172 с.

8. Титов А.Ф., Казнина Н.М., Таланова В.В. Тяжелые металлы и растения. Петрозаводск : Карельский научный центр РАН, 2014. 194 с.

9. Rascio N. & Navarilzzo F. (2011). Heavy metal hyperaccumulating plants: how and why do they do it? And what makes them so interesting? *Plant Science*. 81.

10. Иванов В.Б., Быстрова Е.И., Серегин И.В. Сравнение влияния тяжелых металлов на рост корня в связи с проблемой специфичности и избирательности их действия // Физиология растений. 2003. Т. 50, № 3. С. 445–454.

11. Слабко Ю.И., Лопатина А.А. Аккумуляция кадмия в почве и растениях сои под влиянием минеральных удобрений // Вестник КрасГАУ. 2016. № 2. С. 19–23.

#### Информация об авторах

*В. В. Бауэр – студентка 4 курса группы ЭРПХ-91, направления бакалавриата «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», АлтГТУ.*

*О. Ю. Сартакова – кандидат технических наук, доцент кафедры химической техники инженерной экологии института биотехнологий, пищевой и химической инженерии АлтГТУ.*

*О. М. Горелова – кандидат технических наук, доцент кафедры химической техники инженерной экологии института биотехнологий, пищевой и химической инженерии, АлтГТУ.*

#### REFERENCES

1. Yearbook. Soil pollution of the Russian Federation by toxicants of industrial origin in 2021. (2022). Obninsk: FGBU "NPO "Typhoon". (In Russ.).
2. Zainutdinova, E.M., Yagafarova, G.G., Shamsutdinova, E.A., Mazitova, A.K. (2017). Phytoremediation of techno-destroyed territories. Bulletin of the Kazan Technological University. (6). 157-159. (In Russ.).
3. Andreeva, I.V. (2009). Phytoremediation of soils polluted with heavy metals. Environmental management. No. 5. Retrieved from <https://cyberleninka.ru/article/n/fitoremediatsiya-pochv-zagryaznennyh-tyazhelymi-metallami-1>.
4. Dobrovolsky, V.V. (2004). Global system of mass flows of heavy metals in the biosphere. Scattered elements in boreal forests. M. : Nauka, 23-30. (In Russ.).
5. Ilyin, V.B. (2012). Heavy metals and non-metals in the soil-plant system. Novosibirsk : SO RAN. (In Russ.).
6. Bashmakov, D.I. (2022). Peculiarities of adaptation to heavy metals in plants from different life forms and ecological groups. IVUZ PR Natural Sciences. 2 (38). Retrieved from <https://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti-adaptatsii-k-tyazhelym-metallam-u-rasteniy-iz-raznyh-zhiznennyh-form-i-ekologicheskikh>

## ФИТОРЕМЕДИАЦИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ПОЧВ ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

grupp. (In Russ.).

7. Titov, A.F., Talanova, V.V., Kaznina, N.M., Laidinen, G.F. (2007). Plant resistance to heavy metals. Institute of Biology KarRC RAS. Petrozavodsk: Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. (In Russ.).

8. Titov, A.F., Kaznina, N.M., Talanova, V.V. (2014). Heavy metals and plants. Petrozavodsk: Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. (In Russ.).

9. Nicoletta, Rascio, Flavia, Navarilzzo (2011). Heavy metal hyperaccumulating plants: how and why do they do it? And what makes them so interesting? Plant Science. (In Russ.).

10. Ivanov, V.B., Bystrova, E.I., Seregin, I.V. (2003). Comparison of the effect of heavy metals on root growth in connection with the problem of specificity and selectivity of their action. Plant Physiology. 50(3). 445-454. (In Russ.).

11. Slabko, Yu.I., Lopatina, A.A. (2016). Cadmium accumulation in soil and soybean plants under the influence of mineral fertilizers. Bulletin of Krasgau. (2). Retrieved from [https://cyberleninka.ru / article/n/accumulation-](https://cyberleninka.ru/article/n/accumulation-)

[of-cadmium-in-soil-and-soybean-plants-under-the-influence-of-mineralnyh-udobreniy/viewer.](#) (In Russ.).

### **Information about the authors**

V.V. Bauer - is a 4th-year student of the ERPH-91 group, bachelor's degree in "Energy and resource-saving processes in chemical Technology, Petrochemistry and Biotechnology", Polzunov Altai State Technical University.

O.Yu. Sartakova - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Engineering of Environmental Engineering of the Institute of Biotechnology, Food and Chemical Engineering of Polzunov Altai State Technical University.

O.M. Gorelova - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Engineering of Environmental Engineering of the Institute of Biotechnology, Food and Chemical Engineering of Polzunov Altai State Technical University.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 28.01.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 28 Jan 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*



Научная статья

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)

УДК 66-93

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.022



## СХЕМНОЕ РЕШЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ УСТАНОВКИ С РЕЦИРКУЛЯЦИЕЙ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Евгений Николаевич Неверов<sup>1</sup>, Игорь Алексеевич Короткий<sup>2</sup>,  
Саиль Алексеевич Самар<sup>3</sup>, Павел Сергеевич Коротких<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кемеровский государственный университет», Кемерово, Россия

<sup>1</sup> neverov42@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3542-786X>

<sup>2</sup> krot69@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7623-0940>

<sup>3</sup> johny-fox@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6441-9527>

<sup>4</sup> korotkix42@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4546-0276>

**Аннотация.** Холодильные машины применяются во многих областях промышленности для получения искусственного холода. Для работы холодильных установок необходимы холодильные агенты, осуществляющие перенос теплоты. Как и у любого вещества, у холодильных агентов есть свой срок эксплуатации, по окончании которого данное вещество необходимо утилизировать. К сожалению, большинство современных холодильных агентов, являются веществами на основе фторхлоруглеродных соединений, появляется экологическая опасность в утилизации этих веществ. Для уменьшения уровня загрязнения окружающей среды по средствам выброса фтора в атмосферу в настоящее время рассматривается ряд технических решений, одно из которых – применение в качестве холодильных агентов природных веществ, одним из которых является диоксид углерода (R744). В данной статье предложено проектное решение установки, работающей на двуокиси углерода в качестве холодильного агента, особенностью данной установки является принцип ее работы. Холодильная обработка в камере происходит в непосредственном контакте с диоксидом углерода. Предложена методика, позволяющая производить расчет и подбор узлов холодильной установки, работающей на CO<sub>2</sub>. Разработана 3D-модель холодильной установки по размерам оборудования выпускаемого в настоящее время промышленностью с компоновкой узлов, позволяющих сделать данную установку мобильной. Реализуемый в установке принцип рекуперации позволяет сократить расход холодильного агента, а метод прямого контакта диоксида углерода с продуктом значительно увеличивает скорость замораживания. Использование R744 в качестве хладагента позволит сократить концентрацию выбросов озоноразрушающих хладагентов, что, в свою очередь, выгодно отразится на современной экологической ситуации.

**Ключевые слова:** холодильная машина; рекуперация тепла; диоксид углерода; теплопередача; охлаждающая жидкость.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках КНТП полного инновационного цикла «Разработка и внедрение комплекса технологий в области разведки и добычи твердых полезных ископаемых, обеспечения промышленной безопасности, биоремедиации, создания новых продуктов глубокой переработки из угольного сырья при последовательном снижении экологической нагрузки на окружающую среду и рисков для жизни населения» распоряжение правительства от 11.05.2022, N1144-р, мероприятие 13 «Инновационная технология очистки сточных вод на предприятиях по добыче угля открытым способом».

**Для цитирования:** Схемное решение низкотемпературной установки с рециркуляцией диоксида углерода для снижения экологической нагрузки на окружающую среду / Е. Н. Неверов // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 166–173. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.022. EDN: <https://elibrary.ru/ZHFZWY>.

Original article

## SCHEMATIC SOLUTION OF A LOW-TEMPERATURE INSTALLATION WITH CARBON DIOXIDE RECIRCULATION TO REDUCE THE ENVIRONMENTAL BURDEN ON THE ENVIRONMENT

Evgeniy N. Neverov <sup>1</sup>, Igor A. Korotkiy <sup>2</sup>, Sail A. Samar <sup>3</sup>, Pavel S. Korotkih <sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Kemerovo State University, Kemerovo, Russia

<sup>1</sup> neverov42@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3542-786X>

<sup>2</sup> krot69@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7623-0940>

<sup>3</sup> johny-fox@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6441-9527>

<sup>4</sup> korotkih42@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4546-0276>

**Abstract.** Refrigerating machines are used in many areas of industry to produce artificial cold. Refrigerating agents that carry out heat transfer are necessary for the operation of refrigeration units. As with any substance, refrigerating agents have their own service life, after which this substance must be disposed of. Unfortunately, most modern refrigerating agents are substances based on fluorocarbon compounds; there is an environmental hazard in the disposal of these substances. To reduce the level of environmental pollution by means of fluorine emission into the atmosphere, a number of technical solutions are currently being considered, one of which is the use of natural substances as refrigerating agents, one of which is carbon dioxide (R744). This article proposes a design solution for an installation running on carbon dioxide as a refrigerating agent, a feature of this installation is the principle of its operation. Refrigeration treatment in the chamber takes place in direct contact with carbon dioxide. A technique is proposed that allows calculating and selecting nodes of a CO<sub>2</sub>-powered refrigeration unit. A 3D model of the refrigeration unit has been developed according to the size of the equipment currently produced by the industry with the layout of the nodes allowing this installation to be mobile. The principle of recuperation implemented in the installation reduces the consumption of refrigerating agent, and the method of direct contact of carbon dioxide with the product significantly increases the freezing rate. The use of R744 as a refrigerant will reduce the concentration of emissions of ozone-depleting refrigerants, which in turn will have a beneficial effect on the current environmental situation.

**Keywords:** refrigeration machine; heat recovery; carbon dioxide; heat transfer.

**Acknowledgements:** the author expresses gratitude to his / her colleagues for their help, thanks for the financial support of the research.

---

**For citation:** Neverov, E. N., Korotkiy, I. A., Samar, S. A. & Korotkih, P. S. (2023). Schematic solution of a low-temperature installation with carbon dioxide recirculation to reduce the environmental burden on the environment. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 166-173. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.022. EDN: <https://elibrary.ru/ZHFZWY>.

---

### ВВЕДЕНИЕ

Использование холодильных установок стало неотъемлемой частью жизни современного человека. Каждый день мы потребляем продукты, которые замораживаются, перевозятся или хранятся при определенных параметрах. К одному из основных параметров, поддерживаемому при холодильной обработке, относят температуру, которую снижают в холодильной камере при помощи холодильной установки [1, 2, 3].

Холодильная установка – это устройство, которое позволяет понижать температуру и поддерживать ее на нормируемом

уровне. Изменение температуры происходит по средствам теплообмена между охлаждаемым объектом и хладагентом. Большинство существующих хладагентов на рынке холодильных машин – это хлорфторуглеродные холодильные агенты. К ним относятся: R12, R22, R502 и т.д., но со временем использование данных хладагентов стало небезопасно. Обусловлено это тем, что при попадании этих газов в атмосферу они создают парниковый эффект, который разрушает озоновый слой Земли. Происходит это из-за наличия в составе холодильного агента хлора, который при взаимодействии с озоном превращает его в кислород [4, 7, 11, 12, 13, 14].

Понимая это, научное сообщество задалось вопросом о сохранении озонового слоя Земли. Было решено заменить существующие холодильные агенты на основе хлора на их аналоги, а также разрабатывать холодильные установки, которые будут работать на них [8, 15, 16, 17, 18, 19].

В связи с этим в Кемеровском государственном университете разработано схемное решение углекислотной холодильной установки для контактного замораживания продуктов с рециркуляцией CO<sub>2</sub>.

**Целью** данной статьи является разработка инновационной холодильной установки работающей по принципу прямого контакта холодильного агента R744 с продуктом.

### МЕТОДЫ

Проектируемая холодильная машина должна работать на двуокиси углерода, данное вещество не содержит атомы хлора, что сводит к минимуму потенциал ODP и GWP.

Данная установка экологически чистая, соответствует всем современным требованиям и нормам и способствует минимизации разрушения озонового слоя и создания парникового эффекта.

Проект холодильной установки разработан с учетом современных требований к проектированию холодильных систем [20, 21].

При разработке 3D-моделей холодильной установки использовались трехмерные системы автоматизированного проектирования и черчения «AutoCAD». Использовалась программа для подбора теплообменников компании «Danfoss» «Danfoss Heat Exchanger Calculation Tool», а также были взяты размеры холодильного оборудования с официальных сайтов производителей, таких как «Bitzer», «Emerson», «Frigopoint» и др.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Первый этап работы заключался в разработке цикла трехступенчатой холодильной установки. Главным отличием принципиальной схемы холодильной установки является использование цикла прямого контакта CO<sub>2</sub> с продуктом, подаваемым на замораживание. Суть работы аппарата заключается в следующем: холодильный агент, который циркулирует в системе, в отличие от существующих систем закрытого типа, будет взаимодействовать с продуктом напрямую. После прохождения через коллектор CO<sub>2</sub> подается в ряд форсунок и распыляется в камере, образуя снегообразный слой на продукте. Через данный слой осуществляется теплообмен с продуктом, находящимся в камере. Снегооб-

разный диоксид углерода забирает тепло от продукта, сублимирует и отсасывается компрессором. Процесс циклический.

Так как цикл подразумевает контакт холодильного агента с продуктом, то это создает в схеме два радикальных конструктивных отличия от существующих схем. Во-первых, в схеме отсутствует испаритель. Во-вторых, необходима камера, способная выдержать высокое давление в диапазоне от 4 до 5 МПа.

Исходными данными для проектирования холодильной установки являлись: рабочее вещество – (R744); холодопроизводительность Q<sub>0</sub> – (8,64) кВт; температура конденсации T<sub>k</sub> – (25) °C; температура кипения T<sub>0</sub> – (-45) °C.

При построении цикла холодильной установки промежуточные давления выбирают с таким расчетом, чтобы степень повышения давления в ступенях была равной. Параметры узловых точек цикла приведены в таблице 1.

Таблица 1– Параметры узловых точек

Table 1 – Parameters of nodal points

№	P, МПа	h, кДж/кг	t, °C	v, м <sup>3</sup>
1	0,85	440	-45	0,045
2	2,57	480	25	0,021
3	2,57	440	-15	0,016
4	4,28	460	25	0,011
5	4,28	425	5	0,0085
6	6	445	35	0,0062
7	6	260	22	–
8	4,28	260	5	–
9	4,28	210	5	–
10	2,57	210	-15	–
11	2,57	170	-15	–
12	0,85	170	-45	–

Массовый расход рабочего вещества в ступенях определяется из следующих соотношений:

$$G_a^I = Q_0/q = Q_0/(i_1 - i_2), \text{ кг/с}; \quad (1)$$

$$G_a^I = 8,64/(440 - 170) = 0,032$$

$$G_a^{II} = G_a^I (i_2 - i_{11}) / (i_3 - i_{10}) \text{ кг/с}; \quad (2)$$

$$G_a^{II} = 0,032(480 - 170) / (330 - 210) = 0,082$$

$$G_a^{III} = G_a^{II} (i_4 - i_9) / (i_5 - i_8) \quad (3)$$

$$G_a^{III} = 0,082(460 - 210) / (425 - 260) = 0,12 \text{ кг/с}.$$

Изоэнтروпная мощность в ступенях определяется:



**СХЕМНОЕ РЕШЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ УСТАНОВКИ С РЕЦИРКУЛЯЦИЕЙ  
ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ  
НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ**

$$N_s^I = G_a^I(i_2 - i_1), \text{ кВт} \quad (4)$$

$$N_s^I = 0,032(480 - 440) = 1,28$$

$$N_s^{II} = G_a^{II}(i_4 - i_3), \quad (5)$$

$$N_s^{II} = 0,082(460 - 440) = 1,64$$

$$N_s^{III} = G_a^{III}(i_6 - i_5), \quad (6)$$

$$N_s^{III} = 0,12(445 - 425) = 2,4 \text{ кВт.}$$

Действительная объемная производительность ступеней определяется по выражениям:

$$V_{д^I} = G_a^I \times v_1, \text{ м}^3/\text{с} \quad (7)$$

$$V_{д^I} = 0,032 \times 0,045 = 0,0014$$

$$V_{д^{II}} = G_a^{II} \times v_2, \text{ м}^3/\text{с} \quad (8)$$

$$V_{д^{II}} = 0,082 \times 0,021 = 0,0017$$

$$V_{д^{III}} = G_a^{III} \times v_3, \text{ м}^3/\text{с} \quad (9)$$

$$V_{д^{III}} = 0,12 \times 0,016 = 0,0019 \text{ м}^3/\text{с.}$$

Холодильный коэффициент теоретический определяется:

$$\epsilon_K = Q_0 / (N_s^I + N_s^{II} + N_s^{III}) \quad (10)$$

$$\epsilon_K = 8,64 / (1,28 + 1,64 + 2,4) = 1,62.$$

На рисунке 1 представлен цикл низкотемпературной установки с рециркуляцией диоксида углерода [9, 10].

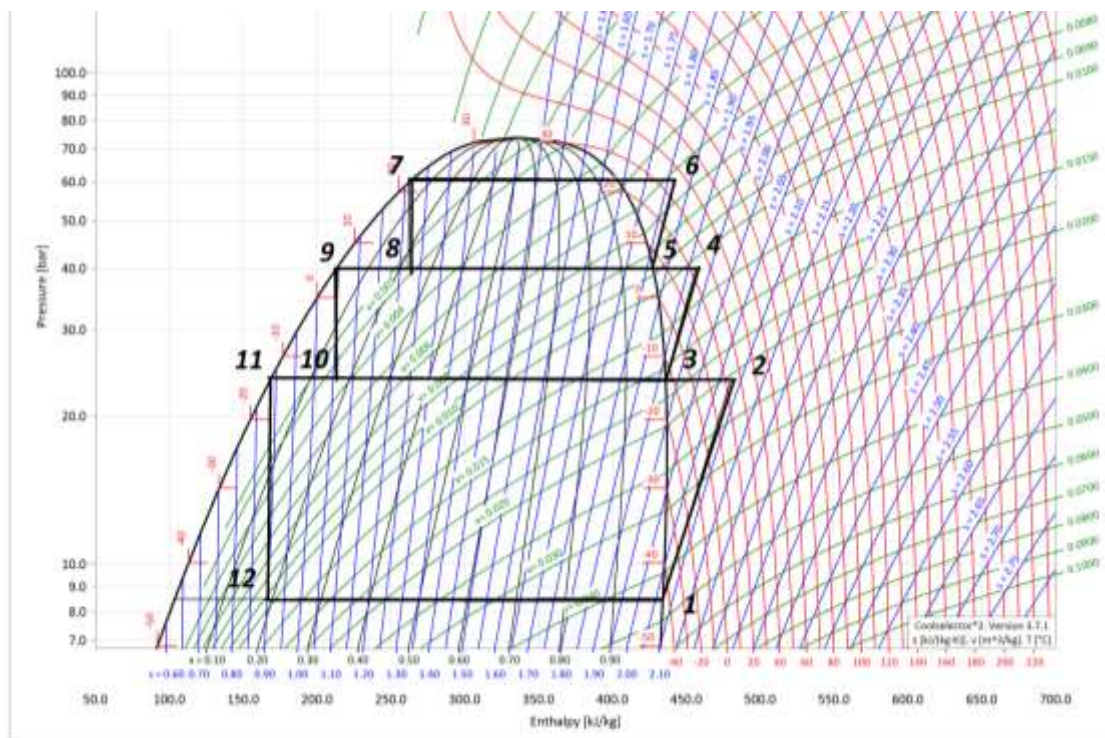


Рисунок 1 – Цикл трехступенчатой низкотемпературной установки с рециркуляцией диоксида углерода

Figure 1 – Cycle of a three-stage low-temperature installation with carbon dioxide recirculation

На следующем этапе был произведен расчет и подбор холодильного оборудования с использованием общепринятых методик, а также современных программ по проектированию 2D- и 3D-моделей холодильных систем. Результаты по подбору оборудования сведены в таблицу 2.

Таблица 2 – Эспликация холодильного оборудования

Table 2 – Explication of refrigeration equipment

№	Наименование	Кол.
1	2	3
1	Компрессор Emerson ZO104KCE	2
2	Компрессор Copeland ZO38AG	1
3	Теплообменник Bitzer KO83PH	2

Продолжение таблицы 2 / Table 2 continued

1	2	3
4	Маслоотделитель FP-OS(HP130)-5	1
5	Кожухотрубный конденсатор K073HP(P)	1
6	Отделитель жидкости FP-AS(HP90)-3	3
7	Ресивер CS-LRH-25,0	1
8	Холодильная камера	1

На следующем этапе разработана схема трехступенчатой низкотемпературной установки с рециркуляцией диоксида углерода, которая представлена на рисунке 2.



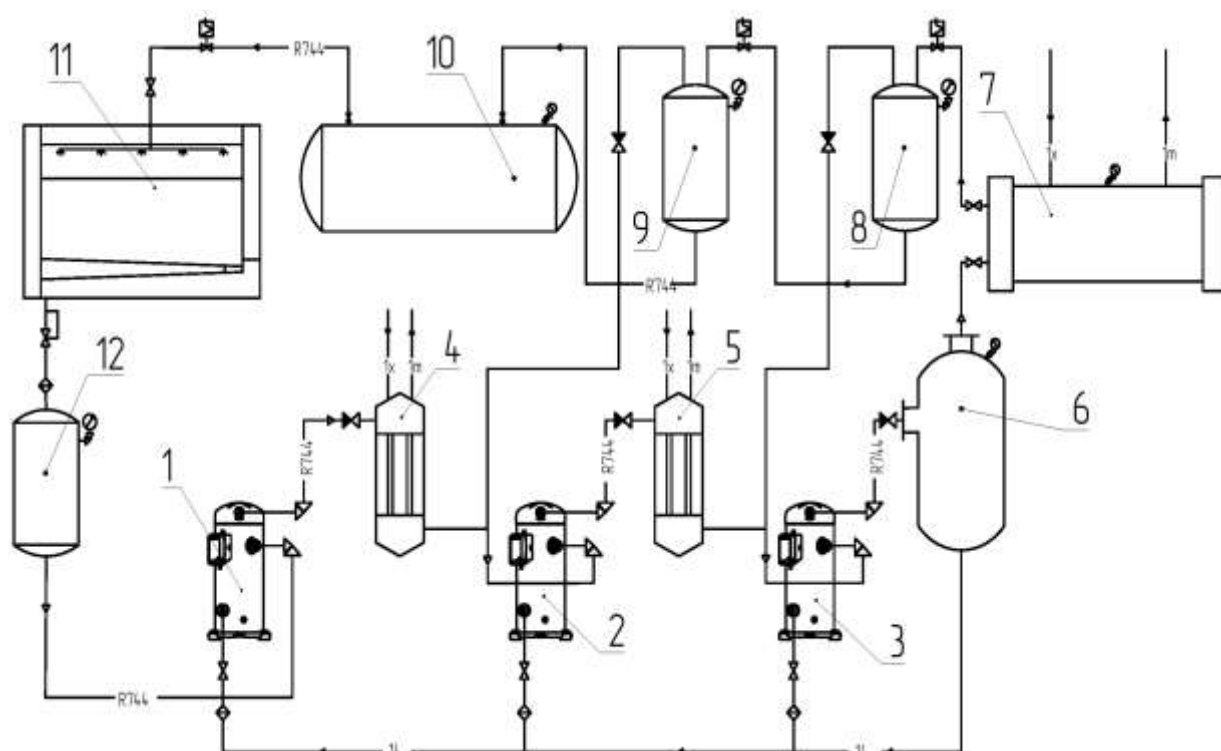


Рисунок 2 – Схема трехступенчатой низкотемпературной установки с рециркуляцией диоксида углерода:

1 – компрессор первой ступени; 2 – компрессор второй ступени; 3 – компрессор третьей ступени;  
4 – теплообменник; 5 – теплообменник; 6 – маслоотделитель;  
7 – кожухотрубный конденсатор; 8, 9 – отделитель жидкости; 10 – линейный ресивер; 11 – камера;  
12 – отделитель жидкости

Figure 2 – Scheme of a three-stage low-temperature installation with carbon dioxide recirculation:  
1 - first stage compressor, 2 - second stage compressor, 3 - third stage compressor, 4 - heat exchanger,  
5 - heat exchanger, 6 - oil separator,  
7 - shell-and-tube condenser, 8, 9 - liquid separator, 10 - linear receiver, 11 - chamber, 12 - liquid separator

Принцип работы холодильной установки заключается в следующем: компрессорный агрегат первой ступени (1) (ZO104KCE) отсасывает пары из отделителя жидкости (12) (FP-AS(HP90)-3) и сжимает газ до первого промежуточного давления, которое равно (2,57 МПа). Газ поступает в теплообменник (4) (K083PH), где его температура падает до (-15) °С, после чего поступает в компрессор второй ступени (2) (ZO104KCE), где газ сжимается до второго промежуточного давления (4,3 МПа). После чего хладагент движется в теплообменник (5) (K083PH), а затем в компрессор третьей ступени (3) (ZO38AG), где газ сжимается до давления конденсации. Перегретый пар направляется в маслоотделитель (6) (FP-OS(HP130)-5), где происходит отделение масла от паров. Масло сепарируется и распределяется между тремя компрессорами, предварительно пройдя через масляные фильтры. Горячие пары поступают в конденсатор водяного охлаждения 7, где пары конденсируются и образовавшаяся

жидкость поступает в отделитель жидкости (8) (FP-AS(HP90)-3). Газообразный хладагент отправляется обратно в компрессор третьей ступени (3). После жидкий хладагент поступает в отделитель жидкости (9) (FP-AS(HP90)-3), где происходит аналогичный процесс. Жидкий хладагент попадает в линейный ресивер (10) (FP-LR(HP90)-50), затем поступает в камеру (11), в форсунках происходит процесс дросселирования в снегообразную и газообразную фазу и подача охлаждаемого объекта, снегообразный диоксид углерода сублимирует в газообразное состояние и отсасывается компрессором через фильтры и отделитель жидкости (12) (FP-AS(HP90)-3).

Так как принцип работы предлагаемой холодильной машины заключается в непосредственном контакте холодильного агента с продуктом, а для реализации предложенного принципа стандартных камер промышленностью не выпускается, принято решение сконструировать холодильную камеру, способную

## СХЕМНОЕ РЕШЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ УСТАНОВКИ С РЕЦИРКУЛЯЦИЕЙ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

выдерживать давления в диапазоне от 4 до 5 МПа.

На рис. 3 представлена изометрическая проекция камеры низкотемпературной установки. Камера цилиндрической формы диаметром  $D = 430$  мм (1). В торцевой стенке установлено окно  $D = 300$  мм для загрузки и выгрузки продуктов (2). Для крепления камеры на раму в аппарате предусмотрены лапы (3). В верхней части камеры расположен патрубок диаметром 20 мм (4), через который холодильный агент поступает во внутренний объем камеры через форсунки (5) в количестве 8 шт. диаметром  $D = 10$  мм. В нижней части камеры установлен перфорированный поддон (6) для продукта, подаваемого на замораживание. Перфорация поддона обусловлена тем, что в результате сублимации холодильный агент оседает на дне камеры. В нижней части камеры установлен патрубок для забора газообразного диоксида углерода (7) и подачи его в компрессор первой ступени. Для снижения теплопритоков на камеру наносится теплоизоляция (8) из полистирола марки «Пеноплэкс» толщиной 40 мм.

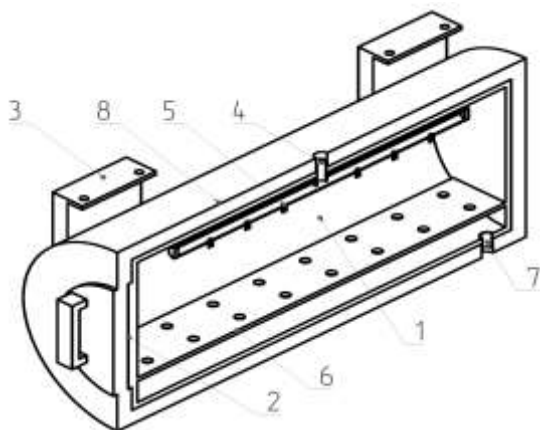


Рисунок 3 – Изометрическая проекция камеры низкотемпературной установки

Figure 3 – Isometric projection of the camera of a low-temperature installation

На следующем этапе разработана 3D-модель низкотемпературной установки. Изометрические проекции 3D-модели представлены на рисунках 4, 5.

При проектировании была использована многофункциональная программа 2D- и 3D-моделей «AutoCad».

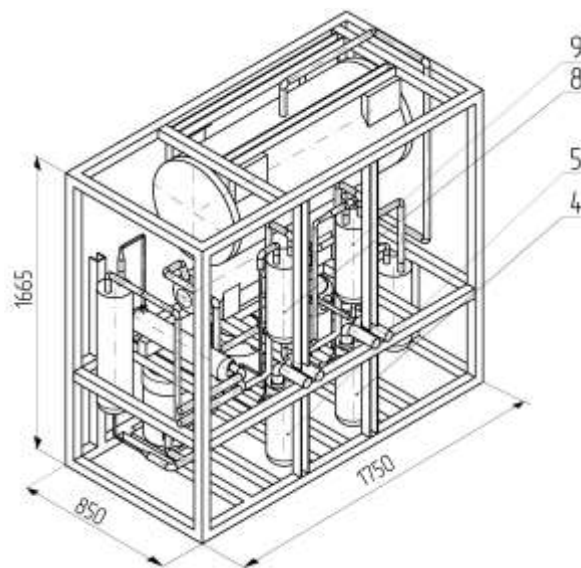


Рисунок 4 – Изометрическая проекция № 1 3D-модели низкотемпературной установки

Figure 4 – Isometric projection No. 1 of a 3D model of a low-temperature installation

Требованием к проектированию холодильной установки являлось изготовление ее максимально компактной для последующей беспрепятственной транспортировки внутри промышленных помещений. Но при этом расположение оборудования должно позволить эксплуатировать холодильную установку и обеспечить ее безопасную эксплуатацию, чего удалось добиться компактным расположением холодильного оборудования на сварной раме.

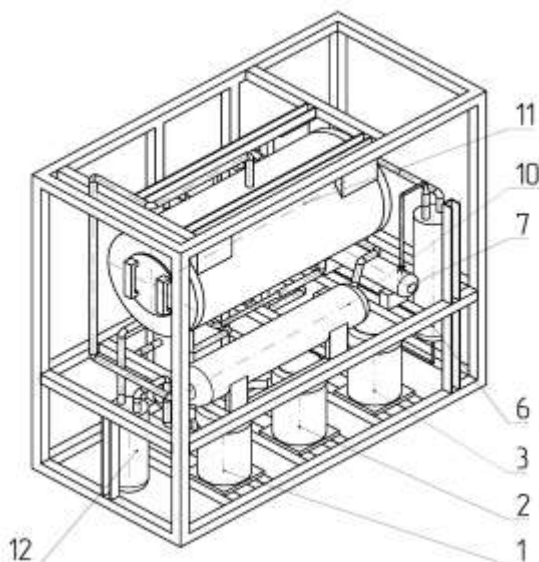


Рисунок 5 – Изометрическая проекция № 2 3D-модели низкотемпературной установки

Figure 5 – Isometric projection No. 2 of a 3D model of a low-temperature installation

Особое внимание также уделялось при проектировании трубопроводов системы. Наличие большого числа поворотов приводит к росту гидравлических потерь, их количество было максимально снижено. Также на гидравлические потери влияет длина трубопровода, которая была принята минимальной. Стоит отметить расположение холодильной камеры. Установка камеры на верхней части рамы позволила сократить габаритные размеры установки [14, 15].

На заключительном этапе проектирования была произведена комплексная автоматизация системы, которая позволяет повысить уровень безопасности, энергоэффективности, оптимизации, а также снизить участие людей в обслуживании установки.

В комплексную автоматизацию входили следующие мероприятия: регулирование температуры в камере, защита компрессоров от пониженного и повышенного давления всасывания, контроль уровня холодильного агента в отделителях жидкости, контроль подачи масла в компрессоры, а также контроль давления и температуры на всем оборудовании холодильной системы.

Проект и разработка документации производилась в соответствии с техническим заданием на проектирование, действующими нормами, правилами и Государственными стандартами РФ.

## ВЫВОДЫ

В результате проектирования разработано схемное решение холодильной установки для контактного замораживания с рециркуляцией диоксида углерода. На основе выполненных расчетов приняты проектные решения, произведен подбор современного холодильного оборудования с комплексной его автоматизацией.

Проектирование данной холодильной установки в трехмерной системе позволило максимально сократить габаритные размеры системы благодаря грамотной компоновке холодильного оборудования.

Реализуемый в установке принцип рекуперации позволит сократить расход холодильного агента, а принцип прямого контакта углекислоты с продуктом увеличит скорость замораживания.

Использование R744 в качестве хладагента позволит сократить концентрацию выбросов озоноразрушающих хладагентов, что, в свою очередь, выгодно отразится на современной экологической ситуации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Баранник В.П. Хладоносители нового поколения / В.П. Баранник // Холодильная техника. 2003. № 1. С. 14–15.
2. Современные технологии и оборудование для холодильной обработки и хранения пищевых продуктов / Г.А. Белозеров, М.А. Дибирасулаев, В.Н. Корешков // Холодильная техника. 2009. № 4. С. 18–22.
3. Техничко-экономический анализ промышленных установок для производства сухого льда / В.А. Иодис, И.П. Сарайкина, Д.А. Шмельов // Техническая эксплуатация водного транспорта: проблемы и пути развития. 2022. № 3. С. 97–100.
4. Теплотехника в вопросах и ответах / А.И. Купреенко, В.И. Чащинов // Учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Агроинженерия». 2010. № 29. С. 172.
5. Турбодетандерная установка на диоксиде углерода с производством жидкой и газообразной углекислоты / А.В. Овсянник // Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ. 2019. С. 77–87.
6. Авторефрижераторные установки на диоксиде углерода / Д.Г. Локтионов // Научное и техническое обеспечение холодильной промышленности. 2021. С. 92–95.
7. Исследование параметров процесса теплообмена при сублимации диоксида углерода / Е.Н. Неверов, И.А. Короткий, И.Б. Плотников, П.С. Коротких, А.А. Кожаев // Вестник КрасГАУ. 2020. № 6 (159). С. 215–222.
8. Применение снегообразного диоксида углерода для охлаждения мяса птицы / О.Н. Буянов, Е.Н. Неверов // Вестник Международной академии холода. 2006. № 4. С. 36–39.
9. Перспективы использования CO<sub>2</sub> в холодильной технике пищевых предприятий / А.В. Антипов // Мясные технологии. 2012. С. 50–53.
10. Перспективы использования озонобезопасного хладагента CO<sub>2</sub> в промышленной холодильной технике / С.В. Старовойтов, А.Н. Сысоев // Энергетика транспорта. Актуальные проблемы и задачи. 2021. № 4. С. 73–79.
11. Greencorn M.J., David Jackson S., Hargreaves J.S.J., Datta S. & Paul M.C. (2022). Thermodynamic limitations to direct CO<sub>2</sub> utilisation within a small-scale integrated biomass power cycle. *Energy Conversion and Management*, 269 doi:10.1016/j.enconman.2022.116144.
12. Tokpayev R., Khavaza T., Ibraimov Z., Kishibayev K., Atchabarova A., Abdimomyn S., Nuryzbayev M. (2022). Phosphogypsum conversion under conditions of SC-CO<sub>2</sub>. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 63 doi:10.1016/j.jcou.2022.102120.
13. Maksimov P., Nieminen H., Laar A. & Koironen T. (2022). Sorption enhanced carbon dioxide hydrogenation to methanol: Process design and optimization. *Chemical Engineering Science*, 252 doi:10.1016/j.ces.2022.117498.
14. Rogalev A., Rogalev N., Kindra V., Komarov I. & Zlyvko O. (2021). Research and development of the oxy-fuel combustion power cycles with CO<sub>2</sub>

**СХЕМНОЕ РЕШЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ УСТАНОВКИ С РЕЦИРКУЛЯЦИЕЙ  
ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ  
НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ**

recirculation. *Energies*, 14(10) doi:10.3390/en14102927.

15. Panão M.R.O., Franco P.A.G. & Costa J.J. (2020). Effect of atomizer geometry on particle formation in dry-ice sprays. *International Journal of Multiphase Flow*, 130 doi:10.1016/j.ijmultiphaseflow.2020.103358.

16. Tosato G., Minetto S., Rossetti A., Hafner A., Schlemminger C. & Giroto S. (2020). Field data of CO<sub>2</sub> integrated refrigeration, heating and cooling systems for supermarkets. Paper presented at the Refrigeration Science and Technology, 2020-December 393-398. doi:10.18462/iir.gl.2020.

17. (2017). Report no.HPT-AN44-1 Performance Indicators for Energy Efficient Supermarket Buildings, Retrieved from www.scopus.com.

18. Gullo P., Hafner A., Banasiak K., Minetto, S. & Kriezi E.E. (2019). Multi-ejector concept: A comprehensive review on its latest technological developments. *Energies*, 12(3) doi:10.3390/en12030406.

19. Minetto S., Marinetti S., Saglia P., Masson N. & Rossetti A. (2018). Non-technological barriers to the diffusion of energy-efficient HVAC&R solutions in the food retail sector. *International Journal of Refrigeration*, 86, 422-434. doi:10.1016/j.ijrefrig.2017.11.022.

20. Minetto S., Tosato G., Rossetti A., Marinetti S., Giroto S. & Banasiak, K. (2019). Not-in-kind approach to remote monitoring in CO<sub>2</sub> refrigeration systems. Paper presented at the Refrigeration Science and Technology, 2019-August 3517-3524. doi:10.18462/iir.icr.2019.1266 Retrieved from www.scopus.com.

21. Tosato G., Minetto S., Hafner A., Rossetti A., Marinetti S. & Giroto S. (2020). Field assessment of the performance of a state-of-the-art CO<sub>2</sub> integrated system for supermarket with distributed

HVAC terminals in the shopping area. 6th IIR ICCO Conference, 26-28. Retrieved from www.scopus.com.

**Информация об авторах**

*Е. Н. Неверов – доктор технических наук, заведующий кафедрой «Техносферной безопасности» Кемеровского государственного университета.*

*И. А. Коротких – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедры «Теплохладотехники» Кемеровского государственного университета.*

*С. А. Самар – студент, магистрант кафедры «Теплохладотехники» Кемеровского государственного университета.*

*П. С. Коротких – старший преподаватель кафедры «Теплохладотехники» Кемеровского государственного университета.*

**Information about the authors**

*E.N. Neverov - Doctor of Technical Sciences, Head of the Department of "Technosphere Security" of Kemerovo State University.*

*I.A. Korotkiy - Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of "Heat and Cooling Technology" of Kemerovo State University.*

*S.A. Samar - graduate student of the Department of «Heat and Cooling Engineering» of Kemerovo State University.*

*P.S. Korotkikh - Senior Lecturer of the Department of «Heat and Cool Engineering», Kemerovo State University.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 12.01.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 12 Jan 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*



Научная статья

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)

УДК 66.094.6: 661.123:676.166.3

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.023



## ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОДУКТА ИЗ КОНОПЛЯНОЙ ЛУЗГИ

Любовь Анатольевна Зайцева<sup>1</sup>, Анастасия Валерьевна Волкова<sup>2</sup>,  
Ирина Эдуардовна Миневи́ч<sup>3</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> ФГБНУ Федеральный научный центр лубяных культур, Тверь, Россия

<sup>1</sup> zaitzeva@fncl.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8902-7618>

<sup>2</sup> a.volkova@fncl.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9104-1606>

<sup>3</sup> i.minevich@fncl.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8558-4257>

**Аннотация.** В связи с возрождением производства технической конопли в России увеличиваются объемы вторичного сырья, в том числе и лузги, остающейся после обрушивания семян. Цель настоящего исследования – получение целлюлозных продуктов из конопляной лузги, а также исследование физико-химических свойств полученных образцов. Исследуемая лузга содержит 40,8 % целлюлозы. Целлюлозные продукты получали в лабораторных условиях пероксидным и кислотно-щелочными способами. При пероксидной обработке в качестве катализатора была использована серная кислота. В результате определения физико-химических, а также функционально-технологических свойств образцов установлено, что целлюлозные продукты характеризуются высоким качеством: в продукте, полученном пероксидным методом, содержание целлюлозы от 68,4 % до 79,8 %, лигнина – от 3,6 % до 9,5 %, средняя степень полимеризации – от 131 до 203, водоудерживающая способность – 4,5–7,0 г/г продукта, жиродерживающая способность 3,0–4,0 г/г продукта; в продукте, полученном кислотно-щелочным методом, содержание целлюлозы 84,8 %, лигнина 4,3 %, средняя степень полимеризации 291, водоудерживающая способность 4,5–5,0 г/г продукта, жиродерживающая способность 3,0–3,5 г/г продукта. Перспективно использование целлюлозных продуктов, полученных описанными методами, в пищевой промышленности в качестве функциональных добавок.

**Ключевые слова:** растительная лузга, техническая конопля, целлюлозный продукт, органосольвентный метод, кислотно-щелочной метод, делигнификация, водоудерживающая способность, жиродерживающая способность.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках Государственного задания Федерального научного центра лубяных культур (№ FGSS-2022-0007) научного центра лубяных культур (№ FGSS-2022-0007).

---

**Для цитирования:** Зайцева Л. А., Волкова В. В., Миневи́ч И. Э. Получение целлюлозного продукта из конопляной лузги // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 174–183. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.023. EDN: <https://elibrary.ru/WCTYHR>.

---

Original article

## EXTRACTION OF CELLULOSE FIBERS FROM HEMP HUSK

Liubov A. Zaitseva<sup>1</sup>, Anastasiya V. Volkova<sup>2</sup>, Irina E. Minevich<sup>3</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Federal Research Center for Bast Fiber Crops, Tver, Russia

<sup>1</sup> zaitzeva@fncl.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8902-7618>

<sup>2</sup> a.volkova@fncl.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9104-1606>

<sup>3</sup> i.minevich@fncl.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8558-4257>

---

© Зайцева Л. А., Волкова В. В., Миневи́ч И. Э., 2023

**Abstract.** The volume of secondary raw materials is increasing due to the revival of technical hemp production in Russia, including the hemp husks that remain after seed crushing. The aim of the present study is to obtain cellulose products from hemp husks, as well as to study the physico-chemical characteristics of the obtained samples. The studied husk contains 40.8% cellulose. The cellulose products were obtained in laboratory conditions by peroxide and acid-alkaline methods. Sulfuric acid is used as a catalyst in peroxide treatment. According to the results of determining the physical, chemical, as well as functional and technological properties of the samples, it was found that the cellulose products are characterized by high quality. The product obtained by the peroxide method has a cellulose content from 68.4% to 79.8%, lignin content from 3.6% to 9.5%, the average degree of polymerization from 131 to 203, water-holding capacity is 4.5-7.0 g/g product, fat-holding capacity is 3.0-4.0 g/g product. The product obtained by the acid-alkaline method has a cellulose content 84.8%, lignin 4.3%, the average degree of polymerization 291, water retention capacity 4.5-5.0 g/g product, fat retention capacity 3.0-3.5 g/g product. The cellulose products obtained by the described methods are prospective for the food industry as functional additives.

**Keywords:** plant husk, technical hemp, cellulose product, organosolvent method, acid-alkaline method, delignification, water-holding capacity, oil-binding capacity.

**Acknowledgements:** This research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (№ FGSS-2022-0007).

**For citation:** Zaitseva, L. A., Volkova, A. V., Minevich, I. E. (2023). Extraction of cellulose fibers from hemp husk. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 174-183. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.023. EDN: <https://elibrary.ru/WCTYHR>.

## ВВЕДЕНИЕ

Лигноцеллюлоза – это биополимер, состоящий из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Она содержится в древесине, клеточных стенках растений, а также отходах сельскохозяйственного производства и целлюлозно-бумажной промышленности. В условиях обостряющегося кризиса загрязнения окружающей среды и нехватки энергии комплексное использование лигноцеллюлозы стало одним из самых перспективных направлений исследований. Лигноцеллюлозные биополимеры могут быть преобразованы в биоэнергию, химикаты, целлюлозно-бумажные продукты, корма для животных, композитные полимеры [1, 2].

Целлюлоза, как самый востребованный в промышленности компонент лигноцеллюлозы, является важным сырьем для химической переработки, на основе которого можно получать различные технически ценные и во многих случаях незаменимые продукты и материалы [3].

Основным сырьевым источником целлюлозы является древесина, однако в последние годы предпринимаются попытки найти новые, более выгодные и экологически безопасные способы выработки целлюлозы высокого выхода и удовлетворительного качества из растительных тканей с использованием новых альтернативных сырьевых баз. Во многих странах наблюдается резкий рост использования недревесной целлюлозы, включая однолетние растения и сельскохозяйственные отходы (пшеничную/рисовую солому и т.д.) [4, 5, 6, 7].

Применение этих отходов в настоящее время нерационально, поскольку они обычно сжигаются на открытой местности в плохо контролируемых условиях, причиняя ущерб окружающей среде из-за образования сильного смога.

Использование недревесных материалов имеет ряд преимуществ: дешевизна, ежегодная воспроизводимость, простота получения целлюлозы и высокое качество отбеленной целлюлозы [4].

Однако масштабирование промышленного получения целлюлозы из недревесных материалов сдерживают особенности данного сырья: тенденция к окрашиванию и порче, содержание диоксида кремния (например, в рисовой шелухе), изменчивость морфологии и химического состава и др. [8].

Отходы конопляного производства характеризуются большим содержанием целлюлозы. Коноплеводство было традиционным направлением сельского хозяйства в России. В первой половине двадцатого столетия Россия занимала первое место по площади посевов конопли. Несмотря на то, что в настоящее время площади посева невелики, динамика посевов свидетельствует о возрождении производства данной культуры. Так, в 2016 г. общая площадь посевов составила около 3 тыс. га, а в 2020 г. приблизилась к 20 тыс. га. В связи с увеличением посевов и переработки конопли увеличивается и объем вторичного сырья, в том числе и лузги, остающейся после обрушивания семян конопли [9, 10].

Существуют различные варианты переработки конопляной лузги, в частности ее предлагают использовать в качестве сорбента, субстрата при выращивании грибов и микрозелени, мульчирующего материала, компонента для приготовления экструдированного грубого корма для сельскохозяйственных животных, наполнителя текстильных изделий, сырья для извлечения меланинов и производства этанола, фурфурола, ацетона, ксилозы [11, 12, 13, 14, 15].

Перспективным направлением переработки конопляной лузги является целлюлозное производство в связи с высоким содержанием в ней основного вещества. Эффективность переработки зависит от полноты делигнификации материала, т.е. степени удаления ароматической составляющей – лигнина, и освобождения углеводной составляющей (холоцеллюлозы), из которой в дальнейшем выделяют целлюлозу в чистом виде. Из-за высокой прочности клеточной стенки преобразование лигноцеллюлозных материалов является трудоемким процессом [16].

Разнообразие способов делигнификации недревесных материалов постоянно расширяется, на смену устаревшим сульфатному и сульфитному способам приходят новые, более экологически приемлемые [17]. В результате анализа литературных источников для настоящего исследования были выбраны органосольventный и кислотно-щелочной способы делигнификации, поскольку они являются простыми в осуществлении, не требуют сложного оборудования, дорогих и опасных реактивов и экстремальных условий, а также отличаются приемлемым выходом готового продукта.

Эффективность кислотно-щелочной делигнификации обусловлена высокой селективностью взаимодействия азотной кислоты с лигнином. В данном случае обеспечивается глубокая очистка растительного сырья от лигнина в достаточно мягких условиях (умеренные температуры и атмосферное давление). Привлекательность использования азотной кислоты связана также с возможностью рециклизации отработанных растворов.

В работе [18] в качестве недревесного источника целлюлозы была использована солома льна-межеумка. Целлюлозы, полученные азотнокислым и комбинированным (щелочной + азотнокислым) способами, характеризуются низким содержанием остаточного лигнина (от 0,33 % до 1,38 % в пересчете на абсолютно сухое сырье) и высоким содержанием  $\alpha$ -целлюлозы (от 77,7 % до 87,7 % в пересчете на а.с.с.).

В обзоре [19] описано получение технической целлюлозы азотнокисло-натронной делиг-

нификацией из соломы озимой ржи с содержанием остаточного лигнина 2,2 %. Отмечается возможность быстрого проведения процесса при атмосферном давлении, использование стандартного химического оборудования.

При органосольventных варках из органических кислот чаще всего используют уксусную и муравьиную кислоты, которые обеспечивают высокий выход технической целлюлозы за счет мягких условий делигнификации и позволяют исключить применение хлорсодержащих соединений в процессе отбеливания целлюлозы.

В работе [20] была рассмотрена методика получения технической целлюлозы из пшеничной соломы путем катализируемой делигнификации перуксусной кислотой. В результате исследования была выявлена эффективность каталитического действия серной кислоты на процесс делигнификации.

А.В. Вураско с соавторами [21] была разработана технологическая схема окислительно-органосольventной варки недревесного растительного сырья. По разработанной технологии полученная целлюлоза обладает уникальными свойствами по белизне.

В работе [22] исследованы прочностные свойства получаемой пероксидной целлюлозы из пшеничной соломы. Установлено, что целлюлоза, полученная описанным в работе способом, не уступает регламентируемым свойствам сульфатной беленой целлюлозы из древесины лиственных пород.

Целью данной работы является получение целлюлозных продуктов из конопляной лузги, а также исследование их физико-химических и функционально-технологических свойств.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объектов исследования использовали лузгу семян конопли и полученный из нее целлюлозный продукт.

Конопляная лузга представляет собой смесь полусферических слегка вытянутых зеленовато-коричневых матовых твердых оболочек и остатков ядра семян конопли.

Продукт, получаемый в результате гидролиза конопляной лузги, является технической целлюлозой, представляет порошкообразное вещество белого или бежевого цвета, может иметь желтоватый оттенок.

Измельченное сырье подвергали предварительному обезжириванию экстракцией гексаном при соотношении сырье : растворитель – 1 : 5, T 60 °C в течение 5 часов с отделением мисцеллы и добавлением свежей порции растворителя спустя 3 часа от начала процесса. Обезжиривание лузги проводили до содержания липидов  $\leq 2,0$  %.



ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОДУКТА ИЗ КОНОПЛЯНОЙ ЛУЗГИ

Целлюлозу из лузги конопли получали пероксидной и кислотнo-щелочной обработкой в лабораторных условиях, описанных в таблице 1.

Таблица 1 – Способы проведения гидролиза и их вариации

Table 1 – Methods for carrying out hydrolysis and their variations

№ Эксп.	Реагенты	Стадия	Катализатор	Г*	T, °C	t, ч
<b>Пероксидная обработка</b>						
1	CH <sub>3</sub> COOH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (13,5+7,9 г-моль/л)	1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> кц 0,5%	8	110	3
	CH <sub>3</sub> COOH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (13,3+8,2 г-моль/л)	2	–	10	110	1
2	CH <sub>3</sub> COOH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (13,5+7,9 г-моль/л)	1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> кц 0,5%	8	110	2
	CH <sub>3</sub> COOH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (13,3+8,2 г-моль/л)	2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> кц 0,5%	10	110	2
3	CH <sub>3</sub> COOH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (12,5+7,5 г-моль/л)	1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> кц 0,5%	8	85	4
4	CH <sub>3</sub> COOH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (9,8+13,9 г-моль/л)	1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (72%) 0,5%	8	85	4
<b>Кислотно-щелочная обработка</b>						
5	HNO <sub>3</sub> 2,7%	1	–	8,4	Комн.	1
					40–90	1
	NaOH 1,5%	2	–	13	93	1

\*Г – гидромодуль

При пероксидной обработке измельченное сырье в количестве 10 г. подвергали нагреванию с варочным раствором, содержащим уксусную кислоту, перекись водорода и каталитическое количество серной кислоты. Переменными факторами процесса варки являлись соотношение компонентов в варочном растворе, режим варки (температура, продолжительность, гидромодуль – соотношение композиции реагентов и сырья). Варку проводили в стеклянных колбах в термостате, без перемешивания.

Кислотно-щелочной способ предполагал следующие стадии: обработка измельченной конопляной лузги в количестве 10 г. 2,7 %-ным раствором HNO<sub>3</sub> в трех температурных режимах (комнатная температура, подъем температуры до 90 °C, выдерживание при 90 °C), выдерживание полупродукта при температуре выше 90 °C в исходном растворе с добавлением 1,5%-ного раствора NaOH.

Определение характеристик сырья и целевых продуктов выполняли по стандартным методикам: содержание жира – по ГОСТ 10857-64, белка – по ГОСТ 13496.4-2019, влажности – по ГОСТ 10856-96, сырой клетчатки – ГОСТ 31675-2012, зольности – 26226-95.

Содержание целлюлозы в целевом продукте определяли в соответствии с методикой, приведенной в источнике [23]. Метод ос-

нован на азотнокислом гидролизе в спиртовой среде. Согласно данному методу, навеска образца обрабатывается смесью концентрированной азотной кислоты и этилового спирта; при этом лигнин, нитруясь и частично окисляясь, переходит в раствор спирта. Спиртовая среда снижает окисляющее и гидролизующее действие азотной кислоты на целлюлозу, гемицеллюлозы же в основном гидролизуются.

Определение средней степени полимеризации целевого целлюлозосодержащего продукта проводили в соответствии с методикой, приведенной в источнике [24]. Метод основан на определении содержания скрытых концевых альдегидных групп по йодному числу. В данном случае йодное число (И.Ч.) – это количество мл 0,1 н раствора йода, которое расходуется на взаимодействие с 1 г целлюлозы.

Среднюю молекулярную массу (M) и степень полимеризации (P) целлюлозы рассчитывали на основании значений йодного числа по формулам:

$$M = \frac{20000}{И.Ч.},$$

где 20000 – число 0,1 н раствора йода, в котором содержится 1 г-моль йода;

$$P = \frac{M}{162},$$

где 162 – молекулярная масса элементарного звена целлюлозы.

Определение содержания  $\alpha$ -целлюлозы – кристаллической фракции целлюлозы в составе целлюлозосодержащего продукта проводили по методике, описанной в источнике [25]. Высокомолекулярная фракция целлюлозы, не растворимая в 17,5 % растворе едкого натра, называется  $\alpha$ -целлюлозой. Метод основан на гравиметрическом определении массы оставшейся навески образца после обработки 17,5%-ным раствором NaOH. Содержание  $\alpha$ -целлюлозы рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(g_1 - g)100}{g_2(100 - W)} 100,$$

где  $g_1$  – масса бюкса с высушенной  $\alpha$ -целлюлозой, г;

$g$  – масса бюкса, г;

$g_2$  – навеска воздушно-сухой целлюлозы, г;

$W$  – влажность анализируемого продукта, %.

Определение водоудерживающей и жирудерживающей способностей (ВУС и ЖУС) в целевом продукте проводили в соответствии с методикой, приведенной в источнике [26]. За величину ВУС принимают максимальное количество добавленной дистиллированной воды, при котором не наблюдается отделения водной фазы от целевого продукта, в пересчете на 1 г. продукта:

$$ВУС = \frac{(M_r - M_c)}{M_c},$$

где  $M_r$  – масса гидратированного целлюлозного продукта, г;

$M_c$  – масса сухого целлюлозного продукта, г.

За величину ЖУС принимают максимальное количество добавленного масла, при котором не наблюдается отделения масляной фазы от целевого продукта, в пересчете на 1 г. продукта:

$$ЖУС = \frac{(M_n - M_c)}{M_c},$$

где  $M_n$  – масса сольватированного целлюлозного продукта, г;

$M_c$  – масса сухого целлюлозного продукта, г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходная лузга семян конопли является побочным продуктом обрушивания семян конопли. В используемой лузге содержание фракции ядра составило 7,7 %.

Характеристика конопляной лузги представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристика конопляной лузги

Table 2 – Characteristics of hemp husk

Наименование показателя	Показатель
Сырой протеин, %	11,2±0,6
Сырой жир, %	9,2±0,5
Сырая клетчатка, %	26,2±1,3
Зольность	4,6± 0,2
Влажность, %	8,1 ±0,4
Содержание целлюлозы, %	40,8±2,0
Остаток ядра, %	7,7±0,4

Содержание целлюлозы в конопляной лузге составило 40,8 %, что выше, чем в рисовой (28 %), овсяной (29 %) шелухе и подсолнечной лузге (23 %) [27].

Конопляная лузга, состоящая практически из оболочки семян и незначительной фракции ядра, является перспективным возобновляемым сырьем для получения целлюлозосодержащих продуктов.

В таблице 3 приведены физико-химические свойства образцов целлюлозных продуктов, полученных из конопляной лузги исследуемыми способами.

Таблица 3 – Физико-химические свойства образцов целлюлозных продуктов, полученных из конопляной лузги пероксидным и кислотнo-щелочным способами

Table 3 – Physical and chemical properties of samples of cellulose products obtained from hemp husks by peroxide and acid-alkaline methods

№ Эксп.	Выход %	Содержание, %				Степень полимеризации
		Целлюлоза	$\alpha$ -целлюлоза		Лигнин	
			В целлюлозном продукте	В пересчете на целлюлозу		
<b>Пероксидная обработка</b>						
1	37,27	79,5	46,80	58,92	3,6	203
2	31,73	77,3	57,07	73,51	5,0	184
3	47,10	68,4	50,86	74,62	9,5	131
4	38,41	79,8	59,24	71,38	5,8	167
<b>Кислотно-щелочная обработка</b>						
5	30,86	84,8	76,12	89,99	4,3	291

## ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОДУКТА ИЗ КОНОПЛЯНОЙ ЛУЗГИ

Средний выход целлюлозного продукта после пероксидной обработки составил 38,63 %. Массовая доля остаточного лигнина варьировала в интервале от 3,6 % до 9,5 %. Содержание целлюлозы в целлюлозном продукте, полученном пероксидным методом, изменялось в пределах от 68,4 % до 79,8 %. Наибольшее ее содержание было обнаружено в продукте, полученном при одностадийной обработке (эксп. 4, таблица 1). Этот же образец обладал и самым высоким содержанием  $\alpha$ -целлюлозы.

Также в случае пероксидной обработки (таблица 1) эксперименты, проводимые в две стадии, отличались друг от друга следующими условиями (таблица 1): наличием катализатора в одной (эксперимент 1) либо в обеих

стадиях (эксперимент 2) и продолжительностью стадий (3 и 1 часа соответственно в эксперименте 1, 2 и 2 часа в эксперименте 2). В присутствии катализатора (серной кислоты) в обеих стадиях (эксперимент 2) уменьшался выход целлюлозного продукта, вероятно вследствие гидролиза легкогидролизуемых полисахаридов при одновременном незначительном увеличении массовой доли лигнина [20]. Это объясняется тем, что под действием кислоты происходит инактивация (кислотная конденсация) лигнина, приводящая к снижению его реакционной способности и растворимости.

Внешний вид целлюлозных продуктов, полученных пероксидным методом, представлен на рисунке 1.



Рисунок 1 – Целлюлозные продукты, полученные пероксидным методом:  
а – 1 способ; б – 2 способ; с – 3 способ; д – 4 способ

Figure 1 – Cellulosic products obtained by the pyroxide method:  
a - 1st way, b - 2nd way, c - 3rd way, d - 4th way

Представленные образцы отличаются по своей окраске. Можно предположить, цвет целлюлозных продуктов, полученных с использованием пероксидной варки (рисунок 1), коррелирует с содержанием остаточного лиг-

нина: более окрашенным является образец с наибольшим содержанием лигнина.

Выход целлюлозного продукта, полученного кислотнo-щелочным способом, составил 30,86 %. По внешнему виду целлюлозный продукт получился более темным (рисунок 2).

Физико-химические свойства данного продукта близки к свойствам образца после пероксидной обработки, однако он характеризуется более высоким содержанием  $\alpha$ -целлюлозы.



Рисунок 2 – Целлюлозный продукт, полученный кислотнo-щелoчным методом

Figure 2 – Cellulosic product obtained by the acid-alkaline method

Средняя степень полимеризации у целевого продукта после пероксидной обработки находится в пределах от 131 до 203, что незначительно ниже, чем у образца, полученного после кислотнo-щелoчной обработки.

Можно предположить, что невысокое содержание  $\alpha$ -целлюлозы в целевых продуктах обусловлено наличием аморфной фракции целлюлозы в исходном сырье [18]. Содержание лигнина в целлюлозных продуктах, полученных разными способами, близки.

Результаты определения физико-химических свойств продуктов коррелируют с данными, полученными Т.П. Щербаковой и соавторами [28], которые в своем исследовании получали микрокристаллическую целлюлозу из целлюлоз различных древесных и недревесных материалов. Значения содержания лигнина в образцах порошковой целлюлозы из недревесных источников (варьирует в диапазоне от 0,5 % до 10,0 %), а также степень полимеризации целлюлозы (240–300) близки к данным, полученным в результате настоящего исследования. Однако стоит отметить, что микрокристаллическая целлюлоза была получена авторами гидролизом образцов целлюлозы, в то время как в текущем исследовании исходным материалом являлась обезжиренная лузга конопли.

С целью оценки перспектив использования полученных целлюлозных продуктов определяли их функционально-технологические свойства. Водоудерживающая и жирудерживающая способности цел-

люлозных продуктов, полученных пероксидным методом, составили 4,5–7,0 г/г прод. и 3,0–4,0 г/г прод. соответственно. Водоудерживающая и жирудерживающая способности целлюлозного продукта, полученного кислотнo-щелoчным методом, также варьировали в близких пределах и составили 4,5–5,0 г/г прод. и 3,0–3,5 г/г прод. соответственно.

Таким образом, полученные целлюлозные продукты могут использоваться в качестве стабилизаторов, загустителей, водо- и жирудерживающих компонентов, а также для обогащения продуктов пищевыми волокнами.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения базового целлюлозного сырья для получения очищенной целлюлозы либо низкомолекулярных веществ путем проведения гидролиза в мягких условиях.

Получены целлюлозные продукты из конопляной лузги в лабораторных условиях пероксидным и кислотнo-щелoчными способами. В результате определения физико-химических свойств образцов установлено, что целлюлозные продукты характеризуются высоким качеством: содержание целлюлозы находится на уровне 68,4–79,8 % (продукт пероксидной обработки) и 84,8 % (продукт кислотнo-щелoчной обработки), содержание лигнина от 3,6 % до 9,5 % и 4,3 % соответственно. Целлюлозный продукт, полученный кислотнo-щелoчным способом, отличается более высокой степенью полимеризации.

Была проведена оценка функционально-технологических свойств целлюлозных продуктов. Полученные результаты определения водоудерживающей способности (4,5–7,0 г/г прод., полученного пероксидным методом, и 4,5–5,0 г/г прод., полученного кислотнo-щелoчным методом) и жирудерживающей способности (3,0–4,0 г/г прод. и 3,0–3,5 г/г прод. соответственно) целлюлозных продуктов, свидетельствуют о возможности их применения в пищевой промышленности в качестве функциональных добавок.

Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности создания технологии переработки конопляной лузги в целлюлозные продукты с использованием недорогих и нетоксичных реактивов и стандартного оборудования при атмосферном давлении.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Disassembly of lignocellulose into cellulose, hemicellulose, and lignin for preparation of porous carbon materials with enhanced performances /

- S. Chen, Y. Xia, B. Zhang, H. Chen, G. Chen, S. Tang // *Journal of hazardous materials*. 2021. Vol. 408. 16 p. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124956>.
2. Soda pulping of torch ginger stem: promising source of nonwood-based cellulose / H.M. Zandrato, Y.S. Devi, N. Masruchin, N.J. Wistara // *Korean wood sci. technol.* 2021. Vol. 49 № 4. P. 287–298. <https://doi.org/10.5658/WOOD.2021.49.4.287>.
3. Проблемы и достижения переработки растительного сырья / М.О. Шевчук [и др.] // *Вестник Полоцкого государственного университета*. 2017. № 11. С. 95–102.
4. Арсеньева, Д.Ю. Закономерности процесса пероксидно-ацетатной делигнификации недревесного целлюлозосодержащего сырья в присутствии серноокислотного катализатора / Д.Ю. Арсеньева, Я.В., Е.О. Окулова, А.Ю. Лагунов // *Лесной журнал*. 2019. № 3. С. 143–151. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.3.143.
5. Павлов, И.Н. Гидротропная варка мискантуса для получения целлюлозы / И.Н. Павлов, А.А. Кухленко, Ю.В. Севастьянова // *Журнал Сибирского Федерального университета. Химия*. 2019. № 12 (4). С. 483–493. DOI: 10.17516/1998-2836-0144.
6. Utilization of non-wood biomass for pulp manufacturing in paper industry: case of Ethiopia / A. Halie, G. Gedino, T. Tesfaye, W. Mengie, M. Ayele, A. Abuhay, D. Yilie // *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2021. 19 p. DOI:10.1007/s13399-021-01424-x.
7. Денисова, М.Н. Целлюлоза, полученная гидротропной делигнификацией недревесного сырья / М.Н. Денисова // *Материалы XIV молодежной конференции по органической химии (Екатеринбург, 10–14 мая 2011 г.)*. Екатеринбург. 2011. С. 92–95.
8. Non-wood fibers as raw material for pulp and paper industry / E.S. Abd El-Sayed [et al.] // *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. 2020. № 35(2). P. 215-230. DOI:10.1515/npprj-2019-0064.
9. Конопляные тенденции России и станет ли Урал столицей технической конопки [Электронный ресурс]. 2022. URL: <https://dzen.ru/media/id/5fb3bf9199d10c6caf2d4ab3/konopljanye-tendencii-rossii-i-stanet-li-ural-stolicej-tehnicheskoi-konoplki-62c833e1d060cb152cec9d42>.
10. Серков, В.А. История коноплеводства в России / В.А. Серков, А.А. Смирнов // *Масличные культуры. Научно-технический бюллетень Всероссийского научно-исследовательского института масличных культур*. 2018. Вып. 3 (175). С. 132–141. DOI: 25230/2412-608X-2018-3-175-132-141.
11. Волкова, А.В. Применение лузги семян конопки в разных отраслях промышленности / А.В. Волкова // *Инновационные направления научных исследований в земледелии и животноводстве как основа развития сельскохозяйственного производства : материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием и Всероссийской школы молодых ученых (Белгород, 24–25 июня 2021 г.)*. Белгород, 2021. С. 533–535.
12. Левчук, А.А. Модификация свойств лигно-целлюлозных отходов растениеводства / А.А. Левчук, И.Д. Рашид // *Научные труды КубГТУ*. 2015. № 5. С. 1–24.
13. Попов, Н.А. Организационно-экономические аспекты использования отходов производства масложировой отрасли / Н.А. Попов // *Вестник Полоцкого государственного университета*. Серия D. 2016. С. 64–67.
14. Картушина, Ю.Н. Перспективы использования отходов маслоэкстракционного производства (лузги подсолнечника) с целью получения меланинов / Ю.Н. Картушина, Н.В. Грачева, М.А. Данилова // *Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения»*. 2014. С. 90–93.
15. Азотсодержащее органическое удобрение на основе подсолнечной лузги / М.В. Ефанов [и др.] // *Химия растительного сырья*. 2002. № 2. С. 47–51.
16. Kumar, A. Delignified wood from understanding the hierarchically aligned cellulosic structures to creating novel functional materials: a review / A. Kumar, T. Juske, M. Petric // *Adv. Sustainable Syst.* 2021. № 5. 45 p. DOI: 10.1002/adsu.202000251.
17. Будаева, В.В. Получение лигноцеллюлозных материалов из недревесного сырья и исследование их в качестве субстратов ферментативного гидролиза / В.В. Будаева, Е.А. Скиба, Е.И. Макарова // *Ползуновский вестник*. 2013. №1. С. 215–219.
18. Будаева, В.В. Физико-химические свойства целлюлозы из соломы льна-межеумка / В.В. Будаева [и др.] // *Ползуновский вестник. Химия и переработка растительного сырья*. 2013. № 3. С. 168–172.
19. Гисматулина, Ю.А. Азотнокислый способ получения целлюлозы (обзор) / Ю.А. Гисматулина, В.В. Будаева // *Ползуновский вестник*. 2016. № 4. Т. 1. С. 174–178.
20. Пен, Р.З. Катализируемая делигнификация пшеничной соломы перуксусной кислотой // Р.З. Пен, И.Л. Шапиро, М.А. Коркина // *Национальная ассоциация ученых (НАУ)*. 2021. № 66. С. 46–50.
21. Технология получения целлюлозы из недревесного растительного сырья / А.В. Вураско [и др.] // *Химия растительного сырья*. 2010. № 2. С. 165–168.
22. Пен, Р.З. Пероксидная целлюлоза из пшеничной соломы / Р.З. Пен, И.Л. Шапиро, Н.В. Каретникова // *Химия растительного сырья*. 2022. № 2. С. 299–305. DOI: 10.14258/jcprtm.20220210688.
23. Горынцева, Н.Н. Изучение каталитической делигнификации древесины березы пероксидом водорода при атмосферном давлении / Н.Н. Горынцева, И.Г. Судакова, Б.Н. Кузнецов // *Журнал СФУ. Химия*. 2015. № 3. С. 422–429. DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-3-422-429.
24. Черкасова, Н.Г. Технология переработки отходов. Изучение химического состава растительных отходов. Методические указания для выполнения лабораторных работ / Н.Г. Черкасова.

Красноярск : Редакционно-издательский центр СибГУ. 2017. 21 с.

25. Методические указания к лабораторному практикуму по курсу «Химия и технология синтеза волокнообразующих полимеров» / сост. Т.Г. Шикова, З.Н. Жукова ; ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2007. 46 с.

26. Методы определения функциональных свойств соевых белковых препаратов / Н.В. Гурова [и др.] // Мясная индустрия. 2001. № 9. С. 30–32.

27. Синицын, А.П. Биоконверсия возобновляемой растительной биомассы на примере биотоплива второго поколения: сырье, предобработка, ферменты, процессы, экономика / А.П. Синицын, О.А. Синицына // Успехи биологической химии. 2021. Т. 61. С. 347–414.

28. Щербакowa, Т.П. Сравнительное изучение образцов порошковой и микрокристаллической целлюлозы различного природного происхождения. Физико-химические характеристики / Т.П. Щербакowa, Н.Е. Котельникова, Ю.В. Быховцева // Химия растительного сырья. 2011. № 3. С. 33–42.

### Информация об авторах

Л. А. Зайцева – младший научный сотрудник лаборатории "Молекулярно-генетических исследований и клеточной селекции" ФГБНУ Федерального научного центра лубяных культур.

А. В. Волкова – младший научный сотрудник лаборатории "Молекулярно-генетических исследований и клеточной селекции" ФГБНУ Федерального научного центра лубяных культур.

И. Э. Миневич – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории Переработки лубяных культур ФГБНУ Федерального научного центра лубяных культур.

### REFERENCES

- Chen, S., Xia, Y., Zhang, B., Chen, H., Chen, G. & Tang, S. (2021). Disassembly of lignocellulose into cellulose, hemicellulose, and lignin for preparation of porous carbon materials with enhanced performances. *Journal of hazardous materials*. (408). P. 16. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124956>.
- Zendrato, H.M., Devi, Y.S., Masruchin, N. & Wistara, N.J. (2021). Soda pulping of torch ginger stem: promising source of nonwood-based cellulose. *Korean wood sci. technol.* 49 (4). 287-298. <https://doi.org/10.5658/WOOD.2021.49.4.287>.
- Shevchuk, M.O., Bezborodov, V.S., Shishakov, E.P., Zilbergleit, M.A., Yakubovsky, S.F. (2017). Problems and achievements of vegetable raw materials processing. *Bulletin of Polotsk State University*. (11). 95-102. (In Russ).
- Arsenyeva, D.Yu., Kazakov, Ya.V., Okulova, E.O., Lagunov, A.Yu. (2019). Patterns of the process of peroxide-acetate delignification of non-wood

cellulose-containing raw materials in the presence of a sulfuric acid catalyst. *Forest journal*. (3). 143-151. (In Russ). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.3.143.

5. Pavlov, I.N., Kuhlenco, A.A. & Sevastianova, I.U.V. (2019). Hydrotropic cooking of miscanthus to produce cellulose. *Journal of the Siberian Federal University. Chemistry*.12 (4). 483-493. (In Russ). DOI: 10.17516/1998-2836-0144.

6. Halie, A., Gedino, G., Tesfaye, T., Mengie, W., Ayele, M., Abuhay, A. & Yilie, D. (2021). Utilization of non-wood biomass for pulp manufacturing in paper industry: case of Ethiopia. *Biomass Conversion and Biorefinery*. P. 19. DOI:10.1007/s13399-021-01424-x.

7. Denisova, M.N. (2011). Cellulose obtained by hydrotropic delignification of non-wood raw materials. *Materials of the XIV Youth Conference on Organic Chemistry (Ekaterinburg, May 10-14, 2011)*. 92-95. (In Russ).

8. E.S. Abd El-Sayed et al. (2020). Non-wood fibers as raw material for pulp and paper industry. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. 35(2). 215-230. DOI:10.1515/npprj-2019-0064.

9. Hemp trends in Russia and will the Urals become the capital of technical hemp. (2022). [Electronic resource]. URL:<https://dzen.ru/media/id/5fb3bf9199d10c6caf2d4ab3/konoplanye-tendencii-rossii-i-stanet-li-ural-stolicej-tehnicheskoi-konopl-62c833e1d060cb152cec9d42>. (In Russ).

10. Serkov, V.A., Smirnov A.A. (2018). History of hemp growing in Russia. Oil crops. *Scientific and technical bulletin of the All-Russian Research Institute of Oilseeds*. 3 (175). 132-141. (In Russ). DOI: 25230/2412-608X-2018-3-175-132-141.

11. Volkova, A.V. (2021). The use of hemp seed husks in various industries. *Innovative areas of scientific research in agriculture and animal husbandry as the basis for the development of agricultural production: materials of the All-Russian Scientific and Practical Conference with International Participation and the All-Russian School of Young Scientists*. 533-535. (In Russ).

12. Levchuk, A.A., Rashid, I.D. (2015). Modification of the properties of lignocellulosic crop waste. *Scientific works of KubGTU*. (5). 1-24. (In Russ).

13. Popov, N.A. (2016). Organizational and economic aspects of the use of production waste from the oil and fat industry. *Bulletin of Polotsk State University*. 64-67. (In Russ).

14. Kartushina, Yu.N., Gracheva, N.V., Danilova, M.A. (2014). Prospects for the use of oil extraction waste (sunflower husks) in order to obtain melanins. *All-Russian scientific and practical conference of young scientists, graduate students and students "Ecology and safety in the technosphere: modern problems and solutions"*. 90-93. (In Russ).

15. Efanov, M.V., Dudkin, D.V., Galochkin, A.I., Schott, P.R. (2002). Nitrogen-containing organic fertilizer based on sunflower husks. *Chemistry of plant raw materials*. (2). 47-51. (In Russ).

16. Kumar, A., Juske, T. & Petric, M. (2021). Delignified wood from understanding the hierarchically aligned cellulosic structures to creating novel functional materials: a review. *Adv. Sustainable Syst*. (5). P. 45. DOI: 10.1002/adsu.202000251.

17. Budaeva, V.V., Skiba, E.A. & Makarova, E.I. (2013). Obtaining lignocellulose materials from non-wood raw materials and studying them as substrates of enzymatic hydrolysis. *Polzunovskiy vestnik. Chemistry and processing of plant raw materials*. (3). 215-219. (In Russ).
18. Budaeva, V.V. [et al]. (2013). Physico-chemical properties of cellulose from flax straw-mezheumka. *Polzunovskiy vestnik. Chemistry and processing of plant raw materials*. (3). 168-172. (In Russ).
19. Gismatulina, I.U.A. & Budaeva, V.V. (2016). Nitric acid method of cellulose production (review). *Polzunovskiy vestnik*. 1(4). 174-178. (In Russ).
20. Pen, R.Z., Shapiro, I.L. & Korkina, M.A. (2021). Delignification of the wheat straw by peracetic acid with catalytic agents use. *Advances in biological chemistry*. (66). 46-50. (In Russ).
21. Vurasko, A.V. [et al]. (2010). Technology for the production of cellulose from non-wood vegetable raw materials. *Chemistry of plant raw materials*. (2). 165-168. (In Russ).
22. Pen, R.Z., Shapiro, I.L. & Karetnikova, N.V. (2022). Peroxide cellulose from wheat straw. *Chemistry of plant raw materials*. (2). 299-305. (In Russ). DOI: 10.14258/jcprm.20220210688.
23. Goryntseva, N.N., Sudakova, I.G. & Kuznetsov, B.N. (2015). Study of catalytic delignification of birch wood with hydrogen peroxide at atmospheric pressure. *Journal of the Siberian Federal University. Chemistry*. (3). 422-429. (In Russ). DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-3-422-429.
24. Cherkasova, N.G. (2017). Waste recycling technology. Study of the chemical composition of plant waste. Guidelines for performing laboratory work. Krasnoyarsk: *Editorial and Publishing Center of the Siberian State University*. P. 21. (In Russ).
25. Shikova, T.G. & Zhukova, Z.N. (2007). Guidelines for the laboratory workshop on the course "Chemistry and technology of synthesis of fiber-forming polymers". *Ivanovo State University of Chemical Technology*. P. 46. (In Russ).
26. Gurova, N.V. [et al]. (2001). Methods for determining the functional properties of soy protein preparations. *Meat industry*. (9). 30-32. (In Russ).
27. Sinitsyn, A.P. & Sinitsyna, O.A. (2021). Bio-conversion of renewable plant biomass on the example of biofuels. *Advances in biological chemistry*. (61). 347-414. (In Russ).
28. Shcherbakova, T.P., Kotelnikova, N.E. & Bykhovtseva, I.U.V. (2011). Comparative study of samples of powdered and microcrystalline cellulose of various natural origin. Physical and chemical characteristics. *Chemistry of plant raw materials*. (3). 33-42. (In Russ.).

#### Information about the authors

L.A. Zaitseva - Junior researcher at the Laboratory of "Molecular Genetic Research and Cell Selection" of the Federal Research Center for Bast Fiber Crops.

A.V. Volkova - Junior researcher at the Laboratory of "Molecular Genetic Research and Cell Selection" of the Federal Research Center for Bast Fiber Crops.

I.E. Minevich - Doctor of Technical Sciences, Leading researcher at the Laboratory of Processing of Bast Crops of the Federal Scientific Center of Bast Fiber Crops.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 12.01.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.

The article was received by the editorial board on 12 Jan 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.





Научная статья

2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)  
УДК678: 678.4

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.024



## РАЗРАБОТКА ВОДОНАБУХАЮЩИХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА И НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Хак Нгок Хо <sup>1</sup>, Алевтина Петровна Рахматуллина <sup>2</sup>,  
Марат Ансарович Ибрагимов <sup>3</sup>, Куанг Зиен Ле <sup>4</sup>, Вьет Хынг Данг <sup>5</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

<sup>4, 5</sup> Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, Viet Nam

<sup>1</sup> hokhacngoc94@gmail.com

<sup>2</sup> rah-al@yandex.ru

<sup>3</sup> ibragimovmarat2008@yandex.ru

<sup>4</sup> dien.lequang@hust.edu.vn

<sup>5</sup> dang.viethung@hust.edu.vn

**Аннотация.** Проведены исследования по разработке водонабухающих резин (ВНР) на основе натурального каучука (НК) в качестве материала для пакеров. В состав резины входит натуральный каучук с серной системой вулканизации (сульфенамид Ц + стеариновая кислота + оксид цинка). В резиновые смеси (РС) вводили также натрий-карбоксиметилцеллюлозу (Na-KMЦ) в качестве набухающего компонента. Количество Na-KMЦ варьировали. ВНР получали двумя способами. Первый – традиционный твердофазный способ получения на резиносмесительном оборудовании. Второй – предварительно готовили смесь гидрофобного и гидрофильного полимеров жидкофазным совмещением их водных суспензий с последующим выделением и сушкой смеси полимеров, на основе которых получали РС традиционным твердофазным способом. РС в обоих случаях получали в смесителе пластикордере Brabender «Plasti-Corder®LabStation». Физико-механические показатели определяли на разрывной машине (INSTRON 5582 – 100kN), характеристики набухания изучали в дистиллированной воде. Установлено, что ВНР, полученные традиционным способом, имеют низкую степень набухания и высокую степень вымывания набухающего полимера из-за слабого межфазного взаимодействия между гидрофильным полимером и каучуком. При содержании Na-KMЦ в резине 50 % мас максимальная степень набухания ВНР, полученных в твердой фазе, в дистиллированной воде составляют 455 % мас. Увеличение содержания Na-KMЦ в РС приводит к снижению физико-механических свойств и увеличению степени вымывания водонабухающего компонента. ВНР на основе НК и Na-KMЦ, полученных в жидкой фазе, обладают высокой степенью первичного и повторного набухания и удовлетворительным уровнем физико-механических свойств. Максимальная степень набухания первичного и повторного набухания ВНР в дистиллированной воде составляет 905 % мас. и 1730 % мас. соответственно, при содержании Na-KMЦ в резине 55 % мас.

**Ключевые слова:** водонабухающие резины, пакер, натуральный каучук, натрий-карбоксиметилцеллюлоза, жидкофазное совмещение, степень вымывания, степень набухания, физико-механические свойства.

---

**Для цитирования:** Разработка водонабухающих резин на основе натурального каучука и натрий-карбоксиметилцеллюлозы / Х.Н. Хо [и др.] // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 184–192. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.024. EDN: <https://elibrary.ru/KOKGSY>.

---

Original article

## DEVELOPMENT OF WATER-SWELLING RUBBERS BASED ON NATURAL RUBBER AND SODIUM CARBOXYMETHYL CELLULOSE

Khac N. Ho <sup>1</sup>, Alevtina P. Rakhmatullina <sup>2</sup>, Marat A. Ibragimov <sup>3</sup>,  
Quang D. Le <sup>4</sup>, Viet H. Dang <sup>5</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

<sup>4, 5</sup> Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, Viet Nam

<sup>1</sup> hokhacngoc94@gmail.com

<sup>2</sup> rah-al@yandex.ru

<sup>3</sup> ibragimovmarat2008@yandex.ru

<sup>4</sup> dien.lequang@hust.edu.vn

<sup>5</sup> dang.viethung@hust.edu.vn

**Abstract.** Studies were carried out on the development of water-swelling rubber (WSR) based on natural rubber (NR) as a material for packers. The rubber composition includes natural rubber with a sulfuric vulcanization system (sulfenamide C + stearic acid + zinc oxide). Sodium-carboxymethylcellulose (Na-CMC) was also introduced into the rubber compounds (RC) as a swelling agent. Na-CMC quantity was varied. WSR was obtained in two ways. The first is the traditional solid-phase method of production on rubber mixing equipment. The second - a mixture of hydrophobic and hydrophilic polymers was prepared beforehand by the liquid-phase combination of the aqueous suspensions thereof and the subsequent separation and drying of polymers mixture on the basis of which the RC were produced by the traditional solid-phase method. In both cases, the RC was prepared with mixer Brabender «Plasti-Corder®LabStation». Physical and mechanical parameters were determined on a breaking machine (INSTRON 5582 – 100kN), swelling characteristics were studied in distilled water. Due to the weak interfacial interaction between the hydrophilic polymer and the rubber, conventional WSRs have been found to have a low degree of swelling and a high degree of swellable polymer elution. The maximum degree of WSR swelling obtained in the solid phase in distilled water is 455% wt, with a Na-CMC content in rubber of 50% wt. An increase in the content of Na-CMC in RC leads to a decrease in the physical and mechanical properties and an increase in the degree of the water-swelling component leaching. WSR based on NR and Na-CMC, prepared in the liquid phase have a high degree of primary and repeated swelling and a satisfactory level of physical and mechanical properties. In distilled water, the maximum swelling degree of primary and secondary WSR is 905% by wt. and if the Na-CMC is in rubber 55% by wt 1730% by wt. respectively.

**Keywords:** water-swelling rubbers, packer, natural rubber, sodium carboxymethyl cellulose, liquid-phase combination, leaching degree, swelling degree, physical and mechanical properties.

**For citation:** Ho, Kh.N., Rakhmatullina, A.P., Ibragimov, M.A., Le, Q.D. & Dang, V.H. (2023). Development of water-swelling rubbers based on natural rubber and sodium carboxymethyl cellulose. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 184-192. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.024. EDN: <https://elibrary.ru/KOKGSY>.

### ВВЕДЕНИЕ

Водонабухающие резины (ВНР) являются перспективными и функциональными эластомерными материалами [1]. Они обладают свойствами обычного каучука, такими как хорошая прочность при растяжении, высокая упругость и эластичность, а также их масса при контакте с жидкостью может увеличиваться в несколько раз по сравнению с исходной массой [2]. ВНР имеют широкий спектр применения. Они могут использоваться в качестве пакеров при герметизации скважин на нефтяных

месторождениях; для уплотнения, герметизации зазоров в горном и гражданском строительстве; для предотвращения утечек воды в местах соединений труб, для сохранения воздухопроницаемости в оборудовании, для изоляции открытых и закрытых скважин в подземных сооружениях и т.д. [3–5].

Для получения ВНР используют различные каучуки и гидросорбционные полимеры. В качестве эластомерной составляющей чаще всего применяют изопреновый, бутадиеннитрильный, хлоропреновый и другие каучуки. Среди гидросорбционных полимеров для

смешения с каучуковой матрицей наибольшее применение находят (со)полимеры акриловой кислоты и акриламида, поливиниловый спирт, крахмал-акрилатный сополимер, карбоксиметилцеллюлоза и др. [6]. Натрий карбоксиметилцеллюлозу (Na-КМЦ) обычно называют суперабсорбирующим полимером и часто используют при получении ВНР [7]. Простым и доступным методом получения ВНР является механическое твердофазное смешение исходных полимеров и других ингредиентов резиновой смеси на смесительном оборудовании. ВНР, произведенные этим способом, характеризуются высокой степенью и скоростью набухания, но вследствие слабого межфазного взаимодействия между гидрофильным полимером и каучуком полученные материалы обладают неудовлетворительными физико-механическими свойствами и высокой степенью вымывания гидрофильного полимера из ВНР. Вышеуказанные недостатки не позволяют повторно использовать такие ВНР [8]. ВНР, полученные модификацией эластомерной матрицы химической прививкой гидрофильного компонента [9], обладают хорошей микросовместимостью и вследствие этого высокими физико-механическими показателями. Однако их степень набухания незначительная, а производственный процесс их получения является дорогостоящим, поэтому применение этого метода ограничено [10]. Использование жидкофазных технологий модификации каучуков различными наполнителями позволяет получать вулканизаты с более высокими показателями их физико-механических свойств по сравнению с вулканизатами, полученными традиционным способом [11–13]. В связи с этим жидкофазная технология смешения исходных полимеров в процессах получения ВНР может улучшить ряд показателей.

Цель работы – разработка ВНР на основе смесей натурального каучука и натрия карбоксиметилцеллюлозы, полученных в жидкой фазе, с удовлетворительным уровнем физико-механических свойств, высокой степенью набухания, низкой степенью вымывания гидрофильного полимера и пригодностью к повторному использованию.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения резиновой смеси использованы следующие ингредиенты: натуральный каучук (SVR-3L – 1,4-цис-полиизопрен (Вьетнам), неопределенность  $95,0 \div 98,5\%$ ,  $\rho = 0,91 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{ст} = -69 \div -74 \text{ }^\circ\text{C}$ ); латекс натурального каучука с содержанием сухого остатка 60 мас. %, полученного с завода по

производству натурального каучука в г. Хатинь, Вьетнам); сера (ГОСТ 127.4-93) в качестве вулканизирующего агента, сульфенамид Ц в качестве ускорителя; оксид цинка (ГОСТ 202-84) в качестве активатора вулканизации и стеариновая кислота (ГОСТ 6484-96) в качестве вторичного активатора вулканизации.

Для получения водонабухающих резин в качестве гидросорбционного полимера использовали натрий карбоксиметилцеллюлозу (ТУ 2216-047-97457491-2011, содержание Na-КМЦ не менее 50 %, степень замещения 0,8–0,9, влажность не более 10 %). Нами использована фракция Na-КМЦ с размером частиц 0,5–1,0 мм.

Получение смесей натурального каучука (НК) и гидрофильного полимера проводили методом жидкофазного смешения при комнатной температуре. Первоначально для этого готовили водную суспензию Na-КМЦ с концентрацией 7 % мас., после чего эту суспензию смешивали с латексом натурального каучука с помощью мешалки (AA99-0920) со скоростью 600 об/мин в течение 30 мин. с получением однородного раствора. Содержание Na-КМЦ в полимерной смеси варьировали от 25 % мас. до 55 % мас. Полученные смеси высушивали в термошкафу при температуре 80 °С до постоянной массы. Для сравнения получали резиновые смеси на основе смесей НК и Na-КМЦ, приготовленных твердофазным смешением.

При вулканизации натурального каучука применяли серную вулканизирующую систему. Рецепт базовой резиновой смеси (в мас.ч.): натуральный каучук или смесь НК с Na-КМЦ различного состава – 100; сера – 3,5; сульфенамид Ц – 0,8; ZnO – 2,0; стеариновая кислота – 0,5. В опытных образцах с уменьшением содержания НК в смеси полимеров эквивалентно снижали количество ингредиентов вулканизирующей группы и активаторов вулканизации.

ВНР готовили смешением ингредиентов в лабораторном смесителе пластикордере Brabender «Plasti-Corder@Lab-Station» при температуре 50 °С. Вулканизацию резиновых смесей проводили в гидравлическом прессе под давлением 10 МПа при температуре 145 °С в течение 12 мин. Образцы вулканизатов получали в виде пластин толщиной 2 мм.

Упруго-прочностные свойства определяли на разрывной машине (INSTRON 5582 – 100kN) по ГОСТ 270-75. Эластичность по отскоку определяли по ГОСТ 27110-86. Твердость по Шору А оценивали с помощью твердомера ТШ-200 согласно ГОСТ 263-75.

ВНР готовили смешением ингредиентов в лабораторном смесителе пластикордере

## РАЗРАБОТКА ВОДОНАБУХАЮЩИХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА И НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Brabender «Plasti-Corder®Lab-Station» при температуре 70 °С. Вулканизацию резиновых смесей проводили в гидравлическом прессе под давлением 10 МПа при температуре 145 °С в течение 12 мин. Образцы вулканизатов получали в виде пластин толщиной 2 мм.

Измерения степени набухания в дистиллированной воде были выполнены по ГОСТ Р ИСО 1817-2009. Степень набухания ( $\Delta m$ ) в % определяли по формуле:

$$\Delta m = [(m_{\text{набу. обр.}} - m_{\text{исх. обр.}}) / (m_{\text{исх. обр.}})] \cdot 100.$$

Степень вымывания (X) в % определяли по формуле:

$$X = (M_0 - M_{N^*}) / M_0 \cdot 100,$$

где  $M_0$  – начальная масса образца,  $M_{N^*}$  – масса высушенного образца.

Исследование поверхности ВНР прово-

дили с помощью цифрового микроскопа (Dino-Lite AM5212TL) с максимальным увеличением до 250 крат.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно нами были проведены исследования по изучению влияния Na-KMЦ на комплекс свойств резин на основе НК, полученных традиционным способом на резиносмесительном оборудовании. Было установлено, что введение Na-KMЦ приводит к увеличению твердости по Шору А и к снижению условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве вулканизатов (табл. 1), что согласуется с литературными данными [1, 14].

Таблица 1 – Физико-механические свойства ВНР, полученных традиционным способом на резиносмесительном оборудовании, с различным содержанием Na-KMЦ

Table 1 - Physical and mechanical properties of WSR, obtained in the traditional way on rubber mixing equipment, with different content of Na-CMC

НК/Na-KMЦ (% мас.)	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	Твердость по Шору А, усл.ед.
100/0 (контроль)	30,9	760	19,4	44,3
70/30	12,1	640	20,1	62,9
60/40	9,9	608	21,5	65,2
50/50	6,6	560	23,3	67,7

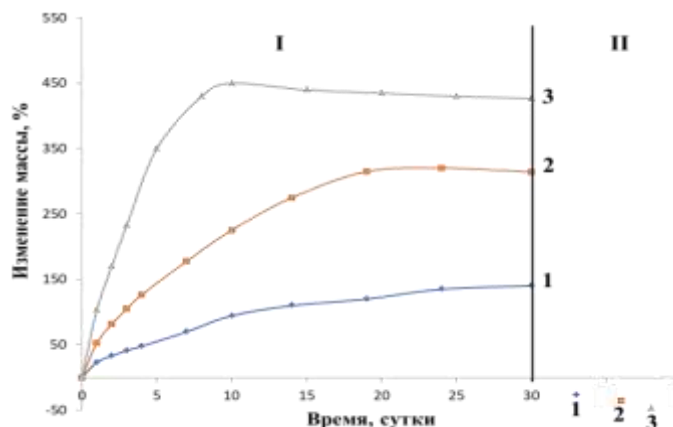


Рисунок 1 – Изменение массы ВНР, полученных в твердой фазе, при экспозиции их в дистиллированной воде в зависимости от содержания НК/Na-KMЦ в ВНР (% мас.): 1 – 70/30; 2 – 60/40; 3 – 50/50. I – набухание; II – вымывание

Figure 1 - Change in the mass of WSR obtained in the solid phase, when exposed to distilled water, depending on the content of NR/Na-CMC in WSR (% wt.): 1 - 70/30, 2 - 60/40, 3 - 50/50. I - swelling; II - washout

Кривые набухания ВНР в дистиллированной воде условно можно разделить на две стадии (рис. 1). На первом этапе происходит резкий рост массы ВНР в результате набухания в дистиллированной воде. На втором этапе наблюдается равновесное набухание и незначитель-

ное уменьшение массы, связанное с растворением части натрий-карбоксиметилцеллюлозы и переходом ее в объем воды. Это подтверждается снижением первоначальной массы образцов после извлечения из воды с последующим высушиванием их до постоянной массы. Макси-

мальная степень набухания в дистиллированной воде составляет 450 % мас. в течение 8 суток при содержании Na-КМЦ в резине 50 % мас. Степень вымывания увеличивается с повышением содержания Na-КМЦ в ВНР; максимальная степень вымывания составляет 47 % мас. при содержании Na-КМЦ в резине 50 % мас.

Таким образом, ВНР на основе натурального каучука и Na-КМЦ, полученные по твердофазному методу, характеризуются высокой скоростью набухания, но имеют относительно низкую степень набухания из-за значительного вымывания гидрофильного полимера из ВНР.

Дальнейшие исследования посвящены получению смесей гидрофобного каучука и Na-КМЦ жидкофазным способом и разработке ВНР на их основе. На рисунке 2 представлены кривые зависимости «Условное напряжение – деформация» водонабухающих резин на основе НК и Na-КМЦ с различным содержанием Na-КМЦ. Контрольный образец продемонстрировал эластичное нелинейное поведение, типичное для аморфных полимеров, при температуре ниже их температуры стеклования, где напряжение постоянно увеличивалось с их деформацией.

При деформации, превысившей 550 %, напряжение быстро увеличивается вплоть до разрыва. Кривые (рис. 2, кривые 1–7) по форме похожи друг на друга. Первоначально наблюдается резкое увеличение условного напряжения при деформации до 20 %. При дальнейшей деформации наклон кривых уменьшается с ростом условного напряжения почти линейно, пока не происходит разрыв. С увеличением содержания гидрофильных частиц в ВНР условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве уменьшаются. Это происходит потому, что между гидрофобным каучуком НК и гидрофильным полимером Na-КМЦ нет сильного межфазного взаимодействия, поэтому они легко отделяются друг от друга под действием напряжения [15].

В таблице 2 представлены физико-механические свойства ВНР с различным содержанием Na-КМЦ. Увеличение содержания Na-КМЦ в вулканизатах приводит к увеличению их твердости по Шору А, что можно объяснить тем, что Na-КМЦ имеет сшитую структуру и относительно высокую твердость [16]. Относительное остаточное удлинение после разрыва увеличивается при увеличении содержания гидрофильных частиц в ВНР.

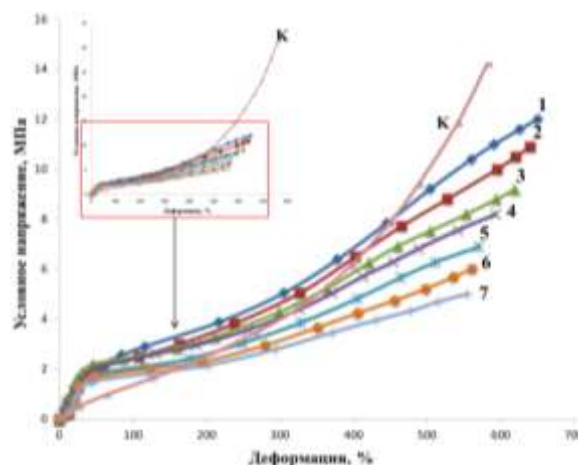


Рисунок 2 – Кривые «Условное напряжение – деформация» ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ, полученных жидкофазным способом, с различным содержанием Na-КМЦ (в % мас.):

К – контрольный образец; 1 – 25; 2 – 30; 3 – 35; 4 – 40; 5 – 45; 6 – 50; 7 – 55

Figure 2 - Curves "Stress - strain" WSR based on a mixture of NR/Na-CMC, obtained by a liquid-phase method, with different content of Na-CMC (wt %): K - control sample; 1 - 25; 2 - 30; 3 - 35; 4 - 40; 5 - 45; 6 - 50; 7-55

Характеристики первичного набухания ВНР в дистиллированной воде в зависимости от содержания Na-КМЦ приведены на рис. 3. Видно, что степень набухания значительно повышается с ростом содержания Na-КМЦ в резине и изменяется с 1,5 % для контрольного образца (для ВНР на основе НК/Na-КМЦ = 100/0, кривая К на рис. 3) до 905,7 % (для ВНР на основе НК/Na-КМЦ = 45/55 % мас., кривая 7 на рис. 3) после 12 суток экспозиции. Контрольный образец (рис. 3) практически не набухает в воде даже в течение 20 суток. В ВНР с содержанием Na-КМЦ 25–35 % мас. процесс набухания протекает медленно. При содержании Na-КМЦ в резине выше 40 % мас. степень набухания резко увеличивается (рис. 3). Известно [17], что при содержании Na-КМЦ в ВНР ниже 25 % мас. сила расширения, создаваемая набухающим полимером, не может превысить ограничение, возникающее из-за термопластичной матрицы и вулканизированной резины. Это приводит к относительно низкой способности к набуханию. При увеличении содержания Na-КМЦ в ВНР сила расширения легко преодолевает это ограничение, и вода проникает вовнутрь ВНР и контактирует с Na-КМЦ, что приводит к увеличению степени набухания.

Следует отметить, что у ВНР, содержащих выше 40 % мас. набухающего полимера (кривые 4–7, рис. 3), после достижения максимальной



## РАЗРАБОТКА ВОДОНАБУХАЮЩИХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА И НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

степени набухания происходит незначительное снижение этого показателя. Это свидетельствует о вымывании Na-КМЦ из композита. Степень набухания ВНР увеличивается с ростом содер-

жания Na-КМЦ. В начальный период (до 5 суток) ВНР имеют высокую степень набухания с постепенным снижением скорости набухания до достижения состояния равновесия.

Таблица 2 – Физико-механические свойства ВНР на основе НК/Na-КМЦ, полученных жидкофазным способом

Table 2 - Physical and mechanical properties of WSR based on NR/Na-CMC obtained by the liquid-phase method

НК/Na-КМЦ (%мас.)	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	Твердость по Шору А, усл.ед.
100/0 (контроль)	30,9	760	19,4	44,3
75/25	12,0	650	24,5	57,0
70/30	10,9	635	29,5	65,2
65/35	9,2	618	32,0	70,4
60/40	8,2	593	35,0	74,3
55/45	6,9	570	36,0	76,2
50/50	6,0	561	36,7	78,5
45/55	5,1	542	37,5	79,4

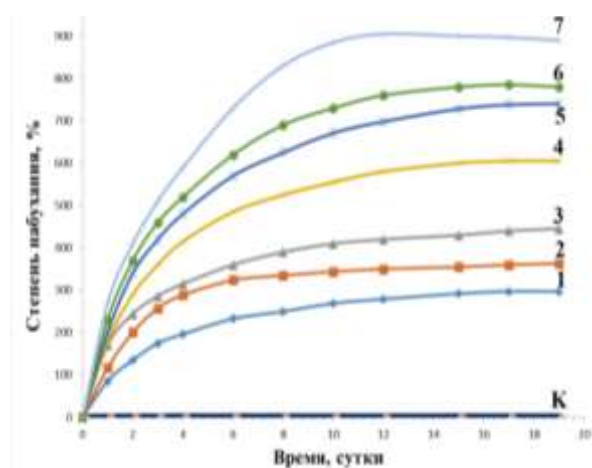


Рисунок 3 – Характеристики первичного набухания ВНР в дистиллированной воде, содержащих различное количество Na-КМЦ (в % мас.): К – 0 (контрольный образец без гидрофильного полимера); 1 – 25; 2 – 30; 3 – 35; 4 – 40; 5 – 45; 6 – 50; 7 – 55

Figure 3 - Characteristics of the primary swelling of WSR in distilled water containing different amounts of Na-CMC (wt %): К - 0 (control sample without hydrophilic polymer); 1 - 25; 2 - 30; 3 - 35; 4 - 40; 5 - 45; 6 - 50; 7-55

Для оценки воспроизведения набухания было исследовано повторное поведение ВНР в дистиллированной воде. Как видно из рис. 4, степень набухания также значительно увеличивается с ростом содержания Na-КМЦ. Время достижения максимального значения вторичного набухания сокращается почти в два раза по сравнению с первичным набуханием.

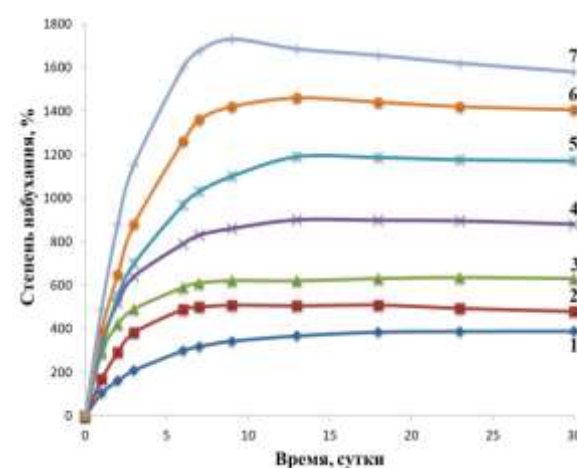


Рисунок 4 – Характеристики вторичного набухания в дистиллированной воде ВНР, содержащих различное количество Na-КМЦ (в % мас.): 1 – 25; 2 – 30; 3 – 35; 4 – 40; 5 – 45; 6 – 50; 7 – 55

Figure 4 - Characteristics of secondary swelling in distilled water of WSR containing different amounts of Na-CMC (wt %): 1 - 25; 2 - 30; 3 - 35; 4 - 40; 5 - 45; 6 - 50; 7-55

Важно отметить, что при повторном набухании поддерживается относительно высокая степень набухания, и она даже выше, чем при первичном набухании. В таблице 3 показана степень вымывания первичного и повторного набухания ВНР. Как показано, степень вымывания увеличивается с повышением содержания Na-КМЦ в ВНР, особенно когда содержание Na-КМЦ в ВНР выше 50 % мас. При увеличении содержания Na-КМЦ в композиции количество слабосвязанных ча-

стиц Na-KMЦ в резиновой матрице больше, что приводит к увеличению степени вымывания гидросорбционного полимера. Масса ВНР увеличивается в несколько раз от первоначальной массы, хотя набухшие частицы Na-KMЦ имеют

слабые связи в резиновой матрице и легко вымываются при контакте с жидкостью. По сравнению с первичным набуханием степень вымывания после вторичного набухания была значительно меньше.

Таблица 3 – Степень вымывания ингредиентов из водонабухающих резин в дистиллированной воде в зависимости от содержания Na-KMЦ в ВНР

Table 3 – The degree of washing out of ingredients from water-swallowable rubbers in distilled water, depending on the content of Na-CMC in WSR

ВНР	Степень вымывания ингредиентов из ВНР в дистиллированной воде, % мас.						
	Содержание Na-KMЦ в ВНР, % мас.						
	25	30	35	40	45	50	55
Первичное набухание	14,1	15,8	18,2	19,4	20,7	21,5	23,3
Вторичное (повторное) набухание	2,2	3,7	4,2	4,8	5,1	5,4	5,7

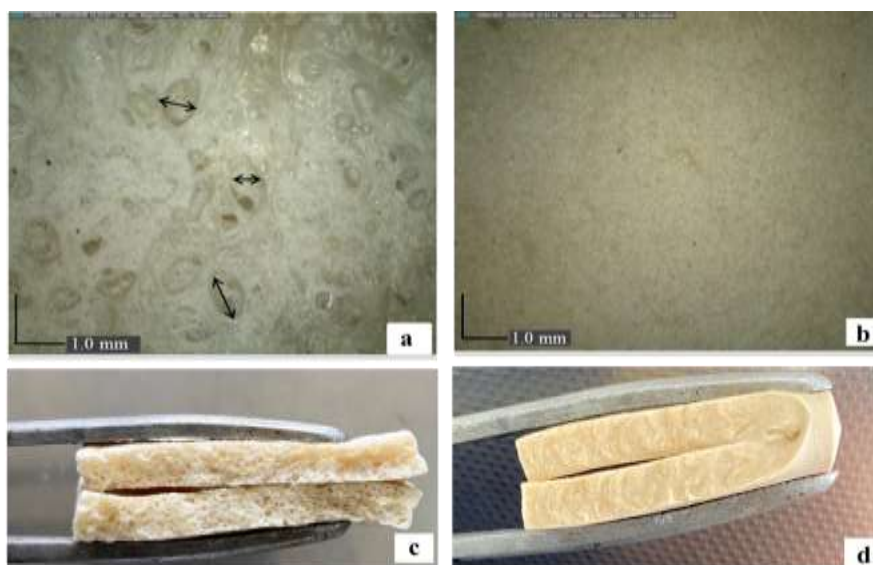


Рисунок 5 – Изображение поверхностей ВНР (50% НК + 50% Na-KMЦ), полученных: а – в твердой фазе после набухания, б – в жидкой фазе после набухания, с – поперечное сечение образцов, полученных твердофазным способом, после набухания, д – поперечное сечение образцов на основе смесей полимеров, полученных в жидкой фазе, после набухания

Figure 5 - Image of WSR surfaces (50% NR + 50% Na-CMC) obtained: a - in the solid phase after swelling, b - based on polymer mixtures in the liquid phase after swelling, c - cross-section of samples obtained by the solid-phase method, after swelling, d - is the cross section of samples based on polymer mixtures obtained in the liquid phase after swelling

На рисунке 5 представлены изображения поверхностей ВНР на основе смесей НК и Na-KMЦ, полученных твердофазным и жидкофазным способами, после их набухания в дистиллированной воде. Поверхность ВНР, полученных традиционным способом, после экспозиции в дистиллированной воде имеет многочисленные зазоры (рис. 5, а). Набухшие частицы Na-KMЦ имеют тенденцию выделяться из структурированной резиновой матрицы и мигрировать в воду через эти зазоры,

вследствие чего происходит образование пустот внутри ВНР (рис. 5, с).

ВНР на основе смеси полимеров НК и Na-KMЦ, полученные в жидкой фазе, имеют очень гладкую поверхность (рис. 5, б), и большинство частиц Na-KMЦ находятся в объеме ВНР. Об этом свидетельствует тот факт, что после 25 суток набухания на поверхности обнаруживаются только маленькие отверстия, поэтому степень вымывания уменьшается по сравнению с ВНР, полученных традиционным спосо-



## РАЗРАБОТКА ВОДОНАБУХАЮЩИХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА И НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

бом. В ВНР на основе НК и Na-КМЦ, полученных в жидкой фазе, частицы Na-КМЦ равномерно распределены в объеме композиционного материала с образованием связей между собой типа цепочечных кластеров [18]. Они выполняют роль внутренних водных каналов и помогают переносить воду с поверхности резиновой матрицы на гидрофильные частицы Na-КМЦ, а также между изолированными частицами Na-КМЦ в резиновой матрице, улучшая способность ВНР к набуханию.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, ВНР на основе натурального каучука и Na-КМЦ, полученные по твердофазному методу, характеризуются невысокой степенью набухания и значительной степенью вымывания гидрофильного полимера из ВНР. ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ, полученных в жидкой фазе, характеризуются высокой степенью первичного и повторного набухания в дистиллированной воде, низкой степенью вымывания набухающего полимера из ВНР и необходимым уровнем физико-механических свойств. Оптимальное содержание Na-КМЦ в смеси НК/Na-КМЦ составляет 45–50 % мас.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новаков И.А., Лопатина С.С., Савченко Я.Ю. Состояние и тенденции развития производства и применения водо- и нефтенабухающих эластомеров для пакерного оборудования // *Каучук и резина*. 2019. Т. 78. № 4. С. 228–238.
2. Сабиров Р.К., Галимов Р.Р., Азизова А.К. Разработка и применение водонабухающих резин для пакеров нефтедобывающей промышленности // *Каучук и резина*. 2018. Т. 77. № 2. С. 106–107.
3. Казымов Ш.П., Абдуллаева Э.С., Раджабов Н.М. Обзор конструкций, набухающих пакеров и возможности их применения на месторождениях Азербайджана // *Научные труды НИПИ нефтегаз. ГНКАР*. 2015. № 3. С. 43–51.
4. Катеев Р.И., Исхаков А.Р., Зарипов И.М. Опыт применения водонефтепабухающих заколонных пакеров «TamInternational» // *Сборник научных трудов ТатНИПИ-нефть (с международным участием)*. Москва : ВНИИОЭНГ, 2011. С. 213–220.
5. Synthesis and characterization of water swellable natural rubber vulcanizates / С. Nakason [и др.] // *European Polymer Journal*. 2013. Vol. 49. № 5. P. 1098–1110. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.eurpolymj.2013.01.003>.
6. Нгок Х.Х., Рахматуллина А.П., Чам Д.Т. Водонабухающие резины. Способы производства и применение. Обзор // *Бутлеровские сообщения*. 2021. Т. 41. № 5. С. 24–34. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-66-5-24.
7. Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: a review / K. Kabiri [и др.] // *Polymer composites*. 2011. Vol. 32. № 2. P. 277–289. <https://doi.org/10.1002/pc.21046>.
8. Разработка нефтенабухающих эластомеров для уплотнительных элементов пакерного оборудования / В.Ф. Каблов [и др.] // *Известия ВолгГТУ*. 2019. Т. 228. № 5. С. 63–66.
9. Material properties of the seal gasket for shield tunnels: A review / Y. Chen [и др.] // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 191. P. 877–890. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.021>.

10. Dehbari N., Tang Y. Water swellable rubber composites: an update review from preparation to properties // *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. Vol. 132. № 46. P. 42786–42791. <https://doi.org/10.1002/app.42786>.

11. Нечёсова Ю.М. Получение эластомерных композиций, наполненных модифицированным карбонатом кальция на стадии латекса : дис. ... канд. тех. наук. Воронеж, 2015. 135 с.

12. Рахматуллин А.И. Жидкофазное наполнение каучуков растворной полимеризации кремнекислотным наполнителем : дис. ... канд. тех. наук. Казань, 2010. 151 с.

13. Ибрагимов М.А., Акмырадов А.А., Рахматуллина А.П. Модификация эмульсионного бутадиен-стирольного каучука минеральными и полимерными наполнителями // *Вестник технологического университета*. 2019. Т. 22. № 11. С. 65–69.

14. Влияние гидросорбционных полимеров на свойства водонабухающей резины / К.В. Ефимов [и др.] // *Бутлеровские сообщения*. 2020. Т. 64. № 10. С. 90–93. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/20-64-10-90.

15. Dehbari N., Zhao J., Peng R. Neutralisation and compatibilisation effects on novel water-swellable rubber composites // *Journal of Materials Science*. 2015. Vol. 50. P. 5157–5164. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9052-7>.

16. Использование порошковой целлюлозы из соломы овса в составе ограниченно набухающих резин для уплотнительных элементов / Е.Н. Черезова [и др.] // *Каучук и резина*. 2020. Т. 79. № 2. С. 72–77.

17. Mechanical, Water-Swelling, and Morphological Properties of Water-Swellable Thermoplastic Vulcanizates Based on High Density Polyethylene/Chlorinated Polyethylene/Nitrile Butadiene Rubber/Cross-Linked Sodium Polyacrylate Blends / W. Dongya [и др.] // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2015. Vol. 52. № 9. P. 1322–1340. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.974191>.

18. Ахмедзянова Д.М. Разработка водо- и нефтенабухающих термопластичных вулканизатов с регулируемым временем набухания : дис. ... канд. тех. наук. Казань, 2018. 109 с.

### Информация об авторах

*Х. Н. Хо – аспирант кафедры «Технологии синтетического каучука», Казанский национальный исследовательский технологический университет.*

*А. П. Рахматуллина – доктор технических наук, профессор каф. «Технологии синтетического каучука», Казанский национальный исследовательский технологический университет.*

*М. А. Ибрагимов – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологии синтетического каучука», Казанский национальный исследовательский технологический университет.*

*К. З. Ле – кандидат технических наук, доцент кафедры «Polymers and composites» Hanoi University of Science and Technology.*

*В. Х. Данг – кандидат технических наук, доцент кафедры «Polymers and composites» Hanoi University of Science and Technology.*

### REFERENCES

1. Novakov, I.A., Lopatina, S.S. & Savchenko, Ya.Yu. (2019). State and trends in the development of production and use of water- and oil-

swellable elastomers for packer equipment. *Kauchuk i rezina*. (4), 228-238. (In Russ.).

2. Sabirov, R.K., Galimov, R.R. & Azizova, A.K. (2018). Development and application of water-swallowable rubbers for packers in the oil industry. *Kauchuk i rezina*. (2), 106-107. (In Russ.).

3. Kazymov, S.P., Abdullaeva, E.S. & Radjabov, N.M. (2015). Overview of structures, swallowable packers and the possibility of their application in the fields of Azerbaijan. *Scientific works of nipi oil and gas gnkar*. (3), 43-51. (In Russ.).

4. Kateev, R.I., Iskhakov, A.R. & Zaripov, I.M. Experience in the use of water-oil-swallowable casing packers "TamInternational". *Collection of scientific papers TatNIPi-oil (with International participation)*. Moscow: VNIOENG. (In Russ.).

5. Nakason, C., Nakaramontri, Y., Kaesaman, A., Kangwansukpamonkon, W. & Kiatkamjornwong, S. (2016). Synthesis and characterization of water swallowable natural rubber vulcanizates. *European Polymer Journal*, (5), 1098-1110. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.eurpolymj.2013.01.003>.

6. Ngoc, H.K., Rakhmatullina, A.P. & Cham, D.T. (2021). Water-swallowing rubbers. Methods of production and application. Review. *Butlerov messages*. (5), 24-34. (In Russ.). DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-66-5-24.

7. Kabiri, K., Omidian, H., Zohuriaan-Mehr, M.J. & Doroudiani, S. (2011). Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: a review. *Polymer composites*, (2), 277-289. <https://doi.org/10.1002/pc.21046>.

8. Kablov, V.F., Keibal, N.A., Krekaleva, T.V., Shaporov, E.V. & Sitnikov, Ye.Ye. (2019). Development of oil-swallowable elastomers for sealing elements of packer equipment. *News of VolgGTU*. (5), 63-66. (In Russ.).

9. Chen, Y., Shui-Long, S., Dong-Wei, H., Shao-Ming, L. & Da-Jun, Y. (2018). Material properties of the seal gasket for shield tunnels: A review. *Construction and Building Materials*, (191), 877-890. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.021>.

10. Dehbari, N. & Tang, Y. (2015). Water swallowable rubber composites: an update review from preparation to properties. *Journal of Applied Polymer Science*, (123), 42786-42791. <https://doi.org/10.1002/app.42786>.

11. Nechesova, Yu.M. (2015). Obtaining elastomer compositions filled with modified calcium carbonate at the stage of latex. *Candidate's thesis*. Moscow. (In Russ.).

12. Rakhmatullin, A.I. (2010). Liquid-phase filling of rubbers of solution polymerization with silica filler. *Candidate's thesis*. Kazan. (In Russ.).

13. Ibragimov, M.A., Akmyradov, A.A. & Rakhmatullina, A.P. (2019). Modification of emulsion styrene-butadiene rubber with mineral and polymeric fillers. *Bulletin of the Technological University*, (11), 65-69. (In Russ.).

14. Efimo, K.V., Egorov, E.N., Ushmarin, N.F. & Koltsov, N.I. (2020). Influence of hydrosorption polymers on the properties of water-swallowing rubber. *Butlerov messages*. (10), 90-93. (In Russ.). [10.37952/ROI-jbc-01/20-64-10-90](https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/20-64-10-90).

15. Dehbari, N., Zhao, J. & Peng, R. (2015). Neutralisation and compatibilisation effects on novel water-swallowable rubber composites. *Journal of Materials Science*, (50) 5157-5164. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9052-7>.

16. Cherezova, Ye.N., Karaseva, YU.S., Abdell-rekhim Abdalla, KH.S.M. & Momzyakova, K.A. (2020). The use of powdered cellulose from oat straw in the composition of limited swelling rubbers for sealing elements. *Kauchuk i rezina*, (2), 72-77. (In Russ.).

17. Dongya, W., Ning, H., Jing, Z. & Zhaobo, W. (2015). Mechanical, Water-Swelling, and Morphological Properties of Water-Swallowable Thermoplastic Vulcanizates Based on High Density Polyethylene/Chlorinated Polyethylene/Nitrile Butadiene Rubber/Cross-Linked Sodium Polyacrylate Blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, (54) 1322-1340. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.974191>.

18. Akhmedzyanova, D.M. (2018). Development of water- and oil-swallowing thermoplastic vulcanizates with controlled swelling time. *Candidate's thesis*. Kazan. (In Russ.).

#### Information about the authors

Kh.N. Ho - postgraduate student of the Department "Technology of synthetic rubber", Kazan National Research Technological University.

A.P. Rakhmatullina - doctor of Technical Sciences, Professor of the Department "Technology of synthetic rubber" Kazan National Research Technological University.

M.A. Ibragimov - PhD, Docent, Chair of Technologies of synthetic rubber, Kazan National Research Technological University.

Le Q.D. - PhD, Docent, Department of Polymers and composites, Hanoi University of Science and Technology.

Dang V.H. - PhD, Docent, Department of Polymers and composites, Hanoi University of Science and Technology.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 08.02.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.

The article was received by the editorial board on 08 Feb 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.



Научная статья

2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)  
УДК 678.09

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.025



## ХИМИЧЕСКИЙ РЕЦИКЛИНГ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ С ТЕРМОРЕАКТИВНОЙ МАТРИЦЕЙ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ЭТАНОЛА

Проценко Александр Евгеньевич<sup>1</sup>, Петров Виктор Викторович<sup>2</sup>,  
Проценко Александра Николаевна<sup>3</sup>, Люхо Илья Андреевич<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Комсомольский-на-Амуре государственный университет, Комсомольск-на-Амуре, Россия

<sup>1</sup> protsenko.ae@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5238-6388>

<sup>2</sup> petrovpng@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-3476-8769>

<sup>3</sup> protsenko.chem@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0235-2021>

<sup>4</sup> keltani@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-8390-531X>

**Аннотация.** Вопросы рециклинга термореактивных полимерных материалов являются актуальными во всем мире. Данные материалы стабильны длительное время при воздействии внешних факторов, что приводит к образованию устойчивых техногенных отходов. В данной работе рассматривается сольволиз полимерных композиционных материалов в среде этанола, в частности, рассматриваются стеклопластики на основе эпоксидного и эпоксивинилэфирного связующих. Установлено, что эпоксивинилэфирную матрицу не удастся разрушить полностью при 280 °С. Сольволиз в сверхкритическом этаноле эпоксидного пластика при 280 °С способствовал деструкции полимерной матрицы и освобождению стеклянных волокон. При более низких температурах происходит набухание матрицы с последующей частичной деструкцией. По данным SEM, установлено, что на поверхности регенерированных волокон имеется остаточное полимерное покрытие, толщина которого зависит от режима сольволиза. Диаметр волокна, извлеченного из эпоксивинилэфирного пластика, на 1–1,5 мкм больше исходного. При этом волокна из эпоксидного пластика при температуре обработки 280 °С всего лишь на 100–300 нм больше в диаметре первичных волокон. Поверхность волокон гладкая без следов коррозии. Исследование сольволизной жидкости, полученной в результате алкоголиза эпоксидного стеклопластика, методом ГХМС показало, что большая часть представлена соединениями фенола и олигомеров на их основе. При этом полученные продукты можно использовать повторно в органическом синтезе.

**Ключевые слова:** полимерные композитные материалы, стеклопластик, рециклинг, сольволиз, сверхкритическое состояние, деструкция.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-00246.

---

**Для цитирования:** Химический рециклинг стеклопластиков с термореактивной матрицей в среде сверхкритического этанола / А. Е. Проценко [и др.] // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 193–200. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.025. EDN: <https://elibrary.ru/QFXUVR>.

---

Original article

## CHEMICAL RECYCLING OF FIBERGLASS REINFORCED THERMOSETTING PLASTICS USING SUPERCRITICAL ETHANOL

Alexander E. Protsenko<sup>1</sup>, Victor V. Petrov<sup>2</sup>, Alexandra N. Protsenko<sup>3</sup>,  
Ilya A. Lyukho<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Komsomolsk-na-Amure State University, Komsomolsk-on-Amur, Russia

<sup>1</sup> protsenko.ae@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5238-6388>

---

© Проценко А. Е., Петров В. В., Проценко А. Н., Люхо И. А., 2023

<sup>2</sup> petrovpng@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-3476-8769>

<sup>3</sup> protsenko.chem@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0235-2021>

<sup>4</sup> keltani@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0001-8390-531X>

**Abstract.** *Issues of thermosetting polymer materials recycling have become important in the modern society. These materials are very stable, which leads to the formation of sustainable man-made waste. In this paper, the solvolysis of polymer composite materials in ethanol is considered. As the polymer composite used glass-reinforced plastics based on epoxy and epoxy vinyl ester binders. It has been established that the epoxy vinyl ester matrix can not be completely destroyed even at 280 °C. Solvolysis in supercritical ethanol of epoxy plastic at 280 °C contributed to the destruction of the polymer matrix and the release of glass fibers. At lower temperatures, the matrix swells and only partial destruction were observed. According to SEM data, it was found that there is a residual polymer coating on the surface of the regenerated fibers, the thickness of which depends on the solvolysis mode. The diameter of the fiber extracted from epoxy vinyl ester plastic is 1-1.5 μm larger than the original one. At the same time, fibers from epoxy plastic at a processing temperature of 280 °C are only 100-300 nm larger in diameter than primary fibers. The surface of the fibers is smooth without traces of corrosion. The study of the solvolysis liquid obtained as a result of the alcoholysis of epoxy fiberglass by the GCMS method showed that most of it is represented by phenol compounds and oligomers based on them. In this case, the obtained products can be reused in organic synthesis.*

**Keywords:** *polymer composite materials, fiberglass reinforced plastic, recycling, solvolysis, supercritical state, destruction.*

**Acknowledgements:** *The study was financially supported by the Russian Science Foundation within the framework of the scientific project No. 21-79-00246.*

**For citation:** Protsenko, A.E., Petrov, V.V., Protsenko, A.N. & Lyukho, I.A. (2023). Chemical recycling of fiberglass reinforced thermosetting plastics using supercritical ethanol. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 193-200. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.025. EDN: <https://elibrary.ru/QFXUVR>.

## ВВЕДЕНИЕ

Вопросы рециклинга термореактивных пластмасс являются актуальными в современном обществе. Данные материалы отличаются высокой стабильностью химических структур, и даже после окончания жизненного цикла изделия не разрушаются длительное время, что приводит к образованию устойчивых техногенных отходов [1–3].

В тоже время термореактопласты и композиты на их основе могут являться ценным источником сырьевых компонентов для органического синтеза.

В настоящее время принято выделять три основных метода рециклинга: механический, термический и химический [4]. В результате механической обработки происходит разрушение полимерной матрицы и армирующего наполнителя. При этом термореактопласт, лежащий в основе композита, остается [5]. Вследствие чего данный метод, несмотря на аппаратную простоту, нельзя отнести к эффективным. Термические методы рециклинга также просты, для их обеспечения достаточно печи с возможностью создания защитной атмосферы [6]. Отличительной характеристикой процесса являются высокие температуры и большое количество выделяющихся летучих продуктов в результате термодеструкции полимеров. Во многих работах,

направленных на исследование термического рециклинга, отмечается существенное снижение прочностных свойств армирующего наполнителя, особенно стекловолокна [7, 8]. Химический метод является наиболее перспективным ввиду того, что позволяет одновременно выделить армирующий наполнитель практически в исходном состоянии и продукты деструкции полимерной матрицы [9–11]. В работе [12] представлены данные о возможности применения сверхкритических спиртов для рециклинга углеродного волокна при температуре 300–400 °C. Использование высоких температур способствует интенсификации алкоголиза, однако, в отличие от углеродных волокон, стеклянные более восприимчивы к высоким температурам. Вопросы рециклинга стеклянных наполнителей изучены недостаточно.

Данная работа посвящена актуальным вопросам рециклинга полимерных композиционных материалов, в частности, рассматриваются стеклопластики на основе эпоксидного и эпоксивинилэфирного связующих.

## МЕТОДЫ

Объектом исследования выступал полимерный композиционный материал (EP-62004) на основе полотняной стеклоткани 1250-T30-290 (Umatex) и двухкомпонентного эпоксидного связующего SR8100/SD8824

## ХИМИЧЕСКИЙ РЕЦИКЛИНГ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ С ТЕРМОРЕАКТИВНОЙ МАТРИЦЕЙ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ЭТАНОЛА

(Sicomin). Второй стеклопластик (Der-62004) изготавливался на основе той же ткани и связующего Derakane Momentum 411-350 (Ashland). Данный материал и его аналоги широко применяются в различных отраслях машиностроения. Девятислойные пластики были изготовлены методом вакуумной инфузии.

Сольволиз проводился в лабораторном фторопластовом реакторе объемом 25 мл. Фторопластовый вкладыш с плотно прилегающей герметичной крышкой помещался в металлическую колбу и плотно закрывался. В реактор помещался образец композита массой 2 г и этанола концентрацией 90 масс. %. Сольволиз продолжался до достижения полного разделения матрицы и наполнителя в диапазоне температур до 250 °С.

Термоанализ образцов выполнялся на приборе синхронного термического анализа STA 409 PC Luxx (Netzsch Geraetebau GmbH). В процессе эксперимента проводилась регистрация ТГ и ДСК данных. Анализ выполнялся в тиглях из корундовой керамики. Нагрев осуществлялся со скоростью 10 К/мин в воздушной атмосфере.

Кинетика набухания образцов стеклопластиков в результате обработки в сверхкритическом этаноле оценивалась по изменению массы по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_t - m_0}{m_0} 100\%, \quad (1)$$

где  $\Delta m$  – изменение массы образцов, %;

$m_0$  – начальная масса образца, г;

$m_t$  – масса образца после сольволиза, г.

Взвешивание проводилось на аналитических весах с точностью 0,001 г.

Структурные исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N, оснащенный электронной пушкой с вольфрамовым катодом. Измерения проводились при ускоряющем напряжении 5 кВ с использованием детектора вторичных электронов (SE).

Хромато-масс-спектрометрия. Количественный и качественный состав продуктов деструкции полимерной матрицы проводился на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP 2010 Ultra. Для анализа использовалась хроматографическая колонка Rtx-5MS длиной 30 м. Температурный режим нагрева печи: от 30 °С до 300 °С со скоростью 5 °С/мин с последующей выдержкой в течение 25 минут. Температура инжектора 280 °С. Объем пробы 0,2 мкл вводился автосемплером АОС -20i, деление потока не осуществлялось. В качестве газа носителя использовался гелий 6.0.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Экспериментальное исследование сольволиза полимерных композитов проводилось в герметичном реакторе. Реактор помещался в печь, разогретую до температуры процесса

и выдерживался необходимое время, после чего охлаждался в токе холодной воды.

В результате были получены волокна стеклоткани различной чистоты и сольволизная жидкость, представляющая собой продукты распада полимерной матрицы в этиловом спирте. Параметры сольволиза представлены в таблицах 1,2.

Таблица 1 – Параметры сольволиза EP-62004

Table 1 – Parameters of solvolysis EP-6204

№	Температура, К	Время выдержки, ч	Масса образца, г
	250	0	12,2
1		1	14,5
2		2	14,8
3		4	15,1
		7	15,5
		10	13,3
	280	0	11,8
		1	14,6
		2	15,3
		4	12,2

Таблица 2 – Параметры сольволиза Der-62004

Table 2 – Parameters of solvolysis Der-62004

№	Температура, К	Время выдержки, ч	Масса образца, г
	250	0	11,4
		1	13,9
		4	14,2
		7	15,0
		10	15,1
		12	15,0
	280	0	11,8
		1,5	14,6
		3	15,5
		4	15,2
		5	12,9

Сольволиз в сверхкритическом этаноле эпоксидного пластика при 280 °С способствовал деструкции полимерной матрицы и освобождению стеклянных волокон. Кинетика изменения массы образцов стеклопластика в процессе сольволиза представлена на рисунках 1, 2

Эпоксивинилэфирная матрица достигает максимума набухания в 31,5 % при обработке в среде этанола при 250 °С через 7 часов. Дальнейшая экспозиция материала приводит к незначительному росту степени набухания на 1 % по достижении 10 часов. Выход кривой на плато свидетельствует об неэффективности данного режима для деструкции эпоксивинилэфирной матрицы. Максимальная степень набухания эпоксидного стеклопластика составила 30 % при времени обработки 7 часов. При более длительной обработке в данных условиях масса образцов снижается, что свидетельствует о начале процессов деструкции эпоксидной матрицы и растворении продуктов ее распада в этиловом спирте.

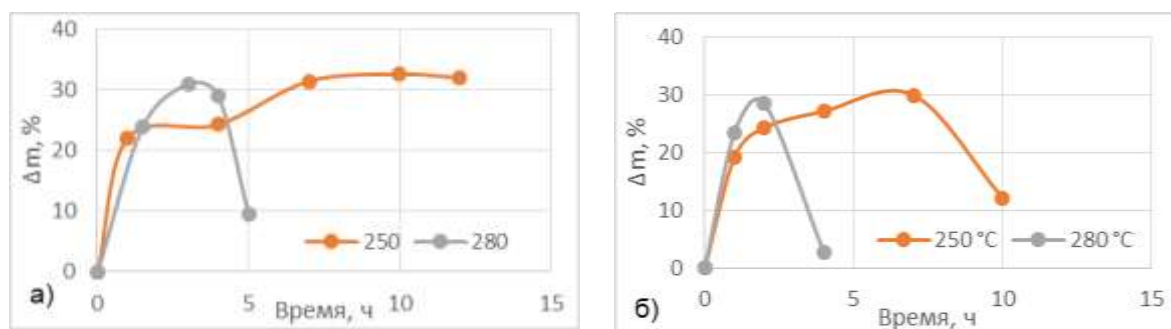


Рисунок 1 – Изменение массы образцов стеклопластика ( $\Delta m$ ) от температуры и времени сольволиза: а) Der-62004; б) EP-62004

Fig. 1 – Change in the mass of fiberglass samples ( $\Delta m$ ) on temperature and time of solvolysis: а) Der-62004, б) EP-62004

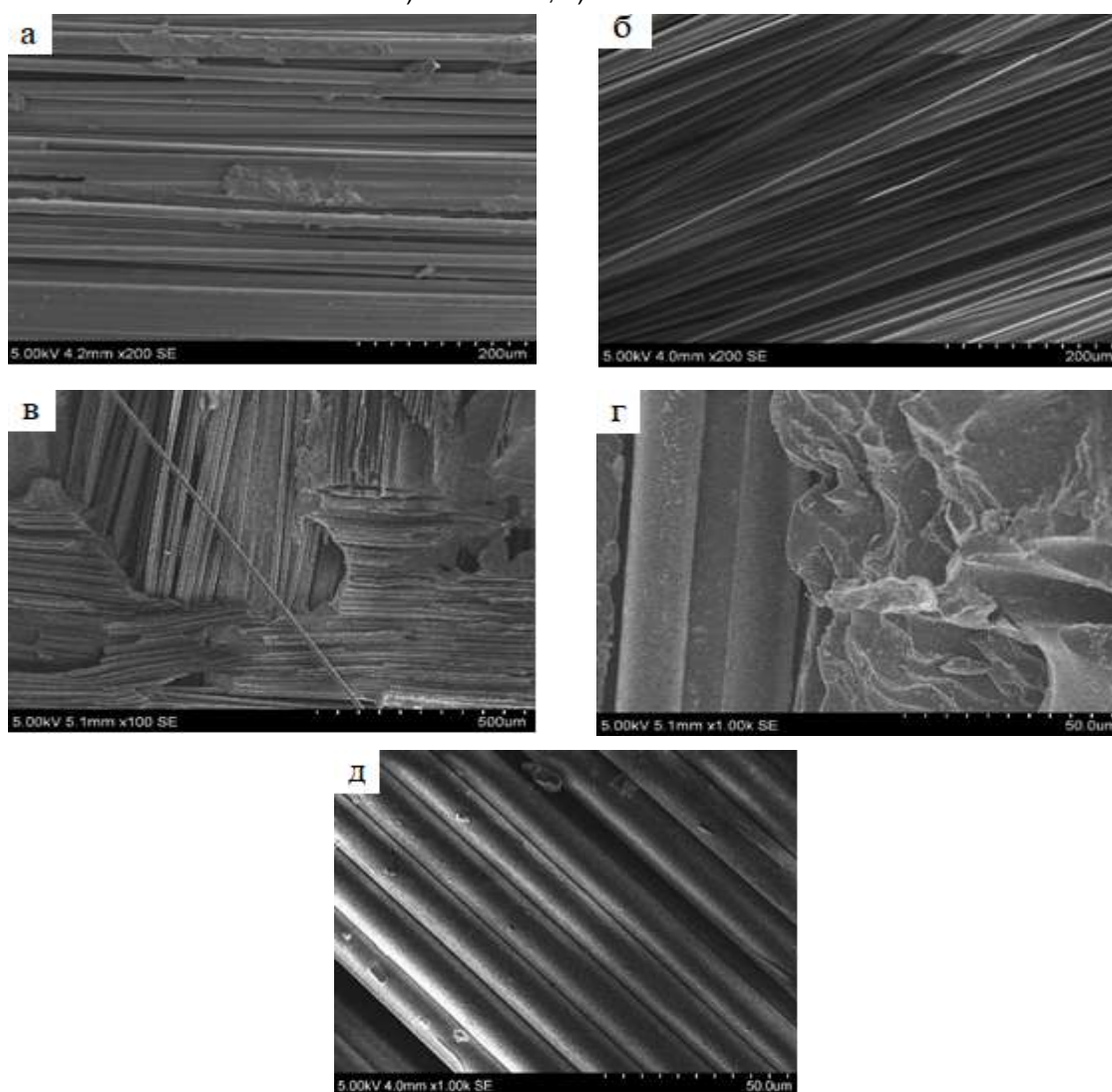


Рисунок 2 – Микроструктуры стекловолокон, полученных сольволизом композитов в сверхкритическом этаноле: EP62004: а) 250 °С, 10 ч, x200; б) 280 °С, 4 ч, x200; Der62004 280 °С, 5 ч; в) x100; г) x1k; д) первичные необработанные волокна x1k

Fig. 2 – Microstructures of glass fibers obtained by solvolysis of composites in supercritical ethanol: EP62004 а) 250 °С, 10 h, x200, б) 280 °С, 4 h, x200; Der62004 280 °С, 5 h с) x100; d) x1k e) virgin raw fibers x1k

## ХИМИЧЕСКИЙ РЕЦИКЛИНГ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ С ТЕРМОРЕАКТИВНОЙ МАТРИЦЕЙ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ЭТАНОЛА

Обработка стеклопластиков при 280 °С сопровождается резким увеличением массы образцов в связи с набуханием. Снижение массы образцов после максимума на кривых изменениях массы свидетельствует о значительном разрушении полимерных матриц.

При извлечении из реактора образцы композитов Deg-62004, обработанных при 250 °С, расслаиваются вдоль слоев стеклоткани, но на поверхности волокон остается нерастворимый органический компонент в большом количестве, извлечение индивидуальных волокон затруднено.

На основании данных, полученных со снимков SEM, следует, что в зависимости от типа материала и используемого режима сольволиза диаметры элементарных волокон стеклоткани отличаются. В отличие от случаев применения высокотемпературных методов деструкции полимерных матриц [7], где стеклянные волокна утолщаются в 1,2 раза, что, по-видимому, вызвано процессами релаксации при температурах свыше 400 °С. В данном случае диаметр волокна, извлечен-

ного из эпоксивинилэфирного пластика, на 1–1,5 мкм (что составляет 6,7 %) больше исходного. Данный факт объясняется наличием на поверхности волокна матричного покрытия, которое полностью не удалилось в процессе сольволиза. При этом волокна из эпоксидного пластика при температуре обработки 280 °С всего лишь на 100–300 нм больше в диаметре первичных волокон.

На волокнах, регенерированных из стеклопластика EP-62004, присутствуют в небольшом количестве частицы диаметром до 2 мкм, имеющие органическое происхождение. Поверхность волокон гладкая, без следов коррозии.

На сегментах волокон ткани, обработанной при 280 °С, находившейся в толщине образца, наблюдаются куски эпоксивинилэфирной матрицы размерами свыше 500 мкм (рисунок 2, б, в). На волокнах с пограничных слоев размеры частиц значительно меньше и не превышают 2 мкм. Данные наблюдения также подтверждаются результатами синхронного термического анализа (рисунок 3).

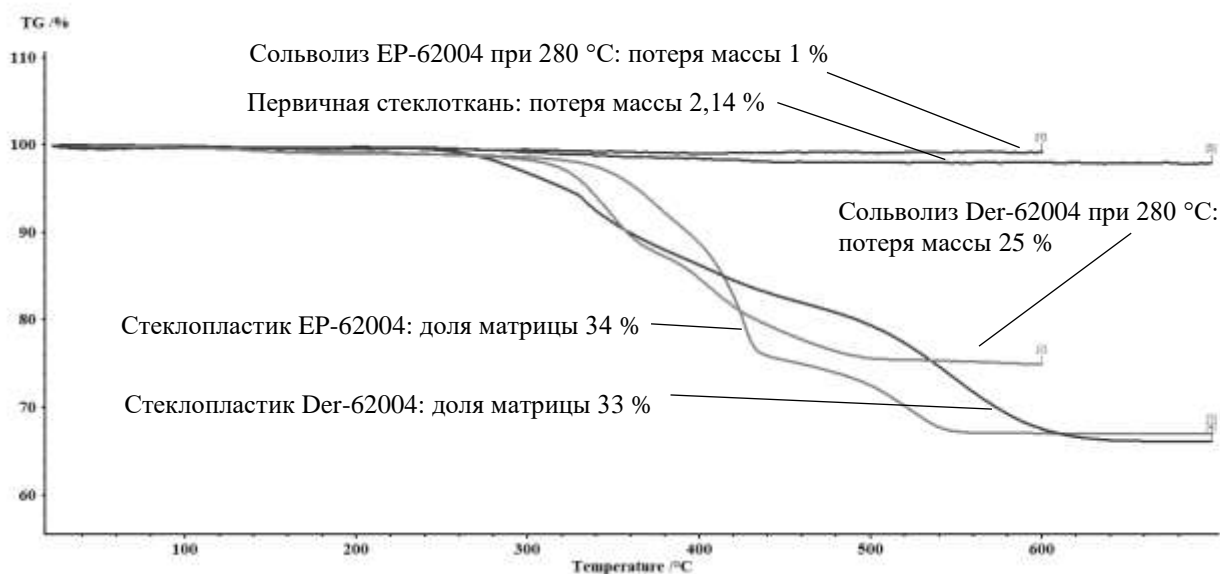


Рисунок 3 – Термогравиметрические кривые образцов стеклоткани композитов

Fig. 3 – Thermogravimetric curves of samples of fiberglass composites

По данным термического анализа, образцы эпоксидного и эпоксивинилэфирного композита на основе стеклоткани 1250-Т30-290 (Umatex) содержат 33 % остатков матрицы. Первичное стекловолокно на своей поверхности содержит 2,14 % компонентов, которые удаляются при термической обработке и являются аппретом. Волокна, полученные из эпоксидного пластика при сольволизе и температуре 280 °С в течение 4 часов, содержат

0,96 % органической составляющей, что свидетельствует о практически полном удалении не только матрицы, но и аппрета. Образцы регенерированных волокон, полученных при сольволизе эпоксивинилэфирного стеклопластика в среде сверхкритического этанола при 280 °С в течение 5 часов, содержат 24,5 % остатков матрицы. Данный факт свидетельствует о недостаточной эффективности процесса для данного материала.



Исследование методом ГХМС состава жидкости после сольволиза эпоксипластика показало наличие следующих основных компонентов, представленных в таблице 4.

На основании имеющихся данных о составе эпоксидного связующего SR8100 и отвердителя SD8824 представлена возможная структура отвержденного полимера (рисунок 4). Также предложена схема протекания деструкции эпоксидной матрицы с указанием вероятных участков разрыва связей. Одним из основных продуктов деструкции является 3-{4-[2-(4-гидроксифенил)пропан-2-ил]фенокси}пропан-1,2-диол, являющимся элементарным звеном полимерной цепи на основе бисфенола-А. Данная молекула также может подвергаться разрушению с образованием более простых низкомолекулярных веществ. Схема процесса представлена на рисунках 4, 5

Таблица 4 – Состав сольволизной жидкости  
Table 4 – The composition of the solvolysisfluid

№	Компонент	Концентрация, %
1	Бисфенол F	27
2	Ацетон	20
3	Производные метилфенилового эфира	16
4	Бисфенол А	7
5	Производные фенола	6,7
6	3-{4-[2-(4-гидроксифенил)пропан-2-ил]фенокси}пропан-1,2-диол	6
7	1-этил-4-пиперидон	5,6
8	3-метил-4-пентен-1-ол	1,7
9	триэтиламин	1,3
10	1-(этоксиметил)-3-метилбензол	1
11	Тетраэтиленэтилдиамин	0,7
12	диэтиламин	0,5
13	Продукты взаимодействия этанола и ацетона	6,5

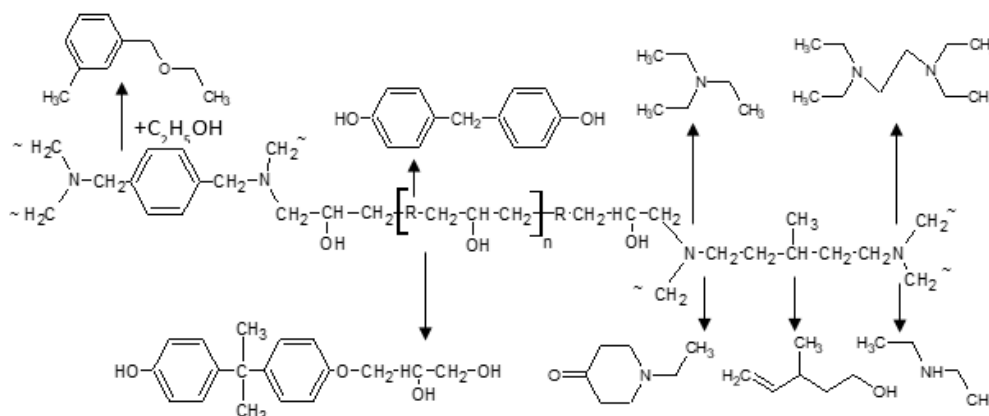


Рисунок 4 – Схема деструкции эпоксидной матрицы пластика EP-62004 в условиях сольволиза

Fig. 4 - Scheme of the destruction of the epoxy matrix of EP-62004 plastic under solvolysis conditions

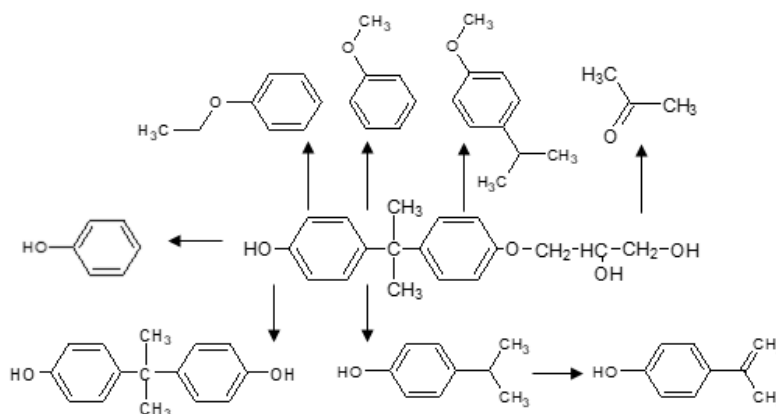


Рисунок 5 – Схема деструкции эпоксидной олигомера пластика EP-62004 в условиях сольволиза

Fig. 5 – Scheme of the destruction of the EP-62004 epoxy plastic oligomer under solvolysis conditions

## ХИМИЧЕСКИЙ РЕЦИКЛИНГ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ С ТЕРМОРЕАКТИВНОЙ МАТРИЦЕЙ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ЭТАНОЛА

Полученные при сольволизе химические соединения возможно использовать в органическом синтезе. В частности, бисфенол является основным продуктом для синтеза эпоксидных смол, фенол находит применение в производстве красителей и фенолформальдегидных олигомеров.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в рамках данной работы проведена сравнительная оценка эффективности сверхкритического сольволиза в среде этанола эпоксидного и эпоксивинилэфирного композитов. Установлено, что в среде этанола до 280 °С успешно протекают процессы алкоголиза в эпоксидной матрице. В результате получены регенерированные волокна, которые, как показано в ряде работ [11], можно использовать повторно. Полученные сольволизные жидкости преимущественно состоят из низкомолекулярных продуктов фенольного ряда, полученных в результате распада олигомера. Полученные вещества имеют широкое применение в химической промышленности.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kablov, E.N., Startsev, O.V., Krotov, A.S. & Kirillov, V.N. (2012). Climatic aging of composite aviation materials: III. Significant aging factors. *Russian Metallurgy*, 2012(4), 323–329. <https://doi.org/10.1134/s0036029512040040>.
2. Chen J., Li Z., Zhu S., Li Z. & Kong Y. (2013, August 1). Prediction of Long-Term Properties of Fiberglass Pipe Based on the Shift Factors Method. *Advanced Materials Research; Trans Tech Publications*.
3. André A., Kullberg J., Nygren D.R., Mattsson C., Nedev G. & Haghani R. (2020). Re-use of wind turbine blade for construction and infrastructure applications. *IOP Conference Series*, 942(1), 012015. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/942/1/012015>.
4. Pimenta S. & Pinho S.T. (2011). Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook. *Waste Management*, 31(2), 378–392. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.09.019>.
5. Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Технологии утилизации полимерных композиционных материалов (обзор) // *Труды Виам*. 2015. С. 62–73. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-8-9-9>.
6. Meyer L.O., Schulte K. & Grove-Nielsen E. (2009). CFRP-Recycling Following a Pyrolysis Route: Process Optimization and Potentials. *Journal of Composite Materials*, 43(9), 1121–1132. <https://doi.org/10.1177/0021998308097737>.
7. Protsenko A.E., Pimenova E. & Petrov V.V. (2020). Recycling of glass fibers sheets from thermoset reinforced plastic using thermolysis method. *IOP Conference Series*, 734(1), 012185. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/734/1/012185>.

8. Ginder R.S. & Ozcan S. (2019). Recycling of Commercial E-glass Reinforced Thermoset Composites via Two Temperature Step Pyrolysis to Improve Recovered Fiber Tensile Strength and Failure Strain. OSTI OAI (U.S. Department of Energy Office of Scientific and Technical Information). <https://doi.org/10.3390/recycling4020024>.

9. Okajima I. & Sako T. (2017). Recycling of carbon fiber-reinforced plastic using supercritical and subcritical fluids. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 19(1), 15–20. <https://doi.org/10.1007/s10163-015-0412-910>.

11. Protsenko A.E. & Petrov V.V. (2022). Recycling of Fiberglass Fillers Obtained from Polymer Composites Based on an Epoxy Vinyl Ester Binder. *Mechanics of Composite Materials*, 58(4), 537–544. <https://doi.org/10.1007/s11029-022-10048-9>.

12. Piñero-Hernanz R., García-Serna J., Dodds C.A., Hyde J.R., Poliakov M., Cocero M.J., Kingman S., Pickering S.J. & Lester E. (2008). Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions. *Journal of Supercritical Fluids*, 46(1), 83–92. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.02.008>.

### Информация об авторах

*А. Е. Проценко – кандидат технических наук, доцент кафедры «ХиХТ» Комсомольского-на-Амуре государственного университета.*

*В. В. Петров – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник УНИД Комсомольского-на-Амуре государственного университета.*

*А. Н. Проценко – кандидат химических наук, доцент кафедры «ХиХТ» Комсомольского-на-Амуре государственного университета.*

*И. А. Люхо – лаборант-исследователь УНИД Комсомольского-на-Амуре государственного университета*

### REFERENCES

1. Kablov, E.N., Startsev, O.V., Krotov, A.S. & Kirillov, V.N. (2012). Climatic aging of composite aviation materials: III. Significant aging factors. *Russian Metallurgy*, 2012(4), 323–329. <https://doi.org/10.1134/s0036029512040040>.
2. Chen, J., Li, Z., Zhu, S., Li, Z. & Kong, Y. (2013, August 1). Prediction of Long-Term Properties of Fiberglass Pipe Based on the Shift Factors Method. *Advanced Materials Research; Trans Tech Publications*. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.748.411>.
3. André, A., Kullberg, J., Nygren, D.R., Mattsson, C., Nedev, G. & Haghani, R. (2020). Re-use of wind turbine blade for construction and infrastructure applications. *IOP Conference Series*, 942(1), 012015. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/942/1/012015>.

4. Pimenta, S. & Pinho, S.T. (2011). Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook. *Waste Management*, 31(2), 378-392. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.09.019>.
5. Petrov, A.D. & Skripachev, S.Y. (2015). Recycling technologies of polymer composite materials (review). *Trudy VIAM*, 0(8), 9. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-8-9-9>.
6. Meyer, L.O., Schulte, K. & Grove-Nielsen, E. (2009). CFRP-Recycling Following a Pyrolysis Route: Process Optimization and Potentials. *Journal of Composite Materials*, 43(9), 1121-1132. <https://doi.org/10.1177/0021998308097737>.
7. Protsenko, A.E., Pimenova, E. & Petrov, V.V. (2020). Recycling of glass fibers sheets from thermoset reinforced plastic using thermolysis method. *IOP Conference Series*, 734(1), 012185. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/734/1/012185>.
8. Ginder, R.S. & Ozcan, S. (2019). Recycling of Commercial E-glass Reinforced Thermoset Composites via Two Temperature Step Pyrolysis to Improve Recovered Fiber Tensile Strength and Failure Strain. OSTI OAI (U.S. Department of Energy Office of Scientific and Technical Information). <https://doi.org/10.3390/recycling4020024>.
9. Okajima, I. & Sako, T. (2017). Recycling of carbon fiber-reinforced plastic using supercritical and subcritical fluids. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 19(1), 15-20. <https://doi.org/10.1007/s10163-015-0412-910>.
11. Protsenko, A.E. & Petrov, V.V. (2022). Recycling of Fiberglass Fillers Obtained from Polymer Composites Based on an Epoxy Vinyl Ester Binder. *Mechanics of Composite Materials*, 58(4), 537-544. <https://doi.org/10.1007/s11029-022-10048-9>.
12. Piñero-Hernanz, R., García-Serna, J., Dodds, C.A., Hyde, J.R., Poliakov, M., Cocero, M.J., Kingman, S., Pickering, S.J. & Lester, E. (2008). Chemical recycling of carbon fibre composites using alcohols under subcritical and supercritical conditions. *Journal of Supercritical Fluids*, 46(1), 83-92. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.02.008>.

#### **Information about the authors**

*A.E. Protsenko - Candidate of Technical Sciences. Associate Professor of the Department of "ChiCT" Komsomolsk-on-Amur State University.*

*V.V. Petrov - Doctor of Technical Sciences, Professor, Chief Researcher of UNID Komsomolsk-on-Amur State University.*

*A.N. Protsenko - Candidate of Chemical Sciences Associate Professor of the Department of "ChiCT" Komsomolsk-on-Amur State University.*

*I.A. Lyukho - laboratory researcher UNID Komsomolsk-on-Amur State University.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 12.01.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 12 Jan 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*



Научная статья

2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)

2.6.17. – Материаловедение (технические науки)

УДК 678

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.026



## ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Айсен Анатольевич Кычкин <sup>1</sup>, Анатолий Константинович Кычкин <sup>2</sup>,  
Алексей Геннадьевич Туисов <sup>3</sup>, Михаил Петрович Лебедев <sup>4</sup>,  
Елена Сергеевна Ананьева <sup>5</sup>

<sup>1,2,3</sup> Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, Якутск, Россия

<sup>1</sup> icen.kychkin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1540-8140>

<sup>2</sup> kychkinplasma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5276-5713>

<sup>3</sup> tuisovag@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5841-0000>

<sup>1,3,4</sup> Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН, Якутск, Россия

<sup>4</sup> m.p.lebedev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0086-9921>

<sup>5</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

<sup>5</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

<sup>5</sup> eleana2004@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5768-3912>

**Аннотация.** Исследовано влияние углеродных нанотрубок (УНТ) на свойства эпоксидного связующего. При помощи электронномикроскопических исследований показано изменение надмолекулярной структуры с образованием упорядоченных структур при введении углеродных наночастиц в эпоксидное связующее на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителя изо-метила-тетрагидрофталевого ангидрида (Изо-МТГФА). Проанализирована возможность и эффективность применения ультразвукового диспергирования УНТ в объеме связующего. Проведены исследования влияния содержанием УНТ от 0 до 0,5 масс. % в составе эпоксидного связующего на предел прочности и модуль упругости при растяжении и сжатии, ударную вязкость по Шарпи. Установлено, что при введении УНТ в состав эпоксидного связующего наблюдается изменение вязко-упруго-прочностных свойств. Экспериментально определено, что модификация концентратом на основе УНТ ведет к увеличению модуля упругости при растяжении и сжатии и ударной вязкости. При содержании УНТ в составе эпоксидного связующего в интервале 0,25 масс. % – 0,5 масс. %, наблюдается увеличение модуля упругости при растяжении на 32 % и модуля упругости при сжатии на 10 %.

**Ключевые слова:** эпоксидное связующее, углеродные нанотрубки, модификация, предел прочности, модуль упругости, ударная вязкость, связующее, РЭМ, разрушение, ультразвук, суспензия.

**Благодарности:** Выражаем благодарность ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН за возможность проведения исследований на научном оборудовании Центра и лично сотрудникам ИФТПС СО РАН Семенову С.В. и Тихонову Р.П. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема №FWRS-2022-0001) с использованием научного оборудования ЦКП Федерального исследовательского центра Якутского научного центра СО РАН в рамках реализации мероприятий по гранту № 13.ЦКП.210016.

**Для цитирования:** Влияние углеродных нанотрубок на упруго-прочностные свойства эпоксидного связующего / А. А. Кычкин [и др.] // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 201–207. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.026. EDN: <https://elibrary.ru/AOIQRТ>.

Original article

## INFLUENCE OF ONE-WALL CARBON NANOTUBES ON THE ELASTIC-STRENGTH PROPERTIES OF EPOXY BINDING

Aisen Kychkin<sup>1</sup>, Anatoliy K. Kychkin<sup>2</sup>, Aleksei G. Tuisov<sup>3</sup>, Mikhail P. Lebedev<sup>4</sup>, Elena S. Anan'eva<sup>5</sup>

<sup>1,2,3</sup> V. P. Laronov Institute of the Physical-Technical Problems of the North, Siberian Branch of the RAS, Yakutsk, Russia

<sup>1</sup> icen.kychkin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1540-8140>

<sup>2</sup> kychkinplasma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5276-5713>

<sup>3</sup> tuisovag@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5841-0000>

<sup>1,3,4</sup> Federal Research Centre "The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences", Yakutsk, Russia

<sup>4</sup> m.p.lebedev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0086-9921>

<sup>5</sup> Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

<sup>5</sup> Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

<sup>5</sup> eleana2004@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5768-3912>

**Abstract.** The article reflects the results of studies on influence of carbon nano tubes (CNT) on the elastic- strength properties of epoxy resin. Electronic-microscopic researches show the change of supramolecular structure with formation of well-organized structures at introduction carbon nano particles in epoxy binder on the basis of epoxy resin of ED-20 and isomethyl - tetrahydrothalic anhydride (iso-MTGFA) was chosen as a hardening agent. Possibility and effectiveness of use of ultrasonic dispersion of superconcentrate on basis of CNT in the composition of resin was analysed. Research of influence of CNT concentration from 0 to 0,5 mass% in the composition of epoxy resin on the tensile strength and module of elasticity at tension and compression, Charpy impact strength is carried out. It was established that when introducing CNT into the composition of epoxy resin changes of elastic-strength properties are observed. It was experimentally determined that modification by means of superconcentrate on basis of CNT results in increase of tensile strength and module of elasticity at tension and compression, Charpy impact strength. At CNT concentration in the epoxy resin composition from 0,25 mass% to 0,5 mass% increase of tensile strength at tension on 32% and module of elasticity at compression on 10 % is observed.

**Keywords:** epoxy binder, carbon nanotubes, modification, tensile strength, modulus of elasticity, impact strength, binder, SEM, destruction, ultrasound, suspension.

**Acknowledgements:** We express our gratitude to the Center for Collective Use of the FRC YSC SB RAS for the opportunity to conduct research on the scientific equipment of the Center and personally to the staff of the IFTPS SB RAS Semenov S.V. and Tikhonov R.P. The work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (subject No. FWRS-2022-0001) using the scientific equipment of the Central Collective Use Center of the Federal Research Center of the Yakut Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences as part of the implementation of activities under grant No. 13.ЦКП.210016.

**For citation:** Kychkin, A., Kychkin, A.K., Tuisov, A.G., Lebedev, M.P. & Anan'eva, E.S. (2023). Influence of one-wall carbon nano-tubes on the elastic-strength properties of epoxy binding. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 201-207. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.026. EDN: <https://elibrary.ru/AOIQRT>.

### ВВЕДЕНИЕ

Современные композиционные материалы открывают широкие возможности для развития и совершенствования конструкций, благодаря своим уникальным высоким удельным упруго-прочностным характеристикам, малой удельной массе, они с успехом конкурируют с такими «традиционными» конструкционными материалами, как сталь и

различные металлические сплавы.

В то же время сдерживающим фактором широкого применения армированных полимерных композиционных материалов (ПКМ) в высоконагруженных и высокопрочных конструкциях является невысокая вязкость разрушения и трещиностойкость полимерной матрицы, которая должна обеспечивать достижение максимальных прочностных харак-

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2023

## ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

теристик композита и удовлетворять комплексу технологических и эксплуатационных требований. Особенно эта проблема проявляется при использовании в качестве основы полимерного связующего эпоксидных смол. Известно, что именно длительная прочность связующего определяет долговечность ПКМ, при которой обеспечивается его монолитность в процессе эксплуатации под влиянием различных постоянных и знакопеременных нагрузок. Решением данной проблемы может быть либо разработка новых полимерных матриц, либо модификация уже существующих.

Одним из перспективных методов повышения физико-механических свойств связующих является модификация углеродными наноматериалами (углеродными нанотрубками, нановолокнами, наночастицами). Обладая удельным низким весом, пластичностью и термической стабильностью размеров, углеродные наноматериалы являются перспективным материалом для создания новых высокоэффективных композиционных материалов.

### МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В качестве объекта модификации выбрано связующее горячего отверждения ЭДИ на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 с ангидридным отвердителем Изо-МТГФА. Модифицирующая добавка – углеродные нанотрубки (УНТ) – применялась в виде суспензии эпоксидной смолы, содержащего 1 масс. % углеродных нанотрубок. На рисунке 1 показаны снимки порошка УНТ при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ) на аппарате JEOL JSM 7800F.

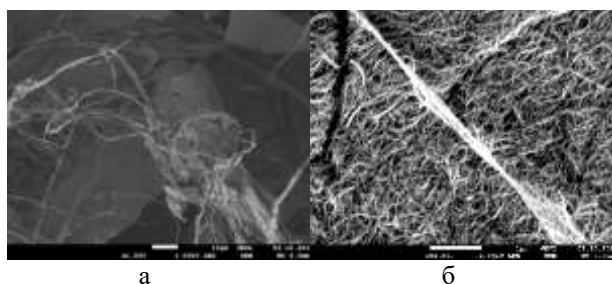


Рисунок 1 – Изображение РЭМ УНТ порошка «TUBALL™» при увеличении x1000 (а), x20000 (б)  
Figure 1 – SEM image of CNT powder "TUBALL™" at magnification x1000 (a), x20000 (b)

Условием положительного влияния модификации на свойства полимерной матрицы является равномерное распределение в ней частиц модификатора. Дезинтеграции частиц является актуальной технологической задачей. Равномерное объемное распределение частиц, мобилизация их индивидуального структурного и электронного потенциала на

целевое взаимодействие с объектом наномодифицирования (граница раздела фаз) являются основными проблемными этапами нанотехнологии. Трудность равномерного распределения связана не только с энергетической активностью наночастиц, но и с процессом их седиментации в вязкой среде.

Для разрушения сил, связывающих агрегаты, наиболее эффективной является предварительная подготовка растворов и/или суспензии с добавками наночастиц. В качестве дисперсной среды для получения одномерной композиции и достижения относительно равномерного распределения частиц УНТ была выбрана эпоксидная смола ЭД-20.

Для формирования одномерной композиции с модификатором в объеме связующего проводилось диспергирование частиц при помощи ультразвукового аппарата «ВОЛНА» УЗТА-1/22-ОРв при интенсивности 15 Вт/см<sup>2</sup> в течение 240 минут

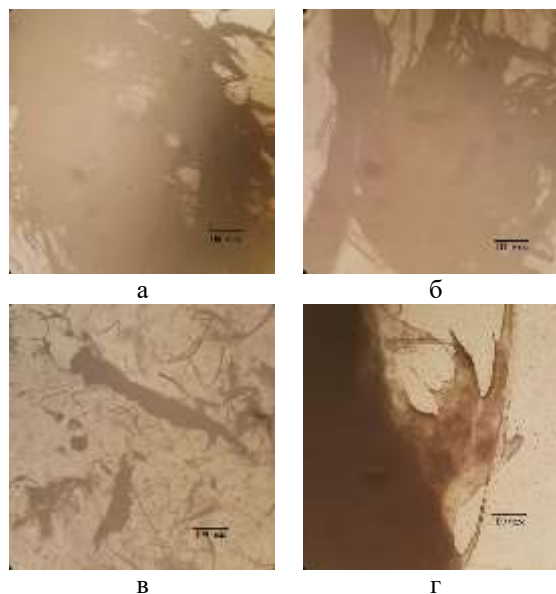


Рисунок 2 – Распределение частиц УНТ в смоле, где а – без ультразвуковой обработки (УО), б – с УО в течение 60 мин., в – с УО в течение 120 мин., г – с УО в течение 240 мин

Figure 2 - Distribution of CNT particles in the resin, where a - without ultrasonic treatment (UT), b - with UR for 60 min., c - with UR for 120 min., d - with UR for 240 min

После диспергирования образцы суспензии исследовались на седиментационную устойчивость путем экспонирования образцов в нормальных условиях в течение суток с последующей оценкой их оптической прозрачности на просвет и наличие осадка.

Для оценки влияния ультразвуковой обработки суспензия исследовалась на оптическом микроскопе, чтобы оценить равномерность рас-

пределения частиц в объеме смолы (рисунок 2).

Данные рисунка 2 свидетельствуют, что при ультразвуковой обработке эпоксидной смолы с УНТ наблюдается дезагломерирование частиц при УО 240 мин.

После приготовления суспензии проводится стадия дозирования растворов необходимых компонентами заданных количественных отвердителя, эпоксидно-диановой смолы, ускорителя и происходит процесс смешивания. Состав эпоксидного связующего с добавлением модификаторов представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав эпоксидного связующего с добавлением модификаторов

Table 1 – Title of the table

УНТ	Компоненты, вес. %			
	Суспензия 1% УНТ	Эд–20	Изо–МТГФА	УП 606/2
0	0	56,7±0,5	42,5±1,5	0,8±0,2
0,01	1±0,5	55,8±0,5	42,4±1,5	0,8±0,2
0,1	10±0,5	46,8±0,5	42,4±1,5	0,8±0,2
0,25	25±0,5	31,8±0,5	42,4±1,5	0,8±0,2
0,5	50±0,5	6,9±0,5	42,3±1,5	0,8±0,2

Оценка влияния модифицирующей добавки УНТ на упруго-прочностные свойства эпоксидного связующего оценивалась путем испытания образцов на растяжение (ГОСТ 11262-80), сжатие (ГОСТ 4651-2014) и ударную вязкость (ГОСТ 4647-80) при этом степень наполнения исследуемых образцов варьировалась от 0,05 до 0,50 масс. %. Отвержденные образцы испытывали на универсальной машине INSTRON модели 3369 с наибольшей предельной нагрузкой 50кН, ценой деления шкалы 0,01 кН и погрешностью силовой измерителя ±0,1 %. Структурные изменения оценивались по фрактограммам поверхностей разрушения, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Эпоксидная смола является довольно хрупким полимерным материалом, поэтому её разрушение инициируется локализацией напряжений на поверхности или в объёме образца. Этими местами являются дефекты, которые могли образоваться в процессе формирования образца, например, поры. В процессе нагружения материала напряжения локализуются в местах дефектов, и при превышении этих напряжений происходит образова-

204

ние и рост магистральной трещины, которая в конечном итоге приводит к его разрушению. Основной задачей введения модифицирующих добавок в эпоксидную матрицу является повышение вязкости разрушения связующего за счет создания структуры, эффективно сопротивляющейся зарождению и развитию структурной поврежденности [5].

Для ненаполненного полимера (рисунки 3, а и 3, в) поверхность разрушения достаточно однородна, трещина, распространяясь, не встречает серьезных задержек. Фрактографии поверхности разрушения наполненного УНТ эпоксидного связующего показали, что введение УНТ существенно изменяет надмолекулярную структуру, вызывает интенсивное структурообразование и формирование упорядоченных структур, содержащих новые образования совершенно иного качества, что отчетливо видно по характеру изменения поверхности разрушения модифицированных связующих (рисунок 3, б и 3, г).

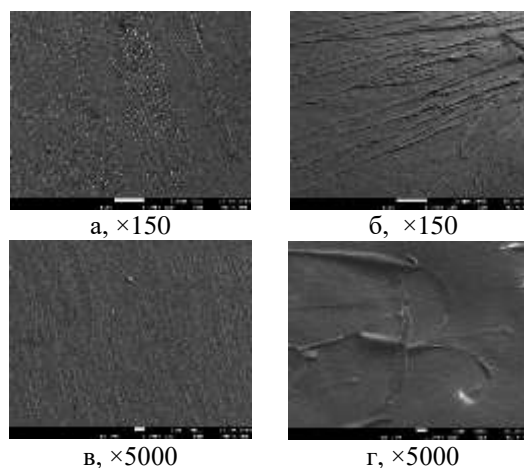


Рисунок 3 – Поверхность разрушения немодифицированного эпоксидного связующего (а, в) и модифицированного эпоксидного связующего (б, г) с содержанием УНТ 0,10 % масс.

Figure 3 - Destruction surface of an unmodified epoxy binder (a, c) and a modified epoxy binder (b, d) with a CNT content of 0.10% wt.

Поверхность разрушения модифицированного эпоксидного связующего отличается наличием ступеней («чешуек») разрушения, которые свидетельствуют, о том, что УНТ создают препятствия на пути продвижения фронта развития структурной поврежденности. Ожидаемо повышение вязкости разрушения модифицированных образцов. Кроме того, УНТ определенным образом (радиально) ориентируют области связующего, тем самым изменяя распределение напряжений на локальных участках. Взаимодействие этих полей напряжений между собой при относительно равномерном распределении УНТ в объеме связующего формируют физический



## ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

каркас, который может способствовать увеличению прочности на сжатие и изгиб. При этом прочность на растяжение уменьшается

Результаты испытаний представлены на рисунках 4–6.

Анализ результатов исследований показывает, что оптимально эффективной, в рам-

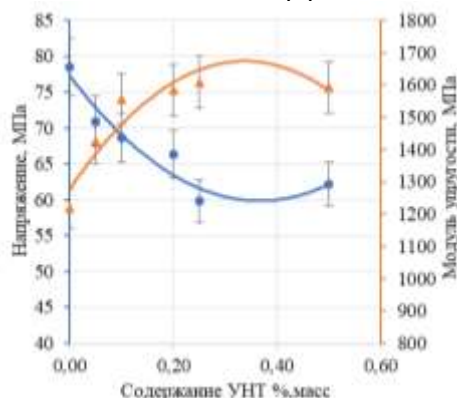


Рисунок 4 – Зависимость напряжения и модуля упругости при растяжении от содержания УНТ  
Figure 4 – Dependence of stress and tensile modulus on CNT content

ках проведенных исследований, является степень наполнения 0,10 масс. %. В данной точке наблюдается одновременный рост упруго-прочностных характеристик – модулей упругости при сжатии и растяжении, прочности при сжатии и ударной вязкости.

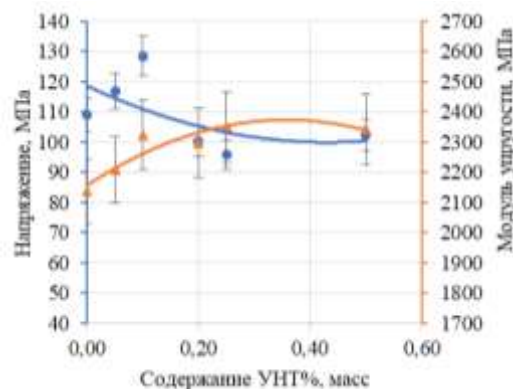


Рисунок 5 – Зависимость напряжения и модуля упругости при сжатии от содержания УНТ  
Figure 5 – Dependence of stress and compressive modulus on CNT content

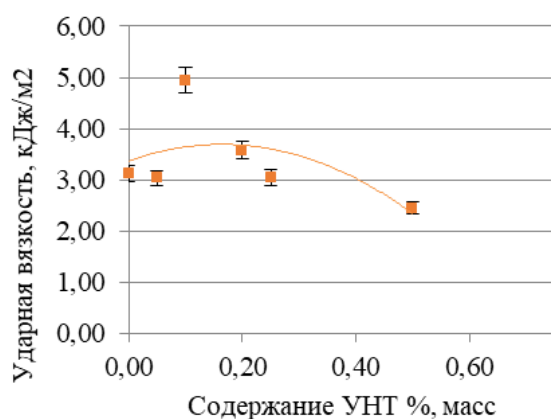


Рисунок 6 – Зависимость ударной вязкости от содержания УНТ  
Figure 6 – Dependence of impact strength on CNT content

Тенденция снижения прочности на растяжение объяснима и понятна, УНТ создают стерические ограничения и формируют физический каркас, сдерживающий предельно возможные деформации, которые были характерны для немодифицированного связующего. Сравнительные результаты исследования эффективности модификации эпоксидного связующего добавкой УНТ представлены в таблице 2.

Стабильность и воспроизводимость достигаемых эффектов очень чувствительны к однородности распределения и степени диспергируемости УНТ, которые присутствуют в системе в виде агломератов различных размеров. Следовательно, одним из ключевых вопросов при оценке эффективности модификации является вопрос о распределении и размерах УНТ в объеме.

Таблица 2 – Сравнительные результаты испытаний

Table 2 – Comparative test results

УНТ масс %	Напряжение при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, МПа	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Напряжение при сжатии, МПа	Модуль упругости при сжатии, МПа
0,00	78±7,0	1216±85	3,12±0,4	109±12	2135±64
0,05	71±6,0	1425±84	3,03±0,35	116±12	2207±55
0,10	68±5,50	1555±95	4,94±0,40	128±11	2324±60
0,20	66±5,50	1583±77	3,58±0,35	100±8	2297±67
0,25	59±4,55	1608±82	3,05±0,28	95±7	2348±70
0,50	62±5,00	1592±98	1,95±0,17	102±11	2343±65

## ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые образцы эпоксидного связующего показали, что при добавлении УНТ наблюдается увеличение модуля упругости при растяжении и сжатии. При содержании УНТ в составе эпоксидного связующего в интервале 0,25 масс. % – 0,5 масс. % наблюдается увеличение модуля упругости при растяжении на 32 % и модуля упругости при сжатии на 10 %.

На снимках поверхности разрушения наблюдаются микротрещины, формирующиеся в матрице под действием локальных напряжений. При взаимодействии с частицами модификатора начинают активно ветвиться, благодаря чему на поверхности разрушения происходит фрагментация матрицы с более мелким шагом по сравнению с немодифицированным эпоксидным связующим. В результате энергия, передаваемая образцу при деформировании, рассеивается на большем количестве структурных элементов, тем самым увеличивая работу разрушения.

Существенное увеличение значения ударной вязкости наблюдается при содержании УНТ в составе эпоксидного связующего в количестве 0,10 масс. % и составляет  $4,94 \pm 0,40$  кДж/м<sup>2</sup>, относительно  $3,12 \pm 0,4$  кДж/м<sup>2</sup> чистого эпоксидного связующего без добавления УНТ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью РЭМ показано образование центров концентрации напряжения, в качестве которых выступают частицы модификатора. Они формируют в объеме связующего каркас частиц, которые повышают жесткость структуры и соответственно эффективность сопротивления сжимающим нагрузкам.

При переизбытке частиц гетерогенность приводит не только к локальному ветвлению трещины, но и к хрупкому разрушению упрочненных фрагментов.

Полученные результаты механических испытаний свидетельствуют, что положительный эффект проявляется при модификации УНТ – от 0,1 и до 0,2 % масс., и дальнейшее их увеличение приводит к снижению прочностных показателей.

## Информация об авторах

А. А. Кычкин – научный сотрудник лаборатории Композиционных материалов Арктики и Субарктики ФИЦ ЯНЦ СО РАН.

А. К. Кычкин – к.т.н., ведущий научный сотрудник отдела физикохимии материалов и технологий ИФТПС СО РАН.

А. Г. Туисов – к.т.н., старший научный сотрудник Лаборатории Композиционных

материалов Арктики и Субарктики ФИЦ ЯНЦ СО РАН.

М. П. Лебедев – чл.-корр. РАН, д.т.н. главный научный сотрудник отдела физикохимии материалов и технологий ИФТПС СО РАН.

Е. С. Ананьева – кандидат технических наук, доцент кафедры «Современные специальные материалы» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, доцент кафедры «Наноконпозиционные материалы» Новосибирского государственного университета.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Iartsev V.P., Podolsk M.A. (2014). Composites on the basis of polyester resin with polymeric additions. *Announcer TGTU* (3) pp.557-563. (In Russ.).
2. Sokolenko I.V. (2014). Perspective fillers for the polyester composites. The International scientific research 2–4, pp. 92–93. (In Russ.).
3. Vigdorovich V.I. (2013). Carbon nanomaterials and composites on their basis. *Announcer of the Tambov university. Series: Natural and technical sciences* 4. pp. 1220–1228. (In Russ.).
4. Vereshagin A.L. (2001). Ultrafine diamonds of detonation synthesis. *Biisk: Pub. of Altaj State Technical University*. pp. 177. (In Russ.).
5. Putilov A.V. (2002). Nanomaterials and nanotechnologies are a breach in the future. *Engineering-chemical science for advanced technologies*. M. : Science, pp. 284. (In Russ.).
6. Marakhovsky P.S., Kondrashev S.V., Akatenkov R.V., Aleksashin V.M. and others (2015). On the modification of heat-resistant epoxy binders with carbon nanotubes. *Bulletin of the Moscow State Technical University named after N.E. Bauman*. (2), p. 118–127 (In Russ.).
7. Domun N., Hadavinia H., Zhang T., Sainsbury T., Liaghata G.H. & Vahida S. (2015). Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials – a review of the current status. *Nanoscale*, (7), p.10294–10329.
8. Inam F. and Luhyna N. Carbon Nanotubes for Epoxy Nanocomposites. A Review on Recent Developments. *In proceeding of 2nd International Conference on Advanced Composite Materials and Technologies for Aerospace Applications*. Wrexham, UK, 2012. p. 80–86.
9. Moosa A.A., Ramazani A.S.A., Ibrahim M.N. (2015). Effects of Carbon-Nanotubes on the Mechanical and Electrical Properties of Epoxy Nanocomposites. *International Journal of Current Engineering and Technology*, (5), p. 3253.
10. Muhammad Ismail A.H., Risby M.S., Ali A., Sapuan S.M. & Hoque M.E. (2015). Flexural strength and fracture toughness of carbon Nanotubes (CNTs) reinforced epoxy composites. *In Proceedings of Seventh The IIER International Conference*. Singapore. p. 44–48.
11. Mohamed I., Saleh N.J., Mohmoud L.H. (2015). Studying the Mechanical Properties of Epoxy

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК  
НА УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Carbon Nanotubes Composite. *College of Engineering Journal (NUCEJ)*, (1), p. 84–90.

**Information about the authors**

*Aisen Kychkin - Researcher of the Laboratory of Composite Materials of the Arctic and Subarctic, Federal Research Center "The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences».*

*A.K. Kychkin - Ph.D. Tech, Leading Researcher of the Department of Physical Chemistry of Materials and Technologies, V.P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.*

*A.G. Tuisov - Ph.D. Tech, Senior Researcher at the Laboratory of Composite Materi-*

*als of the Arctic and Subarctic, Federal Research Center "The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences".*

*M.P. Lebedev - Corresponding Member RAS, Doctor of Technology, Chief Researcher of the Department of Physical Chemistry of Materials and Technologies, V.P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences*

*E.S. Anan'eva - Ph.D. Tech., Associate Professor of the Department of Modern Special Materials, Polzunov Altai State Technical University, Associate Professor of the Department "Nanocomposite Materials" of Novosibirsk State University.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 12.01.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 12 Jan 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*



Научная статья

2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)  
УДК 678: 678.4

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.027



## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВОДОНАБУХАЮЩИХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА И НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Хак Нгок Хо <sup>1</sup>, Алевтина Петровна Рахматуллина <sup>2</sup>, Куанг Зиен Ле <sup>3</sup>,  
Вьет Хынг Данг <sup>4</sup>

<sup>1,2</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

<sup>3,4</sup> Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, Viet Nam

<sup>1</sup> hokhacngoc94@gmail.com

<sup>2</sup> rah-al@yandex.ru

<sup>3</sup> dien.lequang@hust.edu.vn

<sup>4</sup> dang.viethung@hust.edu.vn

**Аннотация.** Водонабухающие резины (ВНР) представляют собой новый вид эластомерных функциональных материалов. Они обладают свойствами обычных эластомеров, а также способны набухать при контакте с жидкостями. Разработаны ВНР на основе смесей натурального каучука (НК) и суперабсорбционного полимера – натрий-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ), полученных методом жидкофазного совмещения их водных суспензий. Проведены исследования по модификации ВНР на основе НК/Na-КМЦ наноцеллюлозой (НЦ) для улучшения физико-механических свойств до и после набухания резин в различных жидких средах. Соотношение полимеров в их смесях варьировалось. На их основе приготовлены композиции в смесителе Brabender «Plasti-CorderLab-Station». Вулканизацию проводили в гидравлическом прессе в течение 12 мин. при температуре 145 °С под давлением 10 МПа. Исследовано набухание вулканизатов в дистиллированной воде, пластовой воде, нефти («Нурлатнефть»). Физико-механические показатели резин определены на разрывной машине (INSTRON5582 – 100kN). Морфология резин исследована методом растровой микроскопии на приборе (JEOL-JSM-6510). Установлено увеличение степени набухания ВНР в жидких средах и снижение их физико-механических свойств при повышении содержания Na-КМЦ. Набухаемость ВНР зависит от среды и располагается в ряд: дистиллированная вода > пластовая вода > нефть. Максимальное набухание в дистиллированной воде (805 % мас.) имеют ВНР на основе смеси 50 НК/48,5 Na-КМЦ/1,5 НЦ (% мас.). ВНР, модифицированные наноцеллюлозой (2,0 % мас.), имеют лучшие физико-механические свойства до и после набухания: условная прочность при растяжении равна 7,8 МПа (до набухания) и 3,6 МПа (после набухания) по сравнению с немодифицированным ВНР: 6,0 МПа – до набухания и 2,8 МПа – после набухания. Увеличение содержания наноцеллюлозы в вулканизатах приводит к росту их твердости по Шору А.

**Ключевые слова:** водонабухающие резины, суперабсорбирующий полимер, пакер, натуральный каучук, натрий-карбоксиметилцеллюлоза, наноцеллюлоза, физико-механические свойства, степень набухания.

**Для цитирования:** Использование наноцеллюлозы для модифицирования водонабухающих резин на основе натурального каучука и натрий-карбоксиметилцеллюлозы / Х.Н. Хо [и др.] // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 208–216. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.023. EDN: <https://elibrary.ru/USTCKL>.

Original article

## USE OF NANOCELLULOSE FOR MODIFYING WATER-SWELLING RUBBERS BASED ON NATURAL RUBBER AND SODIUMCARBOXYMETHYLCELLULOSE

Khac N. Ho <sup>1</sup>, Alevtina P. Rakhmatullina <sup>2</sup>, Quang D. Le <sup>3</sup>, Viet H. Dang <sup>4</sup>

<sup>1, 2</sup> Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

<sup>3, 4</sup> Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, Viet Nam

<sup>1</sup> hokhacngoc94@gmail.com

<sup>2</sup> rah-al@yandex.ru

<sup>4</sup> dien.lequang@hust.edu.vn

<sup>5</sup> dang.viethung@hust.edu.vn

**Abstract.** Water-swelling rubbers (WSR) are a new type of elastomeric functional materials. They have the properties of conventional elastomers and are also able to swell when in contact with liquids. WSRs have been developed based on mixtures of natural rubber (NR) and a superabsorbent polymer - sodium carboxymethylcellulose (Na-CMC), obtained by the method of liquid-phase combination of their aqueous suspensions. Investigations have been carried out on the modification of WSR based on NR/Na-CMC with nanocellulose (NC) to improve the physical and mechanical properties before and after rubber swelling in various liquid media. The ratio of polymers in their mixtures varied. Compositions were prepared on their basis in the BrabenderPlasti-Corder Lab-Station mixer. Vulcanization was carried out in a hydraulic press for 12 min. at a temperature of 145 °C under a pressure of 10 MPa. The swelling of vulcanizates in distilled water, formation water, oil (Nurlatneft) was studied. The physical and mechanical properties of rubbers were determined on a tensile testing machine (INSTRON 5582 - 100kN). The rubber morphology was studied by scanning microscopy on a (JEOL-JSM-6510) instrument. An increase in the degree of swelling of WSR in liquid media and a decrease in their physical and mechanical properties with an increase in the content of Na-CMC were established. The swellability of WSR depends on the medium and is arranged in a row: distilled water > formation water > oil. The maximum swelling in distilled water (805% wt.) have WSR based on a mixture of 50 NR/48,5 Na-CMC/1,5 NC (% wt.). WSR modified with nanocellulose (2,0% wt.) have better physical and mechanical properties before and after swelling: the conditional tensile strength is 7,8 MPa (before swelling) and 3,6 MPa (after swelling) compared to unmodified WSR: 6,0 MPa - before swelling and 2,8 MPa - after swelling. An increase in the content of nanocellulose in vulcanizates leads to an increase in their hardness according to Shore A.

**Keywords:** water-swelling rubbers, superabsorbent polymer, packer, natural rubber, sodium carboxymethylcellulose, nanocellulose, physical-mechanical properties, swelling degree.

**For citation:** Ho, Kh. N., Rakhmatullina, A. P., Le, Q. D. & Dang, V. H. (2023). Use of nanocellulose for modifying water-swelling rubbers based on natural rubber and sodium carboxymethylcellulose. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 208-216. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.027. EDN: <https://elibrary.ru/USTCKL>.

### ВВЕДЕНИЕ

В некоторых современных технологических процессах и конструкциях в настоящее время востребованы материалы со специальными свойствами, способные увеличиваться в объеме в результате набухания. Уплотнение конструкций с помощью набухающих резинотехнических изделий ускоряет, упрощает и удешевляет монтажные работы, а также продлевает срок эксплуатации узлов механизмов [1]. В настоящее время набухающие пакеры все больше используются в технологиях нефтедобычи для разобщения

*POLZUNOVSKIY VESTNIK № 2 2023*

пластов и ограничения межпластовых потоков [2]. Уплотнительные элементы для пакеров изготовлены из набухающих резин, способных увеличиваться в массе и объеме в результате контакта с определенными жидкостями (вода, нефть) [1, 3].

ВНР обычно получают путем диспергирования различных видов суперабсорбирующих полимеров (САП) и других ингредиентов в обычных гидрофобных каучуках с последующей вулканизацией. САП отвечают за поглощение и удержание воды внутри резиновой матрицы. Молекулы воды могут попадать

в ВНР по разным механизмам, таким, как диффузия, капиллярность и поверхностная адсорбция [4]. Двумя основными определяющими силами являются сила расширения, создаваемая суперабсорбирующим полимером, и сила сопротивления деформации эластомеров. Равновесное набухание может быть достигнуто, когда эти две силы сбалансированы. Основная проблема ВНР заключается в том, что суперабсорбирующий полимер плохо диспергируется в гидрофобной резине, поэтому САП может легко выделяться из резиновой матрицы, что приводит к снижению способности к набуханию, ухудшению физико-механических свойств и уменьшению длительности эксплуатации [5].

Данное исследование посвящено разработке ВНР на основе смесей натурального каучука, Na-КМЦ и наноцеллюлозы, полученных в жидкой фазе, с хорошими физико-механическими свойствами до и после набухания и повышенной степенью набухания.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В составе базовой резиновой смеси использованы натуральный каучук (выделенный из латекса с содержанием сухого каучука 60 %, полученного с завода по производству натурального каучука в г. Хатинь, Вьетнам), сера (ГОСТ 127.4-93), оксид цинка (ГОСТ 202-84), Сульфенамид Ц (ТУ 113-03-469-80), стеариновая кислота (ГОСТ 6484-96).

В качестве суперабсорбирующего полимера вводили натрий карбоксиметилцеллюлозу (ТУ 2216-047-97457491-2011, влажность не более 10 %, содержание Na-КМЦ не менее 50 %). В качестве армирующего наполнителя использовали наноцеллюлозу (НЦ), получение которой описано в [6].

Смеси натурального каучука, суперабсорбирующего полимера и наноцеллюлозы получали методом жидкофазного совмещения их дисперсий при комнатной температуре. Сначала готовили водные суспензии Na-КМЦ с концентрацией 7 % мас. и наноцеллюлозы с концентрацией 3 % мас., после чего их последовательно вводили в латекс натурального каучука при перемешивании (мешалка АА99-0920) в течение 30 мин. со скоростью 600 об/мин. В полимерной смеси содержание Na-КМЦ варьировали от 25 % мас. до 55 % мас., содержание НЦ варьировали от 0 % мас. до 5 % мас. Далее полученные смеси высушивали в термошкафу при температуре 80 °С до постоянной массы. При вулканизации натурального каучука применяли серную систему вулканизации. Рецепт базовой резиновой смеси представлена в таблице 1.

Для сравнения по аналогичной рецептуре получали композиты традиционным способом (в твердой фазе).

Таблица 1 – Рецепт базовой резиновой смеси на основе натурального каучука

Table 1 - The formulation of the base rubber compound based on natural rubber

Компоненты	Количество, мас.ч
Натуральный каучук	100,0
Сера	3,5
Сульфенамид Ц	0,7
Стеариновая кислота	0,5
Оксид цинка	2,0

В опытных образцах с уменьшением содержания НК в смеси полимеров эквивалентно снижали количество ингредиентов вулканизирующей группы и активаторов вулканизации.

Смешение смеси (натуральный каучук + Na-КМЦ + НЦ) проводили с ингредиентами вулканизации в смесителе Brabender «Plasti-CorderLab-Station» при температуре 70 °С. Полученные смеси подвергали вулканизации в гидравлическом прессе в течение 12 мин при температуре 145 °С под давлением 10 МПа. Получали вулканизаты толщиной 2 мм.

Физико-механические показатели определяли на разрывной машине (INSTRON 5582 – 100kN) по ГОСТу 270-75. Твердость по Шору А оценивали с помощью твердомера ТШ-200 по ГОСТу 263-75.

Характеристики набухания ВНР изучали в дистиллированной воде, модельной пластовой воде (химический анализ представлен в таблице 2) и нефти (предоставлена компанией «Нурлатнефть», содержание серы 2,82 % мас., концентрация хлористых солей 49,7 мг/дм<sup>3</sup>, плотность 922 кг/м<sup>3</sup>). Степень набухания ( $\Delta m$ ) в различных жидкостях измеряли по ГОСТ Р ИСО 1817-2009 и определяли по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_{\text{наб}} - m_0}{m_0} \cdot 100, \%$$

где  $m_0$  – начальная масса образца;  $m_{\text{наб}}$  – масса набухшего образца.

Таблица 2 – Химический анализ пластовой воды

Table 2 – Chemical analysis of formation water

pH	Показатели химического анализа, мг-экв/л					
	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>
6,3	139	0,7	0,2	11	3	70

Для исследования качества диспергирования ингредиентов в резиновой матрице использовали сканирующий электронный

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВОДОНАБУХАЮЩИХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА И НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

микроскоп (СЭМ) JEOL - JSM-6510 с ускоряющим напряжением 4 кВ. СЭМ-изображения получали со среза поверхности ВНР, предварительно помещенных в жидкий азот.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки эффективности применения ВНР при эксплуатации самым важным показателем является способность набухания при контакте ВНР с различными жидкостями. Динамика набухания ВНР в дистиллированной воде, пла-

стовой воде и нефти представлена в таблице 3. Степень набухания зависит от содержания Na-KMЦ в резине: увеличение содержания Na-KMЦ приводит к повышению степени набухания во всех изученных средах. Максимальная степень набухания достигается через 10 суток экспозиции в дистиллированной воде для образцов с содержанием Na-KMЦ 55 % мас. и составляет 905 % мас. (табл. 3).

Таблица 3 – Изменение массы ВНР при контакте с различными жидкостями

Table 3 – Change in the mass of WSR upon contact with various liquids

№	ВНР на основе НК/Na-KMЦ (% мас.)	Изменение массы ВНР (в %) через			
		1 сутки	5 суток	10 суток	30 суток
При экспозиции в дистиллированной воде					
1	100/0 (контроль)	+0,5	+1	+1,2	+1,3
2	75/25	+86	+220	+270	+305
3	70/30	+117	+309	+345	+370
4	65/35	+170	+346	+410	+448
5	60/40	+182	+450	+553	+607
6	55/45	+203	+535	+671	+743
7	50/50	+235	+587	+785	+778
8	45/55	+278	+728	+905	+891
При экспозиции в пластовой воде					
9	100/0 (контроль)	+0,4	+1	+1,2	+1,3
10	75/25	+60	+150	+185	+208
11	70/30	+84	+224	+250	+268
12	65/35	+119	+243	+288	+314
13	60/40	+135	+284	+350	+384
14	55/45	+149	+332	+416	+460
15	50/50	+164	+360	+481	+487
16	45/55	+178	+441	+535	+545
При экспозиции в нефти					
17	100/0 (контроль)	+42	+100	+115	+137
18	75/25	+33	+63	+82	+99
19	70/30	+30	+58	+75	+90
20	65/35	+27	+53	+69	+81
21	60/40	+25	+48	+63	+73
22	55/45	+24	+46	+56	+65
23	50/50	+23	+43	+50	+62
24	45/55	+21	+40	+44	+60

При экспозиции в пластовой воде степень набухания ВНР имеет те же закономерности, что и для ВНР в дистиллированной воде, но степень набухания немного меньше. Это связано с меньшей диффузионной активностью молекул воды, в которых содержатся ионы  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  и др. Способность гидросорбционных компонентов в ВНР поглощать воду зависит от концентрации ионов в жидкости, а существование валентных катионов в пластовой воде препятствует образованию водородных связей полимера с молекулами воды [7].

По сравнению с ВНР на основе БНКС-28 АМН [8, 9] образцы на основе НК обладают лучшей способностью к набуханию в нефти. Введение Na-KMЦ в резиновые смеси приводит к уменьшению степени набухания в нефти. Наблюдается обратно пропорциональная зависимость: с увеличением содержания Na-KMЦ в ВНР снижается степень набухания (табл. 3). Это можно объяснить нерастворимостью в нефти натрий-карбоксиметилцеллюлозы, содержащей гидроксильные и карбоксиметильные функциональные группы. Процесс диффузии нефти



усложняется при наличии гидрофильного компонента в резиновой матрице [10].

Для оценки эффективности разработанных ВНР кроме способности к набуханию очень важными показателями являются их физико-механические свойства. Так как набухание ВНР с содержанием Na-КМЦ в смеси НК/Na-КМЦ от 25 до 35 % мас. недостаточное, то поэтому для физико-механических испытаний были выбраны образцы с содержанием Na-КМЦ 40 % мас. и выше. Для базовых резин условная прочность при растяжении составляет 30,9 МПа, относительное удлинение – 760 %. На рисунке 1 представлены изменения физико-механических свойств ВНР с различным содержанием Na-

КМЦ после 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и нефти. Повышение содержания Na-КМЦ в ВНР приводит к снижению физико-механических свойств, особенно после экспозиции в нефти (рис. 1). Например, при содержании Na-КМЦ 50 % мас. в резине условная прочность при растяжении изменяется с 6,1 МПа до 1,7 МПа, относительное удлинение при разрыве снижается с 540 % до 270 % после 7 суток экспозиции в нефти.

Однако в целом, по сравнению с результатами исследований [8, 9, 11], разработанные ВНР до набухания имеют лучшие показатели по условной прочности при растяжении и относительному удлинению при разрыве.

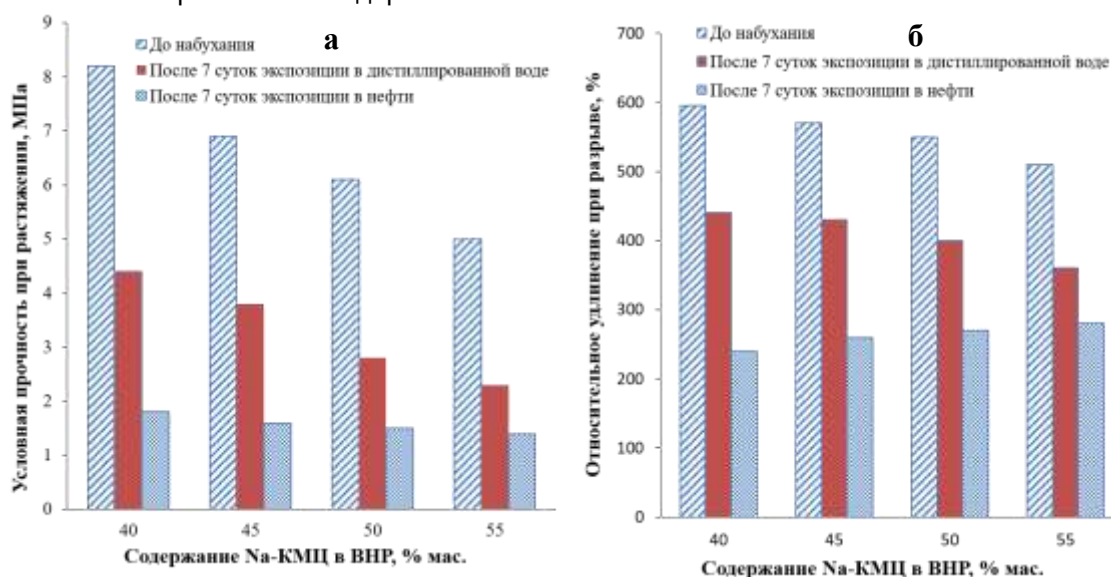


Рисунок 1 – Изменение показателей: (а) условной прочности при растяжении; (б) относительного удлинения при разрыве после 7 суток экспозиции ВНР в дистиллированной воде и нефти

Figure 1 – Change of indicators: (a) conditional tensile strength, (b) relative elongation at break after 7 days of exposure to WSR in distilled water and oil

Таким образом, ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ, полученных в жидкой фазе, пропускают молекулы воды в объем материала, в результате обладают хорошими свойствами набухания. Но недостатками являются слабые прочностные свойства образцов после набухания. Данную проблему можно решить применением поверхностно-активных веществ различной природы, добавок, способствующих совместимости, высокодисперсных наполнителей и др. [12–14]. В работе [9] использовали дисперсную целлюлозу из льна с размером  $10 \div 100$  мкм, что позволило повысить условную прочность при разрыве ВНР на 10–15 %.

Нами в качестве промотора прочностных свойств использована наноцеллюлоза, полученная из бамбука [6]. Морфологические характери-

стики наноцеллюлозы представлены на рисунке 2. Видно, что поперечный размер наноцеллюлозы варьируется в интервале 40–100 нм.

На основе полученных результатов исследований для дальнейших экспериментов выбран состав смеси НК/Na-КМЦ = 50/50 мас. %, как оптимальный вариант по степени набухания и по удовлетворительному уровню физико-механических свойств ВНР на их основе.

Набухание в дистиллированной воде ВНР, модифицированных наноцеллюлозой, имеет те же закономерности, что и ВНР, не содержащие НЦ (рис. 3), но процесс набухания происходит медленнее, особенно в первые 5 суток. При содержании наноцеллюлозы в резине 1,5 % мас. наблюдается увеличение степени набухания ВНР (от 755 до 805 % мас.).

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВОДОНАБУХАЮЩИХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА И НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

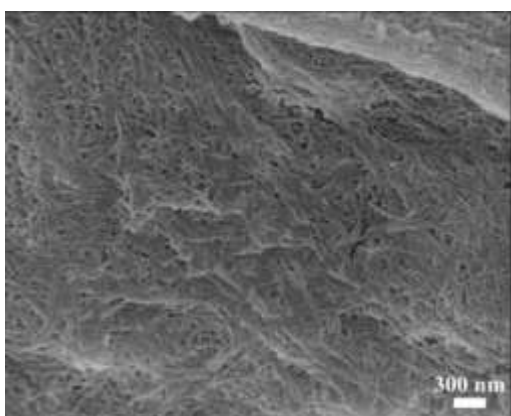


Рисунок 2 – СЭМ-изображение поверхности наноцеллюлозы, полученной из бамбука [6]

Figure 2 – SEM image of a bamboo derived nanocellulose surface [9]

Дальнейшее увеличение содержания НЦ выше 2 % мас. приводит к снижению конечной степени набухания. Это связано с образованием более грубой целлюлозной сетки (или с образованием агломератов), которая ведет себя как барьерная фаза, следовательно, ограничивает диффузию воды [15]. Значения степени набухания данных образцов в нефти и пластовой воде практически не отличаются от аналогичных показателей резин, не содержащих модификатор.

Таблица 4 – Физико-механические свойства ВНР, модифицированных наноцеллюлозой

Table 4 – Physico-mechanical properties of WSR modified by nanocellulose

ВНР на основе НК/Na-КМЦ/НЦ (% мас.)	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	Твердость по Шору А, усл.ед.
50/50,0/0	6,0	550	36,7	78,0
50/48,5/1,5	7,1	530	40,2	80,5
50/48,0/2,0	7,8	510	38,3	81,5
50/47,5/2,5	6,6	480	37,6	82,0
50/45,0/5,0	4,9	430	37,4	84,0
Импортные ВНР "KRAIBURG"[11]	5,1	370	-	87,0

Более высокое содержание модификатора в композитах приводит к уменьшению этого показателя. Возможно, это связано с неравномерным диспергированием НЦ в полимерной матрице [16].

Результаты изменения основных физико-механических свойств модифицированных ВНР после 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и нефти представлены на рисунке 4. Видно, что наличие наноцеллюлозы в ВНР позволяет сохранить на необходимом уровне физико-механические свойства после воздействия жид-

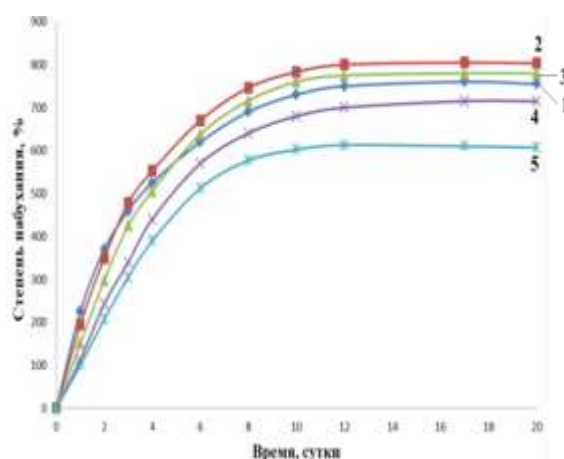


Рисунок 3 – Кинетические кривые набухания в дистиллированной воде ВНР на основе НК/Na-КМЦ/НЦ (% мас.): 1 – 50/50,0/0; 2 – 50/48,5/1,5; 3 – 50/48,0/2,0; 4 – 50/47,5/2,5; 5 – 50/45,0/5,0

Figure 3 – Kinetic curves of swelling in distilled water of WSR based on NR /Na-CMC/NC (% wt.): 1 - 50/50,0/0; 2 - 50/48,5/1,5; 3 - 50/48,0/2,0; 4 - 50/47,5 / 2,5; 5 - 50/45,0/5,0

Сравнение физико-механических свойств ВНР, модифицированных различным количеством наноцеллюлозы (табл.4), показывает, что максимальное повышение (на 30 %) условной прочности при растяжении имеют композиты с 2,0 % мас. НЦ.

костей. По сравнению с ВНР без НЦ в ВНР с содержанием НЦ в ВНР 2 % мас.: условная прочность при растяжении после 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и нефти улучшается на 28 % и 73 % соответственно, относительное удлинение при разрыве изменяется на –8 и +75 % отн. соответственно. Таким образом, сравнение данных (рис. 4, табл. 4) свидетельствует о том, что введение НЦ в оптимальном количестве в ВНР оказывает значимое влияние на способность сохранения на необходимом уровне физико-механических свойств как до, так

и после набухания. Добавление НЦ к смеси НК/Na-КМЦ, возможно, приводит к образованию перколяционной сетки внутри полимерной матрицы и межфазному взаимодействию между

эластомером и НЦ [16]. Взаимодействия в НЦ-НЦ и НК-НЦ отвечают за улучшение физико-механических свойств получаемых композитов.

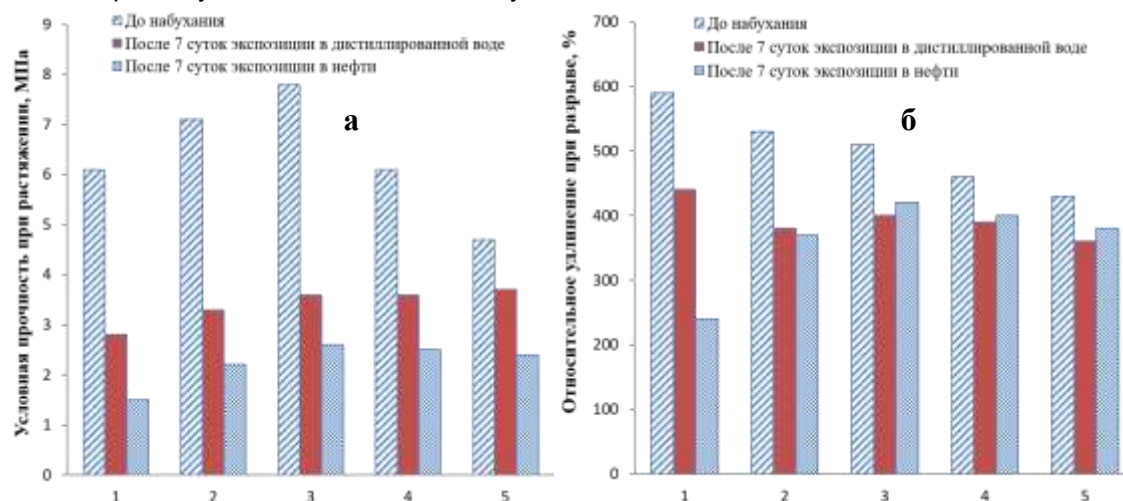


Рисунок 4 – Изменение показателей: (а) условной прочности при растяжении, (б) относительного удлинения при разрыве после 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и нефти ВНР на основе НК/Na-КМЦ/НЦ (% мас.): 1 – 50/50,0/0; 2 – 50/48,5/1,5; 3 – 50/48,0/2,0; 4 – 50/47,5/2,5; 5 – 50/45,0/5,0

Figure 4 – Change of indicators: (a) conditional tensile strength, (b) relative elongation at break after 7 days exposure in distilled water and oil of WSR based on NR/Na-CMC/NC (% wt.): 1 - 50/50,0/0; 2 - 50/48,5/1,5; 3 - 50/48,0/2,0; 4 - 50/47,5/2,5; 5 - 50/45,0/5,0

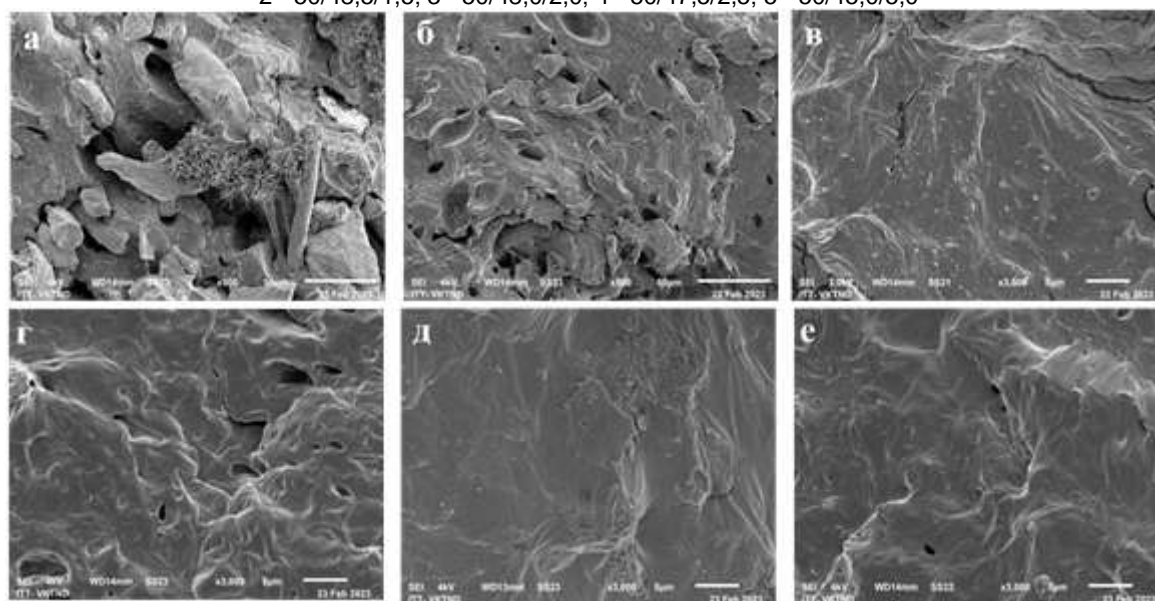


Рисунок 5 – СЭМ-изображение среза поверхности ВНР на основе смесей полимеров НК/Na-КМЦ/НЦ (% мас.) до набухания (а, в, д) и после набухания в дистиллированной воде (осушенные) (б,г,е): а, б – 50/50/0, полученные в твердой фазе; в, г – 50/50/0, полученные в жидкой фазе; д, е – 50/48,0/2,0, полученные в жидкой фазе

Figure 5 – SEM image of a section of the surface of a WSR based on mixtures of NR/Na-CMC/NC polymers (% wt.) before swelling (a, v, d) and after swelling in distilled water (dried) (b, g, e): a, b - 50/50/0 obtained in the solid phase; v, g - 50/50/0 obtained in the liquid phase; d, e - 50/48,0/2,0 obtained in the liquid phase

Морфология среза поверхности ВНР на основе смеси полимеров НК/Na-КМЦ/НЦ, по-

лученных в жидкой и твердой фазе, до и после набухания в дистиллированной воде

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВОДОНАБУХАЮЩИХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА И НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

представлена на рисунке 5. В ВНР, изготовленные по традиционной технологии, наблюдается неравномерное диспергирование частиц Na-КМЦ в резиновой матрице, и на срезе обнаруживаются очевидные полости (рис. 5, а). Na-КМЦ характеризуются большими размерами и сильной полярностью, что приводит к слабому межфазному взаимодействию с неполярным каучуком. Следовательно, они могут быть отделены и даже выдавлены из резиновой матрицы под напряжением, что и приводит к снижению физико-механических свойств. По сравнению с образцом до набухания морфология среза поверхности ВНР после набухания в дистиллированной воде имеет совершенно другой вид (рис. 5, б): наблюдается много плоских областей, обусловленных вымыванием частиц Na-КМЦ из резиновой матрицы. Увеличение объема образца в процессе набухания в 5–6 раз по сравнению с исходным размером способствует разделению фаз между частицами Na-КМЦ и каучука. Разделение фаз содействует миграции Na-КМЦ, что приводит к относительно большей потере массы образца во время набухания. В ВНР на основе смеси полимеров, полученных в жидкой фазе, частицы Na-КМЦ и НЦ (белые пятна) хорошо диспергируются в резиновой матрице. ВНР имеют более однородную структуру до и после набухания (рис. 5, в, г, д, е). По сравнению с резиной без добавки НЦ модифицированные ВНР имеют более гладкую поверхность: после экспозиции в дистиллированной воде количество отверстий намного меньше. Это свидетельствует о снижении степени вымывания Na-КМЦ из резиновой матрицы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, ВНР на основе смеси полимеров НК/Na-КМЦ = 50/50 % мас., полученных в жидкой фазе, характеризуются высокой степенью набухания в различных средах и необходимым уровнем физико-механических свойств, обусловленных хорошим диспергированием частиц Na-КМЦ в гидрофобной матрице каучука. Однако они имеют слабые физико-механические свойства после набухания в различных жидкостях. Введение НЦ (2,0 % мас.) в состав ВНР позволяет повысить условную прочность при растяжении вулканизатов на 30 % (до набухания); на 28 % и 73 % после 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и нефти соответственно, по сравнению с образцом, не содержащим НЦ. За оптимальную рецептуру ВНР на основе

смеси НК/Na-КМЦ/НЦ нами принят состав 50/48,0/2,0 % мас.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новаков И.А., Лопатина С.С., Савченко Я.Ю. Состояние и тенденции развития производства и применения водо- и нефтенабухающих эластомеров для пакерного оборудования // *Каучук и резина*. 2019. Т. 78. № 4. С. 228–238.
2. Прохорова С.Н. Исследование процессов водонабухания пакерных резин // *Каучук и резина*. 2018. Т. 77. № 1. С. 30–33.
3. Water-swellaable elastomers: synthesis, properties and application / M.P. Lorenzo [и др.] // *Reviews in Chemical Engineering*. 2017. Vol. 35. № 1. P. 1–28. DOI:10.1515/revce-2017-0052.
4. Исаев А.А., Малыхин В.И., Шарифуллин А.А. Разобщение пластов и изоляция межпластовых перетоков при помощи водонабухающих акеров // *Булатовские чтения*. 2018. № 4. С. 127–132.
5. Dehbari N., Tang Y. Water swellable rubber composites: an update review from preparation to properties // *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. Vol. 132. № 46. P. 42786–42791. <https://doi.org/10.1002/app.42786>.
6. Хо Х.Н., Рахматуллина А.П., Ле, К.З. Влияние температуры кислотного гидролиза на морфологию наноцеллюлозы из бамбука // XII Всероссийская научная конференция «Химия и технология растительных веществ» (с международным участием). Киров: ИБФРМРАН, 2022. – С. 228.
7. Sayyad Z.Q., Tasneem P., Maaz A. Performance evaluation of water-swelling and oil swelling elastomers // *Journal of Elastomers and Plastics*. 2015. Vol. 48. № 6. P. 535–546. DOI:10.1177/0095244315611169.
8. Использование порошковой целлюлозы из соломы овса в составе ограниченно набухающих резин для уплотнительных элементов / Е.Н. Черезова [и др.] // *Каучук и резина*. 2020. Т. 79. № 2. С. 72–77.
9. Ахмедзянова Д.М. Разработка водо- и нефтенабухающих термопластичных вулканизатов с регулируемым временем набухания : дис. ... канд. тех. наук. Казань, 2018. 109 с.
10. Morphology, tensile strength and oil resistance of gum rubber sheets prepared from lignin modified natural rubber / M. Asrul [и др.] // *MATEC Web of Conferences*. 2014. Vol. 13. № 1. P. 4001–4007. DOI: 10.1051/mateconf/20141304001.
11. Лопатина С.С. Разработка и исследование свойств водонефтенабухающих эластомеров для заколонных пакеров : дис. ... канд. тех. наук. Волгоград, 2021. 131 с.
12. Моисеева В.В. Термоэластопласты : учебник / под ред. В.В. Моисеева. Москва : КолосС, 1979. 440 с.
13. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела : учебник / под ред. С. Моррисон. Москва : КолосС, 1980. 488 с.
14. Гуль, В.Е., Кулезнев, В.Н. Структура и механические свойства полимеров : учебник / под ред. В.Е. Гуль. Москва : КолосС, 1994. 367 с.
15. Reinforcement of natural rubber latex using lignocellulosic nanofibers isolated from spinifex grass / A. Hosseinmardi [и др.] // *The Royal Society of Chemistry*. 2017. Vol. 27. № 3. P. 1–19. DOI: 10.1039/C7NR02632C.
16. Jailudin N.A.H., Amin K.N.M. The Effect of Curing Temperature on Cellulose Nanocrystal Reinforced Natural Rubber Latex // *Journal of chemical engineering and industrial biotechnology*. 2020. Vol. 06. № 1. P. 20–25. DOI: <https://doi.org/10.15282/jceib.v6i1.4875>.



### Информация об авторах

Х. Н. Хо – аспирант кафедры «технологии синтетического каучука» Казанский национальный исследовательский технологический университет.

А. П. Рахматуллина – доктор технических наук, профессор каф. «технологии синтетического каучука» Казанский национальный исследовательский технологический университет.

К. З. Ле – кандидат технических наук, доцент кафедры «Polymers and composites» Hanoi University of Science and Technology.

В. Х. Данг – кандидат технических наук, доцент кафедры «Polymers and composites» Hanoi University of Science and Technology.

### REFERENCES

1. Novakov, I.A., Lopatina, S.S. & Savchenko, Ya.Yu. (2019). State and trends in the development of production and use of water- and oil-swelling elastomers for packer equipment. *Kauchukirezina*. (4), 228-238. (In Russ.).
2. Prokhorova, S.N. (2018). Study of water swelling processes of packer rubber. *Kauchukirezina*. (1), 30-33. (In Russ.).
3. Lorenzo, M.P., Francesca, F., Juul, C., Patrizio, R., Antonius, A.B., Martin, D. & Francesco, P. (2017). Water-swelling elastomers: synthesis, properties and application. *Reviews in Chemical Engineering*, (1), 1-28. DOI:10.1515/revce-2017-0052.
4. Isaev, A.A., Malykhin, V.I. & Sharifullin, A.A. (2018). Disunion formations and isolation of interstratal flows using water-swelling packers. *Bulatov Readings*, (4), 127-132.
5. Dehbari, N. & Tang, Y. (2015). Water swellable rubber composites: an update review from preparation to properties. *Journal of Applied Polymer Science*, (123), 42786–42791. <https://doi.org/10.1002/app.42786>.
6. Ho, K.N., Rakhmatullina, A.P. & Le, Q.D. Influence of acid hydrolysis temperature on the morphology of bamboo nanocellulose // XII All-Russian Scientific Conference "Chemistry and Technology of Plant Substances" (with international participation). Kirov: IBPM RAN. (In Russ.).
7. Sayyad, Z.Q., Tasneem, P., Maaaz, A. (2015). Performance evaluation of water-swelling and oil swelling elastomers. *Journal of Elastomers and Plastics*, (6), 535-546. DOI:10.1177/0095244315611169.
8. Cherezova, Ye.N., Karaseva, YU.S., Abdel'rekhim

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 12.01.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.

The article was received by the editorial board on 12 Jan 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.

Abdalla, KH.S.M. & Momzyakova, K.A. (2020). The use of powdered cellulose from oat straw in the composition of limited swelling rubbers for sealing elements. *Kauchukirezina*, (2), 72-77. (In Russ.).

9. Akhmedzyanova, D.M. (2018). Development of water- and oil-swelling thermoplastic vulcanizates with controlled swelling time. *Candidate's thesis*. Kazan. (In Russ.).

10. Asrul, M., Othman, M., Zakaria, M. & Ahmad, N.K. (2014). Morphology, tensile strength and oil resistance of gum rubber sheets prepared from lignin modified natural rubber. *MATEC Web of Conferences*, (13), 4001-4007. DOI:10.1051/mateconf/20141304001.

11. Lopatina, S.S. (2021). Development and study of the properties of water-oil-swelling elastomers for casing packers. *Candidate's thesis*. Volgograd. (In Russ.).

12. Moiseeva, V.V. (1979). Thermoplastic elastomers. Moscow: Kolos. (In Russ.).

13. Morrison, S. (1980). Chemical physics of the surface of a solid body. Moscow: Kolos. (In Russ.).

14. Gul, V.E. & Kuleznev, V.N. (1994). Structure and mechanical properties of polymers. Moscow: Kolos. (In Russ.).

15. Hosseinmardi, A., Annamalai, P.K., Wang, L., Martin, D. & Amiralian, N. (2017). Reinforcement of natural rubber latex using lignocellulosic nanofibers isolated from spinifex grass. *The Royal Society of Chemistry*, (3), 1-19. DOI: 10.1039/C7NR02632C.

16. Jailudin, N.A.H. & Amin, K.N.M. (2020). The Effect of Curing Temperature on Cellulose Nanocrystal Reinforced Natural Rubber Latex. *Journal of chemical engineering and industrial biotechnology*, (1), 20-25. DOI: <https://doi.org/10.15282/jceib.v6i1.4875>.

### Information about the authors

Kh.N. Ho - postgraduate student of the Department "Technology of synthetic rubber", Kazan National Research Technological University.

A.P. Rakhmatullina - doctor of Technical Sciences, Professor of the Department "Technology of synthetic rubber" Kazan National Research Technological University.

Q.D. Le - PhD, Docent, Department of Polymers and composites, Hanoi University of Science and Technology.

V.H. Dang - PhD, Docent, Department of Polymers and composites, Hanoi University of Science and Technology.



Научная статья  
2.6.17. – Материаловедение (технические науки)  
УДК 669.1; 66.040

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.028



## ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ БОРИДНЫХ ДИФфуЗИОННЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ШТАМПОВОЙ СТАЛИ 5ХНМ

Степан Алексеевич Лысых <sup>1</sup>, Ундрах Лхагвасуренович Мишигдоржийн <sup>2</sup>,  
Юрий Петрович Хараев <sup>3</sup>, Павел Владимирович Москвин <sup>4</sup>,  
Максим Сергеевич Воробьев <sup>5</sup>, Максим Александрович Мокеев <sup>6</sup>

<sup>1, 2, 6</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФМ СО РАН), г. Улан-Удэ, Россия

<sup>3</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления (ВСГУТУ), г. Улан-Удэ, Россия

<sup>4, 5</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, Россия

<sup>1</sup> lsysh.stepa@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1421-5251>

<sup>2</sup> undrakh@ipms.bscnet.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7863-9045>

<sup>3</sup> kharaev@inbox.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6449-4175>

<sup>4</sup> pavelmoskvin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5240-9970>

<sup>5</sup> vorobyovms@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5136-5905>

<sup>6</sup> maks\_mok@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9924-7753>

**Аннотация.** В работе представлены результаты поверхностного упрочнения образцов из штамповой стали 5ХНМ методом комплексного насыщения бором и медью с последующей модификацией слоя электронно-пучковой обработкой (ЭПО), используя источник с плазменным катодом. Целью работы являлось повышение ряда физико-механических свойств боридных слоев, в частности пластичности. В работе проведен сравнительный анализ строения диффузионного слоя после боромеднения и последующей модификации этого слоя электронным пучком. Проведен анализ морфологии диффузионного слоя, исследована микротвердость, элементное и фазовое строение. Проведена оценка пластичности полученных диффузионных слоев до и после ЭПО.

**Ключевые слова:** боромеднение, сталь 5ХНМ, диффузионный слой, микроструктура, микротвердость, пластичность, электронный пучок.

**Финансирование:** Исследование выполнено при финансовом обеспечении гранта Российского Научного Фонда (проект 19-79-10163-П).

---

**Для цитирования:** Электронно-пучковая модификация боридных диффузионных слоев на поверхности штамповой стали 5ХНМ / С. А. Лысых [и др.]. // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 217–224. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.028. EDN: <https://elibrary.ru/ZAETVV>.

---

Original article

## ELECTRON-BEAM MODIFICATION OF BORIDE DIFFUSION LAYERS ON THE SURFACE OF 5KHNM DIE STEEL

Stepan A. Lsykh <sup>1</sup>, Undrakh L. Mishigdorzhijn <sup>2</sup>, Yuri P. Karaev <sup>3</sup>,  
Pavel V. Moskvin <sup>4</sup>, Maxim S. Vorobyov <sup>5</sup>, Maxim A. Mokeev <sup>6</sup>

<sup>1, 2, 6</sup> Institute of Physical Materials Science Siberian branch of the Russian Academy of sciences (IPMS SB RAS), Ulan-Ude, Russian Federation

<sup>3</sup> East Siberia State University of Technology and Management, Ulan-Ude, Russian Federation

<sup>4, 5</sup> Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Tomsk, Russian Federation

---

© Лысых С. А., Мишигдоржийн У. Л., Хараев Ю. П., Москвин П. В., Воробьев М. С., Мокеев М. А., 2023

<sup>1</sup> lysyh.stepa@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1421-5251>.

<sup>2</sup> undrakh@ipms.bscnet.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7863-9045>.

<sup>3</sup> kharaev@inbox.ru, <http://orcid.org/0000-0001-6449-4175>.

<sup>4</sup> pavelmoskvin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5240-9970>.

<sup>5</sup> vorobyovms@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-5136-5905>.

<sup>6</sup> maks\_mok@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9924-7753>.

**Abstract.** *The paper presents the results of surface hardening of 5KhNM die steel by complex saturation with boron and copper, followed by electron beam modification by source with plasma cathode. The aim of the work is to improve physical and mechanical properties of boride layers, in particular plasticity. A comparative analysis of the boride layer before and after electron beam modification is conducted in this work. The morphology of the diffusion layer, the microhardness, the elemental and phase structure are investigated. In addition, an assessment of the plasticity of boride layers before and after modification is carried out.*

**Keywords:** borocoppering, 5KhNM steel, diffusion layer, microstructure, microhardness, plasticity, electron beam.

**Acknowledgements:** *The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation (project 19-79-10163-P).*

---

**For citation:** Lysykh, S. A., Mishigdorzhijn, U. L., Karaev, Y. P., Moskvin, P. V., Vorobyov, M. S. & Mokeev, M. A. (2023). Electron-beam modification of boride diffusion layers on the surface of 5KhNM die steel. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 217-224. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.028. EDN: <https://elibrary.ru/ZAETVV>.

---

## ВВЕДЕНИЕ

Химико-термическая обработка (ХТО) остается актуальным методом повышения ряда физико-механических свойств железо-углеродистых сплавов. Формирование на поверхности образца/изделия диффузионного слоя в результате изменения химического состава приводит к повышению стойкости против воздействия внешних разрушающих сил и факторов при различных параметрах окружающей среды [1–4].

В последнее время динамичное развитие набирает возможность обработки поверхности металлов и сплавов концентрированными потоками энергии (КПЭ) [5]. Отличие такой обработки от традиционной (ХТО) состоит в кратковременном высокоэнергетическом воздействии на поверхность обрабатываемого материала, что позволяет повышать его функциональные свойства, такие как износостойкость, жаростойкость и коррозионную стойкость в несколько раз [6, 7].

В литературе в малом количестве отражается возможность применения комбинированной обработки, например, диффузионное легирование совместно с электронно-пучковой обработкой (ЭПО). В работе [7] автор рассматривает возможность применения ЭПО совместно с другими технологиями, а именно после электровзрывного легирования, электродуговой и электроконтактной наплавки, а также модификации поверхностных сло-

ев аддитивных сплавов. Авторы [7] установили, что обработка электронным пучком при оптимальных режимах позволяет существенно повысить износостойкость, микротвердость, нанотвердость, модуль Юнга, уменьшить коэффициент трения.

Целью данной работы является снижение хрупкости диффузионных боридных слоев их модификацией импульсным электронным пучком, используя уникальные возможности источников электронов с плазменным катодом, обеспечивающие достижение высокой плотности энергии с возможностью регулировки мощности пучка в течение субмиллисекундной длительности импульса тока пучка [8, 9]. В работе представлены результаты исследования микроструктуры, микротвердости, элементного и фазового состава диффузионных слоёв, полученных при упрочнении стали 5ХНМ в порошковых смесях, содержащих бор и медь, с последующей модификацией этих слоёв ЭПО с помощью источника электронов «СОЛО» с плазменным катодом [8].

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалом исследования выступала инструментальная штамповая сталь 5ХНМ, химический состав которой представлен в таблице 1.



## ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ БОРИДНЫХ ДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ШТАМПОВОЙ СТАЛИ 5ХНМ

Таблица 1 – Химический состав стали 5ХНМ, масс.%.  
Table 1 – Chemical composition of 5KhNM steel, wt. %.

Марка стали	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Mo	Cu	Fe
5ХНМ	0.5-0.6	0.1-0.4	0.5-0.8	1.4-1.8	до 0.03	до 0.03	0.5-0.8	0.15-0.3	до 0.3	95

Процесс насыщения бором и медью поверхности образцов проводился в порошковой смеси. Состав насыщающей смеси имел вид: 43% $B_4C$ + 30% $CuO$ + 25% $Al$ +2% $NaF$ . Образцы погружались в контейнер и засыпались насыщающей смесью. Исходя из литературных данных [10], оптимальное время выдержки составляло 4 часа. Процесс проводился в муфельной печи ЭКПС-50 при температуре 950 °С. Далее контейнер вынимался и остывал на открытом воздухе. После следовала

подготовка образцов к металлографическим исследованиям.

Для ЭПО борированного слоя использовали источник электронов "СОЛО" с плазменным катодом на основе дугового разряда низкого давления (рис. 1) [8, 9]. В составе одноименной экспериментальной установки данный источник входит в Комплекс уникальных электрофизических установок России «УНИКУУМ» в ИСЭ СО РАН.

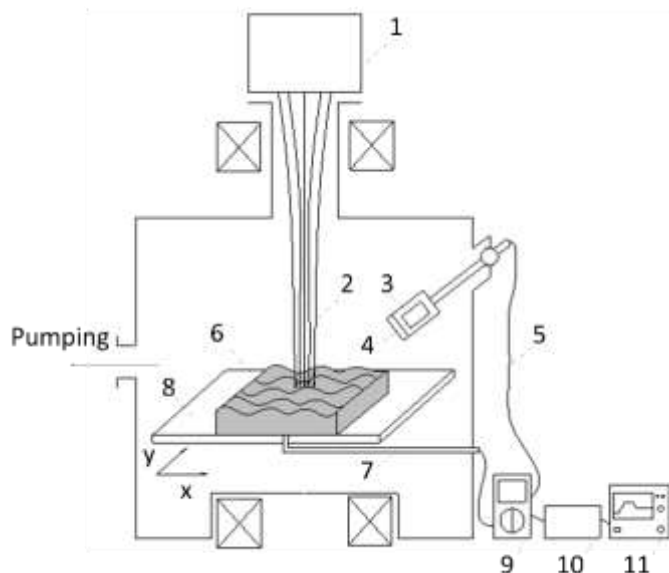


Рисунок 1 – Схема обработки в импульсной электронно-лучевой установке и внешний вид установки СОЛО (ИСЭ СО РАН): 1 – плазменный катод; 2 – электронный пучок; 3 – линза; 4 – кварцевое стекло; 5 – оптоволоконный кабель; 6 – образец; 7 – термопара; 8 – стол-манипулятор; 9 – мультиметр; 10 – высокоскоростной инфракрасный пирометр; 11 – осциллограф

Figure 1 – Processing scheme in a pulsed electron beam installation and the appearance of the SOLO installation (ISE SB RAS): 1 - plasma cathode; 2 - electron beam; 3 - lens; 4 - quartz glass; 5 - fiber-optic cable; 6 - sample; 7 - thermocouple; 8 - manipulator table; 9 - multimeter; 10 - high-speed infrared pyrometer; 11 - oscilloscope

ЭПО выполняли в среде аргона при давлении в вакуумной камере 35 мПа в вращающемся магнитном поле величиной до 100 мТл. Энергия электронов в процессе обработки достигала 25 кэВ, диаметр пучка электронов составлял около 3 см. Ток пучка изменяли в течение импульса длительностью 950 мкс в пределах (20–120) А таким образом, чтобы температура на поверхности образца через 150 мкс после начала воздействия удерживалась около 1500 °С.  
*POLZUNOVSKIY VESTNIK № 2 2023*

Исследуемую область образцов подвергали трем импульсам воздействия, интервал времени между импульсами составлял 3 секунды. Характерные осциллограммы представлены на рисунке 2.

Металлографические исследования проводились на оптическом микроскопе Альтами МЕТ 2С. Измерения микротвердости были проведены на микротвердометре ПМТ-3М, нагрузка на алмазную пирамидку составляла

50 г. Элементный анализ исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOLJCM-6510LV с элементным дисперсионным анализатором в ЦКП «Прогресс» ВСГУТУ. Для изучения структуры протравленную поверхность образцов изучали в режиме вто-

ричных электронов. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D2 PHASER с линейным детектором LYNXEYE. Шаг измерения равнялся  $0,02^\circ$ , время обработки одного шага 1,2 с.

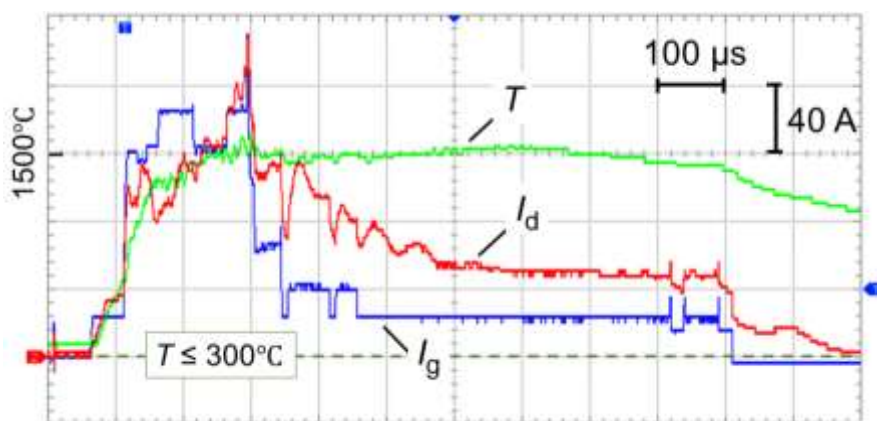


Рисунок 2 – Характерные осциллограммы тока разряда  $I_d$  плазменного катода, тока в цепи ускоряющего промежутка источника электронов  $I_g$  и выходного сигнала высокоскоростного пирометра  $T$ .  $T[^\circ\text{C}] = 300 + 400n_{\text{кл}}$ , где  $n_{\text{кл}}$  – число клеток

Figure 2 – Characteristic oscillograms of the discharge current  $I_d$  of the plasma cathode, the current in the circuit of the accelerating gap of the electron source  $I_g$  and the output signal of the high-speed pyrometer  $T$ .  $T[^\circ\text{C}] = 300 + 400p_{\text{кл}}$ , where  $p_{\text{кл}}$  is the number of cells

### РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате проведения упрочнения поверхности в порошковых насыщающих смесях, содержащих бор и медь, на поверх-

ности образцов из стали 5ХНМ получены диффузионные слои толщиной 205–215 мкм (рис. 3).

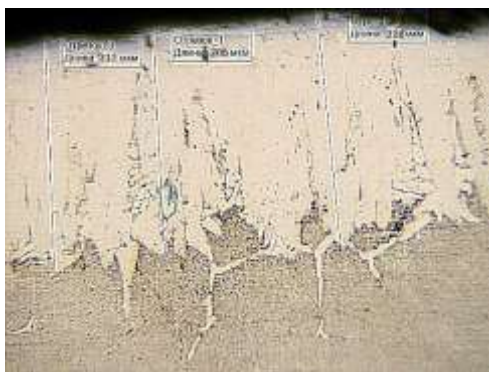


Рисунок 3 – Микроструктура диффузионного слоя стали 5ХНМ после комплексного поверхностного насыщения бором и медью

Figure 3 – Microstructure of the diffusion layer of 5KhNM steel after complex surface saturation with boron and copper

Диффузионный слой имеет вид игольчатого строения с плотно примыкающими друг к другу кристаллитами, срастающимися у основания. Такая структура является характерной для диффузионных слоев на основании бора. Концы игл имеют скругленную форму, их расположение наблюдается не только по норма-

ли, но и под некоторым углом. Предположительно, это связано с влиянием легирующих элементов, таких как хром и молибден, которые препятствуют возможности роста боридных игл в продольном направлении. Непосредственно у границы раздела диффузионный слой-основа металла, у боридных игл

## ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ БОРИДНЫХ ДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ШТАМПОВОЙ СТАЛИ 5ХНМ

наблюдается примыкающие к ним выделения в виде отростков. Вероятнее всего это карборидная фаза, так как переходная зона насыщена оттесненным в процессе диффузии бора углеродом.

При проведении боромеднения с последующей электронно-пучковой обработкой на поверхности образцов получены слои, со структурой, представленной на рисунке 4.



Рисунок 4 – Микроструктура стали 5ХНМ после боромеднения с последующей электронно-пучковой обработкой

Figure 4 – Microstructure of 5KhNM steel after borocoppering and electron beam processing (EBP)

В результате воздействия электронного пучка на поверхность стали 5ХНМ, предварительно упрочненную боромеднением, был получен диффузионный слой 230–260 мкм (рис. 3). Прирост толщины диффузионного слоя составил 25–45 мкм. Как видно на рисунке 3, диффузионный слой имеет неоднородное строение. Сплошная зона от воздействия электронного пучка имеет более темный цвет после травления и четкую границу раздела от диффузионного слоя после боромеднения, который теряет игольчатое строение и компактность и становится более протяженным по глубине. Иглы приобретают вид скоагулированных перьевых включений.

При боромеднении из состава с повышенным содержанием оксида меди происходит снижение микротвердости диффузионного слоя. Как известно [1], микротвердость фазы FeV составляет 2200–2000 HV, а фазы Fe<sub>2</sub>B – 1800–1600 HV. Максимальное значение микротвердости при проведении боромеднения на стали 5ХНМ было отмечено у основания поверхности и равнялось 1750 HV. Далее наблюдается незначительное снижение микротвердости у основания (на границе раздела), где значение микротвердости составляет 1450 HV. Переходная зона имеет микротвердость 1200–900 HV, а микротвердость основы стали составила 400–510 HV (рис. 5).

После ЭПО наблюдается уменьшение микротвердости двух фаз, составляющих слой. Фаза, образованная после ЭПО, имеет максимальное значение микротвердости,

равной 1700 HV, с последующим снижением до 1324 HV. Далее микротвердость в слое снижается с 1390 HV до 800 HV на границе раздела. В переходной зоне микротвердость достигает 950 HV с последующим плавным снижением до 360 HV в основном металле.

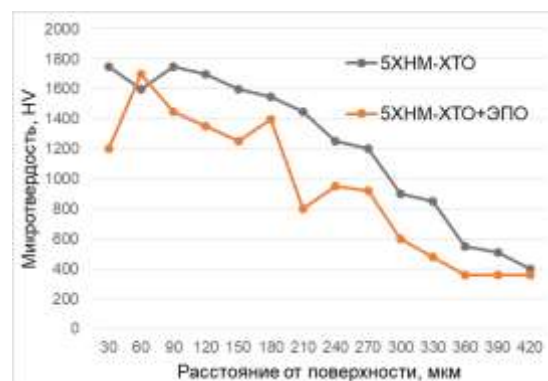


Рисунок 5 – Распределение микротвердости на стали 5ХНМ после ХТО и ХТО+ЭПО

Figure 5 – Microhardness distribution on 5KhNM steel after TCT and TCT+EBP

В результате проведения элементного анализа после двух процессов поверхностного упрочнения получены данные о распределении химических элементов, входящих в состав стали 5ХНМ. Так, после боромеднения максимальное количество бора обнаружено на поверхности, где его концентрация составила приблизительно 17 % масс (рис. 6, таблица 2), что может указывать на существование высшего бориды FeB. Дальнейшее снижение бора вызвано истощением высокобо-



ристой фазы. На границе раздела «слой-основа» бора не выявлено. Стоит отметить, что наибольшее количество меди отмечается непосредственно под иглами слоя.

Элементный анализ после проведения боромеднения совместно с электронно-

пучковой обработкой показал, что концентрация бора в слое после воздействия электронного пучка снижется и достигает 10,74 % масс (рис. 7, таблица 3). Также в слое обнаружена медь в малом количестве.

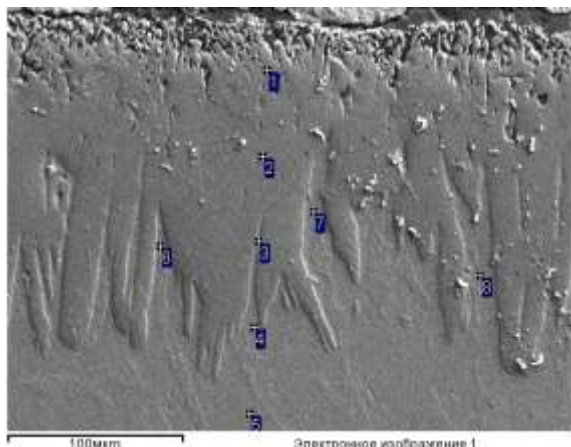


Рисунок 6 – Точки набора спектров в диффузионном слое на образце 5ХНМ после боромеднения

Figure 6 – Points of a set of spectra in the diffusion layer on a 5KhNM sample after borocoppering

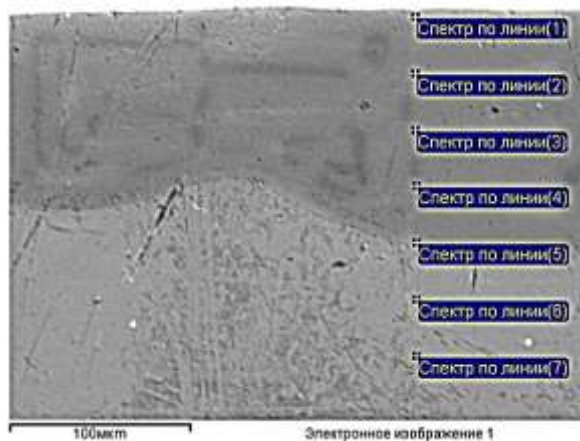


Рисунок 7 – Точки набора спектров в диффузионном слое на образце 5ХНМ после боромеднения + ЭПО

Figure 7 – Points of a set of spectra in the diffusion layer on a 5KhNM sample after borocoppering + EBP

Таблица 2 – Элементный состав диффузионного слоя на стали 5ХНМ после боромеднения (масс.%)

Table 2 – Elemental composition of the diffusion layer on 5KhNM steel after borocoppering (wt.%)

Точки спектра	C	Si	Cr	Mn	B	Mo	Ni	Cu	Fe
1	0.46	–	0.78	0.79	16.92	0.05	1.12	–	79.88
2	0.35	–	0.95	0.61	14.38	0.09	1.09	–	82.53
3	0.21	–	0.95	0.84	12.81	0.38	1.25	–	83.56
4	0.38	–	0.97	0.8	4.39	0.13	1.37	0.12	91.84
5	0.22	–	0.97	0.69	–	0.31	1.27	0.09	96.45
6	0.37	0.69	0.67	0.66	–	0.18	1.45	0.16	95.82
7	0.36	–	0.95	0.85	–	0.22	1.27	0.45	94.9
8	0.31	–	0.87	0.71	–	0.13	1.16	0.12	96.7

Таблица 3 – Элементный состав диффузионного слоя на стали 5ХНМ после боромеднения+ЭПО (масс.%)

Table 3 – Elemental composition of the diffusion layer on 5KhNM steel after borocoppering + EBP (wt.%).

Точки спектра	C	Cr	B	Mo	Ni	Cu	Fe
1	0.34	0.42	10.74	0.15	0.65	0.06	87.64
2	0.58	0.7	8.47	0.08	0.84	0.12	89.21
3	0.32	0.48	7.32	0.16	0.94	–	90.78
4	0.22	0.33	7.55	0.38	0.68	–	90.84
5	0.12	0.35	5.96	0.26	0.48	–	92.83
6	0.37	0.37	4.97	0.16	0.8	0.06	93.27
7	0.37	0.37	3.88	0.14	0.9	0.02	94.32

ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ БОРИДНЫХ ДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ  
НА ПОВЕРХНОСТИ ШТАМПОВОЙ СТАЛИ 5ХНМ

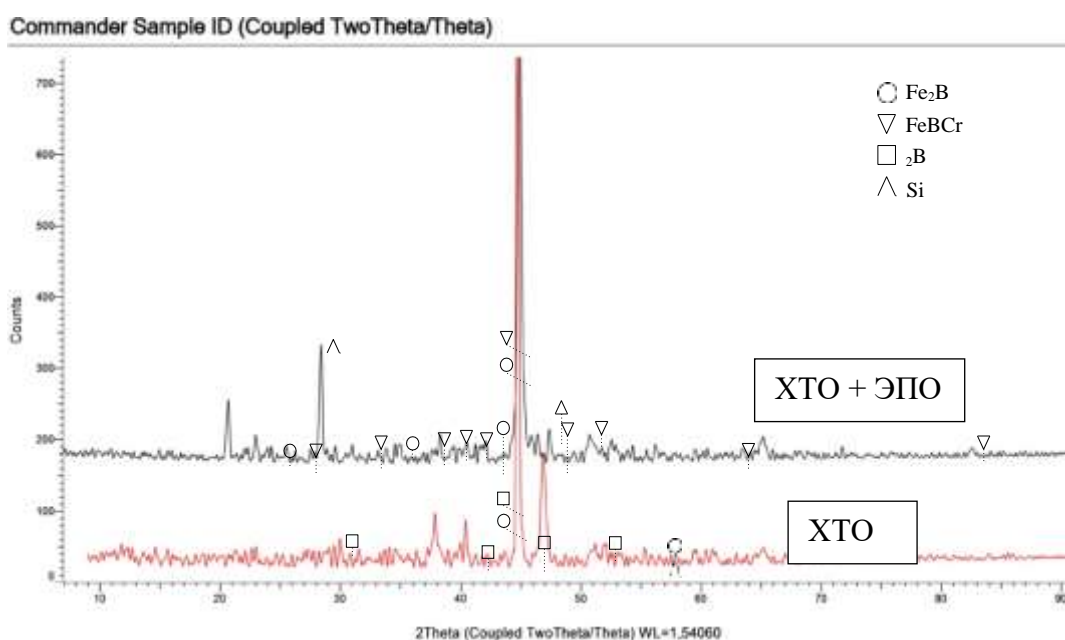


Рисунок 8 – Рентгенограмма образца из стали 5ХНМ  
Figure 8 – XRD pattern of 5KhNM steel

РФА анализ стали 5ХНМ после боромеднения выявил на наличие фаз Fe<sub>2</sub>B и Cr<sub>2</sub>B. Высокобористая фаза FeB не найдена. Делая выводы из данных таблицы 2, где в точке спектра № 1 указано максимальное количество бора, что соответствует фазе FeB, стоит предположить, что данная фаза присутствует, но в очень малом количестве. После проведения боромеднения

совместно с ЭПО фазовый состав состоит из FeB и Fe<sub>2</sub>B, с преобладающей фазой FeB.

С целью оценки хрупкости полученных слоев определяли величину предельной пластичности  $\epsilon_{пред.}$  по формуле  $\epsilon_{пред.} = D_{отп.} / L_{тр.}[11]$ , где  $D_{отп.}$  – диагональ отпечатка,  $L_{тр.}$  – длина трещины между отпечатками (рис. 9, таблица 4).

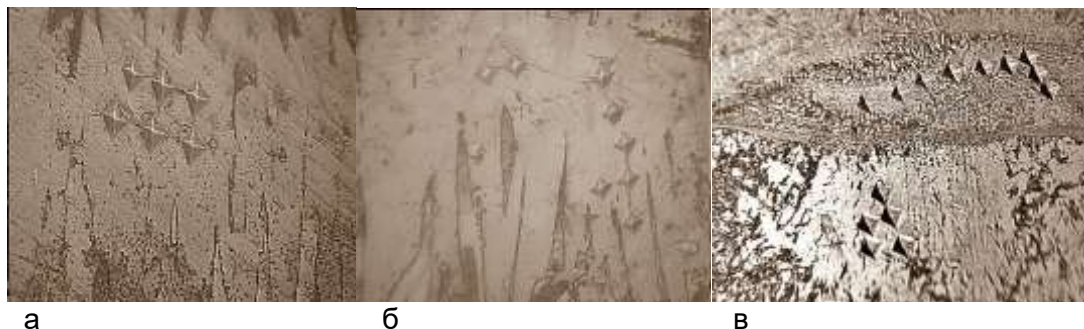


Рисунок 9 – Микроструктура стали 5ХНМ в ходе измерения величины предельной пластичности после: а) борирования; б) боромеднения; в) боромеднения+ЭПО

Figure 9 – Microstructure of 5KhNM steel during the measurement of the maximum plasticity after: a) borings; b) borocoppering; c) borocoppering + EBP

Таблица 4 – Результаты измерения величины предельной пластичности

Table 4 – The results of the plasticity evaluation

D <sub>отп.</sub>	L <sub>тр.</sub>	$\epsilon_{пред.}$			
Борирование			Боромеднение		
4.23	3.68	1.14	5.98	3.21	1.86
4.76	3.22	1.47	8.24	3.28	2.51
3.63	2.88	1.26	7.87	4.34	1.81
3.91	2.95	1.32	9.01	4.77	1.88
Боромеднение + ЭПО (трещин между отпечатками не обнаружено)					

Из результатов исследований следует, что по сравнению с «классическим» борированием при боромеднении величина пластической деформации увеличивается в 1.5–1.7 раза. Скорее всего, увеличение величины пластической деформации связано с образованием фазы Fe<sub>2</sub>V. При боромеднении с последующим воздействием электронного пучка наличие трещин между отпечатками не обнаружено (рис. 9, в).

### ВЫВОДЫ

1) В результате боромеднения толщина диффузионного слоя равнялась 205–215 мкм, при последующем воздействии электронного пучка прирост толщины составил 25–45 мкм.

2) Микротвердость слоя после ЭПО снизилась до 1390 HV по сравнению с боромеднением, после которого максимальное значение микротвердости равнялось 1750 HV.

3) Величина предельной пластичности при боромеднении в 1.5–1.7 раз выше по сравнению с чистым борированием. При боромеднении+ЭПО наличие трещин между отпечатками не обнаружено, что свидетельствует о высокой пластичности модифицированного слоя, превосходящей исходный диффузионный слой.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исследование изменения размеров образцов из стали 5ХНМ после борирования / Л.А. Куркина [и др.] // *Обработка металлов*. 2012. №2(55). С. 62–64.
2. Одарченко В.И., Казначеева Д.А., Щербатов В.Г. Исследование борирования сплавов на железной основе при различных температурах // *XXIII ТУПОЛЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ (ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ)* Казань: КНИТУ-КАИ. 2017 г. С. 328–332.
3. Гуляшинов П.А. Влияние борирования и алитирования на структуру и микротвердость низкоуглеродистых сталей // *Обработка металлов (технология-оборудование-инструменты)*. 2022. № 2 (Т. 24). С. 91–101. DOI: 10.17212/1994-6309-2022-24.2-91-101.
4. Мустафина Т.В., Мустафин Г.А., Марширов И.В. Оптимизация процесса борирования чугуна при литье // *Ползуновский вестник*. 2015. № 3. С. 15–19.
5. Buchwalder A., Zenker R. Pre- and post-surface treatments using electron beam technology for load-related application of thermochemical and PVD hard coatings on soft substrate materials. *Surf. Coat. Technol.* 2019, 375, 920–932.
6. Ващук Е.С., Будовских Е.А., Громов В.Е., Батаев В.А., Иванов Ю.Ф. Модификация стали 45 методами электровзрывного боромеднения и последующей электронно-пучковой обработкой //

9-ая Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом». Минск: БГУ. 2011. С. 201–203.

7. Анализ современной ситуации в области применения электронно-пучковой обработки различных сплавов. Часть 2. / Д.В. Комаров [и др.] // *Ползуновский вестник*. 2022. № 3. С. 204–215.

8. Generation and propagation of high-current low energy electron beams / Devyatkov V.N. [and others] // *Laser and Particle Beams*. August 2003. Vol. 21. pp. 243–248.

9. Воробьев М.С., Москвин П.В., Шин В.И., Коваль Н.Н., Ашурова К.Т., Дорошкевич С.Ю., Десятков В.Н., Торба М.С., Леванисов В.А. Письма в ЖТФ, 47 (10), 38 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.10.50972.18719.

10. Влияние продолжительности боромеднения на толщину диффузионного слоя и микротвердость углеродистых и легированных сталей / С.А. Лысых [и др.] // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2023. Т. 25, № 1. С. 131–148. DOI/10.17212/1994-6309-2023-25.1-131-148.

11. Скуднов В.А. Предельные пластические деформации металлов. М.: Металлургия, 1989. 176 с.

### Информация об авторе

С. А. Лысых – м.н.с. лаборатории физического материаловедения ИФМ СО РАН.

У. Л. Мишигдоржийн – к.т.н., заведующий лабораторией физического материаловедения ИФМ СО РАН.

Ю. П. Хараев – д.т.н., доцент кафедры технологии машиностроения и основы конструирования ВСГУТУ.

П. В. Москвин – м.н.с. лаборатории плазменной эмиссионной электроники ИСЭ СО РАН.

М. С. Воробьев – д.т.н., с.н.с. лаборатории плазменной эмиссионной электроники ИСЭ СО РАН.

М. А. Мокеев – инженер лаборатории физического материаловедения ИФМ СО РАН.

### Information about the authors

S.A. Lysykh - researcher of the laboratory of physical materials science IPMS SB RAS.

U.L. Mishigdorzhijn - PhD, head of the laboratory of physical materials science IPMS SB RAS.

Yu.P. Kharaev - Dr. Eng., Associate Professor of the Department of Mechanical Engineering Technology and Design Fundamentals of the ESSTUM.

P.V. Moskvin - researcher of the laboratory of plasma emission electronics IHCE SB RAS.

M.S. Vorobyov - Dr. Eng., senior researcher of the laboratory of plasma emission electronics IHCE SB RAS.

M.A. Mokeev - engineer of the laboratory of physical materials science IPMS SB RAS.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 12.01.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.

The article was received by the editorial board on 12 Jan 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.



Научная статья  
2.6.17. – Материаловедение (технические науки)  
УДК537.611.4

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.029



## ФОРМИРОВАНИЕ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ И ГИСТЕРЕЗИСНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК R-Fe

Николай Александрович Манаков<sup>1</sup>, Александр Михайлович Ерёмин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия

<sup>1</sup> Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», Бийск, Россия

<sup>1</sup> manakov2004@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9421-6934>

<sup>2</sup> eremin.am@bti.secna.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3453-2860>

**Аннотация.** Проведено исследование гистерезисных свойств нанокристаллических пленок  $R_{40}Fe_{60}$  ( $R$  – Tb или Sm), полученных термическим испарением и конденсацией в вакууме  $3 \cdot 10^{-6}$  тор на подложки из разных материалов (стекло, ситалл, слюда (мусковит), алюминий, скол NaCl) при разной температуре подложек. Изучено влияние условий получения и отжига на фазовый состав пленок, а также их внутренние структурные и термические напряжения. Установлена возможность формирования магнитной анизотропии и определенных параметров гистерезиса пленок путем регулирования уровня их структурных и термических напряжений. Получены пленки Tb-Fe с перпендикулярной магнитной анизотропией, достаточно высокой коэрцитивной силой и остаточной намагниченностью, пригодные для использования в качестве пленочных магнитов.

**Ключевые слова:** нанокристаллические пленки, структурные и термические напряжения, магнитная анизотропия и коэрцитивная сила, пленочные магниты.

**Для цитирования:** Манаков Н. А., Ерёмин А. М. Формирование магнитной анизотропии и гистерезисных свойств пленок R-Fe // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 225–229. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.029. EDN: <https://elibrary.ru/ESLIDG>.

Original article

## FORMATION OF MAGNETIC ANISOTROPY AND HYSTERESIS PROPERTIES OF R-Fe FILMS

Nikolai A. Manakov<sup>1</sup>, Alexander M. Eremin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Orenburg State University, Orenburg, Russia

<sup>1</sup> Biysk Technological Institute (branch) of the Polzunov Altai State Technical University, Biysk, Russia

<sup>1</sup> manakov2004@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9421-6934>

<sup>2</sup> eremin.am@bti.secna.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3453-2860>

**Abstract.** The hysteresis properties of  $R_{40}Fe_{60}$  ( $R$  – Tb or Sm) nanocrystalline films obtained by thermal evaporation and condensation in a vacuum of  $3 \cdot 10^{-6}$  Torr on substrates of different materials (glass, glass-ceramic, mica (muscovite), aluminum, NaCl cleavage) were studied at different substrate temperature. The influence of the conditions of preparation and annealing on the phase composition of the films, as well as their internal structural and thermal stresses, is studied. The possibility of formation of magnetic anisotropy and certain hysteresis parameters of films by controlling the level of their structural and thermal stresses is established. Tb-Fe films with perpendicular magnetic anisotropy, sufficiently high coercive force, and residual magnetization suitable for use as film magnets have been obtained. 150-200 words, includes the relevance of the research topic, results and key conclusions.

**Keywords:** nanocrystalline films, structural and thermal stresses, magnetic anisotropy and coercive force, film magnets.

© Манаков Н. А., Ерёмин А. М., 2023



**For citation:** Manakov, N. A. & Eremin, A. M. (2023). Formation of magnetic anisotropy and hysteresis properties of R-Fe films. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 225-229. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.029. EDN: <https://elibrary.ru/ESLIDG>.

## ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения редкоземельных металлов с железом типа фаз Лавеса представляют класс многоосных магнетиков, в которых огромная магнитокристаллическая анизотропия сочетается с гигантскими магнитоупругими эффектами [1–4]. Особенно показательны в этом отношении интерметаллиды TbFe<sub>2</sub> и SmFe<sub>2</sub>, обладающие рекордными величинами магнито-стрикции и механострикции, а также достаточно высокими значениями намагниченности и температуры магнитного упорядочения [5–11]. Поэтому для формирования определенных гистерезисных свойств сплавов TbFe<sub>2</sub> и SmFe<sub>2</sub>, а, следовательно, и их функциональных возможностей, можно использовать как магнитокристаллическую анизотропию, так и магнито-стрикцию. Весьма удобны в этом отношении пленки, осаждаемые на подложки из разного материала [12–19]. Меняя температуру подложки при осаждении пленки или материал подложки, можно в широких пределах варьировать величину термических напряжений  $\sigma_T$  в плоскости образцов [20].

$$\sigma_T = (\alpha_M - \alpha_{II}) \Delta T E / (1 - \nu). \quad (1)$$

Здесь  $(\alpha_M - \alpha_{II})$  – разность коэффициентов термического расширения материалов пленки и подложки, соответственно;  $\Delta T$  – разность температуры подложки при осаждении пленки и температуры при измерениях (комнатной);  $E$  – модуль Юнга материала пленки;  $\nu$  – коэффициент Пуассона. Полагая  $E = 1,0 \cdot 10^{11}$  н/м<sup>2</sup> и  $\nu = 0,33$ , получим  $\sigma_T$  для алюминиевой, стеклянной, ситалловой и слюдяной подложек, соответственно, (–9,0; 2,4; 4,2; 0,9)  $10^9$  н/м<sup>2</sup>.

Из-за образования «столбчатой» микро-структуры в пленках наряду с термическими, формируются также «структурные» сжимающие напряжения  $\sigma_C$  [13]. Оценку знака и величины результирующих напряжений в плоскости пленок можно провести по изменению параметра решетки «а» вдоль нормали к их поверхности, согласно работе [20]:

$$\sigma = \sigma_T + \sigma_C = -E \Delta a / (2 \nu a). \quad (2)$$

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования были выбраны нанокристаллические пленки состава R<sub>40</sub>Fe<sub>60</sub>, где R – Tb или Sm, полученные термическим испарением и конденсацией в вакууме  $3 \cdot 10^{-6}$  тор на

подложки из разных материалов (стекло, ситалл, слюда (мусковит), алюминий, скот NaCl) при разной температуре подложек T<sub>п</sub>. При T<sub>п</sub> менее ~ 300 К формировались аморфные пленки, а при T<sub>п</sub> более ~ 600 К – нанокристаллические. Толщина пленок варьировалась от 0,02 до 2 мкм, скорость осаждения ~ 10 нм/с. Размер кристаллитов RFe<sub>2</sub> в пленках составлял 10–30 нм, а период столбчатой микро-структуры – 0,2–1,0 мкм. Исследование микро-структуры образцов проводилось с помощью растрового микроскопа JEOLJSM-6460LV, а рентгено-структурный анализ осуществлялся на дифрактометре MD-10 «Эфа» в кобальтовом K<sub>α</sub> – излучении.

Пленки состояли, в основном, из кристаллитов RFe<sub>2</sub>, сосредоточенных в столбчатых образованиях, и небольшого количества Tb или Sm и R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по границам между столбчатыми образованиями. Рост количества R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за счет окисления при отжиге приводит к увеличению сжимающих структурных напряжений. Увеличение температуры подложки при осаждении пленок вызывает рост термических напряжений, сжимающих в случае алюминиевой подложки и растягивающих для остальных подложек.

Благодаря конкуренции структурных и термических напряжений, а также анизотропии формы пленок и столбчатых образований в пленках формируется магнитная анизотропия типа конус осей легкого намагничивания (ОЛН). Угол составляющей конуса «α» с плоскостью пленки изменяется в зависимости от условий получения от 0 до 90 °.

На рисунке 1 схематично показаны характер микро-структуры исследованных нанокристаллических пленок R-Fe и принцип формирования их магнитной анизотропии в зависимости от знака магнито-стрикции сплава и материала подложки. Растягивающие термические напряжения  $\sigma_T > 0$ , создаваемые стеклянной подложкой, формируют магнитную анизотропию типа легкая плоскость в случае положительной магнито-стрикции (горизонтальная стрелка) и магнитную анизотропию типа перпендикулярная легкая ось в случае отрицательной магнито-стрикции (вертикальная стрелка).

Структурные сжимающие напряжения, наоборот, при положительной магнито-стрикции приводят к перпендикулярной магнитной анизотропии (ПМА), а в случае отрицательной магнито-стрикции к анизотропии типа легкая плоскость.

## ФОРМИРОВАНИЕ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ И ГИСТЕРЕЗИСНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК R-Fe

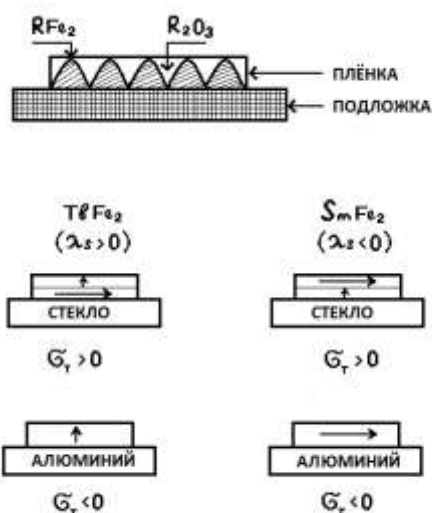


Рисунок 1 – Схематичное представление микроструктуры и формирования магнитной анизотропии пленок R-Fe

Figure 1 – Schematic representation of the microstructure and formation of the magnetic anisotropy of R-Fe films

Определенный вклад в перпендикулярную магнитную анизотропию вносит анизотропия формы столбчатых образований, а в плоскостную – анизотропия формы пленки. В результате конкуренции указанных вкладов образуется магнитная анизотропия типа конус осей легкого намагничивания. В случае алюминиевой подложки термические и структурные напряжения совпадают по знаку (сжимающие), поэтому при положительной магнитострикции образуется перпендикуляр-

ная магнитная анизотропия, а при отрицательной – типа легкая плоскость.

В таблице 1 в качестве примера приведены значения угла конуса ОЛН для пленок, осажденных на разные подложки при температуре 673 К, а в таблице 2 – характерные параметры гистерезиса пленок Tb-Fe в зависимости от угла  $\alpha$ .

В таблице 2  $\chi$ ,  $H_c$ ,  $M_r/M_m$  – начальная восприимчивость, коэрцитивная сила и относительная остаточная намагниченность пленок при перемагничивании в плоскости и нормально плоскости образцов;  $M_m$  – намагниченность пленок в поле 1,6 МА/м.

Для изучения влияния окисления на внутренние напряжения и свойства проводился отжиг пленок  $R_{40}Fe_{60}$  толщиной ~ 1 мкм при температуре 400 °С в вакууме  $5 \cdot 10^{-6}$  тор в течение 1–12 часов. В случае пленок Sm-Fe в плоскости образцов прикладывалось магнитное поле 0,5 кА/м. В процессе отжига происходит селективное окисление Tb или Sm, что приводит к росту структурных и релаксационных напряжений. В результате в пленках Tb-Fe устанавливалась перпендикулярная магнитная анизотропия, а в пленках Sm-Fe – одноосная магнитная анизотропия в плоскости с ОЛН нормально направлению приложенного внешнего магнитного поля. В таблице 3 приведены характерные параметры этих пленок при перемагничивании вдоль ОЛН.

Как видно из таблицы, нанокристаллические пленки Tb-Fe обладают достаточно высокими значениями коэрцитивной силы и остаточной намагниченности.

Таблица 1 – Ориентация ОЛН в зависимости от материала подложки

Table 1 – Orientation of the easy magnetization axes depending on the substrate material

Пленка	Материал подложки	$\alpha$ , град
Tb-Fe	ситалл	0–10
Tb-Fe	стекло	10–30
Tb-Fe	слюда	20–40
Tb-Fe	алюминий	80–90
Sm-Fe	стекло	20–30
Sm-Fe	алюминий	0

Таблица 2 – Характерные параметры гистерезиса пленок Tb-Fe в зависимости от угла конуса ОЛН

Table 2 – Characteristic parameters of the hysteresis of Tb-Fe films depending on the cone angle of the easy magnetization axes

$\alpha$ , град	Перемагничивание в плоскости			Перемагничивание нормально плоскости		
	$\chi$	$H_c$ (кА/м)	$M_r/M_m$	$\chi$	$H_c$ (кА/м)	$M_r/M_m$
0	0,80	265	0,85	0,65	320	0,40
45	0,90	255	0,65	0,30	410	0,70
90	0,95	210	0,35	0,25	440	0,90

Таблица 3 – Характерные параметры гистерезиса пленок Tb-Fe и Sm-Fe при перемагничивании вдоль ОЛН

Table 3 – Characteristic hysteresis parameters of Tb-Fe and Sm-Fe films during magnetization reversal along the easy magnetization axes

Пленка	$H_c$ (кА/м)	$M_r/M_m$	$M_r$ (кА/м)	Ориентация ОЛН	Механизм перемагничивания
Tb-Fe	650	0,90	400	Нормально плоскости	Смещение ДГ
Sm-Fe	500	0,85	200	В плоскости	Смещение ДГ

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного исследования показывают возможности регулирования структурных и термических напряжений в пленках на основе редкоземельных металлов (и не только) со столбчатой микроструктурой. Регулирование внутренних напряжений позволяет получать на образцах с высокой магнитострикцией заданную магнитную анизотропию и гистерезисные свойства, то есть формировать у них определенные функциональные возможности для практического применения. В частности, установлена возможность получения пленок Tb-Fe пригодных в качестве пленочных магнитов на промышленных установках типа УВН-2М-2 в вакууме  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  тор. Регулирование внутренних напряжений, а соответственно и магнитных свойств пленок, возможно для широкого круга магнитострикционных сплавов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ианделли А. Физика и химия редкоземельных элементов: справочник / А. Ианделли, А. Палензона, Х.Р. Кирхмайер [и др.]. Москва : Металлургия, 1982. 336 с.
2. Кекало И.Б. Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами / И.Б. Кекало, Б.А. Самарин. Москва : Металлургия, 1989. 496 с.
3. Введенский В.Ю. Экспериментальные методы физического материаловедения : монография / В.Ю. Введенский, А.С. Лилеев, А.С. Пермионов. Москва : МИСиС, 2011. 310 с.
4. Coey J.M.D. Magnetism and magnetic materials / J.M.D. Coey. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. P. 335.
5. Белов К.П. Магнитострикционные явления и их технические приложения / К.П. Белов. Москва : Наука, 1987. 160 с.
6. Кукушкин С.А. Процессы конденсации тонких пленок / С.А. Кукушкин, А.В. Осипов // *Успехи физических наук*. 1998. Т. 168, № 10. С. 1083–1116. DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.0168.199810b.1083>.
7. Дубновский В.Г. Теория формирования многослойных тонких пленок на поверхности твердого тела / В.Г. Дубновский, Н.В. Сибирев, Г.Э. Цырлин, В.М. Устинов // *Физика и техника полупроводников*. 2006. Т. 40, вып. 3. С. 257–263.
8. Sander D. The magnetic anisotropy and spin reorientation of nanostructures and nanoscale films /

D. Sander // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004. Vol. 16, № 20. P. R603–R636. DOI: 10.1088/0953-8984/16/20/R01.

9. Sharma P. Ion beam sputtered thin films of finemet alloy for soft magnetic applications / P. Sharma and A. Gupta // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2006. Vol. 244. P. 105–109. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2005.11.012>.

10. Vaz C.A.F. Magnetism in ultrathin film structures / C.A.F. Vaz, J.A.C. Bland and G. Launhoff // *Reports on Progress in Physics*. 2008. Vol. 71. P. 056501-056578. DOI: 10.1088/0034-4885/71/5/056501.

11. Herzer G. Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials / G. Herzer // *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61, № 3. P. 718–734. DOI: 10.1002/CHIN/201314220.

12. Технология тонких пленок: справочник / под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. Нью-Йорк, 1970. Пер. с англ. Под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко, Т. 2. М. : Сов. радио, 1977. 768 с.

13. Манакон Н.А. Магнитные свойства дисперсных сплавов редкоземельных металлов с железом типа фаз Лавеса : монография / Н.А. Манакон. Иркутск : Иркутский гос. ун-т, 1991. 96 с.

14. Li X.H. Effects of sputtering conditions on the structure and magnetic properties of Ni-Fe films / X.H. Li and Z. Yang // *Materials Science and Engineering B*. 2004. Vol. 106, № 1. P. 41–45. DOI: 10.1016/j.mseb.2003.07.003.

15. Xiao S. Giant magnetoimpedance and domain structure in FeCuNbSiB films and sand-wiched films / S. Xiao, Y. Liu, S. Yan, Y. Dai, L. Zhang and L. Mei // *Physical Review B*. 2000. Vol. 61, № 8. P. 5734–5739. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.5734>.

16. Moulin J. Internal stress influence on the coercivity of FeCuNbSiB thin films / J. Moulin, F. Mazaleyrat, A. Mendez and E. Dufour-Gergam // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010. Vol. 322, № 9–12. P. 1275–1278. DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.06.043.

17. Gavrilović A. The corrosion behavior of amorphous and nanocrystalline Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>15.5</sub>B<sub>7</sub> alloy / A. Gavrilović, L.D. Rafailović, W. Artner, J. Wosik and A.H. Whitehead // *Corrosion Science*. 2011. Vol. 53. P. 2400–2405. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.03.023.

18. Su X. Influence of pH and bath composition on properties of Ni-Fe alloy films synthe-sized by electrodeposition / X. Su and C. Qiang // *Bulletin of Materials Science*. 2012. Vol. 35, № 2. P. 183–189. DOI: 10.1007/s12034-012-0284-8.

## ФОРМИРОВАНИЕ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ И ГИСТЕРЕЗИСНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК R-Fe

19. Silveyra J.M. Effects of air annealing on Fe–Si–B–M–Cu (M = Nb, Mo) alloys / J.M. Silveyra and E. Illeková // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 610. P. 180–183. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.04.147.

20. Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. Москва : Наука, 1972. 320 с.

### Информация об авторах

*Н. А. Манаков – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики и методики преподавания физики Оренбургского государственного университета.*

*А. М. Ерёмин – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры естественно-научных дисциплин Бийского технологического института (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

### REFERENCES

1. Iandelli, A., Palenzona, A. & Kirchmeier, H.R. (1982). Physics and chemistry of rare earth elements: a reference book. Moscow: Metallurgy. (In Russ.).

2. Kekalo, I.B. & Samarin, B.A. (1989). Physical metallurgy of precision alloys. Alloys with special magnetic properties. Moscow: Metallurgy. (In Russ.).

3. Vvedensky, V.Yu., Lileev, A.S. & Permionov, A.S. (2011). Experimental methods of physical materials science: monograph. Moscow: Moscow Institute of Steel and Alloys, 2011. (In Russ.).

4. Coey, J.M.D. (2010). Magnetism and magnetic materials. Cambridge: Cambridge University Press.

5. Belov, K.P. (1987). Magnetostriction phenomena and their technical applications. Moscow : Nauka, 1987. (In Russ.).

6. Kukushkin, S.A. & Osipov, A.V. (1998). Condensation processes of thin films. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, (10), 1083-1116. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.0168.199810b.1083>.

7. Dubnovsky, V.G., Sibirev, N.V., Tsyrlin, G.E. & Ustinov, V.M. (2006). Theory of formation of multilayer thin films on the surface of a solid body. *Physics and technology of semiconductors*, (3), 257-263. (In Russ.).

8. Sander, D. (2004). The magnetic anisotropy and spin reorientation of nanostructures and nanoscale films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, (20), R603-R636. DOI: 10.1088/0953-8984/16/20/R01.

9. Sharma, P. (2006). Ion beam sputtered thin films of finemet alloy for soft magnetic applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 105-109. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2005.11.012>.

10. Vaz, C.A.F., Bland, J.A.C. & Launhoff, G. (2008). Magnetism in ultrathin film structures. *Reports on Progress in Physics*, 056501-056578. DOI: 10.1088/0034-4885/71/5/056501.

11. Herzer, G. (2013). Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials. *Acta Materialia*, (3), 718-734. DOI: 10.1002/CHIN/201314220.

12. Meissel, L. & Glang, R. (1977). Technology of thin films: reference book. Moscow: Sov. Radio. (In Russ.).

13. Manakov, N.A. (1991). Magnetic properties of dispersed alloys of rare earth metals with iron of the Laves phase type: monograph. Irkutsk: Irkutsk state. un-t. (In Russ.).

14. Li, X.H. & Yang, Z. (2004). Effects of sputtering conditions on the structure and magnetic properties of Ni–Fe films. *Materials Science and Engineering B*, (1), 41-45. DOI: 10.1016/j.mseb.2003.07.003.

15. Xiao, S., Liu, Y., Yan, S., Dai, Y., Zhang, L. & Mei, L. (2000). Giant magnetoimpedance and domain structure in FeCuNbSiB films and sand-wiched films. *Physical Review B*, (8), 5734-5739. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.5734>.

16. Moulin, J., Mazaleyrat, F., Mendez, A. & Dufour-Gergam, E. (2010). Internal stress influence on the coercivity of FeCuNbSiB thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (9-12), 1275-1278. DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.06.043.

17. Gavrilović, A., Rafailović, L.D., Artner, W., Wosik, J. & Whitehead, A.H. (2011). The corrosion behavior of amorphous and nanocrystalline Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>15.5</sub>B<sub>7</sub> alloy. *Corrosion Science*, 2400-2405. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.03.023.

18. Su, X. & Qiang, C. (2012). Influence of pH and bath composition on properties of Ni–Fe alloy films synthesized by electrodeposition. *Bulletin of Materials Science*, (2), 183-189. DOI: 10.1007/s12034-012-0284-8.

19. Silveyra, J.M. & Illeková, E. (2014) Effects of air annealing on Fe–Si–B–M–Cu (M = Nb, Mo) alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 180-183. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.04.147.

20. Palatnik, L.S., Fuchs, M.Ya. & Kosevich, V.M. (1972). Formation mechanism and substructure of condensed films. Moscow: Nauka. (In Russ.).

### Information about the authors

*N.A. Manakov - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Department of Physics and Methods of Teaching Physics, Orenburg State University.*

*A.M. Eremin – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Natural Sciences of the Biysk Technological Institute (branch) of the Polzunov Altai State Technical University.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 12.01.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 12 Jan 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*



Научная статья  
2.6.17. – Материаловедение (технические науки)  
УДК 669.15-194.3

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.030



## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ОТВЕТСТВЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ ИЗ СТАЛИ Х12МФ

Сергей Геннадьевич Иванов <sup>1</sup>, Михаил Алексеевич Гурьев <sup>2</sup>,  
Алексей Михайлович Гурьев <sup>3</sup>, Бурьял Дондокович Лыгденов <sup>4</sup>

<sup>1,2,3</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

<sup>3,4</sup> Уханьский текстильный университет, Ухань, КНР

<sup>4</sup> Восточно-Сибирский университет технологий и управления, Улан-Удэ, Россия

<sup>1</sup> serg225582@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5965-0249>

<sup>2</sup> gurievma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9191-1787>

<sup>3</sup> gurievam@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7570-8877>

<sup>4</sup> lygdenov59@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3580-6165>

**Аннотация.** В работе приведены результаты исследования хрупкого разрушения детали из стали Х12МФ. Для этих сталей характерны следующие общие особенности. Неоднородность в распределении карбидов значительна; она усиливается с увеличением сечения проката (поковок) и содержания хрома и углерода; следовательно, механические свойства в крупных сечениях диаметром более 40–50 мм пониженные. Полученные результаты свидетельствуют о недогреве стали при нагреве под закалку и «недоотпуске» изделия (температура отпуска ниже 180 °С), либо по причине недостаточности времени выдержки при отпуске, либо (что наиболее вероятно) – по совокупности причин, заключающихся в понижении фактической температуры отпуска и недостаточного времени выдержки.

**Ключевые слова:** легированная сталь, закалка, отпуск, микроструктура, механические свойства.

**Для цитирования:** Влияние технологических параметров термической обработки на структуру и свойства ответственных деталей из стали Х12МФ / С. Г. Иванов [и др.] // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 230–237. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.030.EDN: <https://elibrary.ru/EBVHEG>.

Original article

## INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF HEAT TREATMENT ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CRITICAL PARTS MADE OF STEEL X12MF

Sergey G. Ivanov <sup>1</sup>, Mikhail A. Guriev <sup>2</sup>, Alexey M. Guriev <sup>3</sup>, Burial D. Lygdenov <sup>4</sup>

<sup>1,2,3</sup> Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

<sup>3,4</sup> Wuhan Textile University, Wuhan, China

<sup>4</sup> East Siberian University of Technology and Management, Ulan-Ude, Russia

<sup>1</sup> serg225582@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5965-0249>

<sup>2</sup> gurievma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9191-1787>

<sup>3</sup> gurievam@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7570-8877>

<sup>4</sup> lygdenov59@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3580-6165>

© Иванов С. Г., Гурьев М. А., Гурьев А. М., Лыгденов Б. Д., 2023

## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ОТВЕТСТВЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ ИЗ СТАЛИ X12MF

**Abstract.** The paper presents the results of a study of brittle fracture of a part made of steel X12MF (D2 AISI). The following general features are characteristic of these steels. The heterogeneity in the distribution of carbides is significant; it increases with an increase in the cross-section of rolled products (forgings) and the content of chromium and carbon; consequently, the mechanical properties in large sections with a diameter of more than 40-50 mm are reduced. The results obtained indicate an "under-release" of the product (the release temperature is below 180° C), either due to insufficient exposure time during release, or (most likely) due to a combination of reasons consisting in a decrease in the actual release temperature and insufficient exposure time.

**Keywords:** alloy steel, quenching, tempering, microstructure, mechanical properties.

**For citation:** Guriev, M. A., Ivanov, S. G., Guriev, A. M. & Lygdenov, B. D. (2023). Influence of technological parameters of heat treatment on the structure and properties of critical parts made of steel X12MF. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 230-237. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.030. EDN: <https://elibrary.ru/EBVHEG>.

В настоящее время все больше возрастает число легированных сталей, различающихся по составу, свойствам и особенностям обработки и применения. Этот процесс закономерен, потому что возрастает число новых конструкционных и других материалов, требующих новых подходов к их механической обработке [1].

Высокую прочность стали, в отличие от твердости, должны иметь не только в поверхностном контактирующем слое, но и на участках, в которых возникает наибольший изгибающий и крутящий моменты. Это, например, основание зуба шестерен. Прочность в поверхностном слое нужна в связи с тем, что износ часто является поверхностным явлением, приводящим в первую очередь к деградации геометрических параметров поверхностей [2].

При термической обработке также необходимо учитывать, что полный либо частичный распад мартенсита при отпуске или нагреве, снижающий твердость, может повышать прочность. Особенно важно влияние зерна и карбидов. Механические свойства

(прочность, пластичность и т.д.) сталей снижаются пропорционально с увеличением зерна и усилением неоднородности в распределении карбидов [3–5].

Производство деталей ответственного назначения требует высочайшего уровня соблюдения технологических параметров термической обработки, формирующей окончательные свойства изделия и внимательности от исполнителей на всех этапах, начиная от входного контроля заготовки до выходного контроля готового изделия. Это позволяет предотвратить возможные катастрофические последствия применения бракованного изделия.

В работе представлены результаты исследования хрупкого разрушения ножа измельчителя, изготовленного из стали X12MF. Нож представляет собой зубчатый диск диаметром 600 мм и толщиной 50 мм, подвергнутый термической обработке, с радиальной сквозной трещиной. Фотографии фрагмента ножа со сквозной трещиной и отобранный из него образец по месту выхода трещины на внешнюю поверхность детали представлены на рисунке 1.

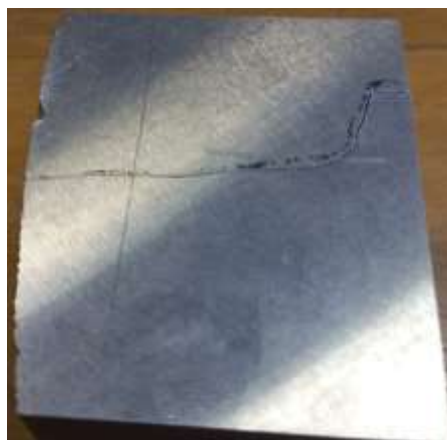
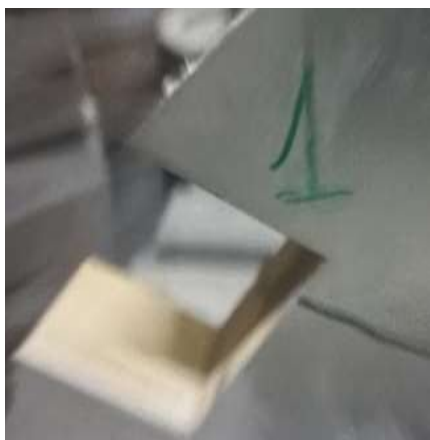


Рисунок 1 – Представленные на исследование образцы

Figure 1 – Samples submitted for research



Для исследований использовалось оборудование: эмиссионный спектрометр SOLARIS CCD Plus заводской номер 15110SCP07, металлографический микроскоп Karl Zeiss Axio Observer Z1m с программным комплексом «Thixomet Pro», универсальный твердомер МН 6, отрезной станок модель Q-2, прецизионный станок для вырезки микрошлифов «MICRACUT-201», автоматический шлифовально-полировальный станок «DIGIPREP».

Визуальный осмотр представленных на исследование образцов даёт основание считать, что наиболее вероятными причинами появления трещин могли быть неправильная

Таблица 1 – Химический состав стали

Table 1 – Chemical composition of steel

Элемент	Исследуемые образцы	Сталь Х12МФ по ГОСТ 5950 - 2000
	Содержание элемента, %	
C	1,482±0,0015	1,45–1,65
Si	0,275±0,0020	0,10–0,40
Mn	0,373±0,0026	0,15–0,45
P	0,0230±0,0006	≤0,03
S	0,0103±0,00015	≤0,03
Cr	12,103±0,074	11–12,5
Ni	0,241±0,0036	≤0,40
Cu	0,065±0,0006	≤0,30
W	0,064±0,0020	≤0,20
Mo	0,436±0,0040	0,4–0,6
Al	0,027±0,0010	–
Ti	<0,001	≤0,03
Nb	0,045±0,0006	–
V	0,182±0,0029	0,15–0,3

Для исследования микроструктуры из представленного образца абразивной резкой на прецизионном металлографическом станке «Micra Cut-201» были получены металлографические темплеты, из которых вырезали заготовки для микрошлифов в поперечном и продольном направлении относительно оси образцов (рисунок 2).

Макроструктуру и карбидную неоднородность стали исследовали при помощи металлографического программно-аппаратного комплекса «Thixomet PRO» согласно ГОСТ 5950-2000 с применением автоматизированных методик. По данным таблицы 6 ГОСТ 5950–2000, предельно допустимой нормой карбидной неоднородности для полосового проката толщиной свыше 40 до 60 мм включительно из стали Х12МФ является балл карбидной неоднородности «5» [9–14].

термообработка (несоблюдение технологических параметров), либо несоблюдение параметров шлифовки боковых поверхностей диска, либо (как вариант) комбинация вышеперечисленных факторов в той или иной мере [6–8]. Других видимых дефектов, кроме сквозных трещин, представленные к осмотру образцы дисков не имеют.

Химический состав стали представленный на исследование образцов (таблица 1) показал, что они изготовлены из стали Х12МФ по ГОСТ 5950-2000 «Прутки, полосы и мотки из инструментальной легированной стали. Общие технические условия».

Для этих сталей характерны следующие общие особенности. Неоднородность в распределении карбидов значительна; она усиливается с увеличением сечения проката (поковки) и содержания хрома и углерода; следовательно, механические свойства в крупных сечениях диаметром более 40–50 мм пониженные. Растворение карбидов  $M_7C_3$  (и  $M_{23}C_6$ ), а также концентрация углерода и хрома в твердом растворе сильно возрастают с увеличением температуры закалки. Вследствие этого значительнее, чем в других сталях, снижаются температуры начала и конца мартенситного превращения и растет количество остаточного аустенита. При температурах нагрева, обеспечивающих получение наибольшей твердости, стали сохраняют мелкое зерно.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ  
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ОТВЕТСТВЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ ИЗ СТАЛИ Х12МФ

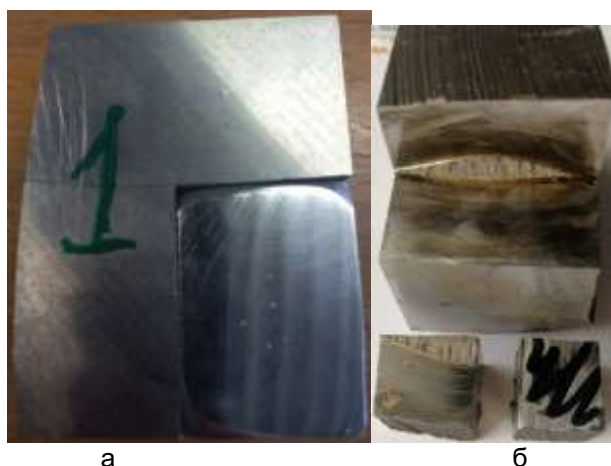


Рисунок 2 – Образцы с отрезанным темплетом для изготовления микрошлифов (а) и заготовки микрошлифов (б)

Figure 2 – Samples with a cut-off template for the manufacture of micro-grinders (a) and the preparation of micro-grinders (b)

Проведенный по поперечному и продольному шлифам анализ карбидной неоднородности показал усредненный балл карбидной неоднородности, равный  $3,66 \pm 0,17$ . При максимально допустимом значении балла карбидной неоднородности определен

средний балл карбидной неоднородности меньше максимально допустимого значения. Распределение наихудших значений карбидной неоднородности по совокупности шлифов представлено в таблице 2.

Таблица 2 – Распределение карбидов в объеме металла

Table 2 – Distribution of carbides in the volume of metal

Поперечный микрошлиф		Продольный микрошлиф	
Балл карбидной неоднородности	Число полей, имеющих соответствующий балл	Балл карбидной неоднородности	Число полей
3	7	3	4
4	4	4	6
5	1	5	2
среднее	3,49	среднее	3,83

\* Общая отсмотренная площадь полей составила  $52,3 \text{ мм}^2$ , при площади одного поля  $4,36 \text{ мм}^2$ .

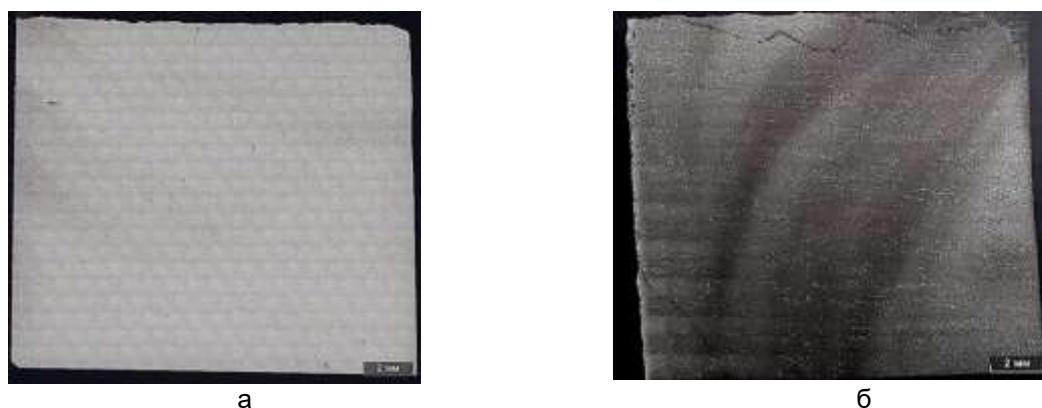


Рисунок 3 – Макроструктура образцов поперек (а) и вдоль (б) направлениях прокатки

Figure 3 – Macrostructure of samples across (a) and along (b) rolling directions

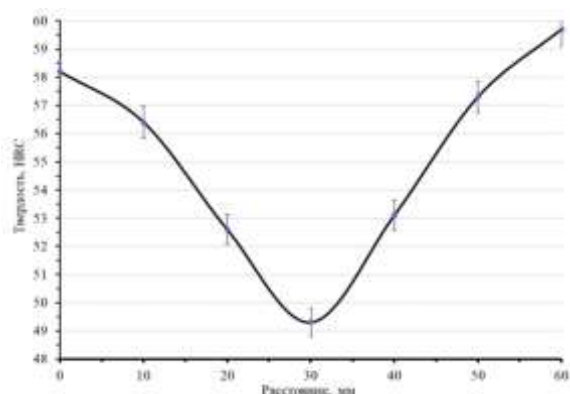


Рисунок 4 – Распределение твердости по поперечному сечению диска

Figure 4 – Hardness distribution over the cross section of the disk

Исследование распределения твердости закаленного материала диска по поперечному сечению дало следующую картину распределения твердости (рисунок 4).

Из представленного на рисунке 4 графика распределения твердости видно, что имеется значительный перепад твердости в направлении от поверхности диска к сердцевине: твердость на поверхности диска составляет  $59,2 \pm 1$  HRC,

тогда как в сердцевине (на глубине приблизительно 30 мм от поверхности диска) значение твердости составляет  $49,3 \pm 2$  HRC. Такое распределение твердости свидетельствует о недогреве детали либо о недостаточном времени выдержки при нагреве под закалку. Справочные значения прокаливаемости стали X12MФ составляют от 80 до 100 мм, что позволяет сделать вывод о том, что при оптимальной температуре нагрева и оптимальном времени выдержки деталь должна иметь одинаковую твердость на протяжении всего поперечного сечения – флуктуации твердости на всем поперечном сечении не должны превышать значения  $\pm 1$  HRC [15–19].

Проведенные микроструктурные исследования на образцах, вырезанных из сердцевины и края диска, в направлении поперечного сечения показали наличие игл мартенсита в приповерхностной области и практически полное их отсутствие в сердцевине поперечного сечения образца диска, мелкодисперсных карбидов хрома, имеющих ориентировочные размеры от 500 до 850 нм и выделяющихся из твердого раствора при его отпуске (рисунок 5).



а



б

Рисунок 5 – Микроструктура различных областей поперечного сечения диска, x1000:  
а) – микроструктура подповерхностной зоны поперечного сечения диска,  
б) – микроструктура сердцевины поперечного сечения диска

Figure 5 – Microstructure of various areas of the cross-section of the disk, x1000:  
а) – microstructure of the subsurface zone of the cross-section of the disk,  
б) – microstructure of the core of the cross-section of the disk

Как видно из представленных фотографий, микроструктура (рисунок 5), в приповерхностной области в металлической матрице наблюдаются иглы мартенсита, что свидетельствует о «недоотпуске» изделия (температура отпуска ниже  $180$  °С), либо по

причине недостаточности времени выдержки при отпуске, либо (что наиболее вероятно) – по совокупности причин, заключающихся в понижении фактической температуры отпуска и недостаточного времени выдержки. Дополнительным фактором, свидетельствующим о

## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ОТВЕТСТВЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ ИЗ СТАЛИ Х12МФ

несоблюдении параметров отпуска, свидетельствует пониженное, а в сердцевине – практически полное отсутствие мелкодисперсных субмикронных выделений карбидов [18–24]. Также малое количество мелкодисперсных карбидов может быть вызвано недогревом сердцевины детали, вследствие чего не произошло растворение карбидной фазы, о недогреве также косвенно свидетельствует

низкая твердость сердцевины изделия. Аналогичные исследования, проведенные на фрагменте, имеющем равномерно распределенную по поперечному сечению твердость  $58 \pm 1$  HRC, показали равномерную микроструктуру с большим распределением мелкодисперсных карбидов по площади шлифа, представлены на рисунке 6.

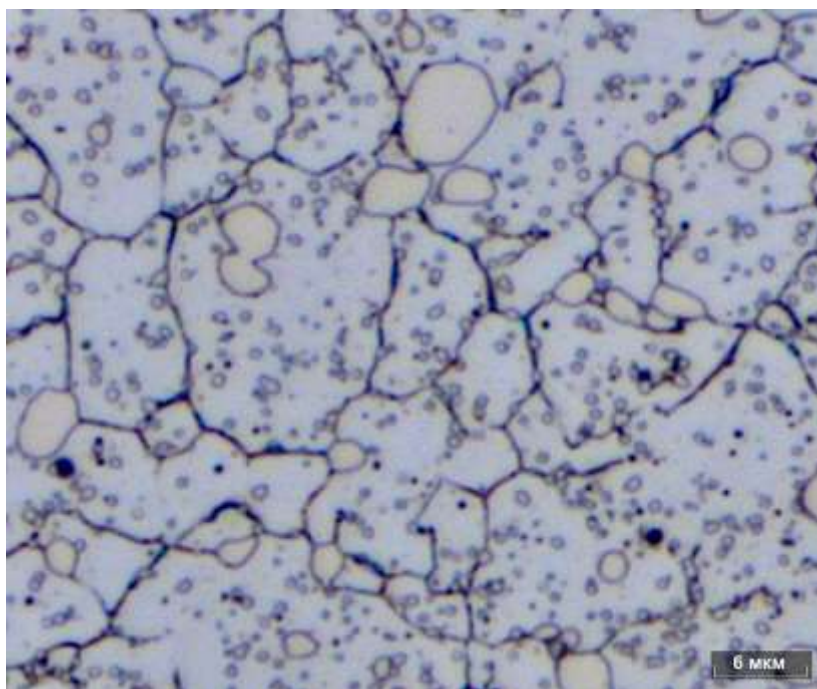


Рисунок 6 – Микроструктура фрагмента диска со сквозной прокалкой на всем сечении, x1000

Figure 6 – Microstructure of a disk fragment with through-piercing on the entire cross section, x1000

Как видно из представленного рисунка 6, при правильно проведенной закалке со сквозным прогревом детали на всем сечении и правильно проведенном отпуске, явно видимые мартенситные иглы отсутствуют на всем протяжении поперечного сечения изделия. А концентрация мелкодисперсных карбидов размером 500–800 нм составляет  $1280 \pm 140$  шт/мм<sup>2</sup> против  $968 \pm 70$  шт/мм<sup>2</sup> для структуры, приведенной на рисунке 5, а и  $680 \pm 30$  шт/мм<sup>2</sup> для структуры, приведенной на рисунке 5, б.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что относительно малое в приповерхностных сечениях детали, а на глубине 30 мм от поверхности детали, практически полное отсутствие субмикронных выделений карбидов (имеющих размеры 500–850 нм) свидетельствует о комплексном нарушении режимов нагрева под закалку и последующего отпуска детали. Очевидно занижение температурно-временных параметров нагрева и выдержки при температуре нагрева.

Недостаточный отпуск детали приводит к неполному снятию закалочных напряжений, что, в свою очередь, вполне может привести к появлению и последующему распространению по всему сечению детали трещин при окончательной механической обработке детали (в данном конкретном случае – шлифовании). Распространению сквозных трещин также способствует неоднородное структурно-фазовое состояние материала детали по поперечному сечению.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. 5-е изд. М.: Металлургия, 1983. С. 527.
2. Лахтин Ю.М. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallorv : uchebnik dlya vuzorv / Ю.М. Лахтин. 4-е изд. М. : Metallurgiya, 1993. 448 с.
3. Гуляев А.П. Metallovedenie : uchebnik dlya vuzorv / А.П. Гуляев. М. : Metallurgiya, 1986. 544 с.
4. Лахтин Ю.М. Основы metallovedeniya: uchebnik dlya tekhnikumorv / Ю.М. Лахтин. М. : Metallurgiya, 1988. 320 с.



5. Материаловедение : учеб. пособие / под общ. ред. Л.Г. Петровой, Г.В. Гладовой, О.В. Чудиной. М. : МАДИ (ГТУ), 2008. 288 с.

6. Остроух А.В. Электронные образовательные ресурсы в профессиональном образовании : монография / А.В. Остроух, Н.Е. Суркова. Saarbrücken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 184 с. ISBN 978-3-8433-2216-4.

7. Vander Voort G., Pakhomova O., Kazakov A., Evaluation of Normal Versus Non-Normal Grain Size Distributions // Materials Performance and Characterization. 2016. № 5. P. 521–534.

8. Kazakov A., Kiselev D. Industrial Application of Thixomet Image Analyzer for Quantitative Description of Steel and Alloys Microstructure // Microsc. Microanal. 2015. 21 (Suppl 3). P. 457–458.

9. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Русакова А.В., Гурьев М.А., Старостенков М.Д. Микроструктура поверхности многокомпонентных диффузионных покрытий на основе бора // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2013. Т. 10, № 1. С. 130–133.

10. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Земляков С.А., Гурьев М.А., Романенко В.В. Особенности методики подготовки образцов для автоматического анализа карбидной фазы стали X12Ф1 после цементации в вакууме с применением программного комплекса "Thixomet PRO" // Ползуновский вестник. 2020. № 2. С. 165–168.

11. Гурьев А.М., Гурьев М.А., Земляков С.А., Иванов С.Г. Выявление особенностей морфологии и фазового состава сталей методами специального металлографического травления // В сб. тезисов XVI Международной школы-семинара «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах». Под ред. М.Д. Старостенкова. 2020. С. 83–84.

12. Иванов С.Г., Гурьев А.М., Земляков С.А., Гурьев М.А. Методика пробоподготовки образцов высоколегированных сталей для автоматического анализа карбидной фазы // Ползуновский вестник. 2020. № 3. С. 102–105.

13. ASM Handbook // Volume 9: Metallography and Microstructures. 2004.

14. Kazakov A. Industrial application of thixomet image analyzer for quantitative description of steel and alloy's microstructure. A. Kazakov, D. Kiselev // Metallogr. Microstruct. Anal. 2016. V. 5. P. 294–301.

15. Гурьев А.М., Козлов Э.В., Игнатенко Л.Н., Попова Н.А. Особенности формирования диффузионного слоя при термоциклическом борировании углеродистой стали // Эволюция дефектных структур в конденсированных средах. Сб. тезисов докладов 5-ой Международной школы-семинара. 2000. С. 149–150.

16. Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Черных Е.В., Иванова Т.Г. Химико-термическая обработка материалов для режущего инструмента // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2015. Т. 58. № 8. С. 578–582.

17. Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Черных Е.В. Структурные факторы упрочнения углеродистой инструментальной стали У8А при циклическом тепловом воздействии // Фундамен-

тальные проблемы современного материаловедения. 2021. Т. 18. № 4. С. 494–502.

18. Гурьев А.М., Шаметкина О.В., Гурьева О.А., Колядин А.А. Высокоэффективная технология термоциклического упрочнения конструкционных и инструментальных сталей // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2004. № 2 (23). С. 10–12.

19. Околович Г.А., Евтушенко А.Т., Гурьев А.М., Климов Д.А., Охрименко С.А., Шилова В.М. Способ термоциклической обработки высокохромистой инструментальной стали на вторичную твердость // Патент на изобретение RU 2192485 C2, 10.11.2002. Заявка № 2000127998/02 от 09.11.2000.

20. Гурьев А.М. О разработке высокоэффективной технологии термоциклического упрочнения инструментальных сталей // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2000. № 2. С. 25.

21. Гурьев А.М., Околович Г.А., Чепрасов Д.П., Земляков С.А. Способ термоциклической обработки инструментальной стали / Патент на изобретение RU 2131469 C1, 10.06.1999. Заявка № 98108775/02 от 06.05.1998.

22. Гурьев А.М. Высокоэффективная технология термического упрочнения инструментальных сталей // Ползуновский альманах. 1999. № 3. С. 90.

23. Гурьев А.М., Ворошнин Л.Г., Чепрасов Д.П., Рубцов А.А. Способ термоциклической обработки инструментальной стали // Патент на изобретение RU 2078440 C1, 27.04.1997. Заявка № 95106172/02 от 19.04.1995.

24. Шматов А.А., Ворошнин Л.Г., Гурьев А.М. Способ термической обработки инструментальных сталей / Патент на изобретение RU 2017838 C1, 15.08.1994. Заявка № 4933944/02 от 21.05.1991.

### **Информация об авторах**

*М. А. Гурьев – кандидат технических наук, доцент кафедры «Машиностроительные технологии и оборудование» АлтГТУ.*

*С. Г. Иванов – доктор технических наук, заведующий лабораторией Центра коллективного пользования лабораторно-исследовательским оборудованием Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.*

*А. М. Гурьев – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Начертательная геометрия и графика» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, профессор Уханьского текстильного университета (КНР).*

*Б. Д. Лыгденев – доктор технических наук, профессор кафедры «Маталловедение и технологии обработки материалов» Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления, профессор Уханьского текстильного университета (КНР).*

# ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ОТВЕТСТВЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ ИЗ СТАЛИ Х12МФ

## REFERENCES

1. Geller, Yu.A. Tool steels. 5th ed. M. : Metallurgy, 1983. p. 527.
2. Lakhtin, Yu.M. Metallovedenie and thermal processing of metals: textbook for universities / Yu.M. Lakhtin. 4th ed. M. : Metallurgy, 1993. 448 p.
3. Gulyaev, A.P. Metallovedenie: textbook for universities / A.P. Gulyaev. M.: Metallurgy, 1986. 544 p.
4. Lakhtin, Yu.M. Fundamentals of metal science: textbook for technical schools / Yu.M. Lakhtin. M.: Metallurgy, 1988. 320 p.
5. Materials science: textbook / under the general editorship of L.G. Petrova, G.V. Gladova, O.V. Chudina. M.: MADI (GTU), 2008. 288 p.
6. Ostroukh, A.V. Electronic educational resources in professional education: monograph / A.V. Ostroukh, N.E. Surkova. Saarbrücken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 184 p. ISBN 978-3-8433-2216-4.
7. Vander Voort, G., Pakhomova, O., Kazakov, A. Evaluation of Normal Versus Non-Normal Grain Size Distributions // Materials Performance and Characterization. 2016. No 5. P. 521-534.
8. Kazakov, A., Kiselev, D. Industrial Application of Thixomet Image Analyzer for Quantitative Description of Steel and Alloys Micro-structure // Microsc. Microanal. 2015. 21 (Suppl 3). P. 457-458.
9. Ivanov, S.G., Guryev, A.M., Rusakova, A.V., Guryev, M.A., Starostenkov, M.D. Microstructure of the surface of multicomponent diffusion coatings based on boron // Fundamental problems of modern materials science. 2013. Vol. 10, No. 1. pp. 130-133.
10. Ivanov, S.G., Guryev, A.M., Zemlyakov, S.A., Guryev, M.A., Romanenko, V.V. Features of the method of sample preparation for automatic analysis of the carbide phase of steel X12F1 after cementation in vacuum using the Thixomet PRO software package // Polzunovskiy vestnik. 2020. No. 2. pp. 165-168.
11. Guryev, A.M., Guryev, M.A., Zemlyakov, S.A., Ivanov, S.G. Identification of features of morphology and phase composition of steels by methods of special metallographic etching // In the collection of theses of the XVI International School-seminar "Evolution of defective structures in concentrated media". Edited by M.D. Starostenkov. 2020. pp. 83-84.
12. Ivanov, S.G., Guryev, A.M., Zemlyakov, S.A., Guryev, M.A. Method of sample preparation of samples of high-alloy steels for automatic analysis of the carbide phase // Polzunovskiy vestnik. 2020. No. 3. pp. 102-105.
13. ASM Handbook // Volume 9: Metallography and Microstructures. 2004.
14. Kazakov, A. Industrial application of thixomet image analyzer for quantitative description of steel and alloy's microstructure / A. Kazakov, D. Kiselev // Metallogr. Microstruct. Anal. 2016. V. 5. P. 294-301.
15. Guryev, A.M., Kozlov, E.V., Ignatenko, L.N., Popova, N.A. Features of the formation of the diffusion layer during thermocyclic boron of carbon steel // Evolution of defective structures in condensed media. Collection of abstracts of the 5th International School-Seminar. 2000. pp. 149-150.
16. Guryev, A.M., Ivanov, S.G., Guryev, M.A., Chernykh, E.V., Ivanova, T.G. Chemical and thermal processing of materials for cutting tools // News of higher educational

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 12.01.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 12 Jan 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*

institutions. Ferrous metallurgy. 2015. Vol. 58. No. 8. pp. 578-582.

17. Guryev, A.M., Ivanov, S.G., Guryev, M.A., Chernykh, E.V. Structural factors of hardening of carbon tool steel U8A under cyclic thermal action // Fundamental problems of modern material management. 2021. Vol. 18. No. 4. pp. 494-502.

18. Guryev, A.M., Shametkina, O.V., Gurieva, O.A., Kolyadin, A.A. Highly efficient technology of thermocyclic hardening of structural and tool steels // Metal processing (technology, equipment, tools). 2004. No. 2 (23). pp. 10-12.

19. Okolovich, G.A., Yevtushenko, A.T., Guryev, A.M., Klimov, D.A., Okhrimenko, S.A., Shilova, V.M. Method of thermocyclic treatment of high-chromium tool steel for secondary hardness // Patent for the invention RU 2192485 C2, 10.11.2002. Application No. 2000127998/02 dated 09.11.2000.

20. Guryev, A.M. On the development of high-efficiency technology of thermocyclic hardening of tool steels // News of higher educational institutions. Ferrous metallurgy. 2000. No. 2. p. 25.

21. Guryev, A.M., Okolovich, G.A., Cheprasov, D.P., Zemlyakov, S.A. Method of thermocyclic processing of tool steel / Patent for the invention RU 2131469 C1, 10.06.1999. Application No. 98108775/02 dated 06.05.1998.

22. Guryev, A.M. Highly efficient technology of thermal hardening of tool steels // Polzunovskiy Almanac. 1999. No. 3. p. 90.

23. Guryev, A.M., Voroshnin, L.G., Cheprasov, D.P., Rubtsov, A.A. Method of thermocyclic treatment of tool steel // Patent for invention RU 2078440 C1, 04/27/1997. Application No. 95106172/02 dated 04/19/1995.

24. Shmatov, A.A., Voroshnin, L.G., Guriev, A.M. Method of heat treatment of instrumental steels / Patent for the invention RU 2017838 C1, 15.08.1994. Application No. 4933944/02 dated 21.05.1991.

## Information about the authors

*M.A. Guryev - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Mechanical Engineering Technologies and Equipment, Polzunov Altai State Technical University.*

*S.G. Ivanov - Doctor of Technical Sciences, Head of the Laboratory of the Center for Shared Use of Laboratory and Research Equipment, Polzunov Altai State Technical University.*

*A.M. Guryev - Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Descriptive Geometry and Graphics, Polzunov Altai State Technical University, Professor of the Wuhan Textile University (PRC).*

*B.D. Lygdenov - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Metallurgy and Materials Processing Technologies of East Siberia State University of Technology and Management, Professor of Wuhan Textile University (PRC).*





Научная статья  
2.6.17. – Материаловедение (технические науки)  
УДК54-16.54.57.541.18-03

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.031



## СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ГАЛЛАТА ГАДОЛИНИЯ ПЕРОВСКИТНОЙ СТРУКТУРЫ

Изабелла Сергеевна Губарева<sup>1</sup>, Алина Александровна Гаан<sup>2</sup>,  
Ольга Владимировна Белова<sup>3</sup>, Владимир Антонович Новоженов<sup>4</sup>,  
Владимир Петрович Смагин<sup>5</sup>, Артем Игоревич Калинин<sup>6</sup>,  
Лина Викторовна Затонская<sup>7</sup>

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия

<sup>1</sup> izabella.gubareva11@mail.ru

<sup>2</sup> gaan505@mail.ru

<sup>3</sup> owbelova@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0000-8037-6689>

<sup>4</sup> novozhenov@mail.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9073-5427>

<sup>5</sup> smaginV@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4782-6355>

<sup>6</sup> cool.ridd@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8013-5144>

<sup>7</sup> zatonskayalv@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2842-2710>

**Аннотация.** Сложные оксиды, особенно соединения со слоистой структурой, являются объектом пристального внимания исследователей. Особое внимание связано с наличием у них необычных электрических, магнитных, оптических свойств. К перспективным материалам следует отнести галлаты лантаноидов, в частности галлат гадолия. Их синтез является многостадийным. Он протекает при высоких температурах. В процессе синтеза применяется мехактивация реагентов, а также неоднократный размол продуктов с последующим отжигом. При этом большая часть работ посвящена получению гранатоподобных структур. Синтез и исследование сложных оксидов со структурой перовскита ограничены. Галлат гадолия состава  $GdGaO_3$  с перовскитной структурой был синтезирован методом соосаждения гидроксидом аммония из азотнокислого раствора нитратов гадолия и галлия с последующим отжигом продуктов. Образовавшаяся после прибавления в исходный раствор нитратов металлов раствора аммиака смесь осадков гидратированных оксидов гадолия и галлия  $Gd_2O_3 \cdot nH_2O$  и  $Ga_2O_3 \cdot nH_2O$  была высушена при температуре 105 °С в течение 3 часов и прокалена при температуре 850 °С в течение 30 часов. Температурные параметры синтеза определены по результатам термического анализа. Изменения в составе смесей после проведения синтеза подтверждены методом ИК-спектроскопии. Анализ ИК-спектров показал образование продуктов, не содержащих исходных веществ. Продукты взаимодействия идентифицированы методом рентгенофазового анализа. Установлено образование в системе гексагонального галлата гадолия  $GdGaO_3$ , принадлежащего к структурному типу  $GdFeO_3$ , с параметрами кристаллической решетки  $a = b = 3,777 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,770 \text{ \AA}$ .

**Ключевые слова:** лантаноиды, неорганические материалы, перовскиты, галлаты гадолия, синтез, рентгенофазовый анализ, кристаллическая структура, параметры решетки.

**Благодарности:** авторы выражают благодарность кандидату химических наук, доценту кафедры неорганической химии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Л.С. Егоровой за помощь в проведении термического анализа.

**Для цитирования:** Синтез и характеристика галлата гадолия перовскитной структуры / И. С. Губарева [и др.] // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 238–244. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.031. EDN: <https://elibrary.ru/JZSKAR>.

Original article

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GADOLINIUM GALLATE PEROVSKITE STRUCTURE

Isabella S. Gubareva <sup>1</sup>, Alina A. Gaan <sup>2</sup>, Olga V. Belova <sup>3</sup>,  
Vladimir A. Novozhenov <sup>4</sup>, Vladimir P. Smagin <sup>5</sup>, Artem I. Kalinin <sup>6</sup>,  
Lina V. Zatonetskaya <sup>7</sup>

<sup>1, 2, 3, 4, 5, 6, 7</sup>Altai State University, Barnaul, Russia

<sup>1</sup> izabella.gubareva11@mail.ru

<sup>2</sup> gaan505@mail.ru

<sup>3</sup> owbelova@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0000-8037-6689>

<sup>4</sup> novozhenov@mail.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9073-5427>

<sup>5</sup> smaginV@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4782-6355>

<sup>6</sup> cool.ridd@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8013-5144>

<sup>7</sup> zatonetskayalv@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2842-2710>

**Abstract.** Complex oxides, especially compounds with a layered structure, are the object of close attention of researchers. Particular attention is due to the presence of unusual electrical, magnetic, and optical properties. Promising materials include lanthanide gallates, in particular gadolinium gallate. Their synthesis is multistage. It flows at high temperatures. In the process of synthesis, mechanical activation of reagents is used, as well as repeated grinding of products followed by annealing. At the same time, most of the work is devoted to obtaining garnet-like structures. The synthesis and study of complex oxides with the perovskite structure are limited. Gadolinium gallate of the composition  $GdGaO_3$  with a perovskite structure was synthesized by ammonium hydroxide coprecipitation from a nitric acid solution of gadolinium and gallium nitrates followed by annealing of the products. The mixture of precipitates of hydrated gadolinium and gallium oxides  $Gd_2O_3 \cdot nH_2O$  and  $Ga_2O_3 \cdot nH_2O$  formed after the addition of an ammonia solution to the initial solution of metal nitrates was dried at a temperature of 105 °C for 3 hours and calcined at a temperature of 850 °C for 30 hours. The temperature parameters of the synthesis were determined from the results of thermal analysis. Changes in the composition of the mixtures after the synthesis were confirmed by IR spectroscopy. The analysis of IR spectra showed the formation of products that do not contain starting substances. The interaction products were identified by X-ray phase analysis. The formation in the system of hexagonal gadolinium gallate  $GdGaO_3$ , which belongs to the  $GdFeO_3$  structural type, with the crystal lattice parameters  $a = b = 3,777 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,770 \text{ \AA}$ .

**Keywords:** lanthanides, inorganic materials, perovskites, gadolinium gallates, synthesis, x-ray phase analysis, crystal structure, lattice parameters.

**Acknowledgements:** the authors are grateful to L.S. Egorova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Inorganic Chemistry of Tomsk State University, for help with thermal analysis.

**For citation:** Gubareva, I.S., Gaan, A.A., Belova, O.V., Novozhenov, V.A., Smagin, V.P., Kalinin, A.I. & Zatonetskaya, L.V. (2023). Synthesis and characterization of gadolinium gallate perovskite structure. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 238-244. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.031. EDN: <https://elibrary.ru/JZSKAR>.

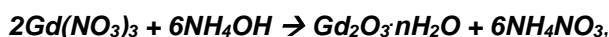
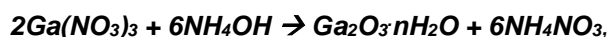
### ВВЕДЕНИЕ

Перовскитоподобные оксиды, особенно соединения со слоистой структурой, являются объектом пристального внимания исследователей. Особое внимание к данным оксидам связано с наличием у них перспективных свойств, которые находят применение в различных технических устройствах. Показательными примерами являются материалы с повышенными значениями диэлектрической

проницаемости и малыми диэлектрическими потерями, сегнетоэлектрики, суперионные проводники, полупроводники, материалы с металлическим характером проводимости, высокотемпературные сверхпроводники, люминофоры, катализаторы, магнитные материалы, материалы с гигантским магнетосопротивлением [1]. К перспективным материалам следует отнести галлаты лантаноидов. Среди них выделим галлат гадолия. Большинство работ посвящено синтезу и свой-

ствам галлатов гадолия со структурой граната [2, 3]. Значительно меньшее число работ касается синтеза и характеристики галлата гадолия, имеющего структуру перовскита [4–6]. Галлаты лантаноидов получают преимущественно путем высокотемпературного синтеза из смесей оксидов или нитратов лантаноидов и галлия при температуре 1173–1673 К. В процессе синтеза применяется мехактивация реагентов, а также неоднократный размол продуктов с последующим отжигом.

Целью данной работы являлась разработка менее трудоемкого и энергозатратного метода синтеза и характеристика галлата гадолия перовскитной структуры состава  $GdGaO_3$ .



На следующей стадии синтеза продукты сушили в сушильном шкафу и отжигали в муфельной печи в течение 3 и 30 часов соответственно. Время нагревания выбрано исходя из имеющихся литературных данных [7] и фиксирования постоянной массы нагреваемых образцов. Температура отжига выбрана исходя из температуры взаимодействия гидратированных оксидов галлия и гадолия

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осадки гидратированных оксидов гадолия и галлия  $Gd_2O_3 \cdot nH_2O$  и  $Ga_2O_3 \cdot nH_2O$  получены методом химического соосаждения из смеси азотнокислых растворов нитратов гадолия и галлия раствором гидроксида аммония, аналогично [6, 7]. При подготовке образцов нами была исключена стадия мехактивации, так как в растворах обеспечивается хорошее смешивание компонентов. Свежеосажденные продукты характеризуются повышенной химической активностью. Химические реакции на данной стадии синтеза имеют следующий вид:

при мольном соотношении 1 : 1. Температура взаимодействия оксидов определена методом ТГА-ДСК анализа. Термограмма смеси гидратированных оксидов зарегистрирована при температуре до 1000 °C на дериватографе NETZSCH STA 449 C со скоростью нагрева 10 град/мин при чувствительности ДТА = 1/3 (рисунок 1).

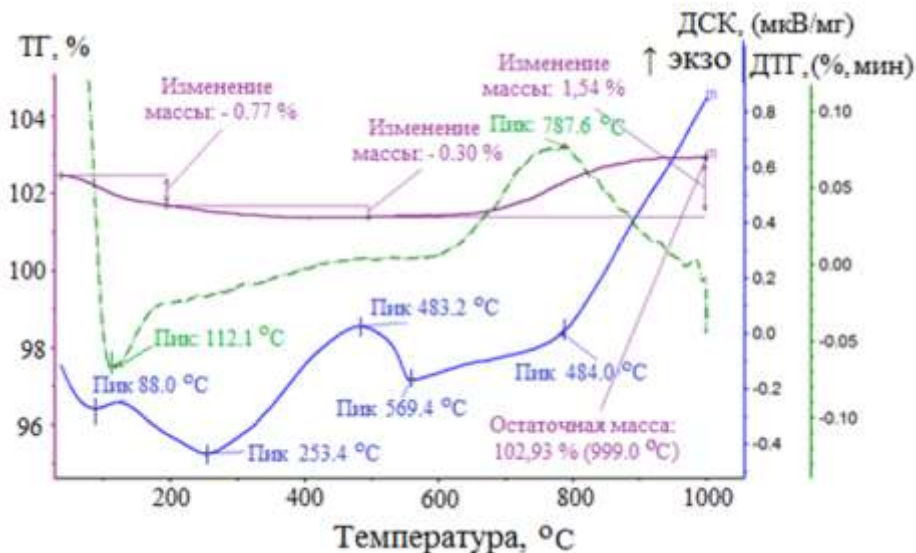


Рисунок 1 – Термограмма нагрева смеси оксидов галлия и гадолия

Figure 1 – Thermogram of heating of a mixture of gallium and gadolinium oxides

На термограмме представлены зависимости изменения массы образца (ТГ, %), дифференциальная кривая ДТГ (%/мин) и кривая тепловыделения (ДСК, мкВ/мг). Анализ кривой ДСК показал наличие четырех эффектов разной направленности. Их температуры, вид и отнесение приведены в таблице 1. На кривой ТГ отмечены две области уменьшения

массы образцов ( $T < 600$  °C) и одна область увеличения массы образца ( $T > 600$  °C), %. Первые связаны с удалением молекул воды до начала взаимодействия и в процессе взаимодействия оксидов, а также удаления примесных аммиака и продуктов разложения нитратов. Высокотемпературное увеличение массы образца (787 °C) составляет 1,54 %. Оно

## СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ГАЛЛАТА ГАДОЛИНИЯ ПЕРОВСКИТНОЙ СТРУКТУРЫ

связано с заменой примесных атомов азота на превращения продуктов.  
 атомы кислорода в процессе полиморфного

Таблица 1 – Результаты термического анализа смеси оксидов галлия и гадолиния

Table 1 – Results of thermal analysis of a mixture of gallium and gadolinium oxides

Т, °С	Вид эффекта	Процесс
88.0	Эндо-	Потеря воды
253.4	Эндо-	Результирующий эффект удаления воды, аммиака и продуктов разложения примесных нитратов
253.4	Экзо-	Начало взаимодействия оксидов
483.2		Максимум взаимодействия оксидов
559.4		Окончание реакции взаимодействия оксидов
784.0	Эндо-	Полиморфное превращение продукта реакции

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из полученных результатов, вы-  
 браны температуры высушивания (105 °С) и

прокаливали (850 °С) продуктов синтеза, ко-  
 торые проводили, соответственно, в течение  
 3 и 30 часов. После прокаливания образуются  
 продукты в соответствии с уравнением:

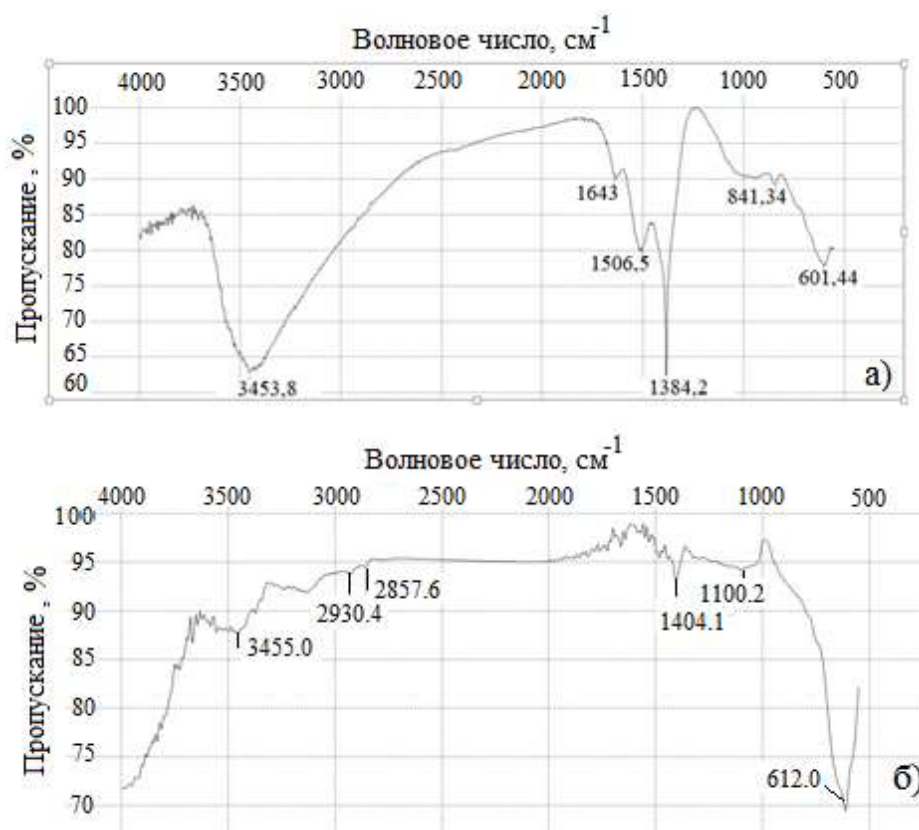


Рисунок 2 – ИК-спектры смеси гидратированных оксидов галлия и гадолиния (а) и прокаленного галлата гадолиния (б) при соотношении компонентов 1:1

Figure 2 – IR spectra of a mixture of hydrated gallium and gadolinium oxides (a) and calcined gadolinium gallate (b) at a ratio of components 1 : 1

Для контроля протекания реакции были  
 зарегистрированы ИК-спектры исходных сме-

сей гидратированных оксидов гадолиния и  
 галлия и прокаленного галлата гадолиния.

Спектры поглощения образцов в инфракрасной области снимали на спектрофотометре Вrusker в интервале волновых чисел  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  (рисунок 2).

В ИК-спектре смеси гидратированных оксидов галлия и гадолиния присутствуют интенсивные полосы поглощения с максимумами при значениях волновых чисел  $> 3000\text{ см}^{-1}$ , в диапазоне  $1700\text{--}1250\text{ см}^{-1}$  и  $< 1200\text{ см}^{-1}$ . Интенсивная широкая полоса с максимумом  $3454\text{ см}^{-1}$  отнесена к валентными колебаниями O–H- и N–H-связей в молекулах воды и аммиака, соответственно [8]. Полосы в области средних значений волновых чисел являются аддитивными. Они связаны как с колебаниями связей Gd–O и Ga–O, так и связей и углов в примесных нитрат-ионах и молекулах аммиака. Низкочастотные полосы отнесены к колебаниям связей в оксидах галлия и гадолиния, а также в продукте их взаимодействия.

В ИК-спектре продуктов, полученных после прокаливания, наблюдаются очевидные изменения. Уменьшение интенсивности широкой высокочастотной полосы с максимумом в области  $3456\text{ см}^{-1}$  объясняется потерей воды и примесных молекул аммиака в процессе прокаливания. При этом, следует отметить, увеличение интенсивности поглощения в области  $4000\text{ см}^{-1}$ , которое может быть связано с молекулами воды, которые оказались захваченными в междоузлия при формировании кристаллической структуры продукта. Их присутствие подтверждается небольшой потерей массы образца (0,77 % и 0,30 %) при температурах  $< 300\text{ °C}$  (рисунок 1). Суще-

ственное уменьшение интенсивности полос в области средних частот также связано с удалением при нагревании и отжиге из состава продуктов молекул воды и примесных молекул аммиака и нитрат-ионов. Малоинтенсивные полосы в этой спектральной области связаны с колебаниями связей Gd–O и Ga–O в оксидах галлия и гадолиния. Появление интенсивной полосы с максимумом при  $612\text{ см}^{-1}$  указывает на образование сложного оксида галлия и гадолиния, подтверждая протекание реакции при выбранных условиях.

Количественный и фазовый состав продукта установлен с помощью химического [9] и рентгенофазового анализа. Химический анализ подтвердил сохранение мольного соотношения Gd : Ga = 1 : 1 в продукте после отжига образца. Исследование фазового состава и определение структурных параметров проведено на дифрактометре XRD-6000 на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDERCELL 2.4. Исследования выполнены в Материаловедческом центре коллективного пользования ТГУ, г. Томск.

Рентгенограмма продукта отжига приведена на рисунке 3. Она соответствует галлату гадолиния перовскитной структуры  $\text{GdGaO}_3$  с параметрами кристаллической решетки:  $a = b = 3,777\text{ \AA}$ ,  $c = 10,770\text{ \AA}$ . Полученные параметры хорошо совпадают с параметрами, приведенными в [6]:  $a = b = 3,781\text{ \AA}$ ,  $c = 10,768\text{ \AA}$ . В качестве примесей в продуктах обнаружены оксиды гадолиния и галлия.

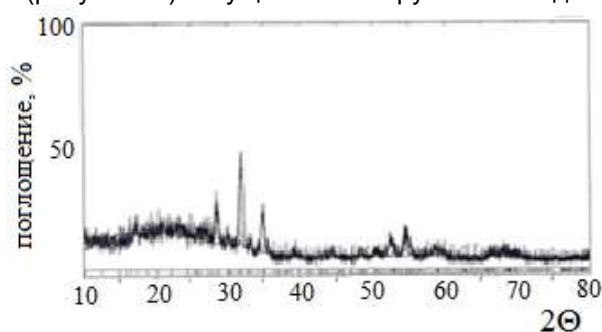


Рисунок 3 – Рентгенограмма продукта синтеза после отжига

Figure 3 – X-ray of the synthesis product after annealing

Широкая полоса области малых значений  $2\theta$  указывает на присутствие аморфной фазы, что можно связать с незаконченностью формирования структуры продуктов с образованием частично слоистой структуры.

Истинную плотность полученного продукта определяли в соответствии с методи-

кой, приведенной в [10]. Плотность продукта равна  $7,06 \pm 0,12\text{ г/см}^3$ , что удовлетворительно совпадает с величиной плотности, приведенной в [2] для  $\text{GdGaO}_3$ ,  $6,85\text{ г/см}^3$ .

## ВЫВОДЫ

На основе разрабатываемого способа синтеза [7] получен галлат гадолия  $GdGaO_3$ , имеющий гексагональную структуру перовскита. Синтез проведен при более низкой температуре (850 °C), относительно аналогов, сокращении стадий, в результате исключения мехактивации и многократного размола и при меньших затратах времени. Инструментальными методами подтвержден химический и фазовый состав продукта, определены параметры его кристаллической решетки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов : Справ. изд. М. : Металлургия, 1986. 480 с.
2. Structural and thermal investigation of gadolinium gallium mixed oxides obtained by coprecipitation: Observation of a new metastable phase / M. Bazzoni [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. 2005. V. 178(7). P. 2301-2305. doi: 10.1016/j.jssc.2005.05.017.
3. Phase Equilibria in the  $Gd_2O_3$ - $Ga_2O_3$  System / I.A. Bondar [et al.] // *Journal of Inorganic Chemistry*. 1988. V. 33. P. 1820-1823.
4. Li C., Soh K.C.K., Wu P. Formability of  $ABO_3$  perovskites // *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. V. 372(1-2). P. 40-48. doi: 10.1016/j.jallcom.2003.10.017.
5. Computational study of  $LnGaO_3$  ( $Ln = La-Gd$ ) perovskites / A. Senyshyn [et al.] // *Journal of Physics Condensed Matter*. 2005. V. 17(39). P. 6217. doi: 10.1088/0953-8984/17/39/008.
6. Guitel J.C., Marezio M., Mareschal J. Single-crystal synthesis and structural refinement of  $GdGaO_3$  // *Materials Research Bulletin*. 1976. V. 11(6). P. 739-744. doi: 10.1016/0025-5408(76)90153-7.
7. Способ получения галлата лантана  $LaGaO_3$ : пат. 2663736 Рос. Федерация № 2016126014; заявл. 08.11.2016; опубл. 09.08.2018, Бюл. № 22. 7 с.
8. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений : пер. с англ. М. : Мир, 1991. 536 с.
9. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Химия, 1978. 432 с.
10. Определение плотности сыпучего наноматериала : метод. разработки /сост. А.Е. Бураков. Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. 16 с.

## Информация об авторах

*И. С. Губарева – студент кафедры физической и неорганической химии, институт химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».*

*А. А. Гаан – студент кафедры физической и неорганической химии, институт химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».*

*О. В. Белова – ведущий инженер кафедры физической и неорганической химии, институт химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».*

*В. А. Новоженев – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической и неорганической химии, институт химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».*

*В. П. Смагин – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры техносферной безопасности и аналитической химии, институт химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».*

*А. И. Калинин – аспирант кафедры физической и неорганической химии, институт химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».*

*Л. В. Затонская – кандидат химических наук, доцент кафедры техносферной безопасности и аналитической химии, институт химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».*

## REFERENCES

1. Portnoy, K.I. & Timofeeva, N.I. (1986). *Oxygen compounds of rare earth elements: Ref. ed.* Moscow: Metallurgy. (In Russ.).
2. Bazzoni, M., Bettinelli, M., Daldosso, M., Enzo, S., Serra, F. & Speghini, A. (2005). Structural and thermal investigation of gadolinium gallium mixed oxides obtained by coprecipitation: Observation of a new metastable phase. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(7), 2301-2305. doi: 10.1016/j.jssc.2005.05.017.
3. Bondar, I.A., Degtyareva, V.Ya., Tseitlin, P.A., Derbeneva, T.A., Mezentseva, L.P., Raiskaya, L.N. & Domanskii, A.I. (1988). Phase Equilibria in the  $Gd_2O_3$ - $Ga_2O_3$  System. *Journal of Inorganic Chemistry*, (33), 1820-1823.
4. Li, C., Soh, K.C.K. & Wu, P. (2004). Formability of  $ABO_3$  perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*, 372(1-2), 40-48. doi: 10.1016/j.jallcom.2003.10.017.
5. Senyshyn, A., Ehrenberg, H., Vasylechko, L., Gale, J.D. & Bismayer, U. (2005). Computational study of  $LnGaO_3$  ( $Ln = La-Gd$ ) perovskites. *Journal of Physics Condensed Matter*, 17(39), 6217. doi: 10.1088/0953-8984/17/39/008.
6. Guitel, J.C., Marezio, M. & Mareschal, J.



(1976). Single-crystal synthesis and structural refinement of  $GdGaO_3$ . *Materials Research Bulletin*, 11(6), 739-744. doi: 10.1016/0025-5408(76)90153-7.

7. Novozhenov, V.A., Novozhenov, A.V. & Belova, O.V. (2018). Method for producing the  $LaGaO_3$  lanthanum gallate. Pat. 2663736. *Russian Federation, published on 09.08.2018*. Bull. No. 22. (In Russ.).

8. Nakamoto, K. (1991). *IR spectra and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Moscow: World. (In Russ.).

9. Busev, A.I., Tiptsova, V.G. & Ivanov, V.M. (1978). *Guide to the analytical chemistry of rare elements*. Moscow: Chemistry. (In Russ.).

10. Burakov, A.E. (2012). *Determination of the density of bulk nanomaterial: method. development*. Tambov. TSTU. (In Russ.).

#### **Information about the authors**

*I.S. Gubareva - student of the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.*

*A.A. Gaan - student of the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.*

*O.V. Belova - lead engineer of the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.*

*V.A. Novozhenov - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor of the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.*

*V.P. Smagin - Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of Technosphere Safety and Analytical Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.*

*A.I. Kalinin - graduate student of the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.*

*L.V. Zatonskaya - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Technosphere Safety and Analytical Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

*Статья поступила в редакцию 12.01.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.*

*The article was received by the editorial board on 12 Jan 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.*

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абросова А. А.	76	Крикунова Л. Н.	22
Актокалова Г. С.	98	Крюк Р. В.	124
Александрова И. В.	7	Кузьмина С. С.	60
Алексеев Г. В.	31	Курбанова М. Г.	124
Аллох Пабло	7	Кычкин А. А.	201
Ананьева Е. С.	201	Кычкин А. К.	201
Ачаликов П. Ю.	119	Лабунский Д. Н.	147
Бараненко Д. А.	7	Ле К. З.	184, 208
Бауэр В. В.	160	Лебедев М. П.	201
Белова О. В.	238	Лепешкин А. И.	7
Бессонов Д. А.	147	Лыгденов Б. Д.	230
Бондаренко Н. И.	15	Лысых С. А.	217
Вечтомова Е. А.	107	Ляхо И. А.	193
Волкова В. В.	174	Манатов Н. А.	225
Воробьев М. С.	217	Мельчаков Р. М.	7
Воронина М. С.	119	Миневич И. Э.	174
Гаан А. А.	238	Мишигдоржийн У. Л.	217
Горелова О. М.	160	Мокиев М. А.	217
Губарева И. С.	238	Москвин П. В.	217
Джубари М. К.	155	Муратханов Д. Б.	98
Гуляева А. Н.	119	Мусина О. Н.	15, 112
Гуляева О. А.	37	Нагорных Е. М.	15, 112
Гурьев А. М.	230	Надточий Л. А.	136
Гурьев М. А.	230	Неверов Е. Н.	166
Данг В. Х.	184, 208	Новоженков В. А.	238
Джум Т. А.	86	Ободеева О. Н.	22
Дробышев В. К.	147	Окопная О. В.	119
Дунец Е. Г.	86	Орлова М. М.	107
Егорова Е. Ю.	60	Панченко И. А.	147
Ерёмин А. М.	225	Петров В. В.	193
Есин С. Б.	47	Петухов А. А.	55
Жумалиева Г. Е.	98	Поповичева Н. Н.	37
Жумалиева Г. Т.	98	Потанина А. С.	124
Журавлев Р. А.	86	Просеков А. Ю.	107
Зайцева Л. А.	174	Проценко А. Е.	193
Затонская Л. В.	238	Проценко А. Н.	193
Ибрагимов М. А.	184	Рахматуллина А. П.	184, 208
Иванов С. Г.	230	Савельев А. П.	31
Ивлева Е. Н.	31	Самар С. А.	166
Идаятова М. А.	98	Сартакова О. Ю.	160
Ильина В. С.	7	Сиддик Х. Р.	136
Калинин А. И.	238	Симкин С. А.	76
Калугина О. И.	124	Смагин В. П.	238
Кандрокос Р. Х.	67	Соколова О. Б.	7
Киреева О. С.	37	Сызранцев Д. В.	31
Кирюшин В. А.	67	Тамова М. Ю.	86
Кладов Е. А.	47	Таха Б. С.	155
Ковалева О. А.	37	Титова А. А.	119
Козлова О. В.	107	Трофимченко В. А.	22
Козубаева Л. А.	60	Туисов А. Г.	201
Коновалов С. В.	147	Ульянова Е. В.	22
Короткий И. А.	166	Урманов А. И.	131
Коротких П. С.	166		

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЬИ

Статья объемом 5 страниц (по согласованию с редакцией, допускаются статьи объемом от 3 до 10 страниц), имеющая индекс УДК, аннотацию и ключевые слова на русском языке, перевод метаданных статьи на английский язык, сведения об авторах (учёной степени, звания и места работы, e-mail и идентификаторе ORCID).

Работы принимаются в текстовом редакторе Microsoft Word.

Во вкладке «Разметка страницы»: используется *размер бумаги формата А4, ориентация листа книжная*. Поля: *верхнее – 3,5 см; нижнее – 2,5 см; левое – 2,5 см; правое – 2,5 см; переплет – 0 см*; В диалоге «Колонки» – «Другие колонки» выбирается расположение текста в «две» колонки, устанавливается *ширина колонок – 7,65 см, промежуток между ними – 0,7 см*. В диалоге «Расстановка переносов» выбирается «авто».

Во вкладке «Вставка» выбирается «Верхний колонтитул» – «Пустой», далее появляется вкладка «Конструктор», включаются «Особый колонтитул для первой страницы» и «Разные колонтитулы для четных и нечетных страниц». Колонтитулы от края: *верхний – 2,0 см; нижний – 2,0 см*.

**Структура статьи в обязательном порядке должна содержать:**

- Тип статьи (научная статья, обзорная статья), научная специальность, индекс УДК и doi (размещение в левом верхнем углу документа, каждая запись на отдельной строке, без точек).

- Названия статей набираются прописными буквами (шрифт «Arial», размер шрифта текста – 14 пунктов, полужирный) по центру документа.

- Имена, отчества и фамилии авторов размещаются под названием статьи (шрифт «Arial», размер шрифта текста – 12 пунктов), над фамилией ставят надстрочную цифру, по порядку, ниже все надстрочные цифры расшифровываются (сведения о месте работы, город, страна, адрес электронной почты и идентификатор ORCID авторов).

- Аннотацию формируют по ГОСТ Р 7.0.99. Объем аннотации от 150 до 250 слов. Перед аннотацией приводят слово «Аннотация» («Abstract»). Шрифт «Arial», размер шрифта – 10 пунктов, курсив, красная строка – 0,8 см, интервал между строками «одинарный». Аннотация должна быть информативной (не содержать общих слов), оригинальной, отражать основное содержание статьи и результаты исследования (обоснование, предмет, цель работы, метод или методологию проведения работы, область применения результатов, выводы).

- Перед ключевыми словами приводят слово «Ключевые слова» («Keywords») Количество ключевых слов или словосочетаний от 10 до 15. (шрифт «Arial», размер шрифта – 10 пунктов, курсив, красная строка – 0,8 см, интервал между строками «одинарный»).

- После ключевых слов могут быть приведены слова благодарности организациям, учреждениям, руководителям, могут быть приведены сведения о проектах, научно-исследовательских работах, финансировании и т.п. Эти сведения приводят с предшествующим словом «Благодарности» («Acknowledgements») (шрифт «Arial», размер шрифта – 10 пунктов, курсив, красная строка – 0,8 см, интервал между строками «одинарный»).

- Далее отделяют чертой строку и ниже пишут «Для цитирования» («For citation»), после вставляют библиографическую запись на статью для дальнейшего цитирования (составляют по ГОСТ Р.7.0.5-2008). После записи отделить чертой данный текст.

- После записи всех метаданных статьи на русском языке необходимо привести все метаданные на английском языке (отчества сокращают до буквы в английском языке).

- Основной текст (для основной части текста используется шрифт «Arial», размер шрифта основного текста – 10 пунктов, красная строка (отступ) – 0,8 см, интервал между строками «одинарный»).

Структура основного текста статьи:

- 1) **Введение** – в этом разделе описывается существующая научная проблема и представляется краткий литературный обзор по состоянию обозначенной проблемы.

- 2) **Методы / методология / методика исследований** – приводится теория или методика экспериментального исследования, приводится обоснование выбора данного материала и методов исследования.

- 3) **Результаты и их обсуждение** – раздел содержит краткое описание полученных теоретических или экспериментальных результатов. Результаты рекомендуется излагать в прошедшем времени. В обсуждении рекомендуется объяснить значимость вашего исследования. Показать, какие знания были получены результате исследования, обозначить их перспективы и сравнить их с существующим положением в данной области, описанным в разделе «Введение». Данные должны быть систематизированы и иметь логическую связь с текстом.

- 4) **Выводы** – этот раздел рекомендуется начать с нескольких фраз, подводящих итог проделанной работе, а затем в виде списка представляются основные выводы.

- 5) **Список литературы** (шрифт «Arial», размер – 9 пунктов) – не менее 10 позиций, оформляется в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5-2008 «Библиографическая ссылка. Общие требования и правила составления».

- Сведения об авторах приводится после списка литературы, с предшествующими словами «Информация об авторах» - инициалы, фамилия — учёная степень, звание, место работы, телефон);

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЬИ

- После приводят список литературы на латинице (REFERENCES) согласно стилю APA (American Psychological Association - <https://apastyle.apa.org>). Нумерация записей в дополнительном перечне должна совпадать с нумерацией записей в основном перечне затекстовых библиографических ссылок.

- Ниже приводятся сведения об авторах на английском языке после слов «Information about the authors».

- В конце статьи авторы должны указать об отсутствии или наличии конфликта интересов.

Для создания формул и таблиц используются встроенные возможности Microsoft Word. Рисунки цифрового формата (в электронном виде) создаются средствами Microsoft Word или другими программами и вставляются в нужное место документа, название таблиц и рисунков дублируются на английском языке.

Размеры рисунков не должны превышать границы полей страницы основного текста документа с учетом подрисуночной подписи. Рисунки издательством не редактируются. Если рисунок по ширине превышает размер колонки, то необходимо ставить перед ним и после него разрыв раздела на текущей странице и располагать рисунок в начале или в конце страницы.

Рисунки, надписи и объекты Microsoft Word должны перемещаться вместе с текстом, т.е. быть не поверх текста.

Шаблон для оформления статьи можно скачать на сайте журнала: <https://ojs.altstu.ru/index.php/PolzVest>.

К статье необходимо предоставлять следующие документы: **экспертное заключение, согласие каждого автора на размещение статьи, согласие на обработку персональных данных.**

К публикации принимаются статьи, **ранее нигде не опубликованные** и не представленные к печати в других изданиях. Статьи, отбираемые для публикации в журнале, проходят двухстороннее слепое рецензирование. Автор статьи имеет право предложить двух рецензентов по научному направлению своего исследования.

Публикации в журнал принимаются на русском и английском языках.

Электронная версия публикации должна быть отправлена в формате текстового редактора Microsoft Word (расширения .doc, .docx) по электронной почте по адресу [polz\\_journal@mail.ru](mailto:polz_journal@mail.ru). Название файла формируется из фамилии и инициалов первого автора (к примеру, «ИвановАА.doc»). Если статей несколько, то к названию файла через знак подчеркивания добавляется порядковый номер (к примеру, «ИвановАА\_1.doc»).

**Все статьи будут проверены в системе «Антиплагиат», при оригинальности менее 75 % статьи будут возвращены авторам.**

### Контактная информация:

Алтайский край, г. Барнаул, пр-т Ленина, д. 46, 119 ГК, почтовый индекс: 656038.

Стопорева Татьяна Александровна – тел.: 8 (3852) 290946, e-mail: [polz\\_journal@mail.ru](mailto:polz_journal@mail.ru).

Подписано в печать 04.07.2023. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.

Усл. п. л. 28,71 Тираж 100 экз. Заказ 2023 – 23.

Отпечатано в типографии АлтГТУ им. И. И. Ползунова

Адрес типографии: 656038, Алтайский край, г. Барнаул, пр. Ленина 46

**АлтГТУ им. И.И. Ползунова**  
**656038 г. Барнаул, пр-т Ленина, 46, каб. 119 главного корпуса**  
**тел. +7 (3852) 29-09-46**  
**сайт: <https://ojs.altstu.ru/index.php/PolzVest/>**  
**e-mail: [polz\\_journal@mail.ru](mailto:polz_journal@mail.ru)**  
**Дизайн обложки: Р.С. Жуковский, доцент кафедры ТИАрх**