



ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК

ISSN 2072-8921

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

№ 1

2024

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

№ 1 2024 г.

Научный журнал
входит в перечень ВАК (К1), 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., профессор кафедры «Обработка металлов давлением» НИТУ МИСиС (г. Москва)
Батаев В. А., д.т.н., проф. НГТУ (г. Новосибирск)
Коновалов С. В., д.т.н., проф., проректор по научной и инновационной деятельности
ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет» (г. Новокузнецк)
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)
Полов 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 29.03.2024 г.
Цена 800 рублей.



Polzunovskiy VESTNIK

ISSN 2072-8921

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

Publication frequency: quarterly

№ 1 2024

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 Iliyasev, 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, Siberian state Industrial University, Novokuznetsk, 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 29.03.2024



СОДЕРЖАНИЕ

РАЗДЕЛ 1. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ

- А. В. Югай, Т. Н. Слуцкая*
Обоснование возможности получения эмульсионной продукции на основе вторичного сырья из бычков сем. Cottidae.....7
- О. Н. Мусина, Д. А. Усатюк, Н. И. Бондаренко*
Глюконо-дельта-лактон в технологии сыроделия15
- Е. М. Севостьянова, А. А. Ложкомоева*
Изучение физико-химических показателей и изотопных характеристик минеральных вод Нагутского месторождения21
- Н. В. Кенийз, А. А. Варивода*
Расширение ассортимента специализированных продуктов питания геродиетического назначения30
- А. В. Табакаев, О. В. Табакаева*
Пептидный обогащенный модуль функциональной направленности для профилактики ожирения и гиперлипидемии37
- А. Т. Барылбекова, А. Э. Иманалиев*
Разработка технологии нового вида сырокопченого мясного продукта «АдАнАй»45
- И. А. Гурский, А. А. Творогова*
Влияние концентратов и микропартикул сывороточных белков на физико-химические показатели кислomолочного мороженого50
- Н. Л. Наумова, А. А. Лукин, Е. А. Велисевич, Н. А. Наумов*
Пищевая ценность апельсинового сока промышленного производства различных торговых марок.....57
- Л. А. Маюрникова, С. С. Ртищев*
Анализ состояния и перспективы рынка рыбного сырья в региональных условиях.....65
- Е. А. Рыгалова, Л. П. Шароглазова, Н. А. Величко, Я. В. Смольникова*
Мясная снековая продукция с добавлением ягодного порошка из выжимок *Rúbus Saxátilis L.*..... 74
- Н. П. Шевченко, М. В. Каледина, Т. С. Павличенко, В. П. Витковская, Л. В. Волощенко*
Новый вид мясного продукта со спирулиной.....84
- Ю. И. Матвеев, Е. В. Аверьянова*
Физика пристеночного пищеварения. Оценка влияния специй на развитие язвенной болезни 92
- Л. Ч. Бурак*
Использование современных технологий обработки для увеличения срока хранения фруктов и овощей. Обзор предметного поля..... 99
- И. Ю. Резниченко, Т. А. Донченко*
Формирование рациона с учетом биологической ценности печени..... 120
- Ю. В. Пак, Н. К. Шелковская*
Новый винный напиток мадера из виноматериалов красного винограда французских сортов 126
- Т. В. Першакова, Г. А. Купин, Т. В. Яковлева, Е. С. Семиряжко, А. А. Тягуцева*
Сравнительная характеристика эффективности обработок ингибиторами этилена и электромагнитными полями крайне низких частот при хранении нарезанной капусты белокочанной 134
- М. А. Вайтанис, З. Р. Ходырева*
Исследование качества рубленых полуфабрикатов из мяса кролика 141

РАЗДЕЛ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, МЕТАЛЛУРГИЯ

Е. Г. Афонин

Аминоацетатные, аминодиацетатные, аминотриацетатные и этилендиаминтетраацетатные электролиты кадмирования 148

Э. И. Салахова, В. Э. Зинуров, А. А. Абдуллина, О. С. Дмитриева, И. Н. Мадышев, В. В. Титенков

Численное моделирование улавливания мелкодисперсных частиц катализатора сепарационным устройством с дугообразными элементами 161

Е. Н. Неверов, А. К. Горелкина, Е. С. Михайлова, И. В. Тимощук, Р. Ю. Схаплок

Проект установки для очистки шахтных вод угольного разреза 169

Ю. А. Тунакова, В. С. Валиев, Г. Н. Габдрахманова

Использование природного цеолита для очистки вод 179

А. А. Кандрушин, Л. Ф. Комарова, В. А. Сомин

Совершенствование технологии водоподготовки на тепловых электростанциях 186

Р. Н. Голых, В. Д. Минаков

Разработка исследовательского стенда для изучения влияния ударно-волнового давления как независимого фактора ультразвукового кавитационного воздействия 191

С. Н. Данилова, Е. С. Ефимова, Н. Н. Лазарева, А. А. Охлопкова, А. Г. Туисов

Исследование влияния борполимера на свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена 197

М. С. Василишин, О. С. Иванов, А. Г. Карпов, С. С. Титов

Роторно-пульсационный аппарат для «мокрого» измельчения дисперсных материалов 205

М. С. Василишин, О. С. Иванов, А. Г. Карпов, А. А. Антонникова

К вопросу повышения температуры суспензии при её обработке в роторно-пульсационном аппарате 209

Е. М. Готлиб, Е. С. Ямалеева, А. Р. Валеева, И. Д. Твердов, А. Д. Поволоцкий

Антифрикционные эпоксидные материалы, наполненные силикатами на основе ископаемого, растительного и техногенного сырья 214

И. А. Дудкевич, Е. С. Ананьева

Диагностика стеклопластикового композита, используемого для изготовления корпуса геофизического прибора по неупругости 224

А. Е. Уразбеков, П. Е. Троян, Ю. В. Сахаров

Разработка способа получения диоксида титана, легированного медью, для создания мемристорных элементов памяти 229

Б. П. Шипунов, Ю. В. Терентьева

Изменение объёма закристаллизованной воды как результат воздействия электромагнитного поля. Влияние предыстории воды 234

Д. А. Негров, В. Ю. Путинцев, А. И. Глотов

Влияние усовершенствованной технологии прессования на структурообразование политетрафторэтилена 240

Е. В. Ермолаев, И. А. Жуков, Д. А. Ткачев

Исследование влияния фактора формы межслойных переходов на процесс трещинообразования металлокерамических плат и корпусов микросхем 245

А. М. Бадамшин, В. С. Ковивчак, Д. А. Полонянкин, С. Н. Поворознюк

Модификация твердого сплава WC-Co при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности 258

А. П. Худяков, Н. А. Омелько, В. П. Смагин, Л. В. Затонская, В. А. Новоженев

Люминесценция ионов европия(III) во фторированной иттрий-алюминиевой оксидной матрице 264

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 275

CONTENTS

SECTION 1. FOOD TECHNOLOGY

<i>A. V. Yugaj, T. N. Slutskaya</i> Substantiation of the possibility of obtaining emulsion food based on secondary raw material from sculpins fem. Cottidae7	<i>E. A. Rygalova, L. P. Sharoglazova, N. A. Velichko, Ya. V. Smolnikova</i> Meat snacks with the addition of berry powder from <i>rúbus saxátilis</i> promes 74
<i>O. N. Musina, D. A. Usatiuk & N. I. Bondarenko</i> Glucono-delta-lactone in cheese-making technology15	<i>N. P. Shevchenko, M. V. Kaledina, T. S. Pavlichenko, V. P. Vitkovskaya, L. V. Voloshchenko</i> A new type of meat product with spirulina 84
<i>E. M. Sevostyanova, A. A. Lozhkomoeva</i> Study of physicochemical parameters and isotopic characteristics of mineral waters of the Nagut deposit21	<i>Yu. I. Matveev, E. V. Averyanova</i> Physics of wall digestion. Assessment of the influence of spices on the development of ulcer disease 92
<i>N. V. Kenijz, A. A. Varivoda</i> Expanding the range of specialized food products for herodietic purposes30	<i>L. Ch. Burak</i> Using modern processing technology to increase the shelf life of fruits and vegetables. Subject field overview 99
<i>A. V. Tabakaev, O. V. Tabakaeva</i> Peptide enriched module of functional orientation for the prevention of obesity and hyperlipidemia37	<i>I. Yu. Reznichenko, T. A. Donchenko</i> Formation of a diet taking into account the biological value of cookies 120
<i>A. T. Barylbeikova, A. E. Imanaliev</i> Development of technology for a new type of raw smoked meat product "AdAnAi"45	<i>Yu. V. Pak, N. K. Shelkovskaya</i> New wine drink madeira type from wine materials of red grapes of French varieties 126
<i>I. A. Gurskiy, A. A. Tvorogova</i> Effect of whey protein concentrate and microparticulate on physicochemical properties of fermented ice cream50	<i>T. V. Pershakova, G. A. Kupin, T. V. Yakovleva, E. S. Semiryazhko, A. A. Tyagusheva</i> Comparative characteristics of the effectiveness of treatments with ethylene inhibitors and electro-magnetic fields of extremely low frequencies during storage of sliced cabbage 134
<i>N. L. Naumova, A. A. Lukin, E. A. Velisevich, N. A. Naumov</i> Consumer properties and nutritional value winter apples57	<i>M. A. Vaytanis, Z. R. Khodyreva</i> Research of the quality of chopped semi-finished products from rabbit meat 141
<i>L. A. Mayurnikova, S. S. Rtischev</i> Analysis of the state and prospects of the fish raw materials market in regional conditions65	

SECTION 2. CHEMICAL TECHNOLOGIES, MATERIALS SCIENCES, METALLURGY

<i>E. G. Afonin</i> Aminoacetate, aminodiacetate, aminotriacetate, and ethylenediaminetetraacetate solutions for cadmium electrodeposition 148	<i>E. M. Gotlib, E. S. Yamaleeva, A. R. Valeeva, I. D. Tverdov, A. D. Povolotskiy</i> Antifriction epoxy coatings filled with silicates based on fossil, vegetable and technogenic origin raw materials 214
<i>E. I. Salakhova, V. E. Zinurov, A. A. Abdullina, O. S., Dmitrieva, I. N. Madyshev, V. V. Titenkov</i> Numerical simulation of the capture of fine particles of a catalyst by a separation device with arcshaped elements 161	<i>I. A. Dudkevich, E. S. Anan'eva</i> Diagnostics of the fiberglass composite used for the manufacture of the body of a geophysical instrument based on inelasticity 224
<i>E. N. Neverov, A. K. Gorelkina, E. S. Mikhailova, I. V. Tymoshchuk, R. Yu. Skhaplok</i> Project of a coal mine water treatment plant 169	<i>A. E. Urazbekov, P. E. Troyan, Y. V. Sakharov</i> Development of a method for producing titanium dioxide alloyed with copper to create memristor memory elements 229
<i>Yu. A. Tunakova, V. S. Valiev, G. N. Gabdrakhmanova</i> Using natural zeolite for water treatment 179	<i>B. P. Shipunov, Yu. V. Terentieva</i> Change in volume of water crystallization as a result of exposure to an electromagnetic field. Influence of water prehistory 234
<i>A. A. Kandrushin, L. F. Komarova, V. A. Somin</i> Improvement of water treatment technology in thermal power plants 186	<i>D. A. Negrov, V. Yu. Putintsev, A. Ig. Glotov</i> Impact of improved technology pressing on structure formation polytetrafluoroethylene 240
<i>R. N. Golykh, V. D. Minakov</i> Development of a research stand for studying the influence of shock-wave pressure as an independent factor of ultrasonic cavitation impact 191	<i>E. V. Ermolaev, I. A. Zhukov, D. A. Tkachev</i> Investigation of the influence of the shape factor of interlayer transitions on the process of cracking of metalceramic boards and chip housings 245
<i>S. N. Danilova, E. S. Efimova, N. N. Lazareva, A. A. Okhlopkova, A. G. Tuisov</i> A study of the influence of boropolymer on the properties of ultra-high molecular polyethylene 197	<i>A. M. Badamshin, V. S. Kovivchak, D. A. Polonyankin, S. N. Povoroznyuk</i> Modification of hard alloy WC-Co with exposure to a powerful ion beam nanosecond duration 258
<i>M. S. Vasilishin, O. S. Ivanov, A. G. Karpov, S. S. Titov</i> Rotor-stator system for «Wet» grinding of disperse materials 205	<i>A. P. Khudyakov, N. A. Omelko, V. P. Smagin, L. V. Zaton'skaya, V. A. Novozhenov</i> Luminescence of europium(III) ions in a fluorinated yttrium-aluminum oxide matrix 264
<i>M. S. Vasilishin, O. S. Ivanov, A. G. Karpov, A. A. Antonnikova</i> To a question of an increase of suspension temperature at its processing in rotor-stator system 209	
AUTHOR'S INDEX 275	



РАЗДЕЛ 1. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ

Научная статья
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)
УДК 663.316

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.001

 EDN: PWQMGS

ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПРОДУКЦИИ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ИЗ БЫЧКОВ СЕМ. COTTIDAE

Алевтина Витальевна Югай¹, Татьяна Ноевна Слуцкая²

¹ ФГБОУ ВО «Российский биотехнологический университет», г. Москва, Россия

² Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии, г. Москва, Россия

¹ kerchak1979@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2458-3493>

² t.slutskaya@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3228-3047>

Аннотация. В работе представлена технология получения эмульсионной продукции на основе вторичного сырья, полученного от разделки бычков сем. Cottidae. Исследования проводили в следующих направлениях: определение протеолитической активности ферментов желудочной ткани бычков, определение их размерно-массового и химического состава, исследование динамики накопления сухих веществ в процессе гидролиза, определение эмульгирующей способности рыбных гидролизатов в зависимости от массовой доли желудочной ткани и жировой составляющей.

Исследовали три вида бычков, относящихся к наиболее многочисленным видам: керчак яок, керчак многоиглый и дальневосточный шлемоносец. Химический состав вторичного сырья и протеолитическая активность желудков исследуемых рыб сопоставимы, поэтому в работе брали усредненные данные: сырье содержит до 5 % липидов, более 22 % белка и до 8 % минеральных веществ. Вторичное сырье содержит порядка 40 % коллагена, что дает возможность получать эмульсионную продукцию с хорошими реологическими показателями.

Установлено, что максимальная протеолитическая активность наблюдается при естественном значении pH – 4–5, что значительно упрощает технологию и не требует дальнейшего подкисления или нейтрализации эмульсии. Количество вносимой желудочной ткани варьировали в пределах 25–100 %.

Для эмульгирования использовали растительное масло в количестве 20–50 %. Наиболее приемлемая консистенция наблюдалась в образцах с 40–50 % масла. Разработанная технология позволяет полностью использовать вторичное сырье без внесения искусственно выделенных ферментных препаратов.

Ключевые слова: бычки сем. Cottidae, протеолитическая активность, ферменты, желудок, эмульсионная продукция, эмульгирующая способность, гидролиз, вязкость, коллаген, вторичное сырье.

Для цитирования: Югай А. В., Слуцкая Т. Н. Обоснование возможности получения эмульсионной продукции на основе вторичного сырья от бычков сем. Cottidae // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 7–14. doi : 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.001. EDN: <https://elibrary.ru/PWQMGS>.

Original article

SUBSTANTIATION OF THE POSSIBILITY OF OBTAINING EMULSION FOOD BASED ON SECONDARY RAW MATERIAL FROM GOBIES OF THE SCULPINS FEM. COTTIDAE

Alevtina V. Yugai¹, Tatyana N. Slutskaya²

¹ BIOTECH University, Moscow, Russia

² Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography (FSBSI «VNIRO»), Moscow

¹ kerchak1979@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2458-3493>

² t.slutskaya@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3228-3047>

Abstract. *The paper presents the technology of obtaining emulsion products on the basis of secondary raw materials obtained from the separation of steers of fish (fem. Cottidae). Studies were conducted in the following directions: determination of proteolytic activity of bovine gastric tissue enzymes, determination of their size-mass and chemical composition, study of dynamics of accumulation of dry substances during hydrolysis, determination of emulsifying ability of fish hydrolysates depending on mass fraction of gastric tissue and oil component.*

Three species of sculpins belonging to the most numerous species were investigated: Myoxocephalus jaok, Myoxocephalus polyacanthocephalus and Gymnocant husherzensteini. The chemical composition of the secondary raw materials and proteolytic activity of the stomachs of fish are comparable, that is why we took averaged data: the raw materials contain up to 5 % of lipids, more than 22% of protein and up to 8% of mineral substances. Secondary raw material contains about 40% of collagen, which makes it possible to produce emulsion products with good rheological indices.

It has been established that maximum proteolytic activity is observed at natural pH value of 4-5, which simplifies considerably the technology and does not require further acidification or neutralization of the product. The amount of introduced gastric tissue varied from 25-100%.

Vegetable oil was used for emulsification in the amount of 20-50%. The most acceptable consistency was observed in samples with 40-50% oil. The developed technology allows full use of secondary raw materials without introduction of artificial enzyme preparations.

Keywords: *fish of the fam. Cottidae, proteolytic activity, enzymes, stomach, emulsion production, emulsifying capacity, hydrolysis, viscosity, collagen, secondary raw material.*

For citation: Yugai, A.V. & Slutskaya, T.N. (2024). Substantiation of the possibility of obtaining emulsion food based on secondary raw material from sculpins fem. Cottidae. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 7-14. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.001. EDN: <https://elibrary.ru/PWQMGS>.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема белкового дефицита в рационе человека существует давно, ее решение лежит в разных плоскостях: от обогащения продуктов белками до рационального потребления и бережного отношения к ресурсам.

По данным Продовольственной и сельскохозяйственной организации Объединенных Наций (ФАО), в 2017 году производство морепродуктов в мировом масштабе составило практически 178 млн. тонн, в 2018 – уже 179 млн. тонн, из них четверть оказалась выброшенной [1, 2, 3]. На рыбный белок приходится от 17 до 30 % от общего объема потребляемого животного белка [1]. Отмечено, что гидробионты, в частности рыба, в настоящее время занимают ведущие позиции в международной торговле продовольствием в сравнении с другими продовольственными

товарами [4], более того, ведущие специалисты и лидеры рыбной отрасли считают, что к 2050 г. именно аквакультура сможет восполнить у населения дефицит белка [5].

В процессе переработки рыбы образуются отходы, которые богаты нутриентами и часто характеризуются активным комплексом ферментов, содержащихся в мышечной ткани или в желудочно-кишечном тракте. В целом, на долю отходов приходится около 70 % от массы рыбы [6, 13], что не может не вызывать тревогу, так как фактически большая часть ценного белкового сырья существенно недоиспользуется. Ухудшает ситуацию тот факт, что доля используемых сверх меры ресурсов в Мировом океане не снижается и более 30 % мировых рыбных запасов находятся в стадии переэксплуатации [7]. Вторичные рыбные ресурсы отличаются высоким биологическим потенциалом, который зачастую выше, чем основное сырье.

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1 2024

ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПРОДУКЦИИ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ИЗ БЫЧКОВ СЕМ. COTTIDAE

Отходы при переработке гидробионтов условно делят на две группы: вторичное сырье, которое можно использовать для производства продукции различного назначения; это отходы, образованные в ходе разделки: печень, желудочно-кишечный тракт, сердце, кожа, чешуя, икра, молоки, количество которых зависит, как правило, от вида рыбы, возраста, места обитания. Вторая группа – отходы, образующиеся в ходе производства, например, сточные воды, кровь и т.д. На их объем влияет ассортимент продукции, используемое оборудование и технологические параметры обработки [8, 9].

В зависимости от способа обработки и получаемого ассортимента рыбной продукции образуется большое количество белоксодержащего сырья с активной ферментной системой (в частности протеаз пищеварительного тракта). Промышленное производство протеолитических ферментов из гидробионтов в нашей стране практически не развито, хотя потребность в этих препаратах не вызывает сомнений: интенсификация процессов созревания, получение сухих рыбных гидролизатов широкого спектра действия, совершенствование процессов эмульгирования и пенообразования, получение коллагена, повышение биологической ценности продукта.

В свете сказанного комплексное использование ресурсов мирового океана актуально особенно для непромысловых видов рыб, например бычков сем. Cottidae, по многим причинам: они относятся к наиболее многочисленным видам, запасы которых существенно недоиспользуются, доля вторичного сырья, содержащего до 22 % белка, достигает 60–65 %. Отличительной особенностью бычков является мощная пищеварительная система за счет объемного желудка, количественное содержание которого может составлять до 5 % от массы рыбы.

На основании изложенного целью работы является обоснование использования желудочной ткани бычков для получения гидролизатов и на их основе – эмульсионной продукции.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследование протеолитической активности желудочной ткани бычков;
- изучение динамики накопления сухих веществ в процессе гидролиза;
- исследование эмульгирующей способности гидролизатов;
- исследование возможности получения соусов на основе гидролизатов.

МЕТОДЫ

Объектом исследования являлось вторичное сырье, полученное от разделки, в том числе желудка бычков сем. Cottidae: керчак яок (*Myoxocephalus jaok*), керчак многоиглый (*Myoxocephalus polyacanthocephalus*) и дальневосточный шлемоносец (*Gymnocypris herzensteini*), заготовленные в зал. Петра Великого, Приморский край. Желудки бычков (источник ферментов) извлекали, промывали в проточной воде в течение 10 мин, давали стечь, взвешивали и отправляли на измельчение. Для получения коллагенсодержащих гидролизатов использовали вторичное рыбное сырье в качестве субстратов (голова, кожа, кости и плавники) после промывки в воде при температуре 18–20 °С в течение 10 мин. оставляли для стекания лишней влаги, из голов удаляли жабры, которые придают горечь готовому продукту, измельчали на волчке с диаметром отверстий решетки 2–3 мм. Ферментативную обработку проводили при pH от 2,6 до 6,0 при гидромодуле 1:1. После гидролиза для инактивации ферментов систему прогревали до 90–100 °С в течение 10 мин.

Активность ферментов желудка оценивали по модифицированному методу Ансона, основанному на исследовании количества продуктов гидролиза, не осаждаемых трихлоруксусной кислотой. Для этого раствор фермента определенной концентрации вносили в субстрат и проводили термостатирование при температуре 30 °С в течение 15 мин по ГОСТ Р 53974-2010. Химический состав сырья определяли по ГОСТ 7636-85, динамическую вязкость в эмульсиях – на ротационном вискозиметре Реотест-2, органолептическую оценку качества (консистенцию, внешний вид, цвет, запах и вкус) проводили с помощью количественного описательного анализа [10], определение содержания сухих веществ в бульонах осуществляли рефрактометрическим методом согласно ГОСТ 26808, определение коллагена проводили по методу В.Г. Воловиной [11], кислотность соусов определяли по ГОСТ 27082-89 в пересчете на уксусную кислоту, процесс гомогенизации осуществляли на гомогенизаторе STEGLER DG-360, математическую обработку результатов и построение графиков проводили в программе M. Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что вторичное сырье, получаемое при разделке бычков сем. Cottidae, характеризуется составом, изображенным на рисунке 1.



Рисунок 1 – Усредненный размерно-массовый состав бычков

Figure 1 – Average size-mass composition of Sculpins

Как видно, выход головы у яока и многоглазого составил более 40 % (у шлемоносца – 30–40 %), порядка 12 % костей и плавников, кожи – 5,2 % (у шлемоносца – 4,8 %), желудков – 5 % (у шлемоносца – 4,4 %). То есть на долю вторичного сырья, которое можно использовать для производства эмульсионной продукции на основе рыбных гидролизатов, приходится более 60 % от массы рыбы. Исследование химического состава показало, что вторичное сырье неоднородно по содержанию основных нутриентов, но сопоставимо при сравнении трех видов бычков, поэтому далее будут представлены усредненные данные по трем видам. Наибольшее количество белка обнаружено в коже – до 23 %, в головной части и в плавниках – до 16 %, липидов в головной части – до 5 %, в коже и плавниках – до 1,5 %, минеральных веществ в целом – до 8 %.

Изучение химического состава желудков показало, что в них содержится до 13 % белков, из них около 40 % приходится на коллаген, невысокое содержание липидов и минеральных веществ – до 1,5 %. На основании полученных данных можно полагать, что высокое содержание белковой фракции позволит получить эмульсионную продукцию с хорошими реологическими показателями.

Исследования показали, что максимальное значение протеолитической активности отмечено при pH 4–5 и составило порядка 16,5 ПЕ/г. При pH 6 протеолитическая активность ферментов более чем в 3 раза меньше, чем при pH 4. Следовательно, в желудках бычков наиболее активны кислые и слабокислые протеиназы. На рисунке 2 представлены усредненные результаты по протеолитической активности желудков бычков трех видов.

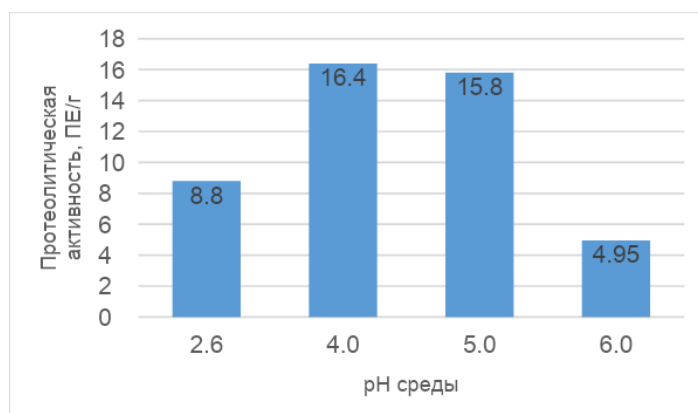


Рисунок 2 – Протеолитическая активность желудочной ткани бычков при различных pH среды

Figure 2 – Proteolytic activity of gastric tissue of Sculpins at different pH

ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПРОДУКЦИИ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ИЗ БЫЧКОВ СЕМ. COTTIDAE

Для проведения гидролиза в качестве субстрата использовали вторичное сырье (голова, кости, плавники, кожу). Дальнейшие исследования базировались на процессе ферментации вторичного сырья при pH 4,8 (рис. 3). Фильтрацию рыбных бульонов после термостатирования и инактивации ферментов проводили с помощью центрифуги или металлического сита с диаметром отверстий 1–2 мм.

Для сравнения динамики накопления сухих веществ параллельно проводили гидролиз в нейтральной среде. Варьировали содержание измельченных желудков (в %): 25,

50, 100, гидромодуль 1:2. Образцы выдерживали в термостате при температуре 30 °С.

Анализ полученных данных, представленный на рисунке 3, показал, что наиболее интенсивно процесс накопления сухих веществ протекает в образце, где концентрация желудка была 100 %. По истечении 40 мин ферментации у всех трех образцов концентрации сухих веществ была на уровне 5 %, затем резко возросла (80 мин) в первом и втором образцах до 7 % и 8 % соответственно. Максимум содержания был на 120-й минуте – 9,4 %, минимум – 6,5 % (25 % желудка).

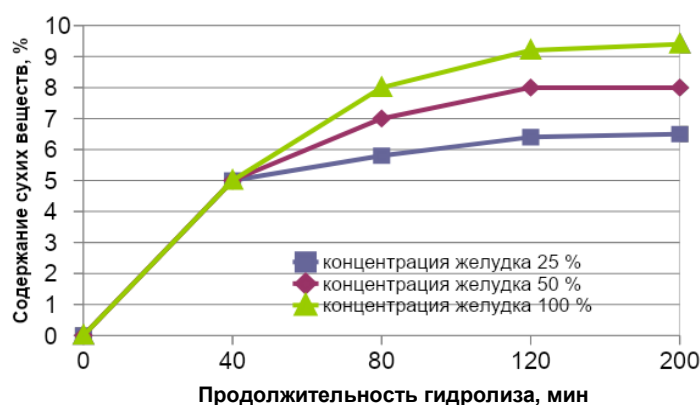


Рисунок 3 – Зависимость концентрации сухих веществ от продолжительности гидролиза, pH 4,8

Figure 3 – Dependence of the concentration of dry substances on the duration hydrolysis, pH 4.8

При проведении гидролиза в нейтральной среде (рисунок 4) накопление сухих веществ идет не так интенсивно, как в слабокислой (pH 4,8). Максимальное значение наблюдалось на 120-й мин гидролиза и составило 6 %. Можно заключить, что динамика накопления сухих веществ меньше зависит от

концентрации источника ферментов, а содержание сухих веществ находится в пределах 5–6 %, что важно для получения эмульсий, так как известно, что образование стабильных эмульсий возможно при содержании сухих веществ в бульоне не менее 5 % [12, 13].

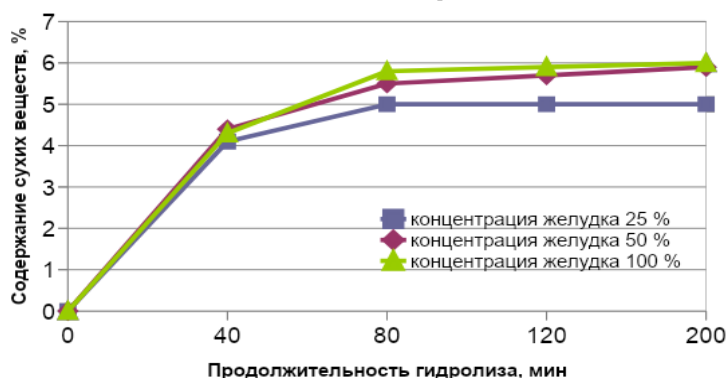


Рисунок 4 – Зависимость концентрации сухих веществ от продолжительности гидролиза, pH 7

Figure 4 – Dependence of the concentration of dry substances on the duration hydrolysis, pH 7

Для дальнейших исследований эмульгирующих свойств рыбных бульонов выбрали образец, полученный при pH 4,8 с наименьшей кон-

центрацией желудочной ткани 25 %. Для эмульгирования бульоны нагревали до температуры 80–90 °С, добавляли рафинированное дезодо-

рированное растительное масло и гомогенизировали в течение 3 мин. при 1000 об/мин.

На основании экспериментальных данных оценили возможность получения эмульсий, при разном содержании масла в системе; концентрацию растительного масла которого подбирали исходя из литературных данных: от 20 до 50 %. Кроме вязкостных характеристик фиксировали органолептические показатели эмульсий. Установлено, что при концентрации масла в системе 20 % эмуль-

сия получается жидкая, со свойственным запахом, при 30–40 % растительного масла эмульсия приобретает ярко выраженный грибной запах, консистенция однородная, текучая, при увеличении до 50 % запах приобретает молочный оттенок, при этом консистенция становится более густой по сравнению с образцами, содержащими меньше масла (20–30 %). Динамическая вязкость эмульсий варьирует от 8 до 14 Па·с (рисунок 5).



Рисунок 5 – Зависимость динамической вязкости эмульсий от концентрации растительного масла

Figure 5 – Dependence of the dynamic viscosity of emulsions on the concentration of oil

Увеличение концентрации растительного масла до 50 % незначительно сказывается на показателе динамической вязкости и органолептических свойствах, поэтому для дальнейших исследований были выбраны образ-

цы с содержанием 40 % растительного масла. На основании полученных данных были разработаны рецептуры соусов с различными вкусоароматическими и овощными добавками.

Таблица 1 – Рецепт соусов
Table 1 – Sauce recipe

Название	Компонент	Норма расхода, г на 100 г эмульсии
Соус «Домашний»	Уксусная кислота, 30 %	1,7
	Глютаминат натрия	0,3
	Соль пищевая	1,5
	Паприка молотая	1,7
	Чеснок сушеный	0,5
	Морковь столовая свежая	10
	Масло подсолнечное	40
	Рыбный гидролизат	60
Соус «Прима»	Сахар белый	2,5
	Паприка молотая	0,3
	Морковь столовая свежая	5
	Свекла столовая свежая	5
	Соль пищевая	2
	Масло подсолнечное	40
Соус «Классик»	Рыбный гидролизат	60
	Уксусная кислота, 30 %	1,7
	Глютаминат натрия	0,5
	Соль пищевая	2
	Свекла столовая свежая	10
	Масло подсолнечное	40
	Рыбный гидролизат	60

Органолептическая оценка показала, что соусы имеют приятный вкус, запах и конси-

стенцию, свойственную майонезным соусам (рисунок 6). Предпочтение было отдано соусу

ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПРОДУКЦИИ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ИЗ БЫЧКОВ СЕМ. COTTIDAE

«Домашний», так как он напоминал обычный майонез. Соусы «Прима» и «Классик» характеризуются однородной, густой консистенци-

ей, вкус яркий, с выраженным ароматом овощей. Показатель кислотности в пересчете на уксусную кислоту составил 0,72 %.



Рисунок 6 – Органолептическая оценка соусов на основе рыбных гидролизатов

Figure 6 – Organoleptic evaluation of sauces based on fish hydrolysates

В течение исследуемого срока хранения (2 недели) эмульсии оставались однородными и стабильными, расслоения не наблюдалось. Стоит отметить, что разработанная технология производства соусов на основе вторичного сырья предусматривает гидролиз, который наиболее эффективен при естественном значении pH, равном 4,8, что существенно упрощает и ускоряет процесс, так как не требуется дополнительная нейтрализация или подкисление, а последующее использование уксусной кислоты рассматривали как пищевую добавку. Для улучшения реологических показателей готовой продукции в дальнейшем планируется использование альгината натрия и ксантановой камеди, которые могут способствовать стабилизации структуры.

ВЫВОДЫ

Вовлечение в технологический процесс вторичного сырья позволит разнообразить ассортимент готовой продукции, в которой содержатся незаменимые аминокислоты, непредельные жирные кислоты, минеральные вещества, что в корне отличает эмульсионную продукцию на их основе от представленной на рынке. Применение ферментных систем морского происхождения способствует удешевлению процесса ферментативного гидролиза, а протеолитическая модификация белка улучшает вкусовые качества, делает более доступным его усвоение, следовательно, позволяет получать продукты с высокой пищевой и биологической ценностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao Z., Li Y., Du Z. Seafood Waste-Based Materials for Sustainable Food Packing: From Waste to Wealth. *Sustainability* 2022, 14, 16579. <https://doi.org/10.3390/su142416579>.

POLZUNOVSKIY VESTNIK № 1 2024

2. Якимович Е.А. Конкурентоспособность России на мировом рынке рыбы : дис. ... канд. экон. наук : М., 2020. 40 с.

3. FAO. 2020a. The State of World Fisheries and Aquaculture 2020 : Sustainability in action. Rome.

4. Дахов И.Г. Эффективность деятельности рыбной отрасли, распределение и использование водных биологических ресурсов [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://ruspelagic.ru/effektivnost-deyatelnosti-rybnoy-ot> (дата обращения: 22.03.2023).

5. Мировая аквакультура готовится к новым вызовам // Федеральное агентство по рыболовству – официальный сайт // URL : <http://fish.gov.ru/press-tsentr/obzor-smi/24445-mirovaya-akvakultura-gotovitsya-k-novym-vyzovam> (дата обращения : 25.09.2023).

6. Hordur G. Kristinsson & Barbara A. Rasco Fish Protein Hydrolysates: Production, Biochemical, and Functional Properties, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2000. 40:1. P. 43–81.

7. Шибанов В.Н., Древетняк К.В., Ковалев Ю.А. Стратегия долгосрочной, устойчивой эксплуатации живых ресурсов Баренцева моря. *Рыбное хозяйство*, № 1, 2006. С. 38–39.

8. Мезенова О.Я., Байдалинова Л.С., Землякова Е.С. [и др.]. Вторичное рыбное сырье: состав, свойства, биотехнологии переработки : монография. Калининград : Изд-во ФГБОУ ВПО «КГТУ», 2015. 317 с.

9. Ислам Дж., Яп ЭЭС, Кронгпонг, Л., Топпе, Дж. и Пеньярубия О.Р. Управление рыбными отходами – оценка потенциального производства и использования рыбного силоса в Бангладеш, Филиппинах и Таиланде. *Циркуляр ФАО по рыболовству и аквакультуре*. 2021. № 1216.

10. Заворохина Н.В., Голуб О.В., Поздняковский В.М. Сенсорный анализ продовольственных товаров на предприятиях пищевой промышленности, торговли и общественного питания. М. : ИНФРА-М, 2017. 144 с.

11. Антипова Л.В. Методы исследования мяса и мясных продуктов / Л.В. Антипова, И.А. Глотова, И.А. Рогов. М. : Колос, 2001. 376 с.
12. Москальцова М.Ю. Разработка технологий пищевых эмульсий на основе рыбных бульонов : автореф. дис. ... канд. техн. наук. Владивосток: 2000. 24 с.
13. Югай А.В. Обоснование рациональной переработки бычков *Myoxocephalus polyacanthocephalus* и *Myoxocephalus jaok* для производства пищевых продуктов : автореф. дис. ... канд. техн. наук. Владивосток : Дальрыбвтуз, 2011. 22 с.

Информация об авторах

А. В. Югай – канд. техн. наук, доцент кафедры химии и экотоксикологии Института прикладной биотехнологии им. академика РАН И.А. Рогова, ФГБОУ ВО «Российский биотехнологический университет».

Т. Н. Слуцкая – д-р. техн. наук, профессор, отдел безопасности и технологии переработки сырья, главный научный сотрудник Тихоокеанский филиал ФГБНУ «ВНИРО» («ТИНРО»).

REFERENCES

1. Zhao, Z., Li, Y. & Du, Z. (2022). Seafood Waste-Based Materials for Sustainable Food Packing: From Waste to Wealth. *Sustainability*, 14, 16579. <https://doi.org/10.3390/su142416579>.
2. Yakimovich, E.A. (2020). Competitiveness of Russia on the World Fish Market. Extended abstract of candidate's thesis. Moscow. (In Russ.).
3. FAO. 2020a. The State of World Fisheries and Aquaculture 2020: Sustainability in action. Rome.
4. Dakhov, I.G. Efficiency of fish industry activity, distribution and use of aquatic biological resources (2023). Retrieved from - <http://ruspelagic.ru/effektivnost-deyatelnosti-rybnoy-ot>. (In Russ.).
5. World aquaculture is preparing for new challenges. (2020). Federal Agency for Fishery - official site // Retrieved from - <http://fish.gov.ru/press-tsentr/obzor-smi/24445-mirovaya-akvakultura-gotovitsya-k-novym-vyzovam>.

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

Статья поступила в редакцию 29 мая 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 29 May 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.

6. Hordur, G. Kristinsson & Barbara, A. (2000). Rasco Fish Protein Hydrolysates: Production, Biochemical, and Functional Properties, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 40:1. 43-81.
7. Shibanov, V.N., Drevetnyak, K.V. & Kovalev, Yu.A. (2006). Strategy of long-term, sustainable exploitation of living resources of the Barents Sea. *Fishery*, (1), 38-39. (In Russ.).
8. Mezenova, O.Y., Baidalinova, L.S. & Zemlyakova, E.S. [et al.]. (2015). Secondary fish raw materials: composition, properties, biotechnology of processing: monograph. Kaliningrad. Publishinghouse FGBOU VPO "KSTU". (In Russ.).
9. Islam, J., Yap, EES, Krongpong, L., Toppe, J. & Peñarubia, O.R. (2021). Fish waste management - evaluation of potential fish silage production and use in Bangladesh, Philippines and Thailand. *FAO Fisheries and Aquaculture Circular*. № 1216.
10. Zavorokhina, N.V., Golub, O.V. & Pozdnyakovskiy, V.M. (2017). Sensory analysis of food products in the enterprises of food industry, trade and public catering. Publishinghouse INFRA-M. (In Russ.).
11. Antipova, L.V., Glotova, I.A. & Rogov, I.A. (2001). Methods of meat and meat products research. Moscow : Kolos. (In Russ.).
12. Moskalitsova, M.Y. (2000). Development of food emulsion technologies on the basis of fish broths. Extended abstract of candidate's thesis. Moscow. (In Russ.).
13. Yugay, A.V. (2011). Justification of rational processing of gobies *Myoxocephalus polyacanthocephalus* and *Myoxocephalus jaok* for food production. Extended abstract of candidate's thesis. Vladivostok. (In Russ.).

Information about the authors

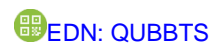
A.V. Yugay - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Chemistry and Ecotoxicology, I.A. Rogov Institute of Applied Biotechnology, Russian Academy of Sciences, Russian Biotechnology University.

T.N. Slutskaya - Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Food Safety and Processing Technology, Chief Researcher, Pacific Branch of VNIRO Federal State Budgetary Scientific Institution (TINRO).



Научная статья
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)
УДК 637.3

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.002



ГЛЮКОНО-ДЕЛЬТА-ЛАКТОН В ТЕХНОЛОГИИ СЫРОДЕЛИЯ

Ольга Николаевна Мусина ¹, Дарья Андреевна Усатюк ²,
Нина Ивановна Бондаренко ³

^{1,2,3} ФГБНУ «Федеральный Алтайский научный центр агробιοтехнологий», г. Барнаул, Россия

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

² d_usatyuk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7852-1680>

³ bni-22@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9045-6834>

Аннотация. Изучена возможность применения в технологии сыроделия в качестве органического подкислителя глюконо-дельта-лактона. Глюконо-дельта-лактон (ГДЛ, E575) – это внутренний эфир глюконовой кислоты. В молочной смеси, как и в воде, ГДЛ медленно гидролизуеться, высвобождая глюконовую кислоту. В результате данной реакции активная кислотность среды снижается.

В статье приведены результаты исследований по изучению влияния сухого ГДЛ на динамику активной кислотности молочных смесей разной жирности.

Установлено, что при внесении глюконо-дельта-лактона в сухом виде в молочные смеси он гидролизуеться медленно, при этом наибольшее снижение активной кислотности отмечено в первый час после внесения.

Научно обоснованы рациональные дозировки сухой формы ГДЛ для использования в технологии сыра с комбинированным подкислением и чеддеризацией сырной массы. Дозировки органического подкислителя апробированы в процессе получения экспериментальных образцов полутвердого сыра. Изучена активная кислотность, выход и органолептические показатели полученных образцов сыра.

Использование в качестве органического подкислителя сухого глюконо-дельта-лактона является перспективным направлением в технологии сыров типа чеддер. Использование ГДЛ методом комбинированного подкисления (совместно с бактериальной закваской) позволяет получать сыры постоянного качества и прогнозируемой активной кислотности, что актуально в сырах с чеддеризацией сырной массы.

Ключевые слова: технология, сыр, глюконо-дельта-лактон, органическое подкисление, глюконовая кислота, активная кислотность, динамика, доза, молочная смесь.

Для цитирования: Мусина О. Н., Усатюк Д. А., Бондаренко Н. И. Глюконо-дельта-лактон в технологии сыроделия // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 15–20. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.002. EDN: <https://elibrary.ru/QUBBTS>.

Original article

GLUCONO-DELTA-LACTONE IN CHEESE-MAKING TECHNOLOGY

Olga N. Musina ¹, Daria A. Usatyuk ², Nina I. Bondarenko ³

^{1,2,3} Federal Altai Scientific Center of Agrobiotechnologies, Barnaul, Russia

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

² d_usatyuk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7852-1680>

³ bni-22@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9045-6834>

Abstract. The possibility of using glucono-delta-lactone as an organic acidifier in cheese-making technology has been studied. Glucono-delta-lactone (GDL, E575) is the internal ester of gluconic acid. In the milk mixture, as in water, GDL is slowly hydrolyzed, releasing gluconic acid. As a result of this reaction, the active acidity of the medium decreases.

© Мусина О. Н., Усатюк Д. А., Бондаренко Н. И., 2024

The article presents the results of studies on the effect of GDL powder on the dynamics of the active acidity of milk mixtures of different fat content with the interpretation of the results obtained.

It was found that when glucono-delta-lactone is added in dry form to milk mixtures, it is slowly hydrolyzed, while the greatest decrease in active acidity was noted in the first hour of acidification.

The optimal doses of dry GDL necessary for the production of cheese with combined acidification and cheddar cheese mass have been determined.

The technology of obtaining experimental samples of semi-hard cheese using selected doses of organic acidifier has been implemented. The active acidity, yield and organoleptic characteristics of the obtained cheese samples were determined.

The use of dry glucono-delta-lactone as an organic acidifier is promising in the technology of Cheddar type cheeses, and as part of combined acidification together with bacterial starter culture, it will allow to obtain cheeses of constant quality and predicted active acidity, which is relevant in cheeses with cheddar cheese mass.

Keywords: *technology, cheese, glucono-delta-lactone, organic acidification, gluconic acid, active acidity, dynamics, dose, milk mixture.*

Forcitation: Musina, O.N., Usatiuk, D.A. & Bondarenko, N.I. (2024). Glucono-delta-lactone in cheese-making technology. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 15-20. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.002. EDN: <https://elibrary.ru/QUBBTS>.

ВВЕДЕНИЕ

Сотрудниками лаборатории научно-прикладных и технологических разработок «Сибирского НИИ сыроделия» ФГБНУ ФАНЦА в рамках научно-исследовательской работы № 0534-2021-0010 «Повышение эффективности переработки молока, создании технологий новых сыров и другой безопасной и качественной ферментированной продукции на основе современных достижений техники, технологии, биохимии и микробиологии» ведется поиск приемов, позволяющих оптимизировать технологию получения сыров типа чеддер, а также их отработка на примере полутвердого сыра со специальной обработкой сырной массы после формования и дробным созреванием.

В процессе осуществления НИР была проведена серия исследований и экспериментальных выработок, направленных на изучение влияния технологических параметров и ингредиентов, в том числе глюконодельта-лактона, на качество и свойства сыра.

Целевая технология предполагает получение сыра [1, 2], по своим свойствам являющимся полным аналогом классического сыра чеддер, но полученного по ускоренной и упрощенной технологии путем применения сычужно-кислотного типа свертывания нормализованной молочной смеси с применением процесса комбинированного подкисления (при помощи органического подкислителя и бактериальной закваски) до определенного значения активной кислотности с последующим свертыванием, обработкой и постановкой сырного зерна, получением сырной головки, которая в дальнейшем подвергается тепловому воздействию для осуществления процесса чеддеризации.

В качестве органического подкислителя,

с учетом предыдущих научно-исследовательских работ, выбран глюконо-дельта-лактон (ГДЛ) [3]. Глюконо-дельта-лактон (E575) – белый кристаллический порошок, легко растворяется в воде, практически без запаха и вкуса. Нетоксичен и полностью метаболизируется в организме по типу углеводов. При внесении сухого ГДЛ в воду он быстро растворяется в ней и преобразуется в глюконовую кислоту [4]. Глюконовая кислота является органической, содержится в растениях, фруктах и других продуктах питания. В разрабатываемой технологии принято решение использовать ГДЛ в сухом виде. После внесения порошка ГДЛ в молочную среду он медленно гидролизует до глюконовой кислоты, что, в свою очередь, приводит к равномерному подкислению молока по типу молочнокислого брожения [5–6]. Скорость гидролиза ГДЛ в глюконовую кислоту зависит только от его количества и температуры. Отличительная особенность глюконовой кислоты от других органических кислот состоит в способности подкисления молочной основы без микрофлокуляции казеина, что очень важно при дальнейшей постановке сырного зерна, так как оказывает прямое влияние на количество потерь сухого вещества молока в виде сырной пыли с отделяемой сывороткой [7–8].

МЕТОДЫ

Все исследования проводились на коровьем молоке, соответствующем требованиям ГОСТ 31449-2013 «Молоко коровье сырое. Технические условия». Нормализация цельного молока до необходимой массовой доли жира осуществлялась обезжиренным молоком, соответствующим требованиям ГОСТ

31658-2012 «Молоко обезжиренное-сырье. Технические условия».

В качестве органического подкислителя использовалась пищевая добавка E575: глюконо-дельта-лактон торговой марки «Fooding Group Limited» (Китай), соответствующая требованиям технических регламентов ТР ТС 021/2011, ТР ТС 029/2012.

Экспериментальные выработки образцов сыра с органическим подкислением проводились в полуавтоматической мини-сыроварне МСЭМ-40 NEW на 40 л (Россия).

Для сычужного свёртывания использовали сухой сычужно-говяжий фермент СГ-50 производства «Московского завода сычужных ферментов», содержащий химозин и говяжий пепсин в соотношении 50 : 50, а также кальций хлористый E509 по ТУ 2162-004-07623164.

Активную кислотность измеряли портативным рН-метром марки «Testo 205» с погрешностью $\pm 0,2$ рН, номер в Госреестре средств измерений РФ ФГИС АРШИН 30759-05 (компания «Testo», головной офис расположен в Германии).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе проведения серий экспериментов было изучено влияние сухого ГДЛ в количестве от 1 до 8 кг/т с шагом 1 на изменение активной кислотности молочной смеси. В качестве молочной смеси использовали пастеризованное при температуре 75 °С нормализованное коровье молоко с градацией по жиру от 2,0 до 3,2 % с шагом 0,4. Динамика активной кислотности (рН) замерялась при постоянной температуре 32 °С. Таким образом, соблюдены основные параметры подготовки молока к сычужному свертыванию в технологии классического сыроварения.

На рисунках 1–4 представлена динамика рН при разной дозе ГДЛ во времени.

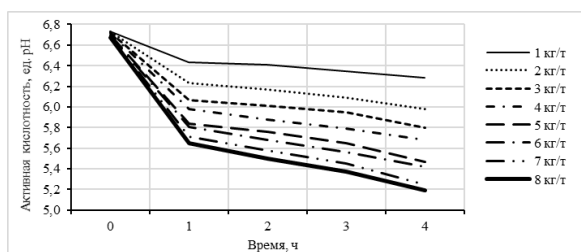


Рисунок 1 – Динамика активной кислотности молочной смеси жирностью 2,0 % в зависимости от дозы сухого ГДЛ

Figure 1 – Dynamics of the active acidity of the milk mixture with a fat content of 2,0% depending on the dose of dry GDL

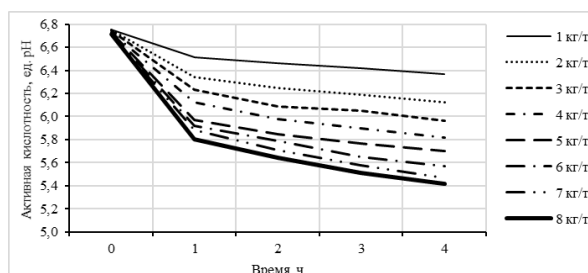


Рисунок 2 – Динамика активной кислотности молочной смеси жирностью 2,4 % в зависимости от дозы сухого ГДЛ

Figure 2 – Dynamics of the active acidity of the milk mixture with a fat content of 2.4% depending on the dose of dry GDL

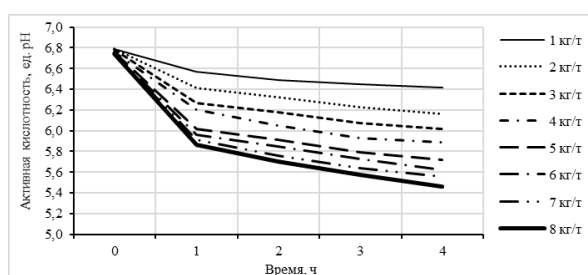


Рисунок 3 – Динамика активной кислотности молочной смеси жирностью 2,8 % в зависимости от дозы сухого ГДЛ

Figure 3 – Dynamics of the active acidity of the milk mixture with a fat content of 2.8% depending on the dose of dry GDL

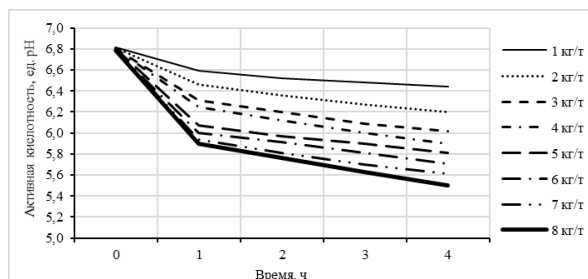


Рисунок 4 – Динамика активной кислотности молочной смеси жирностью 3,2 % в зависимости от дозы сухого ГДЛ

Figure 4 – Dynamics of the active acidity of the milk mixture with a fat content of 3.2% depending on the dose of dry GDL

Динамика снижения активной кислотности во всех случаях (рис. 1–4) имела схожий характер. Наибольшая скорость снижения рН отмечена в течение первых 60 минут после внесения расчетного количества сухого ГДЛ. Далее активная кислотность снижалась с меньшей скоростью. Отмечено, что чем больше доза ГДЛ, тем быстрее падала активная кислотность и ниже конечное значение рН. Активное снижение рН в первые 60 минут

ориентировано как раз на технологию сыроварения, где основные процессы получения сгустка и сырного зерна осуществляются в первый час технологического процесса.

На рисунке 5 представлены числовые значения активной кислотности молочных смесей разной жирности в первый час закисления в зависимости от дозы ГДЛ для наглядного представления влияния органического подкислителя на pH смесей разной жирности.

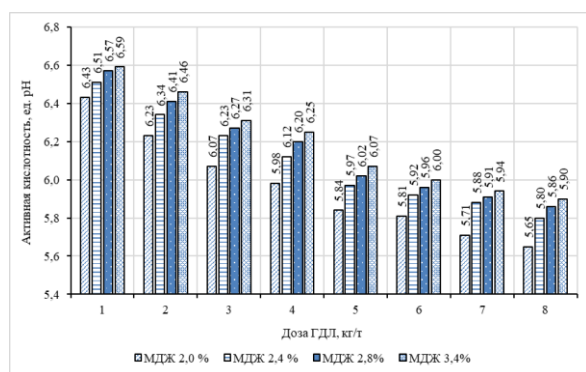


Рисунок 5 – Зависимость активной кислотности от дозы порошка ГДЛ смесей разной жирности в первый час закисления

Figure 5 – Dependence of active acidity on the dose of GDL powder of mixtures of different fat content in the first hour of acidification

По графику, представленному на рисунке 5, можно сделать вывод о значительном влиянии дозы подкислителя и менее значительном влиянии жирности нормализованной молочной смеси на ее конечный pH по истечении процесса закисления.

По полученным данным можно сделать выбор в пользу определенной дозы ГДЛ, основываясь на требованиях той технологии, в рамках которой будет использовано органическое подкисление. Для получения ярко-выраженного кислomолочного вкуса необходимы значительные дозы ГДЛ от 6 кг/т и выше, а для возможного комбинирования органического подкисления с бактериальным доза ГДЛ не должна превышать 4 кг/т, но и этот выбор дозы ГДЛ будет зависеть от особенностей используемой бактериальной закваски и ее активности. Также при выборе дозы ГДЛ в технологии сыроварения необходимо учитывать влияние температуры второго нагревания (если она используется в технологии) на дальнейшее снижение активной кислотности сырного зерна и сыворопки в сыродельной ванне.

В разрабатываемой технологии сыра с перспективной комбинацией подкисления оптимальное количество ГДЛ определено в количестве 1–3 кг/т.

Дальнейшая задача состояла в изучении

влияния ГДЛ без закваски на ход технологического процесса получения разрабатываемого сыра, его активную кислотность, выход по массе и органолептические показатели. Для выполнения поставленных задач была реализована технология получения полутвердого сыра типа чеддер с выбранными дозами ГДЛ (1, 2 и 3 кг/т с шагом 1).

Экспериментальные образцы сыра были получены путем кислотно-сычужного свертывания. Глюконо-дельта-лактон вносили в пастеризованную и охлажденную до температуры сквашивания 32 °С нормализованную молочную смесь жирностью 2,0 %, 2,4 % и 2,8 %. (без использования заквасочной микрофлоры). После внесения расчетного количества ГДЛ вносили кальций хлористый из расчета не более 20 г на 100 кг смеси. Затем при тщательном перемешивании вносился сычужный фермент в количестве, необходимом для получения сгустка нормальной плотности в течение от 30 до 40 минут (согласно его активности). Далее получали сгусток, который разрезали, обрабатывали, затем ставили сырное зерно, формовали сырные головки, которые после самопрессования подвергали тепловому воздействию для осуществления процесса чеддеризации.

На рисунке 6 представлена зависимость активной кислотности готовых к разрезке сгустков различной жирности в зависимости от дозы ГДЛ.

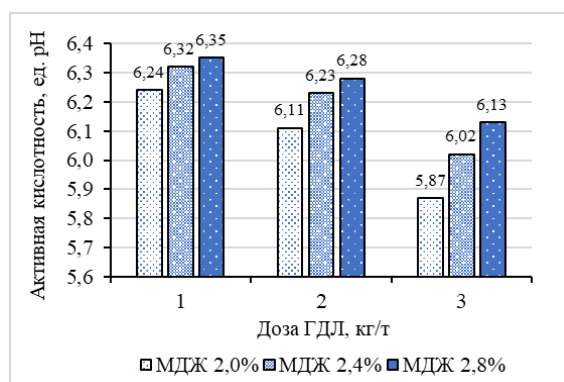


Рисунок 6 – Зависимость активной кислотности готовых сгустков от дозы ГДЛ

Figure 6 – Dependence of the active acidity of the finished curds on the dose of GDL

Из представленного графика (рис. 6) можно сделать вывод о том, что чем меньше жирность молочной смеси, тем ниже активная кислотность готового к разрезке сгустка. И чем больше доза сухого ГДЛ, тем более низкий pH. При дозе ГДЛ 1 кг/т активная кислотность готовых сгустков различной жирности

находится примерно на одном уровне с небольшой разницей в сотые доли.

На рисунке 7 представлен график зависимости выхода сыра от дозы ГДЛ, выработанного из молочной смеси разной жирности с органическим подкислением.

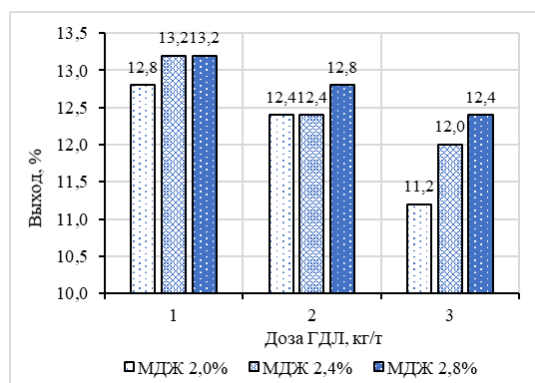


Рисунок 7 – Зависимость выхода сыра от дозы ГДЛ из молока разной жирности

Figure 7 – Dependence of the cheese yield on the dose of GDL from milk of different fat content

Как видно из графика на рисунке 7, наибольшие выходы отмечены в образцах с дозой ГДЛ 1 и 2 кг/т, и чем выше жирность используемой для сквашивания молочной смеси, тем больше выход. По органолептическим показателям образцы с дозой ГДЛ 1 и 2 кг/т отличались чистым кисломолочным вкусом без выраженных ноток кислоты, которые были отмечены в образцах с дозой ГДЛ 3 кг/т. Консистенция всех образцов была однородной, без больших пустот, слоистой. Образцы с дозой ГДЛ 3 кг/т отличались большей плотностью, твердостью и крошливостью.

На рисунке 8 представлен экспериментальный образец сыра в разрезе, сыр получен с использованием подкисления ГДЛ в дозировке 2 кг/т.

Очевидно (рис. 8), что применение в качестве подкислителя ГДЛ позволяет получить однородную связную сырную массу, легко поддающуюся процессу чеддеризации, и всё это благодаря специфичности действия ГДЛ как разрыхлителя и стабилизатора.

Для дальнейшего изучения возможности создания технологии сыра типа Чеддер с комбинированным подкислением, с учетом полученных результатов вышеприведенных исследований, рекомендована дозировка ГДЛ от 1 до 2 кг/т. Активная кислотность сыра после охлаждения при выбранной дозе ГДЛ составит от 6,18 до 6,08 ед. рН. Как известно, при рН выше 5,8 волокнистая структура сыра не может быть сформирована даже под воздействием давления, деформации и темпе-

ратуры. Поэтому для проведения процесса чеддеризации в разрабатываемой технологии необходимо предусмотреть дополнительное внесение бактериальной закваски.



Рисунок 8 – Экспериментальный образец сыра
Figure 8 – An experimental cheese sample

ВЫВОДЫ

Изучена возможность использования в сычужно-кислотном типе свертывания в качестве органического подкислителя глюконо-дельта-лактона. Исследовано влияние органического подкислителя на динамику активной кислотности молочных смесей в первый час закисления, что является критическим моментом в любой технологии получения сыра.

Установлена оптимальная доза сухого ГДЛ в технологии получения полутвердого сыра типа чеддер – от 1 до 2 кг/т. Получены экспериментальные образцы сыра, определены его органолептические показатели, активная кислотность и выход.

Установлена перспективность использования ГДЛ совместно с бактериальной закваской в дальнейшем комбинированном подкислении с целью получения сыров стабильного качества и оптимальной активной кислотностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мусина О.Н. Разработка ускоренной технологии сливочного сыра с комбинированным подкислением / О.Н. Мусина, Н.И. Бондаренко, Д.А. Усатюк // Индустрия питания. 2023. Т. 8, № 1. С. 26–31. DOI 10.29141/2500-1922-2023-8-1-3. EDN BVDEFV.
2. Мусина О.Н. Комбинированное подкисление в технологии кисломолочного сыра / О.Н. Мусина, Н.И. Бондаренко, Д.А. Усатюк // Ползуновский вестник. 2023. № 1. С. 15–19. DOI 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.01.002. EDN QPXPXX.
3. Глюконо Дельта Лактон (ГДЛ) – орион продукт. – URL : <https://orion-food.com/gdl.html> (дата обращения: 23.01.2024).
4. ГЛЮКОНО ДЕЛЬТА-ЛАКТОН – Ataman Kimya. URL: https://atamanchemicals.com/gluconodelta-lactone_u26291/?lang=RU (дата обращения: 23.01.2024).
5. Parke S.A. Tastes, structure and solution

properties of D-Glucono-1,5-lactone / S.A. Parke, G.G. Birch, D.B. MacDougall, D.A. Stevens // *Chemical Senses*, 1997. Vol. 22, № 1. P. 53–65.

6. Мироненко И.М. Использование глюконо-δ-лактона как подкисляющего агента / И.М. Мироненко, А.И. Яшкин // *Актуальные проблемы техники и технологии переработки молока*. Том Выпуск 11. Барнаул : АЗБУКА, 2014. С. 40–45. EDNZYPTD.

7. Усатюк Д.А. Прямое подкисление в технологии сыров с чеддеризацией и термомеханической обработкой сырной массы // *Научные исследования молодых ученых для АПК Сибири, Дальнего Востока и Казахстана* : сб. региональной научно-практической конференции с международным участием (г. Барнаул, пос. Научный городок, 35, 19 июля 2019 г.) / ООО «АЗБУКА», 2019. С. 160–162.

8. Долгорукова М.В. Применение глюконо-δ-лактона в технологии мягкого сыра / М.В. Долгорукова, Т.В. Кабанова // *Сыроделие и маслоделие*. 2020. № 6. С. 39–41. DOI 10.31515/2073-4018-2020-6-39-41. EDN YVQPIY.

Информация об авторах

О. Н. Мусина – д-р техн. наук, гл. науч. сотр., руководитель «Сибирского НИИ сыроделия» ФГБНУ Федеральный Алтайский научный центр агробиотехнологий (ФАНЦА).

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. Musina, O.N., Bondarenko, N.I. & Usatiuk, D.A. (2023). Development of accelerated technology of cream cheese with combined. *Food industry*. 8 (1). 26-31. DOI 10.29141/2500-1922-2023-8-1-3. EDN BVDEFV (In Russ.).

2. Musina, O.N., Bondarenko, N.I. & Usatiuk, D.A. (2023). Combined acidification in the technology of fermented milk cheese. *Polzunovskiy vestnik*. (115-19). DOI 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.01.002. EDN QPXPPX. (In Russ.).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 29 мая 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 29 May 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.

3. Glucono Delta Lactone (GDL) is an orion product (2024). Retrieved from <https://orion-food.com/gdl.html>. (In Russ.).

4. GLUCONO DELTA-LACTONE - Ataman Kimya (2024). Retrieved from https://atamanchemicals.com/glucono-delta-lactone_u26291/?lang=RU (In Russ.).

5. Parke, S.A., Birch, G.G., MacDougall, D.B. & Stevens, D.A. (1997). Tastes, structure and solution properties of D-Glucono-1,5-lactone. *Chemical Senses*, 22(1). 53-65.

6. Mironenko, I.M. & Yashkin, A.I. (2014). The use of glucon-δ-lactone as an acidifying. Actual problems of technology and technology of milk processing. (11). Barnaul : AZBUKA, 40-45. EDN ZYPTD. (In Russ.).

7. Usatiuk, D.A. (2019). Direct acidification in cheese technology with cheddar and thermomechanical processing of cheese mass. Scientific research of young scientists for the agro-industrial complex of Siberia, the Far East and Kazakhstan : Collection of a regional scientific and practical conference with international participation (Barnaul, village Scientific town, 35, July 19, 2019). AZBUKA LLC, 160-162. (In Russ.).

8. Dolgorukova, M.V. & Kabanova, T.V. (2020). Application of glucono-delta-lactone in soft cheese technology. Cheese making and butter making. (6). 39-41. DOI 10.31515/2073-4018-2020-6-39-41. EDN YVQPIY. (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.

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

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



Научная статья
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)
УДК 663.646

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.003



ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ И ИЗОТОПНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД НАГУТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Елена Михайловна Севостьянова ¹,
Александра Александровна Ложкомоева ²

^{1,2} Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности – филиал ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, Москва, Россия

¹ waterlena@list.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8307-8329>

² al.loo@mail.ru.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1751-1619>

Аннотация. На сегодняшний день в России действуют система и правила цифровой маркировки бутилированной воды с использованием средств идентификации. Однако информация, закодированная в маркировке Data Matrix, не всегда однозначно указывает на содержимое бутылки. Для точной идентификации минеральных вод применяют основные показатели солевого состава и бальнеокомпоненты (если они присутствуют). Тем не менее, текущие критерии оценки качества и безопасности минеральных вод не всегда позволяют гарантировать подлинность упакованной воды на основе географических и природных признаков. Расширение критериев оценки и их включение в соответствующие базы данных могут решить проблему фальсификации бутилированной воды, включая контрафактные продукты. В данной статье рассматривается разработка идентификационных показателей минеральных вод Нагутского месторождения (Ставропольский край), одного из самых крупных месторождений природных минеральных вод в Европе. Эксперименты были проведены специалистами ВНИИПБиВП с применением методов высокоэффективной жидкостной и газовой хроматографии, инверсионной вольтамперометрии, атомно-абсорбционной спектроскопии, титриметрии, рефрактометрии и масс-спектрометрии. Авторы исследовали физико-химический состав и соотношение изотопов кислорода и водорода лечебно-столовых и лечебных минеральных вод Нагутского месторождения. Сравнительный анализ основных показателей бутилированных минеральных вод различных торговых марок показал, что основным различием исследованных вод Нагутского месторождения является уровень общей минерализации и содержание хлоридов. В качестве идентификационных маркеров могут выступать микрокомпоненты, присутствующие в воде и характерные именно для данного месторождения, а также их изотопные характеристики. Разработанные критерии оценки для минеральных вод Нагутского месторождения позволяют четко идентифицировать их среди других аналогичных продуктов.

Ключевые слова: критерии идентификации, минеральная вода, стандартные показатели, изотопные характеристики, основной состав, бальнеокомпоненты, микрокомпоненты, маркеры, формула воды, особые свойства.

Для цитирования: Севостьянова Е. М., Ложкомоева А. А. Изучение физико-химических показателей и изотопных характеристик минеральных лечебно-столовых вод Нагутского месторождения // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 21–29. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.003. EDN: <https://elibrary.ru/PZWDMJ>.

Original article

STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS AND ISOTOPIC CHARACTERISTICS OF MINERAL WATERS OF THE NAGUT DEPOSIT

Elena M. Sevostianova¹, Alexandra A. Lozhkomoeva²

^{1,2} All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry - Branch of V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of RAS

¹ waterlena@list.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8307-8329>

² al.loo@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1751-1619>

Abstract. Today in Russia there is a system and rules for digital labeling of bottled water using identification means. However, the information encoded in the Data Matrix label does not always clearly indicate the contents of the bottle. To accurately identify mineral waters, the main indicators of salt composition and balneological components (if present) are used. However, current criteria for assessing the quality and safety of mineral waters do not always guarantee the authenticity of packaged water based on geographical and natural characteristics. Expanding the evaluation criteria and their inclusion in relevant databases can solve the problem of adulteration of bottled water, including counterfeit products. This article discusses the development of identification indicators for mineral waters of the Nagutskoye deposit (Stavropol Territory), one of the largest deposits of natural mineral waters in Europe. The experiments were carried out by VNIIPBiVP specialists using the methods of high-performance liquid and gas chromatography, stripping voltammetry, atomic absorption spectroscopy, titrimetry, refractometry and mass spectrometry. The authors studied the physicochemical composition and ratio of oxygen and hydrogen isotopes of medicinal table and medicinal mineral waters of the Nagutskoye deposit. A comparative analysis of the main indicators of bottled mineral waters of various brands showed that the main difference between the studied waters of the Nagutskoye deposit is the level of total mineralization and chloride content. Microcomponents present in water and characteristic of a given deposit, as well as their isotopic characteristics, can act as identification markers. The developed evaluation criteria for mineral waters of the Nagutskoye deposit will allow them to be clearly identified among other similar products.

Keywords: identification criteria, mineral water, standard indicators, isotopic characteristics, basic composition, balneological components, microcomponents, markers, water formula, special properties.

For citation: Sevostyanova, E.M. & Lozhkomoeva, A.A. (2024). Study of physicochemical parameters and isotopic characteristics of mineral waters of the Nagut deposit. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 21-29. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.003. EDN: <https://elibrary.ru/PZWDMJ>.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проблема фальсификации пищевых продуктов и сырья, необходимого для их производства, остается очень актуальной для обеспечения пищевой безопасности и конкурентоспособности продукции. Все эти вопросы относятся и к рынку бутилированной воды.

В России внедрены система и правила цифровой маркировки бутилированной воды с использованием кода маркировки Data Matrix (далее Код). В то же время информация, заложенная в коде, не дает определенного ответа о содержимом бутылки. Для определения подлинности минеральных вод и их географического места происхождения необходима разработка научно обоснованных критериев идентификации и алгоритмов её проведения.

22

В качестве критериев идентификации минеральных вод обычно используется информация об их основном составе, гидрохимическом типе, бальнеологических компонентах, минерализации, которая отражается в маркировке и содержится в Коде. Эти индикаторы не позволяют однозначно идентифицировать бутилированную минеральную воду по географическим, природным и другим характеристикам. Необходимо расширить и скорректировать область критериев идентификации и дополнить соответствующие базы данных. Разработка и научное обоснование оценочных критериев, а также методологический подход для идентификации бутилированных природных вод, имеет важное значение для устранения проблемы фальсифицированной и контрафактной продукции.

В России одним из самых известных ре-

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1 2024

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ И ИЗОТОПНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД НАГУТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

гионов, где добываются всемирно известные минеральные воды, является КМВ – Кавказские Минеральные Воды. На КМВ разливается большое число минеральных вод с зарегистрированным географическим указанием и наименованием места происхождения товаров (НМПТ). Из-за своей популярности данные воды и становятся объектом подделок.

Курортный район КМВ известен своим богатым разнообразием водных ресурсов: здесь можно встретить практически все известные типы вод, исследованные мировой наукой и отточенные в процессе курортной практики (всего 16 различных типов). Общая минерализация большинства источников воды находится в широком диапазоне от 2 г/дм³ до 15 г/дм³ и подходит для различных бальнеотерапевтических процедур. Среди наиболее известных брендов минеральных вод из КМВ можно выделить «Ессентуки» № 17 и 4, «Славяновскую», «Смирновскую», а также горькие воды Баталинского источника, которые могут являться эталонами в оценке качества всех гидроминеральных ресурсов страны [1].

«Регион Кавказских Минеральных Вод (КМВ) является уникальным природным объектом, где сформировались месторождения различных по химическому составу и бальнеологическим свойствам углекислых минеральных вод. Формирование и распределение минеральных вод и их запасов на территории региона обусловлены его сложным геолого-тектоническим строением, современным магматизмом, геотермическими условиями, особенностями геоморфологии и климатических условий. Основным процессом, оказывающим влияние на формирование месторождений минеральных вод КМВ, является региональный термометаморфизм» [2].

«Одним из стратегически значимых месторождений для развития КМВ является Нагутское месторождение минеральных вод. Нагутское месторождение подземных минеральных вод расположено в северной части района КМВ (в 30 км от г. Ессентуки) и входит в Нагутский гидрогеологический район, который имеет весьма существенную особенность – наличие крупной газовой залежи углекисло-метанового состава в основании нижнемелового базального горизонта конгломератов. Возраст вод Нагутского района, согласно изотопным исследованиям, превышает 1000 лет. Нагутскому месторождению отнесены шесть участков недр с утвержденными запасами минеральных вод, совпадающих с границами ЗСО – I водозаборных скважин 9-бис, 26-н, 43, 47, 49 и 56-э» [3].

Химический состав минеральных вод

Нагутского месторождения формируется под влиянием сложных физико-химических процессов, таких как выщелачивание водовмещающих пород, катионный обмен и перемешивание. Этот уникальный комбинированный процесс создает идеальные условия для образования минеральных вод разных составов и лечебных свойств.

«Активность данного процесса наиболее высока в верхних частях разреза, так как глубинные газонасыщенные воды поступают по разломам фундамента ближе к поверхности. Именно здесь, смешиваясь и оттесняя менее минерализованные потоки, формируется окончательный химический и температурный облик восходящих вод. С гидроинжекционными гидрогеологическими структурами широко связаны разнообразные типы углекислых минеральных вод, особенно высокоценных питьевых: «Боржоми», «Ессентуки-4», «Ессентуки-17», и приуроченные к нижнемеловым, верхнемеловым и нижнеплиоценовым отложениям» [4].

В работе Лаврушина В.Ю. были изучены особенности формирования и характеристики макро- и микрокомпонентного состава солей, а также изотопные соотношения водной и газовой фаз углекислых минеральных вод Северного Предкавказья. «Именно в пределах Нагутского месторождения в водоносном комплексе аптальба встречаются воды наиболее близкие по химическому типу к ессентукским. При этом вода позднемелового водоносного горизонта этого месторождения (скв. 47) является практически полным химическим аналогом вод типа Ессентуки-17. От ессентукских она отличается только более высокими концентрациями Sr (в 3 раза), K (в 1.9 раза), Rb и Cs (в ~1.4 раза). Очевидно, эти элементы можно использовать для идентификации этой воды в торговых сетях (для выявления возможной фальсификации этикеток). Повышенные концентрации щелочных металлов могут указывать на взаимодействие вод ранне- и позднемеловых водоносных комплексов в районе Нагутского месторождения» [5].

Анализ результатов расчетов условий формирования состава хлоридно-гидрокарбонатных вод Нагутского и Ессентукского месторождений выявил влияние гидрогеологических и геотермических условий и показал определенный ряд различий в условиях поступления и накопления углекислого газа, H₂SiO₃, SO₄²⁻ и Fe. «Существенным отличием минеральных вод этого района является их термальность в довольно большом диапазоне температур от теплых до гипертермальных, что нашло применение в бальнеолечении, когда сохраняется природная структура и целебные свойства воды» [6].

«На примере углекислых минеральных вод Нагутского месторождения были рассмотрены закономерности формирования химического состава подземных вод в экстремальных термодинамических сверхкритических и субкритических условиях. Важная роль в формировании термогазохимического состава минеральных вод принадлежит сверхкритическим флюидам (СКФ) H_2O и CO_2 . Применительно к Нагутскому месторождению углекислых минеральных вод можно утверждать, что из магматического очага, связанного с Кавминводским интрузивно-купольным поднятием, по опережающим Нагутскую зону разрывным нарушениям и смежными с ними зонам тектонической трещиноватости из кристаллического фундамента, сложенного метаморфическими и магматическими горными породами, поступают СКФ H_2O и CO_2 через слабо проницаемые юрские эвапориты. Они являются так называемой «коренной струей» и одной из составляющих ресурсной базы месторождения, определяющей формирование ее термогазохимического состава» [7].

Изучение влияния температуры на состав минеральных вод Нагутского месторождения показало, что повышение температуры способствует увеличению содержания элементов В и Si в воде. При этом увеличение минерализации замедляет рост концентрации кремния, но стимулирует увеличение содержания бора, приводя к образованию воды типа «борного» [8].

В минеральных водах 3-х месторождений КМВ была изучена роль сульфатредуцирующих бактерий в образовании сероводорода «в модельных опытах на минеральных водах Нагутского (3 скважины), Эссентукского (2 скважины) и Пятигорского (1 скважина) месторождений. В исходных образцах пластовой воды, использованных в опытах, сероводород отсутствовал. Сравнение процессов роста физиологических групп сульфатредуцирующих бактерий в минеральных водах региона КМВ с различными донорами электронов показало, что наиболее интенсивно сульфатредукция происходит с использованием лактата, менее интенсивно – водорода и только избирательно в водах отдельных скважин – ацетата. Вероятно, это является следствием развития определенных физиологических групп сульфатредуцирующих бактерий в подземных минеральных водах района КМВ, видовой состав которых определяется экологическими условиями их обитания – глубиной, температурой, давлением, составом вод и газов, наличием доступных органических веществ и т.д.» [9].

Даниловым С.Р. и соавторами рассмотрен основной химический состав вод Нагутского месторождения и возможности их исполь-

зования на курортах КМВ в бальнеологической практике. «Воды скважин характеризуются как мало-, среднеминерализованные слабоуглекислые минеральные воды гидрокарбонатного (практически хлоридно-гидрокарбонатного) натриевого состава с повышенным содержанием кремниевой кислоты, нейтральной либо слабокислой реакции среды. По температуре относятся к группе высокотермальных источников (50–60 °С), связанных едиными гидрогеологическими и газогидрохимическими условиями формирования и происхождения подземных минеральных вод в апт-альбском водоносном горизонте нижнего мела на глубинах 1000–1500 м. По органолептическим свойствам воды скважин представляют собой прозрачные бесцветные жидкости без запаха или со слабым специфическим запахом, слабо содовые или содовые на вкус. Благодаря наличию органических веществ и йода подземные воды Нагутского месторождения могут обладать лёгким специфическим запахом. Средние концентрации йода в воде скважины № 26-Н, № 43 и № 56-Э составляют до 0,3–0,4 мг/л. В соответствии с классификацией исследуемые воды являются лечебно-столовыми и рекомендованы в питьевых целях согласно медицинским показаниям как непосредственно у источника, так и после промышленного налива в бутылки. Природное разнообразие подземных минеральных вод, даже в пределах одного гидрохимического типа, только подчёркивает уникальность Нагутского месторождения, ресурсный потенциал которого необходимо направить для развития санаторно-курортного комплекса региона КМВ» [10].

Таким образом, использование научно обоснованных критериев и разработка алгоритма для определения географического происхождения и подлинности минеральных вод на основе более широкого списка идентификационных признаков поможет решить проблемы подделок и контрафакта в сегменте бутилированных вод.

Целью настоящего исследования было получение экспериментальных данных по химическому и изотопному составу минеральных вод Нагутского месторождения КМВ для разработки и обоснования идентификационных показателей конкретных наименований минеральных вод.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Экспериментальные исследования выполнялись специалистами ВНИИПБиВП – филиала ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН.

Для исследования были выбраны воды

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ И ИЗОТОПНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД НАГУТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

минеральные природные лечебно-столовые и лечебные Нагутского месторождения минеральных вод, включенные в [11], бутилированная вода («Нагутская-26», «Нагутская-56», «Нагутская-4», «Нагутская-17») и сырьевая вода из скважин № 26-н, № 56-Э, № 49, № 47), упакованные в потребительскую упаковку из полиэтилентерефталата и стекла. Ретроспектива исследования 2019–2022 гг.

Испытания образцов минеральной воды проведены на соответствие требованиям [11] и [12].

Определение нормируемых показателей проводили по методикам, входящих в область аккредитации ИЦ ВНИИПБиВП. Основной солевой состав минеральных вод определяли, используя титриметрический метод, метод ионной хроматографии на хроматографе жидкостном ионном Цвет-3006. Методом атомной-абсорбционной спектrophотометрии с электротермической атомизацией на атомно-абсорбционном спектrophотометре ААС-3 с электротермическим атомизатором ЕА-30 проведено определение токсичных элементов и ряда элементов солевого состава. Для определения бора использовали флуориметрический метод, а для бальнеокомпонентов (таких как кремний, бром, йод и другие) – колориметрический или фотометрический метод на спектrophотометре СФ-2000. Расчетные показатели, такие как общая минерализация (М) в г/л и содержание метакремниевой и ортоборной кислоты в мг/дм³, определялись в соответствии с требованиями [11]. Анализ изотопных характеристик минеральной воды проводился на изо-

топном масс-спектрометре Delta V Advantage от Thermo Fisher Scientific, США – Германия, с использованием модуля Gas Bench II, который позволяет определять изотопные отношения кислорода и водорода в образцах с концентрацией от 200 нмоль до 20 ммоль. Полученные статистические данные обрабатывались с помощью программы Statistics от Microsoft Corporation, Redmond, WA, USA, 2006. Эксперименты проводились в 5÷6 повторениях с доверительной вероятностью $p \geq 95 \%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Месторождение минеральных вод Нагутское, расположенное в северной части КМВ и открытое в 1970-х годах, является самым крупным из изученных месторождений природных минеральных вод в Европе. В настоящее время на Нагутском месторождении добывается четыре типа природных минеральных вод, которые являются объектом нашего исследования. Недавно в продаже можно было встретить минеральную воду под брендами «Ессентуки № 4» и «Ессентуки № 17», добываемую из скважин Нагутского месторождения, поскольку их основной солевой состав очень схож.

В связи с этим основной задачей нашего исследования была разработка комплекса идентификационных показателей для вод Нагутского месторождения. Особые свойства (основной солевой состав и бальнеокомпоненты) вод минеральных Нагутского месторождения изложены в [11] и реестре [13] (табл. 1).

Таблица 1 – Особые свойства вод минеральных вод Нагутского месторождения

Table 1 – Special properties of the waters of the mineral waters of the Nagutskoye deposit

Показатель мг/дм ³	«Нагутская-26»		«Нагутская-56»	«Нагутская-4»		«Нагутская-17»	
	НМПТ	ГОСТ Р	ГОСТ Р	НМПТ	ГОСТ Р	НМПТ	ГОСТ Р
скважина	№ 26-н	№ 26-н, 43	№ 56-Э	№ 49	№ 49	№47	9-бис, 47
М, г/дм ³	3,8–6,8	4,0–7,0	6,0–9,5	6,0–9,0	6,0–10,0	10–14	10–14
K ⁺ + Na ⁺	1000–2000	1000–3000	1900–3000	2000–2700	1900–2700	2700–3900	2700–3900
Mg ²⁺	<50	1–50	1–50	<50	1–25	<150	<150
Ca ²⁺	<100	1–100	30–150	<100	10–100	<150	<150
Cl ⁻	250–400	200–700	400–750	600–900	550-1000	1200–2200	1200–2200
SO ₄ ²⁻	50–200	30–150	100–350	100–350	100-350	<150	<150
HCO ₃ ⁻	2500–4000	2300–4000	4600–6000	4000–5500	4000-5500	5000–7200	5000–7200
CO ₂ ³	400–1000	100–800	200–1200	495,1	200-1000	–	500–1200
H ₂ SiO ₃	20–50	10–80	10–70	44	10-80	25-50	25 – 50
H ₃ BO ₃	–	–	–	–	–	30-80	30 – 80

Для выполнения поставленной задачи были изучены как органолептические и физико-химические показатели, так и изотопные

характеристики исследуемых бутилированных минеральных вод и нативной воды из соответствующих им скважин. Органолепти-

ческие характеристики и солевой состав исследованных бутилированных минеральных вод и нативной воды с учетом сезонных колебаний был достаточно стабильным на протяжении всего исследования и соответствовал предъявляемым требованиям [11].

Установлено, что по химическому составу минеральные воды Нагутского месторождения отличаются большим разнообразием: две из проанализированных минеральных вод («Нагутская-26» и «Нагутская-56») относятся к среднеминерализованным (М 5–10 г/дм³) лечебно-столовым минеральным водам, группа – гидрокарбонатные натриевые, кремнистые/слабокремнистые. Ранее эксперты относили эти воды к водам гидрохимического типа «Боржомский», поскольку их основной химический состав был идентичен составу всемирно известной грузинской минеральной воды «Боржоми».

Вода минеральная «Нагутская-4» характеризуется как среднеминерализованная лечебно-столовая минеральная вода, хлоридно-гидрокарбонатной натриевой подгруппы, по наличию бальнеокомпонентов как переходная слабокремнистая/кремнистая; «Нагутская-17» как высокоминерализованная ле-

чебная минеральная вода, подгруппа – хлоридно-гидрокарбонатная натриевая, борная, слабокремнистая, ранее они разливались под названиями «Ессентуки-4» и «Ессентуки-17» соответственно. В настоящее время каждой из вод присвоен свой самостоятельный тип воды по их наименованию, за исключением минеральной воды «Нагутская-17», которая отнесена к гидрохимическому типу «Ессентукский № 17».

На основании полученных экспериментальных данных и фондовых данных ВНИИПБиВП были установлены показатели для идентификации минеральных вод Нагутского месторождения, которые разбиты по степени значимости на компоненты основного солевого состава, входящие в формулу минеральной воды; компоненты, не включенные в формулу, но являющиеся «традиционными» для идентификации и бальнеологические компоненты, содержащиеся в концентрациях, равных или превышающих бальнеологические нормы в соответствии с [12] и определяющие группу минеральной воды; микрокомпоненты, характерные для данного месторождения (табл. 2).

Таблица 2 – Характеристика минеральных вод Нагутского месторождения (макро- и микрокомпоненты)

Table 2 – Characteristics of the mineral waters of the Nagutskoye deposit (macro- and micro-components)

Показатель	«Нагутская-26»	«Нагутская-56»	«Нагутская-4»	«Нагутская-17»
	Ср±δ, мг/дм ³			
I. Показатели, характеризующие подгруппу минеральных вод по соотношению ионов основного ионно-солевого состава				
Na ⁺ +K ⁺	1350±22	2344±72	2475±43	3075±114
Cl ⁻	281±23	601±20	793±7	1764±37
SO ₄ ²⁻	63±4	205±7	240±38	10±3
HCO ₃ ⁻	3221±52	5231±47	4981±83	5707±162
M, мг/л	5070±96	8500±120	8600±160	10785±270
II. Показатели, характеризующие группу минеральных вод по биологически активным компонентам и подгруппу элементов солевого состава, не входящих в формулу воды				
Mg ²⁺	10±0,5	18±6	7±1,5	50±10
Ca ²⁺	34±8	55±9	26±3,5	94±18
H ₂ SiO ₃	56±6	42±1,2	50±8	36±11
H ₃ BO ₃	9±1	17±3	17±5	59±14
III. Показатели, предлагаемые для идентификации				
Li ⁺	0,32±0,1	0,42±0,03	0,3±0,1	1,1±0,01
Sr ²⁺	1,4±0,4	1,4±0,4	1,4±0,6	8,6±3
Ba ²⁺	0,8±0,2	0,6±0,3	0,2±0,03	1,1±0,3
F ⁻	3,8±0,5	2,4±0,6	2,4±0,7	1,4±0,4
Br ⁻	3,5±0,7	2,5±0,3	3,9±0,5	7,2±1,4
I ⁻	0,3±0,1	0,3±0,02	0,4±0,15	1,6±0,2

Компоненты основного солевого состава «Нагутских» минеральных вод, определяющие их подгруппу (натрий, калий, хлориды, сульфаты, гидрокарбонаты), и общая минерализация соответствовали установленным требованиям документов по стандартизации и были

достаточно стабильными, но несколько различались в зависимости от используемой скважины. Основное отличие минеральных вод Нагутского месторождения в значении общей минерализации и хлоридов (рис. 1).

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ И ИЗОТОПНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД НАГУТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

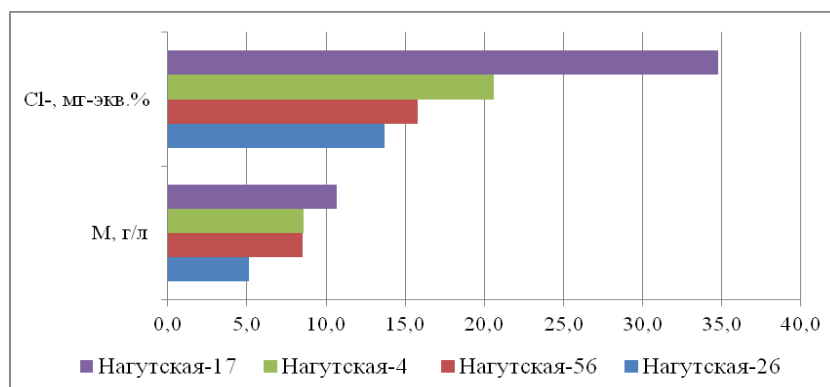


Рисунок 1 – Идентификационные показатели минеральных вод Нагутского месторождения

Figure 1 – Identification indicators of mineral waters of the Nagutskoye field

По содержанию бальнеокомпонентов «Нагутские» минеральные воды относятся:

- по бору к группе борных вод только «Нагутская-17», содержание ортоборной кислоты 59 мг/дм³ (норма не менее 35 мг/дм³);

- по кремнию к группе кремнистые «Нагутская-26» (норма не менее 50 мг/дм³), слабокремнистые «Нагутская-56» и «Нагутская-17» (норма 25–50 мг/дм³); «Нагутская-4» относится к переходной группе, т.е. содержание метакремниевой кислоты в скважине и готовой продукции определяется на уровне 50±8 мг/дм³.

Кроме основных критериев идентификации (I и II группа показателей) предлагаются дополнительные показатели – микроэлементы,

стабильно присутствующие в водах Нагутского месторождения минеральных вод (литий, стронций, барий, фториды, йодиды и бромиды) (табл. 3).

Установлено, что в пределах одного месторождения и сходных условиях формирования, исследованные минеральные воды также отличаются и по изотопным характеристикам, которые могут быть использованы как критерии при их идентификации (табл. 4). Бутилированная вода «Нагутская-26» и нативная вода из скважины № 26-н характеризовались меньшим значением соотношения изотопов кислорода δ¹⁸O и водорода δD, чем минеральная вода «Нагутская-3» и соответствующая ей скважина № 49.

Таблица 3 – Изотопные характеристики минеральных вод «Нагутская-4» и «Нагутская-26» (среднее по выборке)

Table 3 – Isotopic characteristics of Nagutskaya-4 and Nagutskaya-26 mineral waters (sample average)

№ п/п	Наименование минеральной воды	δO ¹⁸ , ‰		δD, ‰	
		Упаков. вода	Скв.	Упаков. вода	Скв.
1.	«Нагутская-4»	(-11,63 ± 0,08)	(-12,14 ± 0,01)	(-73,50 ± 0,59)	(-74,26 ± 0,38)
2.	«Нагутская-26»	(-12,94 ± 0,09)	(-13,06 ± 0,09)	(-79,26 ± 0,09)	(-80,25 ± 0,98)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Россия занимает ведущее место в мире по добыче и производству бутилированных минеральных вод. Бутилированные минеральные воды как лечебно-столовые, так и лечебные это не только пищевой продукт, но и природный бальнеотерапевтический ресурс, который оказывает лечебно-профилактическое воздействие на организм человека. Положительное влияние на здоровье минеральных вод установлено многочисленными исследованиями, поэтому обнаружение фальсификата является актуальной задачей. Одним из направлений является разработка научно обоснованных критериев определения подлинности минеральных вод и их географического места происхождения. Сегодня при их идентификации применяется ограни-

ченный перечень показателей, который не дает однозначного ответа о природном и географическом происхождении продукции. Целью настоящего исследования была разработка комплекса идентификационных показателей для вод Нагутского месторождения, которые бы позволили получить полный ответ о её качестве и безопасности.

Для реализации поставленной цели в эксперименте были изучены органолептические, макро- и микрокомпоненты и изотопные соотношения минеральных вод Нагутского месторождения как бутилированная вода, так и вода из соответствующих скважин. Химический состав «Нагутских» минеральных вод описывается формулами, представленными в таблице 4.

Таблица 4 – Характеристика химического состава образцов минеральных вод

Table 4 – Characteristics of the chemical composition of mineral water samples

Наименование	Формула химического состава		Классификация по [14]
«Нагутская-26»	M 5,1	$\frac{\text{HCO}_3 \text{ 84,1 Cl } 13,7}{(\text{Na+K}) \text{ 94,4}}$ H ₂ SiO ₃ 56	Лечебно-столовая, гидрокарбонатная натриевая, кремнистая
«Нагутская-56»	M 8,5	$\frac{\text{HCO}_3 \text{ 80,2 Cl } 15,8}{(\text{Na+K}) \text{ 96}}$ H ₂ SiO ₃ 42	Лечебно-столовая, гидрокарбонатная натриевая, слабощелочная
«Нагутская-4»	M 8,6	$\frac{\text{HCO}_3 \text{ 74,8 Cl } 20,6}{(\text{Na+K}) \text{ 98,3}}$ H ₂ SiO ₃ 50	Лечебно-столовая, хлоридно-гидрокарбонатная натриевая, слабощелочная / кремнистая
«Нагутская-17»	M 10,8	$\frac{\text{HCO}_3 \text{ 64,5 Cl } 34,8}{(\text{Na+K}) \text{ 92,7}}$ H ₂ SiO ₃ 36 H ₃ BO ₃ 59	Лечебная, хлоридно-гидрокарбонатная натриевая, борная, слабощелочная

Для минеральных вод Нагутского месторождения были разработаны критерии идентификации и дополнен перечень идентификационных показателей. Установлено, что по стандартным идентификационным показателям (I и II блок) все исследованные образцы вод соответствовали установленным к ним требованиям [11]. Комплексный анализ проведенных исследований позволил выявить статистически значимые различия в концентрации как стандартных показателей, так и дополнительных, предлагаемых как идентификационные. Маркерами идентификации могут служить микрокомпоненты и соотношения изотопов кислорода δ¹⁸O и водорода δD, характерные для Нагутского месторождения (таблицы 3, 4). Разработанные критерии идентификации «Нагутских» минеральных вод позволят четко выделить их из ряда аналогичной продукции.

ВЫВОДЫ

1. Были получены новые экспериментальные данные по физико-химическому составу и изотопным характеристикам минеральных вод Нагутского месторождения для разработки и научного обоснования критериев их идентификации.

2. Для каждой из «Нагутских» минеральных вод разработан комплекс идентификационных показателей, состоящий из 3 блоков и включающий как стандартные показатели (основной состав, бальнеокомпоненты и минерализация), так и дополнительные показатели (микрокомпоненты и изотопные соотношения, характерные для используемых источников водоснабжения).

3. Установлено, что для идентификации минеральной воды с Нагутского месторождения можно использовать микрокомпоненты, такие как литий, стронций, барий, фтор, йод и бром.

4. Показано, что изотопные характеристики исследуемых минеральных вод могут

быть использованы в качестве дополнительных маркеров для их идентификации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кольчугина Т.А. Классификация гидроминеральных ресурсов Кавказских Минеральных Вод // Университетские чтения – 2018 : Материалы научно-методических чтений ПГУ, Пятигорск, Том XIV, Пятигорск : Пятигорский государственный университет. 2018. С. 184–191.
2. Бондарева Г.Л. Условия формирования месторождений минеральных вод региона Кавказских Минеральных Вод // Геология, география и глобальная энергия. 2008. № 1(28). С. 115–119.
3. Севостьянова Е.М., Ганин М.Ю. Сравнительная оценка идентификационных показателей минеральных вод Нагутского и Ессентукского месторождений на примере лечебно-столовых вод «Нагутская-4» и «Ессентуки № 4» // Пищевые системы. 2023. Т. 6, № 3. С. 329–336. DOI : 10.21323/2618-9771-2023-6-3-329-336.
4. База данных по месторождениям региона Кавказские Минеральные Воды [Электронный ресурс] URL : <https://softsyntez.ru/mineralbase.php?id=3> (дата обращения 15.11.2023).
5. Lavrushin V.Yu., Lisenkov A.B., Aidarkozhina A.S. Genesis of the Yessentuki deposit of carbonated waters // North Caucasus. Geochemistry. 2020. № 65. С. 77–91. <https://doi.org/10.1134/S0016702920010082>.
6. Королев Б.И., Лисенков А.Б. Сравнение природных условий формирования минеральных вод Ессентукского и Нагутского месторождений // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2018. № 2. С. 30–40.
7. Абрамов В.Ю. Формирование химического состава подземных вод в экстремальных термодинамических условиях (на примере Нагутского месторождения углекислых минеральных вод) // Недрапользование XXI век. 2013. № 5(42). С. 67–71.
8. Limantseva O.A., Cherkasova E.V., Potapov E.G., Danilov S.P. Analysis of accumulation conditions of minor elements in mineral waters: An example of hydrocarbonate sodic waters of the Nagutskoe mineralized groundwater field // Geochemistry International. 2016. № 54. С. 712–718. <https://doi.org/10.1134/S001670291608005X>.
9. Потапов Е.Г., Дубинина Г.А., Данилов С.Р. [и др.]. Физико-химические и микробиологические исследования подземных минеральных вод района КМВ // Курортная медицина. 2014. № 4. С. 14–20.
10. Данилов С.Р., Потапов Е.Г., Лизогубов В.А. [и др.]. Химический состав гидрокарбонатных натрие-

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ И ИЗОТОПНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД НАГУТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

вых вод Нагутского месторождения (Ставропольский край) и возможность их дифференцированного использования в лечебно-питьевых целях // Курортная медицина. 2016. № 4. С. 8–13.

11. ГОСТ Р 54316-2020 «Воды минеральные природные питьевые. Общие технические условия», М. : Стандартинформ. 2020. 49 с.

12. ТР ЕАЭС 044/2017 Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности упакованной питьевой воды, включая природные минеральные воды» (ТР ЕАЭС 044/2017). Принят Решением Совета Евразийской экономической комиссии от 23 июня 2017 года № 45.

13. Реестр географических указаний (ГУ) и наименований мест происхождения товаров (НМПТ) Российской Федерации [Электронный ресурс] – URL: <https://www1.fips.ru/register-web/action?acName=clickRegister®Name=RUGP> (дата обращения 27.11.2023).

14. Классификация природных лечебных ресурсов. Утверждена приказом Минздрава России № 557н от 31 мая 2021 г.

Информация об авторах

Е. М. Севостьянова – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник ВНИИПБиВП – филиала ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН.

А. А. Ложкомоева – инженер-исследователь ВНИИПБиВП – филиала ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН.

REFERENCES

1. Kolchugina, T.A. (2018). Classification of hydromineral resources of the Caucasian Mineral Waters. *University readings, 2018: Materials of scientific and methodological readings of PSU*, Pyatigorsk, Volume XIV, Pyatigorsk : Pyatigorsk State University. 184-191. (In Russ.).

2. Bondareva, G.L. (2008). Conditions for the formation of mineral water deposits in the Caucasian Mineral Waters region. *Geology, geography and global energy*. 1(28). 115-119. (In Russ.).

3. Sevostyanova, E.M., Ganin, M.Yu. (2023). Comparative assessment of identification indicators of mineral waters of the Nagutsky and Essentuki deposits using the example of medicinal table waters “Nagutskaya-4” and “Essentuki No. 4”. *Food systems*. 6(3). 329-336. DOI 10.21323/2618-9771-2023-6-3-329-336. (In Russ.).

4. Database on deposits of the Caucasian Mineral Waters region Retrieved from <https://softsyntez.ru/mineralbase.php?id=3>.

5. Lavrushin, V.Yu, Lisenkov, A.B. & Aidarkozhi-

na, A.S. (2020). Genesis of the Yessentuki deposit of carbonated waters. *North Caucasus. Geochemistry*. 65.77-91. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0016702920010082>.

6. Korolev, B.I., Lisenkov, A.B. (2018). Comparison of natural conditions for the formation of mineral waters of the Essentuki and Nagutskoe deposits // *Geoecology. Engineering geology, hydrogeology, geocryology*. 2. 30-40. (In Russ.).

7. Abramov, V.Yu. (2013). Formation of the chemical composition of groundwater under extreme thermodynamic conditions (using the example of the Nagutskoye deposit of carbon dioxide mineral waters). *Subsoil use XXI century*. 5(42). 67-71. (In Russ.).

8. Limantseva, O.A., Cherkasova, E.V., Potapov, E.G., Danilov, S.P. (2016). Analysis of accumulation conditions of minor elements in mineral waters: An example of hydrocarbonate sodic waters of the Nagutskoe mineralized groundwater field. *Geochemistry International*. 54. 712-718. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/S001670291608005X>.

9. Potapov, E.G., Dubinina, G.A., Danilov, S.R. [et al.]. (2014). Physico-chemical and microbiological studies of underground mineral waters in the KMS region. *Resort Medicine*. 4. 14-20. (In Russ.).

10. Danilov, S.R., Potapov, E.G., Lizogubov, V.A. [et al.]. (2016). Chemical composition of sodium bicarbonate waters of the Nagut deposit (Stavropol Territory) and the possibility of their differentiated use for medicinal and drinking purposes. *Resort Medicine*. 4.8-13. (In Russ.).

11. GOST R 54316-2020 (2020). Natural mineral drinking waters. General technical conditions, М. : Standartinform. 49 p. (In Russ.).

12. EAEU TR 044/2017 (2017). Technical Regulations of the Eurasian Economic Union “On the safety of packaged drinking water, including natural mineral waters” (EAEU TR 044/2017). Adopted by Decision of the Council of the Eurasian Economic Commission dated June 23, 2017 N 45. (In Russ.).

13. Register of geographical indications (GI) and appellations of origin (AO) of the Russian Federation Retrieved from <https://www1.fips.ru/register-web/action?acName=clickRegister®Name=RUGP>.

14. Classification of natural medicinal resources. (2021). Approved by order of the Russian Ministry of Health No. 557n dated May 31, 2021. (In Russ.).

Information about the authors

E.M. Sevostianova - Candidate of Biological Sciences, Senior Researcher of All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry - Branch of V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of RAS.

A.A. Lozhkomoeva - research engineer of All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry - Branch of V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of RAS.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 29 мая 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 29 May 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.



Научная статья
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)
УДК 663.86.054.1

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.004

 EDN: QMKVAJ

РАСШИРЕНИЕ АССОРТИМЕНТА СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ ГЕРОДИЕТИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Надежда Викторовна Кенийз¹, Альбина Алексеевна Варивода²

^{1,2} ФГБОУ ВО Кубанский государственный аграрный университет им. И.Т. Трубилина,
г. Краснодар, Россия,

¹ keniz@bk.ru, ORCID 0000-0002-5003-9339

² albin2222@mail.ru, ORCID 0000-0002-5931-2119

Аннотация. В соответствии с современными требованиями к продуктам питания, здоровому образу жизни героконтингента, пищевой полноценности консервов, профилактической направленности ассортимент новых специализированных продуктов разработан для поддержания здоровья потребителей: хорошей работы желудочно-кишечного тракта, обеспечения организма важнейшими для организма нутриентами и нутрицевтиками, повышения иммунитета – то есть полностью в соответствии с концепцией государственной политики в области здорового питания населения РФ.

Состав новых видов консервов обосновывался химическим составом используемого сырья; сырье и материалы выбирались с учетом потребностей организма человека в химических компонентах для героконтингента, но может быть использован в питании всех возрастных групп.

Химический состав новых видов консервов должен быть способным, благодаря содержанию нутриентов и нутрицевтиков, профилактически укреплять организм, предупреждать возможные заболевания, свойственные для героконтингента, снижать риск воздействия возможных вредных веществ на здоровье.

При выборе моделей новых видов паст учитывали требования концепции здорового питания, Федерального Закона о качестве и безопасности пищевых продуктов и нормативы СанПиН, а также пищевкусные свойства продуктов.

Ключевые слова: геродиетические консервы, ассортимент, рецептуры, сырье, биологическая ценность, нормативная документация.

Для цитирования: Кенийз Н. В., Варивода А. А. Расширение ассортимента специализированных продуктов питания геродиетического назначения // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 30–36. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.004. EDN: <https://elibrary.ru/QMKVAJ>.

Original article

EXPANDING THE RANGE OF SPECIALIZED FOOD PRODUCTS FOR HERODIETIC PURPOSES

Nadezhda V. Kenijz¹, Al'bina A. Varivoda²

^{1,2} Kuban State Agrarian University named after I.T. Trubilin, Kalinina str. 13, Krasnodar, Russia

¹ keniz@bk.ru, ORCID 0000-0002-5003-9339

² albin2222@mail.ru, ORCID 0000-0002-5931-2119

Abstract. In accordance with modern requirements for food, a healthy lifestyle of the gerocontinent, the nutritional value of canned food, preventive orientation, the assortment of new specialized products is designed to maintain the health of consumers: good functioning of the gastrointestinal tract, providing the body with the most important nutrients and nutraceuticals for the body, increasing immunity - that is, fullness in accordance with the concept of state policy in the field of healthy nutrition

© Кенийз Н. В., Варивода А. А., 2024

РАСШИРЕНИЕ АССОРТИМЕНТА СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ ГЕРОДИЕТИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

of the population of the Russian Federation. The composition of new types of canned food was justified by the chemical composition of the raw materials used; raw materials and materials were selected taking into account the needs of the human body in chemical components for the gerocontinent, but can be used in the nutrition of all age groups.

The chemical composition of new types of canned food should be able, thanks to the content of nutrients and nutraceuticals, to prevent the body from strengthening, prevent possible diseases characteristic of the gerocontinent, reduce the risk of exposure to possible harmful substances on health. When choosing models of new types of pastes, the requirements of the healthy nutrition concept, the Federal Law on Food Quality and Safety and the Sanitary rules and regulations standards, as well as the food-tasting properties of the products were taken into account.

Keywords: herodietic canned food, assortment, formulations, raw materials, biological value, regulatory documentation.

For citation: Kenijz, N.V. & Varivoda, A.A. (2024). Expanding the range of specialized food products for herodietic purposes. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 30-36. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.004. EDN: <https://elibrary.ru/QMKVAJ>.

ВВЕДЕНИЕ

В стране практически не выпускается промышленностью специализированное питание, способное поддержать, защитить ослабленный организм пожилых людей от разного рода заболеваний. В России 34 млн. человек в пожилом возрасте, в числе которых примерно 7 млн. мужчин и женщин старше трудоспособного возраста (группы 65–74 года и старше 75 лет). Потребность в геропитании большая, практически неограниченная [1, 3].

Промышленность может выпускать в требуемых объемах продукцию, в том числе новый вид вторых блюд – пасты овощные без больших финансовых затрат. За счет универсальности оборудования можно легко организовать производство паст овощных на действующих технологических линиях по производству овощных консервов.

Сырье доступно, выращивается в Краснодарском крае, упаковка традиционная стеклянная – I и III типы. Рентабельность производства новых видов в пределах 15–26 %.

Производство новых видов консервов позволит обеспечить население, в том числе героконтингент, полезной для здоровья продукцией.

Пасты овощные имеют хорошие пищевкусовые свойства, нежную мягкую однородную консистенцию и полноценны по химическому составу.

При подборе и отработке моделей новых видов паст овощных диетических для геропитания за основу принимали следующие факторы:

- использование только природного сырья, биологически ценного, высокоминерализованного, хорошо сочетающегося и дополняющего друг друга, биологически ценного;
- хорошие пищевкусовые свойства гото-

вого продукта и определенные лечебно-профилактические свойства, отражающие максимально лечебно-профилактические свойства использованного сырья;

- направленность в лечебно-профилактических свойствах выбрана с учетом наиболее распространенного заболевания героконтингента России и практически всего населения цивилизованных стран мира – опорно-двигательной системы, суставов [12].

Здоровье человека примерно на 40 % зависит от питания, диеты, поэтому питание должно быть натуральным, полноценным, кроме основных нутриентов – белков, углеводов, кислот и др., содержать требуемый для организма комплекс природных нутрицевтиков – БАВ, так как другого источника их поставки нет [5, 6].

Эссенциальные нутриенты поставляют организму только пища, вода и частично воздух. Для полноценной жизни с крепким нормальным здоровьем пища является третьим после воздуха и воды фактором. Пища поставляет организму все требуемые для него 600 нутриентов и нутрицевтиков, в том числе комплекс жизненно важных макро- и микроэлементов. В крови человека обнаружено 18 микроэлементов. Но больше всего необходим организму кальций, его недостаток приводит к 150 видам заболеваний, он очень активен, принимает участие во многих процессах метаболизма, обеспечивает построение опорных тканей скелета [7].

Для нормальной жизнедеятельности организма, в первую очередь, кроме Ca, Mg, P, необходимы 10 незаменимых микроэлементов, участвующих в ферментных реакциях, в том числе железо, цинк, йод, марганец, кобальт, молибден, селен, медь, ванадий, никель, а также необходима группа важнейших

микроэлементов, биологическая функция которых пока неизвестна, такие как хром, олово, фтор, кремний, мышьяк [9, 10].

Для оптимального усвоения кальция организмом требуется количественная его сбалансированность с рядом нутрицевтиков:

- фосфором, которого оптимально должно быть не выше 50 % наличия кальция (2:1) и их соотношения лучше в гидроксиапатитной форме;

- магнием, благоприятно влияющим на обмен кальция.

В первую очередь в работе было уделено внимание подбору сырья для овощных паст с учетом заданных свойств консервов, касающихся основных химических нутриентов, включая сухие вещества, белок, углеводы, органические кислоты, пищевые волокна, богатый разнообразный минеральный состав, в том числе Са, Р, Mg, J2 и др., а также витамины: Е, β-каротин, С, РР, В1, В2, В6 [13, 14].

Для производства запланированных паст были выбраны с целью проверки пригодности для использования в качестве исходного сырья тыквенные овощи, а именно тыква столовая, кабачки; морковь столовая, семена кунжута и льна, концентрат сывороточных белков, соль йодированная – как дополнительное сырье к рецептуре.

Выбор был остановлен на вышеуказанных видах сырья благодаря их свойствам, известным нам по литературным данным и опыту использования их в нетрадиционной народной и медицинской практике.

Тыква содержит сахара (глюкоза, фруктоза, сахароза и др.) около 2,8 г, β-каротин 3 100,0 мкг и α-каротин 4 016,0 мкг, большое количество минеральных солей: калий (до 383 мг%), кальций, магний, фосфор, натрий, железо, медь, кобальт, цинк и др. [11].

Выявлено, что морковь достаточно богата каротином (β-каротин 8 285,0 мкг и α-каротин 3 477,0 мкг), витамином С – до 5,9 мг, содержит все жизненно-важные макро- и микроэлементы, в том числе калий 320,0 мг.

Кабачки содержат до β-каротина 120,0 мкг, витамин А 17,9 мг, витамина С 10,0 мкг. Из жирорастворимых витаминов в кабачке присутствуют Е и К, из водорастворимых – витамины группы В [11].

Задачи исследований:

- провести анализ состояния рынка геродиетического питания и научно-технической информации по производству данной продукции;

- разработать рецептуры и выполнить комплекс органолептических, физико-химических исследований с целью обоснования

целесообразности создания новых видов продукции;

- разработать и утвердить нормативную документацию на производство паст овощных.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследования являлись: тыква (сырье, пюре свежеприготовленное или консервированное), морковь (сырье, пюре свежеприготовленное и консервированное), кабачки (сырье, пюре свежеприготовленное и консервированное).

Тыква свежая продовольственная должна отвечать требованиям действующего стандарта ГОСТ 7975-2013, морковь столовая свежая – требованиям действующего стандарта ГОСТ 32284-2013, кабачки свежие – требованиям действующего стандарта ГОСТ 31822-2012, пюре всех видов – требованиям ГОСТ 32742-2014. Кунжут для переработки должен отвечать требованиям ГОСТ 12095-76, а семена льна масличного – ГОСТ 10582-76. Концентраты сывороточных белков сухие должны отвечать требованиям действующего стандарта ГОСТ Р 53456-2009, соль поваренная пищевая йодированная – требованиям ГОСТ Р 51575-2000.

Определение органолептических показателей разработанного продукта проводилось в соответствии с ГОСТ 8756, массовую долю белков определяли по ГОСТ 26889, содержание сахаров – по ГОСТ 8756.13-76, содержание крахмала – по ГОСТ Р 54347-2011, содержание кислот – по ГОСТ ISO 750-2013, содержание сухих веществ – по ГОСТ ISO 2173-2013, содержание пищевых волокон – по ГОСТ Р 54014-2010, β-каротин – по ГОСТ ISO 6558-2-2019, витамина С – по ГОСТ 24556, витаминов группы В – по ГОСТ 25999, витамин Е – по ГОСТ Р 54634.

В объектах исследования также определяли содержание макроэлементов натрия, кальция, магния, калия и микроэлементов железа, фосфора. Для исследований использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Минерализацию проб проводили общепринятым методом «мокрого озоления» (в растворе азотной кислоты и перекиси водорода) с использованием системы микроволновой минерализации. Минеральный состав объектов исследования сравнивали со справочными данными [11].

Опытные образцы консервов были израсходованы на физико-химические и органолептические исследования. Отработку режимов стерилизации проводили в соответ-

РАСШИРЕНИЕ АССОРТИМЕНТА СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ ГЕРОДИЕТИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

ствии с требованиями действующего Положения по разработке режимов стерилизации в полупроизводственных условиях Кубанского ГАУ. Потери и отходы определяли в полупроизводственных условиях Кубанского ГАУ при выработке опытных образцов консервов. Нормы расхода сырья и материалов на единицу готовой продукции рассчитывали общепринятыми методами. Для получения новых видов паст использовали свежее сырье, выращенное в условиях сырьевой зоны Кубани.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Создание специализированных продуктов является наиболее оптимальным вариантом обогащения организма, так как продукт содержит и другие требуемые элементы, и витамины, необходимые для их усвоения организмом, что подчеркивает актуальность данной работы, ее целесообразность и полезность.

Учитывая важность кальция для пожилых людей при разработке рецептур овощных паст, был рассмотрен химический состав объектов исследования с целью обогащения готовой продукции кальцием, а также фосфором, магнием и калием.

Обоснована целесообразность применения семян кунжута за счет содержания белков, жиров, углеводов, большого количества микронутриентов, а особенно кальция и витамина Е. Установлено, что внесение подсушенных семян кунжута в количестве 20 % отрицательно влияет на органолептические характеристики готовой продукции. При данном соотношении овощная паста начинает горчить, внесение подсушенных семян кунжута в количестве 10 % не позволяет достиг-

нуть необходимой суточной нормы кальция, поэтому было предусмотрено добавление семян кунжута в количестве 15 %, при этом получали овощную пасту, обладающую высокими органолептическими показателями качества, в том числе с оригинальным вкусом и ароматом, а также профилактическими свойствами.

Проведя дополнительный анализ сырья с целью расширения ассортимента паст, предлагается также вырабатывать пасты с добавлением семян льна.

Установлено, что в семенах льна содержится более 80 % физиологически ценных ненасыщенных жирных кислот с оптимальным соотношением линолевой ($\omega 6$) и линоленовой ($\omega 3$ и $\omega 6$) кислот, регулирующих холестерин обмен в организме.

Эта культура богата в первую очередь полиненасыщенными эссенциальными жирными кислотами (линолевой, линоленовой и др.), всеми незаменимыми аминокислотами, а также высоким содержанием минеральных веществ, содержит белки, витамины А, Е и др.

Учитывая выше представленные данные, можно сказать, что добавление льняных семян способствует увеличению количества питательных веществ, а именно витаминов, макронутриентов и полиненасыщенных жирных кислот.

С использованием перечисленного выше сырья подобраны, проверены три модели овощных паст, рецептурный состав которых представлен в таблице 1.

Для проведения дальнейших исследований был проведен органолептический анализ разработанных овощных паст, который приведен на рисунке 1.

Таблица 1 – Рецептурный состав пасты овощные
Table 1 – Recipe composition of vegetable pastes

Наименование сырья	Виды консервов, рецептура, %		
	тыквенная	морковная	кабачковая
Тыква	40,0	–	–
Морковь	–	40,0	–
Кабачки	–	–	40,0
Семена кунжута	15,0	15,0	15,0
Семена льна	–	–	5,0
Концентрат сывороточных белков КСБ	43,5	43,5	38,5
Соль йодированная	1,5	1,5	1,5
Итого	100	100	100



Рисунок 1 – Профилограмма органолептических показателей образцов паст овощных

Figure 1 – Profilogram of organoleptic parameters of vegetable paste samples

Все пасты обладают хорошими вкусовыми характеристиками и имеют оценку от 4,8 до 5,0 баллов.

Физико-химический состав паст представлен в таблицах 2–4.

Таблица 2 – Основные химические показатели паст овощных на сырую массу, %

Table 2 – Basic chemical parameters of vegetable pastes for raw mass, %

Наименование	Белок	Общие сухие вещества	Титруемая кислотность (по ябл. к-те)	Углеводы общие	Крахмал	Пищевые волокна
Тыквенная	3,84	28,7	0,33	9,1	5,3	1,59
Морковная	4,31	25,2	0,43	8,4	4,7	0,23
Кабачковая	6,12	22,6	0,26	7,9	4,8	1,90

По основным показателям овощные пасты содержат в среднем 4 % белка, а паста кабачковая 6 %, сухих веществ – от 22,6 до 28,7 %, углеводов – от 7,9 до 9,1 %,

представленных до 4,7–5,3 % крахмалом. В пастах от 0,23 до 1,9 % пищевых волокон.

Минеральный и витаминный состав паст представлен в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Минеральный состав паст овощных в 100 г продукта на сырую массу

Table 3 – Mineral composition of vegetable pastes in 100 g of product per raw mass

Минеральные элементы	Ед. измерения	Овощные пасты			% от суточной нормы потребления для пожилых людей (на примере тыквенной пасты)
		тыквенная	морковная	кабачковая	
Кальций	мг %	176,1	218,2	193,3	17
Фосфор	мг %	25,9	34,4	22,6	3
Магний	мг %	117,5	57,8	96,9	30
Калий	мг %	564,4	406,5	891,0	23
Натрий	мг %	27,7	29,4	37,4	2
Железо	мг %	4,97	4,7	3,096	40
Йод	мкг %	2,1 природный + 40KI	1,5 природный +40KI	1,7 природный +40KI	3

РАСШИРЕНИЕ АССОРТИМЕНТА СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ ГЕРОДИЕТИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Следует отметить, что содержание кальция в 100 г овощных паст с добавлением семян кунжута составляет от 176 до 219 мг %. Так как для людей старше 60 лет порция еды составляет 200–400 г, то организм человека за один прием получит кальция: от 352,2 до 704,4 мг % в пасте тыквенной,

в пасте морковной до 872,8 мг %, от 386,6 до 773,2 мг % в пасте кабачковой, что составляет более 20 % суточной потребности кальция (1000 мг %), достаточное для того, чтобы продукт обладал заданными функциональными свойствами.

Таблица 4 – Витаминный состав паст овощных в 100 г продукта на сырую массу

Table 4 – Vitamin composition of vegetable pastes in 100 g of product per raw mass

Витамины и витаминоподобные вещества	Ед. измерения	Овощные пасты			% от суточной нормы потребления для пожилых людей (на примере тыквенной пасты)
		тыквенная	морковная	кабачковая	
β-каротин	мг %	3,1	3,8	0,03	62
С	мг %	8,5	5,47	12,4	9
РР	мг %	1,76	1,79	1,58	9
В1	мг %	0,29	0,29	0,40	20
В2	мг %	0,049	0,038	0,37	3
В6	мг %	0,052	0,052	0,08	2
Е	мкг %	4,82	8,2	4,7	1

Во все рецептуры паст предусмотрено добавлять йод в виде КJ с солью. То есть поставленная программой исследования цель достигнута в пределах норм полноценного питания. В овощных пастах, практически во всех, содержится: магний (от 57 до 117 мг %), калий (400–891 мг %), железо (3–5 мг %), йод природный плюс, вносимый с солью. Содержащиеся в пастах железо, каротин (витамин А), витамин Е способствуют хорошему усвоению йода организмом человека.

Пасты овощные богаты пищевыми волокнами, витаминами группы В (В1, В2, В6), имеют витамин РР, Е и витамин С.

Улучшить качество и пищевую ценность готовых продуктов можно не только за счет обогащения последних растительными добавками, но и за счет разработки прогрессивных технологий и оборудования.

Разработана и утверждена нормативная документация на овощные пасты: паста «Тыковка» ТУ 10.39.17-531-00493209-2023; паста «Морковка» ТУ 10.39.17-531-00493209-2023; паста «Кабачок» ТУ 10.39.17-531-00493209-2023.

Все овощные пасты являются натуральными продуктами, не включают никаких химических добавок, низкокалорийны. На их производство используются все компоненты (сырье, материалы), вошедшие в число наиболее важных диетических продуктов питания, и при этом все компоненты хорошо сочетаются друг с другом, дополняют природно-лечебно-диетические свойства. В основу подбора моделей овощных паст ставились органолептические свойства готового продукта, сочетаемость компонентов, их профилактические свойства и направленность на хорошую работу желудочно-кишечного тракта и др.

Новые виды овощных паст являются в основном вторыми блюдами в трапезе геродиетиков. По всем показателям пасты будут полезны не только людям пожилого возраста, но и всем группам населения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанные овощные пасты в ассортименте полностью отвечают диете для геропотребителя, так как обеспечивают баланс биологически активных веществ: витаминов, минеральных веществ, пищевых волокон, требуемых для нормального функционирования желудочно-кишечного тракта, поддержания иммунной системы и других жизненно важных физиологических процессов.

Все три ассортимента овощных паст включены в нормативную документацию: технологическую инструкцию и технические условия для производственной проверки на опытное производство.

Овощные пасты, обладая хорошими натуральными ярко-выраженными органолептическими свойствами, содержат жизненно важные минеральные элементы (железо, магний, цинк, йод и др.) и витамины.

Выявлено, что овощные пасты обладают достаточно высоким для этой группы продуктов содержанием макро-, микроэлементов и витаминов, а также наличием компонентов пищевой ценности – пищевых волокон.

Разработанные новые виды овощных паст имеют большое социальное значение для населения России и найдут большой спрос, получат высокую оценку у потребителей, будут полезны для их здоровья, так как могут скорректировать рацион питания здорового образа жизни потребителей.

Дальнейшие исследования планируются

направить по пути определения оптимальных режимов тепловой обработки растительного сырья с целью повышения качества получаемых овощных паст и уменьшения отходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Актуальные проблемы социальной геронтологии : учеб.-метод. пособие под общей редакцией академика РАН В.И. Жукова. 2-е изд. допол. и перераб. М. : Изд. «Гном и Д», 2008. 23 с.
2. Анализ пищевых продуктов : [учеб. пособие] / Н. В. Лакиза, Л. К. Неудачина ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. 188 с.
3. Вопросы питания пожилых / Л.Г. Андреевко, Т.А. Антипова, С.В. Симоненко. М. : 2007. 275 с.
4. Базарнова Ю.Г. Методы исследования сырья и готовой продукции : учеб.-метод. пособие. СПб. : НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2013. 76 с.
5. Функциональные пищевые продукты геродиетического назначения / З.А. Дзахмишева, И.Ш. Дзахмишева // Фундаментальные исследования. 2014. № 9–9. С. 2048–2051.
6. Профилактика старения / В.А. Исаев, С.В. Симоненко // Пищевая промышленность. 2014. № 4. С. 52–54.
7. Технология продуктов питания для людей пожилого и преклонного возраста / Г.И. Касьянов, А.А. Запорожский, С.Б. Юдина. Ростов-на-Дону : Издательский центр «Март». 2001. 192 с.
8. Миневич Ирина Эдуардовна. Разработка технологических решений переработки семян льна для создания функциональных пищевых продуктов : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.01. Москва, 2009. 321 с.
9. Проектирование продуктов геронтологического питания / О.В. Сатина, С.Б. Юдина // Мясная индустрия. 2010. № 6. С. 56–58.
10. Технология функциональных продуктов для геродиетического питания : учеб. пособие / Е.Н. Харенко, Н.Н. Яричевская, С.Б. Юдина. СПб. : Изд-во «Лань», 2019. 204 с.
11. Химический состав российских пищевых продуктов. Под редакцией член-корр. МАИ, проф. И.М. Скурихина, академика РАМН, проф. В.А. Тутельяна. Москва, 2002.
12. Milner J.A. Functional foods and health // British J. Nutrition. 2002. Vol. 88. Suppl. 2. P. 151–158.
13. Mizota T. Functional and nutritional food. // Bull. Int. Dairy Fed. 2006. P. 31–35.
14. Pszczola Donald E. Aquatic ingredients provide a new wave of opportunity // Food Technol. 2003. № 5. P. 71–79.

Информация об авторах

Н. В. Кенийз – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии хранения и переработки растениеводческой продукции ФГБОУ ВО Кубанского государственного аграрного университета им. И.Т. Трубилина.
А. А. Варивода – кандидат технических

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

Статья поступила в редакцию 10 апреля 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 10 Apr 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.

наук, доцент, доцент кафедры технологии хранения и переработки растениеводческой продукции ФГБОУ ВО Кубанского государственного аграрного университета им. И.Т. Трубилина.

REFERENCES

1. Aktual'ny'e problemy` social'noj gerontologii. (2008). Uchebno-metodicheskoe posobie pod obshej redakciej akademika RAN V.I. Zhukova. 2-e izd. dopol. I pererab. M. : Izd. «Gnomi D». (In Russ.).
2. Lakiza, N.V. & Neudachina, L.K. (2015). Analiz pishhevyy`x produktov : ucheb. posobie. M-vo obrazovaniya i nauki Ros. Federacii, Ural. feder. un-t. Ekaterinburg : Izd-vo Ural. un-ta. (In Russ.).
3. Andreenko, L.G., Antipova, T.A. & Simonenko, S.V. (2007). Voprosy` pitaniya pozhily`x. M. (In Russ.).
4. Bazarnova, Yu.G. (2013). Metody` issledovaniya sy`r'ya i gotovoj produkcii : Ucheb.-metod. posobie. SPb. : NIU ITMO; IХiBT. (In Russ.).
5. Dzaxmisheva, Z.A. & Dzaxmisheva, I.Sh. (2014). Funkcional'ny'e pishhevyye produkty` gerodieticheskogo naznacheniya. Fundamental'ny'e issledovaniya. 9(9). 2048–2051. (In Russ.).
6. Isaev, V.A. & Simonenko, S.V. (2014). Profilaktika stareniya. Pishhevaya promy'shennost'. (4). 52–54. (In Russ.).
7. Kas`yanov, G.I., Zaporozhskij, A.A. & Yudina, S.B. (2001). Texnologiya produktov pitaniya dlya lyudej pozhilogo i preklonnogo vozrasta. Rostov-na-Donu : Izdatel'skij centr «Mart». (In Russ.).
8. Minevich, I.E. (2009). Razrabotka texnologicheskix reshenij pererabotki semyan l'na dlya sozdaniya funkcional'ny`x pishhevyy`x produktov. Extended abstract of candidate's thesis. Moskva. (In Russ.).
9. Satina, O.V. & Yudina, S.B. (2010). Proektirovanie produktov gerontologicheskogo pitaniya. Myasnaya industriya. (6). S. 56–58. (In Russ.).
10. Xarenko, E.N., Yarichevskaya, N.N. & Yudina, S.B. (2019). Texnologiya funkcional'ny`x produktov dlya gerodieticheskogo pitaniya : Uchebnoe posobie. SPb. : Izdatel'stvo «Lan`». (In Russ.).
11. Skurixin, I.M. & Tutel'yan, V.A. (2002). Ximicheskij sostav rossijskix pishhevyy`x produktov. Moskva. (In Russ.).
12. Milner, J.A. (2002). Functional foods and health. British J. Nutrition. 88(2). 151–158.
13. Mizota, T. (2006). Functional and nutritional food. Bull. Int. Dairy Fed. 31–35.
14. Pszczola, Donald E. (2003). Aquatic ingredients provide a new wave of opportunity. Food Technol. (5). 71–79.

Information about the authors

N.V. Kenijz - candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Technology of Storage and Processing of Plant Products Kuban State Agrarian University named after I.T. Trubilin.

A.A. Varivoda - candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Technology of Storage and Processing of Plant Products Kuban State Agrarian University named after I.T. Trubilin.



Научная статья
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)
УДК664.8:577.152

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.005



ПЕПТИДНЫЙ ОБОГАЩЕННЫЙ МОДУЛЬ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ НАПРАВЛЕННОСТИ ДЛЯ ПРОФИЛАКТИКИ ОЖИРЕНИЯ И ГИПЕРЛИПИДЕМИИ

Антон Вадимович Табакаев ¹, Оксана Вацлавовна Табакаева ²

^{1, 2} Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет», г. Владивосток, Россия

¹ Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт эпидемиологии и микробиологии имени Г.П. Сомова» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, г. Владивосток, Россия

¹ tabakaev92@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5658-5069>

² yankovskaya68@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7068-911X>

Аннотация. В настоящей работе приведены результаты исследований получения пептидного модуля функциональной направленности, обогащенного микроэлементом цинком и таурином для профилактики гиперлипидемии и ожирения. Пептидный модуль получали путем биотехнологической модификации мягких тканей двустворчатого моллюска Дальневосточного региона *Anadarabroughtonii* с использованием ферментного препарата – протеаза щелочная протозим В, условия процесса – рН 7,0–7,2, температуре 50 °С, продолжительность 24 ч. Обогащение цинком проводили реакцией комплексообразования путем внесения в пептидный модуль 20 %-ного водного раствора $ZnCl_2$ в соотношении по массе 6,25 × азот в жидкой фракции : хлорид цинка = 10:1. Условия процесса: температура 20–25 °С, продолжительность 60 мин, рН 7,0–7,1. Содержание высокомолекулярной фракции (массой более 160 кДа) было низким и составляло не более 1,2 %. Максимально представленными фракциями являются низкомолекулярные фракции с массами – 6,5–12,5 кДа, 12,5–18 кДа и 1,4–6,5 кДа. Низкомолекулярные фракции массой не более 24 кДа максимально определены в пептидном модуле мантии – 89,3 %. Полученные пептидные модули имели достаточно высокое содержание таурина – 28,48–30,15 % от суммы аминокислот. Максимально из незаменимых аминокислот представлены лейцин, лизин, валин, изолейцин, условно-незаменимая аминокислота аргинин. Максимальное связывание микроэлемента цинка как в пептидном модуле мускула, так и мантии, происходит во фракциях с молекулярными массами 12,5–18 кДа и 6,5–12,5 кДа. Суммарно 81,1 % (мускул) и 83,7 % (мантия) цинка связано в низкомолекулярных фракциях массами от 24 до менее 1,4 кДа. Минимальная массовая доля цинка определена в высокомолекулярных фракциях массами более 160 кДа и 67–160 кДа – суммарно 4,2 % (мантия) и 4,5 % мускул. Использование в пищевых системах полученных пептидных модулей, обогащенных цинком и таурином, будет оказывать влияние на метаболический синдром, в том числе и на профилактику гиперлипидемии и ожирения.

Ключевые слова: ферментативный гидролиз, пептиды, аминокислоты, цинк, таурин, двустворчатый моллюск *Anadarabroughtonii*.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 22-76-00008).

Для цитирования: Табакаев А. В., Табакаева О. В. Пептидный обогащенный модуль функциональной направленности для профилактики ожирения и гиперлипидемии // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 37–44. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.005. EDN: <https://elibrary.ru/QBMKSQ>.

Original article

PEPTIDE ENRICHED MODULE OF FUNCTIONAL ORIENTATION FOR THE PREVENTION OF OBESITY AND HYPERLIPIDEMIA

Anton V. Tabakaev ¹, Oksana V. Tabakaeva ²

^{1, 2} Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "Far Eastern Federal University", Vladivostok, Russia

¹ Federal State Budgetary Scientific Institution "G.P. Somov Research Institute of Epidemiology and Microbiology" of the Federal Service for Supervision of Consumer Rights Protection and Human Well-Being, Vladivostok, Russia

¹ tabakaev92@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5658-5069>

² yankovskaya68@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7068-911X>

Abstract. *This paper presents the results of studies on the production of a functional peptide module enriched with the trace element zinc and taurine for the prevention of hyperlipidemia and obesity. The peptide module was obtained by biotechnological modification of soft tissues of the bivalve mollusk of the Far Eastern region *Anadara broughtonii* using an enzyme preparation - alkaline protease protozyme B, process conditions - pH 7.0-7.2, temperature 50 °C, duration 24 h. Zinc enrichment was carried out by a complexation reaction by adding a 20 % aqueous ZnCl₂ solution to the peptide module in a weight ratio of 6.25 × nitrogen in the liquid fraction : zinc chloride = 10:1. Process conditions: temperature 20-25 ° C, duration 60 min, pH 7.0-7.1. The content of the high-molecular fraction (weighing more than 160 kDa) was low and amounted to no more than 1.2 %. The most represented fractions are low-molecular fractions with masses of 6.5-12.5 kDa, 12.5-18 kDa and 1.4-6.5 kDa. Low-molecular fractions weighing no more than 24 kDa are maximally determined in the peptide module of the mantle - 89.3 %. The resulting peptide modules had a fairly high taurine content - 28.48-30.15 % of the total amino acids. The most essential amino acids are leucine, lysine, valine, isoleucine, and the conditionally essential amino acid arginine. The maximum binding of the zinc trace element in both the peptide module of the muscle and the mantle occurs in fractions with molecular weights of 12.5-18 kDa and 6.5-12.5 kDa. A total of 81.1 % (muscle) and 83.7 % (mantle) of zinc is bound in low molecular weight fractions from 24 to less than 1.4 kDa. The minimum mass fraction of zinc was determined in high-molecular fractions with masses of more than 160 kDa and 67-160 kDa - a total of 4.2 % (mantle) and 4.5 % muscle. The use of the obtained peptide modules enriched with zinc and taurine in food systems will have an impact on the metabolic syndrome, including the prevention of hyperlipidemia and obesity.*

Keywords: enzymatic hydrolysis, peptides, amino acids, zinc, taurine, bivalve mollusk *Anadara broughtoni*.

Acknowledgements. The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (grant 22-76-00008).

For citation: Tabakaev, A.V. & Tabakaeva, O.V. (2024). Peptide enriched module of functional orientation for the prevention of obesity and hyperlipidemia. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 37-44. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.005. EDN: <https://elibrary.ru/QBMKSQ>.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время ожирение является важнейшим социально значимым алиментарным заболеванием в современном мире. Данная проблема явно проявилась во второй половине XX века, ее оценка в 1950 г. привела к включению в международную классификацию болезней, что говорит о серьезности данного состояния. В XXI веке данная проблема является общемировой. Общепринятая позиция – ожирение вызывает ухудшение качества жизни, способствует развитию определенных хронических

болезней, требует повышенных затрат на медицинскую помощь.

В экономически развитых странах почти 50 % населения имеют избыточный вес, из них 30 % страдают ожирением [1]. С каждым годом увеличивается число детей и подростков, страдающих ожирением. По прогнозам к 2030 году 60 % населения мира (то есть 3,3 миллиарда человек) могут иметь избыточный вес (2,2 миллиарда) или ожирение (1,1 миллиарда), если тенденции заболеваемости ожирением сохранятся [2]. Всемирная

ПЕПТИДНЫЙ ОБОГАЩЕННЫЙ МОДУЛЬ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ НАПРАВЛЕННОСТИ ДЛЯ ПРОФИЛАКТИКИ ОЖИРЕНИЯ И ГИПЕРЛИПИДЕМИИ

организация здравоохранения рассматривает ожирение как глобальную эпидемию, охватывающую миллионы людей, на долю которой приходится около 5 % всех смертей в мире [3], и по прогнозам в ближайшем будущем ее число резко возрастет, особенно среди взрослого населения [4, 5, 6].

Значительное увеличение распространенности избыточного веса и ожирения способствует увеличению заболеваний, ассоциированных с ожирением, и состояниям, при которых ожирение усугубляет риск развития осложнений, более всего сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний, СД 2 типа, неалкогольной жировой болезни печени и многих других [7]. Кроме того, ожирение усугубляет течение аутоиммунных и аллергических заболеваний, становится значимым фактором риска более тяжелого течения инфекционных заболеваний – самым актуальным примером служит увеличение риска госпитализации и смертности от COVID-19 у пациентов с ожирением.

Быстрое развитие ожирения свидетельствует о необходимости разработки новых подходов к профилактике и контролю его развития. Одним из перспективных методов профилактики является нутрицевтический подход для снижения и предотвращения прогрессирования ожирения. Важным методом лечения ожирения является диетотерапия, требующая значительных усилий от врачей и пациентов, но более перспективным направлением является профилактика ожирения путем создания специализированных пищевых систем для алиментарной коррекции метаболизма предназначенных к употреблению детерминированной группой населения (люди с избыточной массой тела). Во всех рекомендациях указывается на необходимость увеличения потребления фруктов, овощей, цельного зерна, обезжиренных молочных и белковых продуктов, некоторых видов растительных масел (преимущественно оливкового) и др.

Однако дополнительно необходимо обратить внимание не только на питательные и диетические факторы, но и на метаболически активные пищевые соединения, связанные с решением проблемы энергетического дисбаланса. Возможными триггерами избыточного веса и ожирения могут рассматриваться метаболические или диетические факторы, в частности изучена способность некоторых активных соединений, присутствующих в пище, вызывать изменения в метаболизме, способствуя дисбалансу энергии в тканях [8].

Известен ряд БАВ, способных оказывать научно-подтвержденные функциональные

эффекты, связанные с коррекцией нарушений метаболизма при ожирении. Основное внимание уделяется пищевым волокнам, витаминам, флавоноидам и некоторым микроэлементам [9–14].

Одним из важных для метаболических процессов в организме человека является микроэлемент цинк. Цинк – эссенциальный металл, вовлеченный в регуляцию функционирования нервной, эндокринной, иммунной, репродуктивной и других систем за счет реализации сигнальной, кофакторной, структурной функции в составе более чем 3000 ферментов и цинксодержащих металлопротеинов [15]. Играет важную роль в обменных процессах, входит в состав многих ферментов, участвует в процессах синтеза и распада углеводов, белков, жиров, нуклеиновых кислот и в регуляции экспрессии генов, влияет на активность гормонов и витаминов [16]. Результаты последнего метаанализа продемонстрировали достоверное снижение уровня цинка у пациентов с избыточным весом и ожирением [17]. В то же время применение цинка при ожирении ассоциировано со снижением веса, нормализацией чувствительности к инсулину [18] и липидного профиля сыворотки крови [19]. Учитывая роль окислительного стресса и воспалительной реакции в патогенезе ожирения [20], противовоспалительное и антиоксидантное действие цинка может частично обуславливать наблюдаемые положительные эффекты [21]. Помимо этого, метаболизм цинка также тесно связан с регуляцией передачи сигнала лептина, основного гормона жировой ткани, участвующего в регуляции пищевого поведения [22].

Недостаточное потребление приводит к анемии, вторичному иммунодефициту, циррозу печени, половой дисфункции, наличию пороков развития плода. Выявлена способность высоких доз цинка нарушать усвоение меди и тем способствовать развитию анемии. Физиологическая потребность для взрослых – 12 мг/сутки. Физиологическая потребность для детей – от 3 до 12 мг/сутки [16].

Хелатные комплексы эссенциальных микроэлементов с белками, пептидами, свободными аминокислотами как функциональные пищевые ингредиенты или фармацевтические препараты вызывают значительный интерес в части исследования их свойств, биодоступности и технологий получения [23–25].

Также необходимо отметить и важное значение в профилактике метаболических заболеваний – гиперлипидемии и ожирения серосодержащей биологически активной аминокислоты таурина. Она оказывает по-

ложительное влияние на метаболизм липидов путем снижения уровня холестерина в крови и печени, участвует в процессах ингибирования биосинтеза жирных кислот и усиления катаболизма триглицеридов в печени [26–29]. Научными исследованиями с использованием модельных животных доказано, что употребление таурина облегчает течение таких метаболических заболеваний, как гиперлипидемия, сахарный диабет, артериальная гипертензия и ожирение [30, 31].

Исходя из всего вышесказанного целью представленной работы являлась разработка технологии пептидного модуля функциональной направленности из двустворчатого моллюска Дальневосточного региона *Anadara broughtonii*, обогащенного эссенциальным микроэлементом цинком и биологически активной аминокислотой таурином для профилактики гиперлипидемии и ожирения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследования являлись пептидные модули (гидролизаты) из мягких частей двустворчатого моллюска *Anadara broughtonii*, полученные путем ферментативного гидролиза и обогащенные цинком.

Получение пептидного модуля. Мягкие ткани (мантию и двигающий мускул в отдельности) двустворчатого моллюска *Anadara broughtonii* гомогенизировали (измельчали) до получения однородной массы. Ферментативный гидролиз осуществляли с использованием щелочной протеазы Фпротозим В (производитель *Bacillus licheniformis* активность 50 000 ед/г, «Микробиопром», Россия) при следующих параметрах: продолжительность процесса – 24 ч, pH – 7,0–7,2, температура 55 °С. Действие фермента инактивировали нагреванием до 80 °С в течение 15 мин. Жидкую фракцию отделяли от твердого центрифугирования (4000 об/мин, 10 мин, центрифуга 5810 г, «Eppendorf», Германия) при 25 °С и фильтрованием.

Фракционный состав белков и пептидов определяли методом гельпроникающей хроматографии среднего давления на хроматографической системе «АКТА Explorer» (Amersham Biosciences, Швеция), молекулярную массу белков и пептидов рассчитывали с помощью маркеров молекулярной массы (Sigma-Aldrich), используя сравнение объемов удерживания [31, 32].

Экстракцию свободных аминокислот проводили 70 %-ным этанолом в течение 24 ч при температуре 20 °С. Для определения об-

щих аминокислот пробу для анализа предварительно обессоливали, гидролизовали и обезжиривали. Предварительный гидролиз проводили 6 н. HCl при температуре 110 °С в продутой азотом (N₂), откачанной и запаянной ампуле в течение 24 ч. Гидролизованную пробу обезжиривали смесью хлороформ-метанол (1:1), затем растворяли в Li-цитратном буфере, pH 2,2. Состав и количественное содержание аминокислот определяли методом ВЭЖХ на автоматическом аминокислотном скоростном анализаторе L-8800 («Hitachi», Япония).

Органическую форму цинка в виде комплекса с продуктами ферментализации белков мягких тканей двустворчатого моллюска Дальневосточного региона *Anadara broughtonii* получали добавлением к жидкой фракции 20 %-ного водного раствора ZnCl₂ при соотношении по массе 6,25 × азот в жидкой фракции: хлорид цинка = 10:1. Инкубацию проводили при температуре 20–25 °С в течение 60 мин, pH 7,0–7,1.

Содержание цинка в полученном комплексе с ферментализатом белков мягких тканей двустворчатого моллюска Дальневосточного региона *Anadara broughtonii* определяли атомно-абсорбционным методом, используя спектрофотометр «AA-7000» («Shimadzu», Япония).

Все исследования проводили в 3-х кратной повторности. Экспериментальные данные представлены в виде M±m. Статистическую обработку проводили с использованием пакетов прикладных статистических программ *Excel*, *Statistica 7.0*. Достоверность различий оценивали по критерию Стьюдента при 95 %-ном уровне значимости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате ферментативного гидролиза белков мягких тканей двустворчатого моллюска Дальневосточного региона *Anadara broughtonii* получен пептидный модуль, содержащий продукты гидролиза в виде полипептидов, олигопептидов, свободных аминокислот. Известно, что свойства белковых гидролизатов существенно зависят от молекулярных масс продуктов гидролиза [33, 34]. Молекулярно-массовое распределение фракций в пептидном модуле из мягких тканей двустворчатого моллюска Дальневосточного региона *Anadara broughtonii* представлено в таблице 1.

Количественное содержание фракций демонстрировало определенные различия в зависимости от используемого биоматериала. Максимально представленными фракциями как для

**ПЕПТИДНЫЙ ОБОГАЩЕННЫЙ МОДУЛЬ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ НАПРАВЛЕННОСТИ
ДЛЯ ПРОФИЛАКТИКИ ОЖИРЕНИЯ И ГИПЕРЛИПИДЕМИИ**

мантии, так и для мускула являются низкомолекулярные фракции с массами 6,5–12,5 кДа, 12,5–18 кДа и 1,4–6,5 кДа. Содержание фракций массами 12,5–18 кДа и 6,5–12,5 в пептидном модуле из мантии превышает такое в пептидном модуле из мускула, содержание фракции 1,4–6,5 кДа выше в пептидном модуле мускула. Низкомолекулярные фракции массой не более 24 кДа максимально определены в пептидном модуле мантии – 89,3 %, в пептидном модуле мускула имеют содержание 86,8 %. Сумма фракций с молекулярными массами 24–67 кДа составила 10,2 % в пептидном модуле мускула и 7,6 % в пептидном модуле мантии, что свидетельствует о более высоком накоплении данных продуктов биотехнологической модификации при использовании мягких тканей мускула в качестве биоматериала. Содержание высокомолекулярной фракции (массой более 160 кДа было низким и составляло не более 1,2 %.

Таблица 1 – Молекулярно-массовое распределение фракций в пептидном модуле из мягких тканей двустворчатого моллюска Дальневосточного региона *Anadara broughtonii* (M±m)

Table 1 – Molecular mass distribution of fractions in a peptide module from soft tissues of a bivalve mollusk of the Far Eastern region *Anadara broughtonii* (M±m)

№ фракции	Молекулярная масса, кДа	Содержание фракции, %	
		мускул	мантия
1	≥160	1,2±0,05	0,9±0,04
2	67–160	1,8±0,08	2,2±0,10
3	43–67	3,7±0,15	1,6±0,08
4	24–43	6,5±0,3	6,0±0,3
5	18–24	7,9±0,3	6,8±0,3
6	12,5–18	18,3±0,8	20,2±0,9
7	6,5–12,5	32,1±1,5	35,5±1,7
8	1,4–6,5	16,4±0,8	15,3±0,7
9	≤1,4	12,1±0,6	11,5±0,8

Кроме молекулярно-массового распределения продуктов гидролиза важной характеристикой полученных пептидных модулей из мягких тканей двустворчатого моллюска Дальневосточного региона *Anadara broughtonii* является учитывающий содержание свободных и связанных аминокислот. Аминокислотный состав пептидных модулей мягких тканей двустворчатого моллюска Дальневосточного региона *Anadara broughtonii* представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Аминокислотный состав пептидных модулей мягких тканей двустворчатого моллюска Дальневосточного региона (M±m)

Table 2 – Amino acid composition of peptide modules of soft tissues of bivalve mollusk of the Far Eastern region *Anadara broughtonii* (M±m)

Аминокислота	Свободные аминокислоты, % от суммы аминокислот		Общие аминокислоты, мг/г белка	
	мускул	мантия	мускул	мантия
Треонин	1,89±0,09	2,20±0,01	30,59±1,40	34,16±1,51
Валин	4,11±0,19	3,45±0,17	51,08±2,35	55,91±2,58
Гидроксипролин	0,57±0,00	0,98±0,00	–	–
Лейцин	2,48±0,12	3,54±0,16	91,15±4,29	95,87±4,46
Глицин	6,60±0,30	5,85±0,25	115,01±5,08	108,12±5,01
Тирозин	0,64±0,03	0,97±0,04	20,03±0,95	17,20±0,84
Фенилаланин	5,27±0,22	6,15±0,30	31,06±1,50	35,29±1,64
Лизин	7,03±0,32	5,44±0,26	70,25±3,26	66,96±3,17
Серин	2,32±0,10	3,01±0,15	26,12±1,20	24,25±1,21
Аспарагиновая кислота	8,31±0,41	7,05±0,34	130,97±6,15	140,54±6,91
Глутаминовая кислота	6,14±0,30	1,22±0,40	138,50±6,62	135,23±6,40
Аргинин	6,10±0,29	4,78±0,22	75,30±3,14	70,73±3,41
Орнитин	2,54±0,12	3,47±0,15	–	–
Таурин	28,48±1,40	30,15±1,46	–	–
Гистидин	1,98±0,08	2,35±0,09	24,29±1,09	27,87±1,30
Пролин	5,60±0,25	4,21±0,20	50,85±2,19	55,07±2,50
Аланин	4,07±0,18	3,43±0,24	63,82±3,04	60,11±3,00
Цистеин	1,03±0,04	0,84±0,03	10,04±0,43	15,18±0,69
Изолейцин	0,70±0,03	0,99±0,04	41,09±1,88	45,63±2,05
Фосфосерин	0,84±0,04	0,96±0,04	–	–
Метионин	1,52±0,07	1,93±0,09	25,33±1,13	28,90±1,25
Триптофан	–	–	4,51±0,22	4,80±0,20
сумма	98,22±4,58	98,97±4,21	1,00	1,00

Анализ содержания свободных аминокислот в полученных пептидных модулях демонстрирует высокое содержание аминокислот, характерных для двустворчатых моллюсков – таурина (28,48–30,15 % с превышением в мантии), аспарагиновой кислоты (7,05–8,31 % с превышением в мускуле), лизина (5,44–7,03 % с превышением в мускуле). Таурин является аминокислотой, проявляющей широкий спектр биологических активностей, так он оказывает влияние на метаболический синдром, благотворно влияя на снижение ожирения и нормализацию липидного профиля крови. Результатами клинических и экспериментальных исследований доказаны, гиполипидемические эффекты таурина, заключающиеся в снижении уровня холестерина и желчных кислот в плазме [35–39]. Установлен размер адекватного суточного потребления таурина – от 40 до 400 мг в сутки [40].

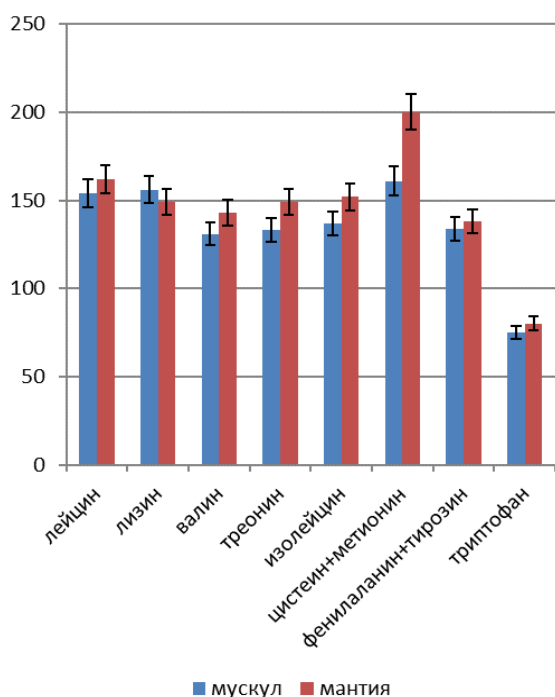


Рисунок 1 – Аминокислотный скор пептидных модулей мягких тканей двустворчатого моллюска Дальневосточного региона *Anadara broughtonii*

Figure 1 – Amino acid score of peptide modules of soft tissues of the bivalve mollusk of the Far Eastern region *Anadara broughtonii*

Анализ содержания общих аминокислот в полученных пептидных модулях показывает, что содержание незаменимых аминокислот составляет 375,13 мг/г белка в пептидном модуле из мускула и 399,9 мг/г белка в пеп-

тидном модуле из мантии. Максимально из незаменимых аминокислот представлены лейцин, лизин, валин, изолейцин, условно-незаменимая аминокислота аргинин. Из заменимых аминокислот максимальное содержание определено для аспарагиновой и глутаминовой аминокислот, а также пролина.

Немаловажной характеристикой пептидных модулей является аминокислотный скор, характеризующий качество белкового компонента. Аминокислотный скор пептидных модулей мягких тканей двустворчатого моллюска Дальневосточного региона *Anadara broughtonii* представлен на рисунке 1.

Анализ аминокислотного сора полученных пептидных модулей мягких тканей двустворчатого моллюска Дальневосточного региона *Anadara broughtonii* демонстрирует, что они имеют сбалансированный аминокислотный состав. Содержание практически всех незаменимых аминокислот, кроме одной, характеризуется аминокислотным скором от 131 до 200 %. Определена одна лимитирующая аминокислота – триптофан, аминокислотный скор которой составляет 75 % для пептидного модуля мускула и 80 % – для пептидного модуля мантии.

Содержащиеся в полученных пептидных модулях пептиды и свободные аминокислоты проявляют способность образования хелатных комплексов с определенными микроэлементами, в том числе и цинком. Высокое содержание данного микроэлемента, составляющее $0,24 \pm 0,01$ мг/мл (мускул) и $0,28 \pm 0,01$ мг/мл (мантия), доказывает эффективность его связывания с аминокислотной и пептидной матрицами пептидных модулей.

Результаты исследования содержания микроэлемента цинка в отдельных фракциях комплекса цинк-пептидный модуль мягких тканей двустворчатого моллюска Дальневосточного региона *Anadara broughtonii* представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Массовая доля цинка в отдельных фракциях комплекса цинк-пептидный модуль мягких тканей двустворчатого моллюска Дальневосточного региона *Anadara broughtonii*

Table 3 – Mass fraction of zinc in individual fractions of the zinc-peptide module complex of soft tissues of the bivalve mollusk of the Far Eastern region *Anadara broughtonii*

№ фракции	Молекулярная масса, кДа	Массовая доля цинка в фракции, %	
		мускул	мантия
1	2	3	4
1	≥ 160	$2,5,0 \pm 0,08$	$2,0 \pm 0,07$
2	67–160	$2,0 \pm 0,08$	$2,2 \pm 0,10$

ПЕПТИДНЫЙ ОБОГАЩЕННЫЙ МОДУЛЬ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ НАПРАВЛЕННОСТИ ДЛЯ ПРОФИЛАКТИКИ ОЖИРЕНИЯ И ГИПЕРЛИПИДЕМИИ

3	43–67	6,3±0,30	4,9±0,22
Продолжение таблицы 3 / Continuation of table 3			
1	2	3	4
4	24–43	8,1±0,40	7,2±0,33
5	18–24	7,0±0,34	8,4±0,41
6	12,5–18	30,8±1,44	28,1±1,35
7	6,5–12,5	25,2±2,56	27,8±1,77
8	1,4–6,5	13,9±0,30	16,1±0,80
9	≤1,4	4,2±0,15	3,3 ±0,01

Данные, представленные в таблице 3, показывают, что максимальное связывание микроэлемента цинка как в пептидном модуле мускула, так и мантии, происходит во фракциях с молекулярными массами 12,5–18 кДа и 6,5–12,5 кДа. Суммарно 81,1 % (мускул) и 83,7 % (мантия) цинка связано в низкомолекулярных фракциях массами от 24 до менее 1,4 кДа. Минимальная массовая доля цинка определена в высокомолекулярных фракциях массами более 160 кДа и 67–160 кДа – суммарно 4,2 % (мантия) и 4,5 % мускул.

Использование в пищевых системах полученных пептидных модулей мягких тканей двустворчатого моллюска Дальневосточного региона *Anadara broughtonii*, обогащенных цинком и таурином, будет оказывать влияние на метаболический синдром, в том числе и на профилактику гиперлипидемии и ожирения.

ВЫВОДЫ

Пептидные модули, полученные путем биотехнологической модификации белков мягких тканей двустворчатого моллюска Дальневосточного региона *Anadara broughtonii*, характеризуются высоким содержанием низкомолекулярных фракций и сбалансированным аминокислотным составом. Определено значительное содержание биологически активной аминокислоты таурина. Доказана высокая эффективность связывания микроэлемента цинка с аминокислотной и пептидной матрицами пептидных модулей, что может быть использовано для обогащения данным микроэлементом. Полученные обогащенные микроэлементом цинком и биологически активной аминокислотой таурином пептидные модули могут использоваться в качестве функционального ингредиента (пищевой добавки) в специализированных пищевых продуктах для профилактики гиперлипидемии и ожирения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. WHO (2020), Obesity and overweight, <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/obesity-and-overweight>.
2. Kelly, T. Global burden of obesity in 2005 and projections to 2030. / T. Kelly, W. Yang, C.S. Chen // *Int J Obes (Lond)*. 2008, 32(9), P. 1431-37.
3. Дедов, И.И. Распространенность сахарного диабе-

та 2 типа у взрослого населения России (исследование NATION). / И.И. Дедов, М.В. Шестакова, Г.П. Галстян // *Сахарный диабет*. 2016, № 19(2), С. 104-112.

4. Must, A. The disease burden associated with overweight and obesity / A. Must, Spadano J., Coakley E. // *JAMA*. 1999. V. 282, pp. 1523-1529.

5. Guh, D. The incidence of co-morbidities related to obesity and overweight: a systematic review and meta-analysis / D. Guh, W. Zhang, N. Bansback // *BMC Public Health* 2009. V. 9, pp. 88.

6. Lenz, M. The morbidity and mortality associated with overweight and obesity in adulthood: a systematic review. / M. Lenz, T. Richter, I. Muhlhauser // *Dtsch Arztebl Int*. 2009. V. 106, pp. 641-648.

7. Arroyo-Johnson, C. Obesity Epidemiology Worldwide / C. Arroyo-Johnson, K.D. Mincey // *Gastroenterol Clin North Am*. 2016. V. 45(4), pp. 571-579.

8. Bary, G.A. Medicinal strategies in the treatment of obesity / G.A. Bary, L.A. Tartaglia // *Nature*, 2000, V. 404(6778), pp. 672-677.

9. Тарасенко, Н.А. Разработка функциональных продуктов питания для профилактики ожирения / Н.А. Тарасенко // *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология*. 2015. № 4. С. 60-63.

10. Тарасенко, Н.А. Роль пищевых волокон в лечении и профилактике ожирения / Н.А. Тарасенко, З.А. Баранова, Н.П. Третьякова // *Научный журнал КубГАУ*, 2017, № 131(07), 25. Doi : 10.21515/1990-4665-131-025.

11. Blum, M. Vitamin D (3) in fat tissue / Blum M., Dolnikowski G., Seyoum E, Susan S.H. // *Endocr Rev*. 2008. V. 33. P. 90-94.

12. Wamberg, L. Causes of Vitamin D Deficiency and Effect of Vitamin D Supplementation on Metabolic Complications in Obesity: a Review // L. Wamberg, S.B. Pedersen, L. Rejnmark, B. Richelsen // *Curr Obes Rep*. 201. V. 4(4). pp. 429-440. doi: <https://doi.org/10.1007/s13679-015-0176-5>.

13. Rangel-Huerta, O.D. Normal or high polyphenol concentration in orange juice affects antioxidant activity, blood pressure, and body weight in obese or overweight adults / O.D. Rangel-Huerta, C.M. Aguilera, M.V. Martin // *J. Nutr*. 2015. V. 145 (8), pp. 1808-1816.

14. Бекетова, Н.А. Обеспеченность витаминами детей школьного возраста с ожирением / Н.А. Бекетова, Е.В. Павловская, В.М. Коденцова, О.А. Вржесинская, О.В. Кошелева, А.А. Сокольников, Т.В. Строкова // *Вопросы питания*. 2019. Т. 88(4). С. 66-74.

15. Maret, W. Regulation of Cellular Zinc Ions and Their Signaling Functions. In: *Zinc Signaling*. Singapore: Springer; 2019. pp. 5-22. DOI : 10.3390/ijms18112285.

16. МР 2.3.1.0253-21 "Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации" https://www.rosпотреbnadzor.ru/documents/details.php?ELEMENT_ID=18979&ysclid=l2v0odpls2.

17. Cruz, K.J.C. The effect of zinc supplementation on insulin resistance in obese subjects: a systematic review / K.J.C. Cruz, J.B.S., Morais, A.R.S. de Oliveira, J.S., Severo, D. do Nascimento Marreiro // *Biol. Trace Elem. Res*. 2017. V. 176(2), pp. 239-243. DOI : 10.1007/s12011-016-0835-8.

18. Severo, J.S. Effect of Zinc Supplementation on Lipid Profile in Obese People: A Systematic Review / J.S. Severo, J. Morais, J.B. Beserra, L.M. de Farias, L.R. dos Santos, M.S.R. de Sousa, N.N. do Nascimento, M.D. do Nascimento // *Curr. Nutr. Food Sci*. 2019. V. 15(6). pp. 551-556. DOI: 10.2174/1573401314666180420094522.

19. Fernandez-Sanchez, A. Inflammation, oxidative stress, and obesity / A. Fernandez-Sanchez, E. Madrigal-Santillan, M. Bautista, J. Esquivel-Soto, A. Morales-Gonzalez, C. Esquivel-Chirino, I. Durante-Montiel, G. Sanchez-Rivera, C. Valadez-Vega, J.A. Morales-Gonzalez // *Int. J. Mol. Sci*. 2011. V. 12(5). pp. 3117-3132. DOI: 10.3390/ijms12053117.

20. Olechnowicz, J. Zinc status is associated with inflammation, oxidative stress, lipid, and glucose metabolism. / J. Olechnowicz, A. Tinkov, A. Skalny, J. Suliburska // J. Physiol. Sci. 2018. V. 68(1). pp. 19-31. DOI: 10.1007/s12576-017-0571-7.

21. Baltaci, A.K. Leptin and zinc relation: in regulation of food intake and immunity / A.K. Baltaci, R. Mogulkoc // Indian J. Endocrinol. Metab. 2012.16(3). pp. 611-606. DOI: 10.4103/2230-8210.105579.

22. Зорин, С.Н. Органический источник ванадия. Получение и физико-химическая характеристика / С.Н. Зорин, Ю.С. Сидорова, Ю.Н. Лобанова, В.К. Мазо // Вопросы питания. 2019. Т. 88(1), С. 85-90. DOI: 10.24411/0042-8833-2019-10010.

23. Зорин, С.Н. Комплексы меди, марганца и хрома с ферментативным гидролизатом селезенки свиньи: исследование in vitro / С.Н. Зорин, Ю.С. Сидорова, А.П. Плетень, В.К. Мазо // Вопросы питания. 2016. Т. 85(1), С. 81-84. DOI: 10.24411/0042-8833-2016-00010.

24. Мазо, В.К. Пищевой хелатный комплекс (варианты) / В.К. Мазо, Л.С. Абрамова, С.Н. Зорин // Патент на изобретение RU 2376892 C1, 27.12.2009. Заявка № 2008132570/13 от 08.08.2008.

25. Chen, W. Effect of taurine on cholesterol degradation and bile acid pool in rats fed a high-cholesterol diet / W. Chen, N. Nishimura, H. Oda, H. Yokogoshi // Adv. Exp. Med. Biol. 2003. V. 526. pp. 261-267. DOI: 10.1007/978-1-4615-0077-3_33.

26. Morsy, M.D. Taurine prevents high-fat diet-induced hepatic steatosis in rats by direct inhibition of hepatic sterol regulatory element-binding proteins and activation of AMPK / M.D. Morsy, M.S. Aboonq, M.A. ALSleem, A.A. Abusham // Clin. Exp. Pharmacol. Physiol. 2020. V. 48. pp. 72-85. DOI: 10.1111/1440-1681.13387.

27. Dong, Y. The molecular targets of taurine confer anti-hyperlipidemic effects / Y. Dong, X. Li, Y. Liu, J. Gao, J. Tao // Life Sci. 2021. V. 278. pp. 119579. DOI: 10.1016/j.lfs.2021.119579.

28. Yokogoshi, H. Dietary taurine enhances cholesterol degradation and reduces serum and liver cholesterol concentrations in rats fed a high-cholesterol diet / H. Yokogoshi, H. Mochizuki, K. Nanami, Y. Hida, F. Miyachi, H. Oda // J. Nutr. 1999. V. 129. pp. 1705-1712. DOI: 10.1093/jn/129.9.1705.

29. Tsuboyama-Kasaoka, N. Taurine (2-aminoethanesulfonic acid) deficiency creates a vicious circle promoting obesity / N. Tsuboyama-Kasaoka, C. Shozawa, K. Sano, Y. Kamei, S. Kasaoka, Y. Hosokawa, O. Ezaki // Endocrinology. 2006. V. 147. pp. 3276-3284. DOI: 10.1210/en.2005-1007.

30. Lin, S. Taurine improves obesity-induced inflammatory responses and modulates the unbalanced phenotype of adipose tissue macrophages / S. Lin, S. Hirai, Y. Yamaguchi, T. Goto, N. Takahashi, F. Tani // Mol. Nutr. Food Res. 2013. V. 57(12). pp. 2155-2165. DOI: 10.1002/mnfr.201300150.

31. Rosenberg, I.M. Protein Analysis and Purification: Benchtop Techniques. - Springer Science+Business Media, LLC, 1996. 520 p. DOI: 10.1007/978-1-4757-1108-0.

32. Досон, Р. Справочник биохимика / Р. Досон, Д. Эллиот, У. Эллиот // М.: Мир, 1991. 544 с. (Пер. с англ.).

33. Свириденко, Ю. Я. Научно-методические подходы к развитию технологии белковых гидролизатов для специального питания. Часть 1. Технология производства и технические характеристики гидролизатов / Ю.Я. Свириденко, Д.С. Мяконосов, Д.В. Абрамов, Е.Г. Овчинникова // Пищевая промышленность, 2017. № 5. С. 48-51.

34. Свириденко, Ю.Я. Научно-методические подходы к развитию технологии белковых гидролизатов для специального питания. Часть 2. Функциональные свойства белковых

гидролизатов, зависящие от специфичности протеолитических процессов / Ю.Я. Свириденко, Д.С. Мяконосов, Д.В. Абрамов, Е.Г. Овчинникова // Пищевая промышленность, 2017. № 6. С. 50-53.

35. Tagawa, R. Long-term dietary taurine lowers plasma levels of cholesterol and bile acids / R. Tagawa, M. Kobayashi, M. Sakurai, M. Yoshida, H. Kaneko, Y. Mizunoe // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23 (3), 1793. DOI: 10.3390/ijms 23031793.

36. Inam-U-Llah Ameliorative effects of taurine against diabetes: a review / Inam-U-Llah, F. Piao, R.M. Aadil, R. Suleman, K. Li, M. Zhang // Amino Acids. 2018. V. 50(5), pp. 487-502. DOI: 10.1007/s00726-018-2544-4.

37. Morsy, M.D. Taurine prevents high-fat diet-induced hepatic steatosis in rats by direct inhibition of hepatic sterol regulatory element-binding proteins and activation of AMPK // M.D. Morsy, M.S. Aboonq, M.A. ALSleem, A.A. Abusham // Clin. Exp. Pharmacol. Physiol. 2020. V. 48(1), pp. 72-85. DOI: 10.1111/1440-1681.13387.

38. Don, Y. The molecular targets of taurine confer anti-hyperlipidemic effects / Y. Dong, X. Li, Y. Liu, J. Gao, J. Tao // Life Sci. 2021. V. 278. pp. 119579. DOI: 10.1016/j.lfs.2021.119579.

39. Yokogoshi, H. Dietary taurine enhances cholesterol degradation and reduces serum and liver cholesterol concentrations in rats fed a high-cholesterol diet / H. Yokogoshi, H. Mochizuki, K. Nanami, Y. Hida, F. Miyachi, H. Oda // J. Nutr. 1999. V. 129(9). pp. 1705-1712. DOI: 10.1093/jn/129.9.1705.

40. Wo'jcik, O.P. The potential protective effects of taurine on coronary heart disease. / O.P. Wo'jcik, K.L. Koenig, A. Zeleniuch-Jacquotte, M. Costa, Y. Chen // Atherosclerosis. 2010. V. 208 (1). pp. 19-25. DOI: 10.1016/j.atherosclerosis.2009.06.002.

Информация об авторах

А. В. Табакаев – кандидат технических наук, доцент базовой кафедры пищевой и клеточной инженерии Передовой инженерной школы «Институт биотехнологий, биоинженерии и пищевых систем» ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет».

О. В. Табакаева – доктор технических наук, доцент, профессор базовой кафедры пищевой и клеточной инженерии Передовой инженерной школы «Институт биотехнологий, биоинженерии и пищевых систем» ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет».

Information about the authors

A.V. Tabakaev - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Basic Department of Food and Cellular Engineering of the Advanced Engineering School "Institute of Biotechnology, Bioengineering and Food Systems" of the Far Eastern Federal University.

O.V. Tabakaeva - Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Professor of the Basic Department of Food and Cellular Engineering of the Advanced Engineering School "Institute of Biotechnology, Bioengineering and Food Systems" Far Eastern Federal University".

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 12 апреля 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 10 Apr 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.



Научная статья
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)
УДК664.923:637.5

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.006



РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НОВОГО ВИДА СЫРОКОПЧЕНОГО МЯСНОГО ПРОДУКТА «АДАНАЙ»

Айнур Темиркановна Барылбекова¹, Адис Эркинбекович Иманалиев²

^{1, 2} Кыргызский государственный технический университет им. И. Раззакова, г. Бишкек, Кыргызская Республика,

¹ abarylbekova@kstu.kg, <https://orcid.org/0000-0002-3324-1279>

² imanalievadis5@gmail.com

Аннотация. В статье представлена технология нового вида сырокопченого мясного продукта, в основе которой использованы традиции тюркских кочевых народов по изготовлению сыровяленых и сырокопченых мясных продуктов, таких как кыргызский «сүрэт» и татарский «казы». Учитывая, что в последние годы активно развивается этнотуризм и гастротуризм, в Кыргызской Республике растет спрос на этно-национальные мясные продукты, разработка подобных технологий из местного сырья является особенно актуальной. Особенностью разработки являются технология подготовки сырья, формирование продукта и исключение из состава рецептуры нитритно-посолочной смеси. В качестве основного сырья была выбрана конина, которая является одним из основных и традиционных источников мясного сырья в нашей стране. Даны результаты исследования химического, аминокислотного, жирнокислотного и минерального состава основного сырья и качественных показателей готового продукта. Исследования основного сырья проводились в Образовательно-Консалтинговом Центре «Тест Экспертиза» и Испытательной лаборатории «ТОО Нурму-Тест» г. Алматы при финансовой поддержке проекта AFACI (The Asian Food and Agriculture Cooperation Initiative – Азиатская инициатива по сотрудничеству в области продовольствия и сельского хозяйства).

Ключевые слова: конина, сырокопченый мясной продукт, технология, этно-национальные мясные продукты, химический, аминокислотный, жирнокислотный и минеральный состав.

Для цитирования: Барылбекова А. Т., Иманалиев А. Э. Разработка технологии нового вида сырокопченого мясного продукта «АдАнаЙ» // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 45–49. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.006. EDN: <https://elibrary.ru/QOGNFL>.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR A NEW TYPE OF RAW SMOKED MEAT PRODUCT "AdAnAi"

Ainura T. Barylbekova¹, Adis E. Imanaliev²

^{1, 2} Kyrgyz State Technical University named after I. Razzakov, Bishkek, Kyrgyz Republic

¹ abarylbekova@kstu.kg, <https://orcid.org/0000-0002-3324-1279>

² imanalievadis5@gmail.com

Abstract. The article presents the technology of a new type of raw smoked meat product, which is based on the traditions of the Turkic nomadic peoples for the production of dried and smoked meat products, such as Kyrgyz "sur et" and Tatar "Kazy". Considering that ethnotourism and gastrotourism have been actively developing in recent years, the demand for ethno-national meat products has been growing in the Kyrgyz Republic, the development of such technologies from local raw materials is es-

© Барылбекова А. Т., Иманалиев А. Э., 2024

pecially relevant. A feature of the development is the technology of raw material preparation, product molding and exclusion of nitrite-salt mixtures from the formulation. Horse meat was chosen as the main raw material, which is one of the main and traditional sources of meat raw materials in our country. The results of the study of the chemical, amino acid, fatty acid and mineral composition of the main raw materials and the quality indicators of the finished product are given. The research of the main raw materials was carried out in the Educational and Consulting Center "Test Expertise" and the Testing Laboratory "Nutritest LLP" in Almaty with the financial support of the AFACI (The Asian Food and Agriculture Cooperation Initiative) project.

Keywords: horse meat, raw smoked meat product, technology, ethno-national meat products, chemical, amino acid, fatty acid and mineral composition.

For citation: Barylbeikova, A.T. & Imanaliev, A.E. (2024). Development of technology for a new type of raw smoked meat product "AdAnAi". *Polzunovskiy vestnik*, (1), 45-49. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.006. EDN: <https://elibrary.ru/QOGNFL>.

Сырокопченые мясные изделия, обладающие высокой биологической ценностью, насыщенным пикантным вкусом и длительным сроком хранения, пользуются большим спросом у потребителей и занимают важное место среди большого ассортимента мясных продуктов [1].

Кыргызская Республика имеет большой потенциал в развитии экотуризма, этнотуризма и гастротуризма, и с каждым годом, не считая пандемию, приток туристов из ближнего и дальнего зарубежья увеличивается. Например, если в 2021 году страну посетили 1,3 млн туристов, то в 2022 году их число достигло около 2 млн человек [2].

В структуре экспорта страны мясные продукты также имеют немаловажное место. Страны ближнего зарубежья и арабские страны заинтересованы в импорте кыргызского мяса и мясных продуктов. Кроме этого, среди выходцев из Кыргызской Республики, которые проживают в других странах, очень популярны национальные продукты длительного хранения. Современный потребитель наряду с правильным здоровым и чистым питанием заинтересован в возрождении старинных национальных традиционных вкусов. Учитывая вышеперечисленные аспекты, возникла необходимость в разработке нового вида сырокопченого мясного продукта из конины на основе традиционных технологий кочевых народов с учетом современных технологических решений.

Конина является одним из традиционных и основных источников мясного сырья в Кыргызской Республике. Основным способом выпаса лошадей является пастбищное разведение, который обуславливает питание животного натуральным горным разнотравьем. Мясо конины относительно быстро усваивается, гипоаллергенное, с пониженной жирностью и с большим содержанием идеально

сбалансированного по аминокислотному составу белка (до 25 %). Одним из популярных национальных мясных деликатесных продуктов среди местного населения и туристов является чучук, но ассортимент местных колбасных изделий из конины сравнительно не велик.

Производство экологически натуральных и органических продуктов предусматривает еще и использование натуральных пищевых добавок. Поэтому было принято решение исключить из рецептуры нитритно-посолочную смесь и для решения нескольких технологических задач использовать глюконо-дельта-лактон (далее ГДЛ). Применение данного вещества обосновано тем, что она не токсичная и абсолютно безопасная для здоровья человека натуральная пищевая добавка. В мясной промышленности, в частности при производстве сырокопченых мясных продуктов, ГДЛ используется для регулирования кислотности и рН-среды, ускоряет процесс созревания и помогает стабилизации цвета продукта [3].

Целью нашей работы была разработка технологии нового вида сырокопченого мясного продукта из экологического мясного сырья в соответствии с требованиями ТР ТС 032/2013 и исследование качественных характеристик основного сырья и готового продукта.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходя из поставленных в работе задач, на первом этапе были исследованы химический, минеральный, аминокислотный и жирнокислотный состав конины, полученной от животных, выращенных на высокогорных пастбищах Нарынской области Кыргызской Республики. Результаты исследования конины представлены в таблицах 1, 2 и 3. Для исследования химического состава конины были использованы стандартные методики.

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НОВОГО ВИДА СЫРОКОПЧЕНОГО
МЯСНОГО ПРОДУКТА «АДАНАЙ»**

Массовая доля влаги определялась по ГОСТ 9793-16, массовая доля белка – по ГОСТ 25011-17, массовая доля жира – по ГОСТ 23042-15 и массовая доля золы – по ГОСТ 31727-12. Для исследования аминокислотно-

го и жирнокислотного состава были использованы методы МВИ МН 1363-2000 и МВИ МН 1364-2000, а для минерального состава – метод АЭС-ИСП на спектрометре ICAP 6000/7000/PRO [6–12].

Таблица 1 – Химический состав конины, выращенной в Нарынской области Кыргызской Республики

Table 1 – Chemical composition of horse meat grown in the Naryn region of the Kyrgyz Republic

Массовая доля влаги, %	Массовая доля белка, %	Массовая доля жира, %	Зольность, %
62,69±5,14	29,08	2,2	0,89

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что мясо конины отличается высоким содержанием массовой доли белка

(табл. 1) и в сравнении со справочными данными (19,5 %) превышает на 33% [4, 5].

Таблица 2 – Аминокислотный и жирнокислотный состав конины, выращенной в Нарынской области Кыргызской Республики

Table 2 – Amino acid and fatty acid composition of horse meat grown in the Naryn region of the Kyrgyz Republic

Аминокислотный состав, мг/100 г																Жирнокислотный состав, %				
Аспарагиновая кислота	Глутаминовая кислота	Серин	Гистидин	Глицин	Треонин	Аргинин	Аланин	Тирозин	Цистеин	Валин	Метионин	Триптофан	Фенилаланин	Изолейцин	Лейцин	Лизин	пролин	НЖК, %	МЖК, %	ПЖК, %
1897,36±189,73	3029,17±302,91	879,69±87,96	820,39±82,03	800,96±80,09	974,99±97,49	1374,15±137,41	1001,54±100,15	622,43±62,24	201,96±20,19	977,18±97,71	544,36±54,43	241,98±24,20	816,45±81,64	818,11±81,81	1414,36±141,43	1752,00±175,20	923,53±92,35	43,467±2,173	48,007±2,400	8,525±0,426

Анализ результатов исследования аминокислотного состава мяса конины свидетельствует о том, что в нем представлены все незаменимые аминокислоты, то есть оно обладает высокой биологической ценностью.

Анализ жирнокислотного состава показал, что в исследуемых образцах присутствует довольно высокое значение ненасыщенных жирных кислот (табл. 2).

Таблица 3 – Минеральный состав конины, выращенной в Нарынской области Кыргызской Республики

Table 3 – Mineral composition of horsemeat grown in the Naryn region of the Kyrgyz Republic

Содержание, мг/кг																		
Ca	Na	K	P	Mn	Zn	Se	Cu	Fe	I	B	Li	Al	Mg	V	Ni	Co	Cr	Sn
57,5	654,8	2736,6	2479,9	0,19	82,6	0,29	1,69	30,2	0,97	0,31	0,04	2,44	173,0	0,006	0,41	0,01	0,57	0,34

Анализ минерального состава исследуемых образцов мяса показал, что оно довольно большом количестве содержит макро- и микроэлементы и – самое важное – не содержит тяжелых металлов. Это объясняется природно-климатическими условиями экологически чистого высокогорного региона.

Исследуемые образцы конины из Нарынской области обладает высокой пищевой и биологической ценностью.

Далее на втором этапе была разработана рецептура и технология. Выработка продукта частично (процесс специальной подготовки сырья, копчения и сушки) проводилась

в производственных условиях мясоперерабатывающего предприятия ОсОО «Риха». Для производства мясного продукта было выбрано жилованное мясо тазобедренной и лопаточной частей конины. Сырокопченый мясной продукт был выработан на основании ГОСТ 33708-2015 [13]. Особенностью разработки являются технология подготовки сырья, формирование продукта и исключение из состава рецептуры нитритно-посолочной смеси. Мясо конины подмораживается до достижения среднеобъемной температуры до -1– -2 °С и разрезается на специальном устройстве на пласты толщиной 0,5 см. Далее производится посол методом сухого натирания поваренной соли 3 % от общей массы подготовленного сырья. По истечении 24 ч выдерживания в посоле производится формирование продукта; пласты мяса, соединяясь краями, укладываются на плоской поверхности, и на поверхность пластов вносится глюконо-дельталактон по рекомендуемой дозировке. «Полотно» из пластов весом 480–500 г плотно скручивается и набивается в предварительно приготовленную коллагеновую или натуральную оболочки диаметром 45 мм. Далее производится процесс осадки, копчения и сушки. Органолептические показатели готового продукта оценивали по 5-балльной шкале. Результаты исследований представлены на рисунке 1.

Разработанный новый вид сырокопченого мясного продукта «АдАнАй» получил высоко-

Таблица 4 – Микробиологические показатели готовой продукции (через 45 суток хранения)
Table 4 – Microbiological indicators of finished products (after 45 days of storage)

Наименование продукта	Масса продукта (г), в которой не допускается				
	Бактерии группы кишечной палочки (колиформы) в 0,1 г	E.coli в 1,0	S.aureus в 1,0	Сульфитредуцирующие клостридии в 0,01	Патогенные, в т.ч. сальмонеллы 25
Сырокопченый мясной продукт «АдАнАй»	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о

Результаты проведенного микробиологического анализа после 45 суток хранения показали, что общее микробное число составляет $< 1 \cdot 10^3$, бактерии группы кишечной палочки и протеи не обнаружены [11].

ВЫВОДЫ

По результатам физико-химических исследований использованное местное сырье является экологически чистым и имеет высокую пищевую ценность. Выработанный сырокопченый мясной продукт соответствует требованиям ТР ТС 032/2013, по органолептической оценке имеет высокие баллы и может дополнить ассортимент мясных изделий, обогащая

кие баллы в результате дегустационной оценки. Готовый продукт при разрезе имеет красивый рисунок в виде витка, ровный красно-коричневый цвет, хорошо разжевывающуюся упругую консистенцию, приятный аромат копчености и нежный солоноватый, чуть кисловатый вкус.

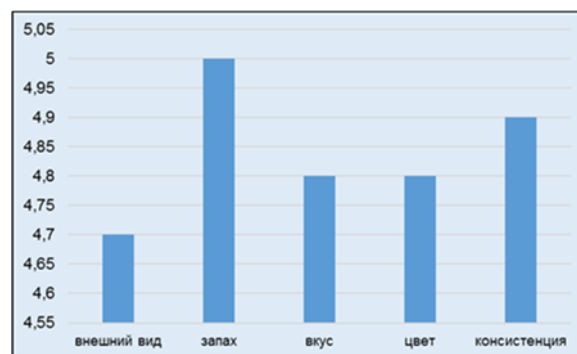


Рисунок 1 – Органолептическая оценка сырокопченого мясного продукта «АдАнАй»

Figure 1 – Organoleptic evaluation of the smoked meat product "AdAnAi"

Далее были исследованы микробиологические показатели сервировочных нарезок готового продукта после 45 суток хранения при низких температурах (табл. 4). Для исследования микробиологических показателей были использованы методы испытаний по ГОСТ 31747-12 [14–18].

разновидность этнопродуктов из местного сырья. Далее будут продолжены работы по исследованию химического состава готового продукта. На основании этого метода технологии была подана заявка на получения патента Кыргызской Республики (Заявка № 20230041.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барылбекова А.Т., Джамакеева А.Д. Современные тенденции в технологии производства сырокопченых мясных продуктов // Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана. 2022. № 6. С. 25–28.
2. Национальный статистический комитет Кыргызской Республики: [Электронный ресурс]. URL: <https://www.stat.kg/ru/news/chislennost-turistov-otdohnuvshih-v-2022-godu-sostavila-okolo-2-mln>

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НОВОГО ВИДА СЫРОКОПЧЕНОГО МЯСНОГО ПРОДУКТА «АдАнАй»

- chelovek-znachitelno-prevysiv-pokazateli-predydushego-goda/ (дата обращения 30.11.2023).
3. Новинюк Л.В., Кабанов В.Л., Кукин М.Ю. Использование глюконо-дельта-лактона в пищевых производствах и технологические решения его получения // Все о мясе. 2020. № 2. С. 40–44.
4. Химический состав российских пищевых продуктов : Справочник / Под ред. член-корр. МАИ, проф. И.М. Скурихина и академика РАМН, проф. В.А. Тутельяна. М. : ДеЛипринт, 2002. 236 с.
5. Химический состав и энергетическая ценность пищевых продуктов: справочник МакКанса и Уиддоусона / пер. с англ. под общ. ред. д-ра мед. наук А.К. Батурина. СПб. : Профессия, 2006. 416 с.
6. ГОСТ 9793-16. Метод определения массовой доли влаги в мясных продуктах : введен 01.01.2018. Москва : Стандартинформ, 2018, 6 с.
7. ГОСТ 25011-17. Мясо и мясные продукты. Методы определения белка : введен 01.07.2018. Москва : Стандартинформ, 2018, 6 с.
8. ГОСТ 23042-15. Мясо и мясные продукты. Методы определения жира : введен 01.01.2017. Москва : Стандартинформ, 2017, 9 с.
9. ГОСТ 31727-12. Мясо и мясные продукты. Метод определения массовой доли общей золы : введен 01.07.2013. Москва : Стандартинформ, 2013, 8 с.
10. МВИ.МН 1363-2000 Метод по определению аминокислот в продуктах питания с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии : утвержден 14.07.2000. Минск : 2000, 24 с.
11. МВИ.МН 1364-2000 Методика газохроматографического определения жирных кислот и холестерина в продуктах питания и сыворотке крови: утвержден 14.07.2000. Минск : 2000, 24 с.
12. ГОСТ 30538-97. Продукты пищевые. Методика определения токсичных элементов атомно-эмиссионным методом : введен 01.05.2001. Москва : Стандартинформ, 2010, 64 с.
13. ГОСТ 33708-2015. Изделие колбасные сырокопченые и сыровяленые. Общие технические условия : введен 01.07.2017. Москва : Стандартинформ, 2016, 12 с.
14. ГОСТ 31747-2012. Методы выявления и определения количества бактерий группы кишеч-

- ных палочек (колиформных бактерий) : введен 01.07.2013. Москва : Стандартинформ, 2013, 16 с.
15. ГОСТ 30726-2001. Методы выявления и определения количества бактерий вида *Escherichiacoli.*: введен 01.07.2002. Москва : Стандартинформ, 2010, 111 с.
16. ГОСТ 31746-2012. Методы выявления и определения количества коагулазоположительных стафилококков и *Staphylococcus aureus.* : введен 01.07.2013. Москва : Стандартинформ, 2013, 22 с.
17. ГОСТ 29185-2014. Микробиология пищевых продуктов и кормов для животных. Методы выявления и подсчета сульфитредуцирующих бактерий, растущих в анаэробных условиях : введен 01.01.2016. Москва : Стандартинформ, 2015, 12 с.
18. ГОСТ 31659-2012. Продукты пищевые. Метод выявления бактерий рода *Salmonella.* : введен 01.07.2013. Москва : Стандартинформ, 2014, 20 с.

Информация об авторах

А. Т. Барылбекова – аспирант, преподаватель кафедры «Технология производства продуктов питания» Кыргызского Государственного Технического Университета им. И. Раззакова.

А. Э. Иманалиев – студент гр. МС(б)-1-19 кафедры «Технология производства продуктов питания» Кыргызского Государственного Технического Университета им. И. Раззакова.

Information about the authors

A.T. Barylbeikova - postgraduate student, lecturer of the Department of Food Production Technology of the Kyrgyz State Technical University named after I. Razzakov.

A.E. Imanaliev - student of the MS(b)-1-19 Department of Food Production Technology of the Kyrgyz State Technical University I. Razzakov University.

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

*Статья поступила в редакцию 30 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.
The article was received by the editorial board on 30 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.*



Научная статья
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)
УДК 663.674

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.007



ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАТОВ И МИКРОПАРТИКУЛЯТОВ СЫВОРОТОЧНЫХ БЕЛКОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ КИСЛОМОЛОЧНОГО МОРОЖЕНОГО

Игорь Алексеевич Гурский¹, Антонина Анатольевна Творогова²

^{1, 2} Всероссийский научно-исследовательский институт холодильной промышленности – филиал
Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный научный
центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, Москва, Россия

¹ iixrug@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8177-3472>

² antvorogova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7293-9162>

Аннотация. Кисломолочное мороженое характеризуется диетическими свойствами, пониженным содержанием лактозы и содержит полезную молочнокислую микрофлору. Совершенствование композиционного состава кисломолочного мороженого путем использования продуктов переработки побочного молочного сырья является актуальной задачей. Целью исследований являлось установление влияния на физико-химические показатели кисломолочного мороженого замены 50 % сухого обезжиренного молочного остатка на концентраты и микропартикуляты сывороточных белков.

Установлено, что при использовании с этой целью концентратов сывороточных белков происходит увеличение содержания в продукте белка на 78 %, микропартикулята – на 29 %. Это свидетельствует об улучшении пищевой и биологической ценности продукта. Изменение качественного и количественного состава белка в мороженом привело к понижению динамической вязкости смеси в 1,3–2 раза и криоскопической температуры на 0,5 °С. Введение сывороточных белков положительно сказалось на термоустойчивости. При использовании микропартикулятов скорость таяния снизилась с 1,23 % / мин до 0,8 % / мин, а падение первой капли замедлилось с 60 мин до 86 мин.

Использование белковых компонентов не оказало отрицательного влияния на процесс сквашивания молочной основы, через 4 ч уровень титруемой и активной кислотности (118 °Т и 4,9 ед. рН) существенно не отличался от ее значения в контрольном образце (120 °Т и 4,9 ед. рН).

Таким образом, проведенные исследования показали целесообразность замены в кисломолочном мороженом части СОМО на концентраты и микропартикуляты сывороточных белков при условии регулирования параметров технологического процесса в связи со снижением криоскопической температуры.

Ключевые слова: динамическая вязкость, криоскопическая температура, термоустойчивость.

Благодарности: статья подготовлена в рамках выполнения исследований по Государственному заданию ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН

Для цитирования: Гурский И. А., Творогова А. А. Влияние концентратов и микропартикулятов сывороточных белков на физико-химические показатели кисломолочного мороженого // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 50–56. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.007. EDN: <https://elibrary.ru/RPZCMV>.

Original article

EFFECT OF WHEY PROTEIN CONCENTRATE AND MICROPARTICULATE ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF FERMENTED ICE CREAM

Igor A. Gurskiy ¹, Antonina A. Tvorogova ²

^{1, 2} All-Russian Scientific Research Institute of Refrigeration Industry – Branch of V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of RAS, Moscow, Russia

¹ iixrug@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8177-3472>

² antvorogova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7293-9162>

Abstract. *The fermented ice cream is characterized by dietary properties, low in lactose and contained of beneficial lactic acid microflora. Improvement of mixture composition of fermented ice cream by the use of byproducts of raw milk materials is an urgent task. The determination of the effect of replacement 50 % milk solid nonfat with whey protein concentrate and microparticulate on physicochemical properties of fermented ice cream was the aim of this study.*

It was determined that using of whey protein concentrates for this purpose, increases the protein content in product by 78%, and using of microparticulate - by 29%. It shows improving of nutrition and biological value of product. The change in qualitative and quantitative composition of protein in ice cream led to decreasing of dynamic viscosity by 1,3-2 times and freezing point by 0,5°C. The addition of whey protein positively influenced on melting properties. The melting rate decreased from 1,23%/min to 0,8%/min and the first dripping slowed down from 60 min to 86 min at microparticulate using.

The usage of protein components did not influence negatively on milk base fermentation; a titratable acidity and a pH after 4 h (118°T and 4,9 pH) did not significantly differ of the control sample (120°T and 4,9 pH).

Therefore, the studies showed a feasibility of replacement of part of milk solid nonfat with concentrate and microparticulate of whey protein in fermented ice cream, provided regulating the technological parameters because of a decreasing of freezing point.

Keywords: *dynamic viscosity, freezing point, melting properties.*

Acknowledgements: *the article was written in the framework of research under the State task of the Federal State Budgetary Scientific Institution “V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems” RAS.*

For citation: Gurskiy, I.A. & Tvorogova, A.A. (2023). Effect of whey protein concentrate and microparticulate on physicochemical properties of fermented ice cream. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 50-56. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.007. EDN: <https://elibrary.ru/RPZCMV>.

ВВЕДЕНИЕ

Рост населения земли и мировой дефицит белка ведет к необходимости производства продуктов питания повышенной пищевой и биологической ценности, в частности путем увеличения в традиционных разновидностях содержания белка, получаемого из побочных продуктов переработки молока [1].

Мороженое – один из самых популярных замороженных десертов. Особое место в данной разновидности десертов занимает кисломолочное мороженое, обладающее всеми преимуществами кисломолочной продукции: легче усваивается, содержит полезные для организма молочнокислые микроорганизмы, доступно людям с непереносимо-

стью лактозы [2]. В традиционных разновидностях мороженого содержание белка варьируется от 1,7 % до 4,7 % в зависимости от массовой доли сухого обезжиренного молочного остатка (СОМО) [3]. Источниками белка в мороженом являются молочные компоненты, такие как цельное, сгущенное и сухое молоко. За счет использования белковых компонентов в составе мороженого можно повысить содержания общего белка, пищевую и биологическую ценность. Белки молока не только повышают пищевую и биологическую ценность, но выполняют и технологические функции. В технологии мороженого для увеличения содержания белка используют концентраты и изоляты молочных и сывороточных белков. Чаще всего используют концен-

траты сывороточных белков (КСБ), что обосновано положительным его влиянием на термостатические, реологические и микроструктурные характеристики [4, 5]. Микропартикулы сывороточных белков (МПСБ) характеризуются стабильностью к нагреванию, эмульгирующими и гелеобразующими свойствами [6, 7]. Благодаря этому они могут быть более эффективны при решении вопросов стабилизации структуры мороженого.

Белковые компоненты используют в мороженом дополнительно к СОМО или для частичной его замены (10–50 %). Применение белковых концентратов может оказать заметное влияние на показатели качества кисломолочного мороженого. Это связано с возможным дополнительным структурированием в продукте вследствие коагуляции белка в процессе сквашивания и его агрегированием. В результате этого происходит сильное нарастание вязкости, что, в свою очередь, может отрицательно сказаться на пенообразующих и термостатических свойствах.

Целью данной работы было изучение физико-химических показателей кисломолочного мороженого при замене части СОМО на КСБ и МПСБ.

МЕТОДЫ

В данной работе объектами исследования были 3 образца кисломолочного мороженого с заменой 50 % СОМО на КСБ и МПСБ.

Компонентный состав на 1 кг исследуемых образцов представлен в таблице 1.

Образцы изготавливали по традиционной схеме изготовления кисломолочного мороженого. Сахар и воду из общей массы в рецептуре использовали на изготовление сиропа. Остальные компоненты смешивали и пастеризовали при температуре 70 °С и продолжительности 30 мин. Давление при двухступенчатой гомогенизации составляло 18 и 4 МПа на 1 и 2 ступенях соответственно. Закваску, состоящую из *Streptococcus thermophilus* и *Lactobacillus delbrueckii ssp. Bulgaricus*, вносили в охлажденную смесь при 40 °С. Продолжительность сквашивания составляла 4 ч. В сквашенную смесь вносили заранее приготовленный сироп, охлаждали до 4 °С и выдерживали 12 ч для созревания. Созревшую смесь фризировали до температуры минус 4 – минус 5. Полученное мороженое фасовали в коробочки из полистирола объемом 200 мл и закаливали при температуре минус 30 °С в течение 24 ч. Образцы готового мороженого хранили при температуре минус 18 °С.

Титруемую кислотность определяли в соответствии с ГОСТ 3624-92 [8].

Измерение pH проводили с помощью pH-150МИ.

Динамическую вязкость смесей определяли с использованием ротационного вискозиметра Brookfield DV2+Pro при температуре смеси 4 °С после созревания.

Взбитость мороженого определяли согласно ГОСТ 31457-2012 [9].

Для определения криоскопической температуры использовали криоскоп OSKR-1 [10]. Долю вымороженной влаги рассчитывали по формуле Нагаока:

$$\omega = 1 - \frac{t_{кр}}{t},$$

где ω – доля вымороженной воды; $t_{кр}$ – криоскопическая температура; t – температура образца по шкале Цельсия.

Термоустойчивость образцов мороженого определяли методом термостатирования при 20 °С согласно [11].

Полученные результаты обрабатывали с использованием языка программирования R в среде RStudio.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Анализ компонентного состава мороженого, приведенного в таблице 1, показывает, что замена 50 % СОМО (белка 34 %) в кисломолочном мороженом с массовой долей белка не менее 3,4 % приводит к увеличению его содержания до уровня 4,4 % и 5,7 % при использовании МПСБ (белка 55 %) и КСБ (белка 80 %) соответственно. Это положительно отражается на пищевой и биологической ценности продукта.

Кислотность мороженого определяют с целью идентификации его состава и установления наличия в продукте молочной кислоты в случае развития молочнокислой микрофлоры. В кисломолочном мороженом кислотность значительно выше, чем в традиционных разновидностях мороженого, в связи с наличием молочной кислоты, вносимой с молочными компонентами или образующейся в процессе сквашивания. Установлено, что при замене СОМО на белковые компоненты в смесях для кисломолочного мороженого произошло увеличение титруемой кислотности на 4–5 °Т. Наибольшая титруемая кислотность через 3 ч в процессе сквашивания отмечена в образце с МПСБ. После 4 ч значимых различий в титруемой кислотности не было. Значения кислотности образцов мороженого при сквашивании смесей представлены в таблице 2.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАТОВ И МИКРОПАРТИКУЛЯТОВ СЫВОРОТОЧНЫХ БЕЛКОВ
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ КИСЛОМОЛОЧНОГО МОРОЖЕНОГО

Таблица 1 – Компонентный состав исследуемых образцов кисломолочного мороженого

Table 1 – Component composition of the studied samples of fermented ice cream

Компоненты мороженого	Содержание компонентов в 1 кг продукта, г		
	Контроль	с КСБ	с МПСБ
Масло сливочное (жира 82,5 %)	60,7	60,7	60,7
СОМ (СОМО 95 %)	105,3	52,7	52,7
Сахар	150	150	150
Стабилизатор эмульгатор	6,5	6,5	6,5
КСБ	х	52,7	х
МПСБ	х	х	52,7
Вода	677,5	677,4	677,4
Закваска (<i>Streptococcus thermophilus</i> и <i>Lactobacillus delbrueckii ssp. Bulgaricus</i>)	0,02	0,02	0,02

Таблица 2 – Кислотность исследуемых образцов кисломолочного мороженого

Table 2 – Acidity of fermented ice cream samples

Продолжительность сквашивания, ч	Титруемая / активная кислотность в образцах, °Т/ед. рН		
	Контроль	с КСБ	с МПСБ
0	32/6,4	37/6,3	36/6,3
3	70/5,6	70/5,5	81/5,3
4	118/4,9	118/4,9	120/4,9

Таблица 3 – Криоскопические характеристики смесей образцов мороженого

Table 3 – Freezing properties of samples of ice cream mixtures

Показатель	Значение показателей в мороженом		
	Контроль	с КСБ	с МПСБ
¹ t _{кр} , °С	минус 2,7±0,03	минус 2,2±0,03	минус 2,2±0,06
² t _в , °С	минус 4,9	минус 4,4	минус 4,0
³ ω ₁ , %	44	50	45
⁴ ω ₂ , %	86	89	89

1 – криоскопическая температура; 2 – температура выгрузки; 3 – доля вымороженной влаги после фризирования; 4 – доля вымороженной влаги в хранении (минус 18 °С)

Результаты измерения криоскопической температуры и расчета доли вымороженной влаги представлены в таблице 3. По данным из приведенной таблицы установлено повышение криоскопической температуры на 0,5 °С при замене 50 % СОМО на КСБ и МПСБ. Разницы между образцами с различными белковыми компонентами установлено не было. Расчет доли вымороженной влаги показал различия в значении этого показателя не более 6 % на этапе фризирования и не более 3 % на этапе хранения.

Экспериментальные данные по динамической вязкости смесей при 50 об/мин представлены на рисунке 1. Установлено, что замена СОМО на белковые концентраты приводит к значимому снижению динамической вязкости. Наименьшее её значение установлено в образце МПСБ.

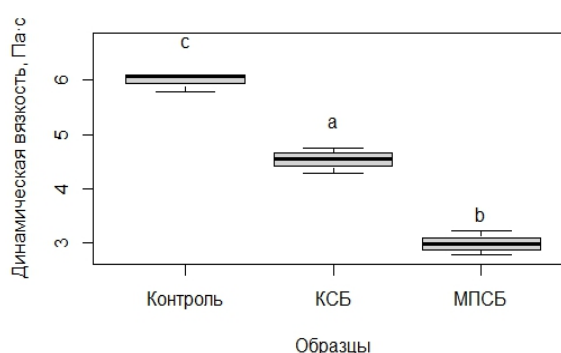


Рисунок 1 – Динамическая вязкость исследуемых образцов кисломолочного мороженого. Значения с одинаковой буквой значимых различий не имеют (P > 0,05)

Figure 1 – Dynamic viscosity of fermented ice cream samples. Values with the same letter do not have significant differences (P>0,05)

Исследование термоустойчивости показало, что до 60 мин. выдерживания образцов кисломолочного мороженого значимой разницы в массовой доле плава нет. После 60 мин. наиболее стабильный образец к воздействию температуры оказался с МПСБ. Падение первой капли в образце Контроль

установлено через 60 мин, в КСБ – через 66 мин, в МПСБ – через 86 мин. Скорость таяния была равна 1,23 %/мин, 0,84 %/мин и 0,8 %/мин соответственно. Результаты изменения массовой доли плава в процессе термостатирования представлены на рисунке 2.

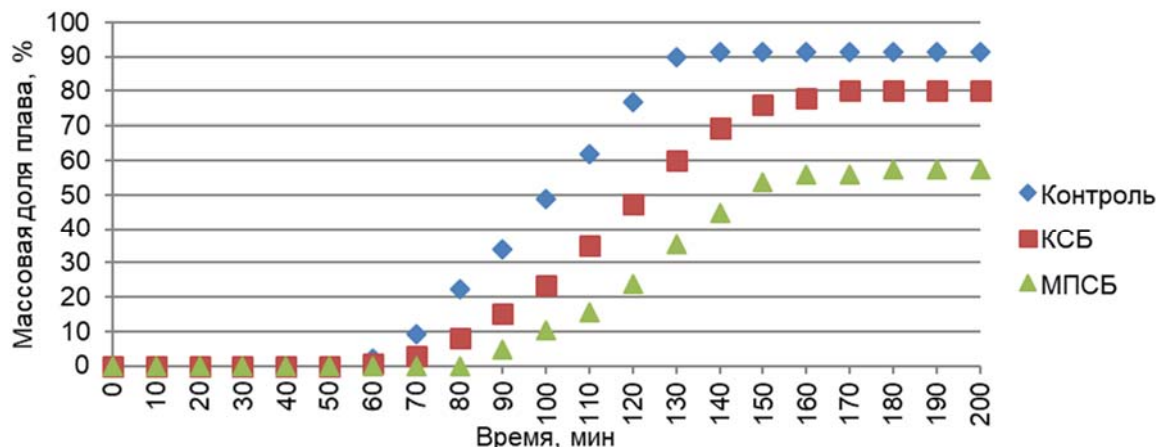


Рисунок 2 – Термоустойчивость исследуемых образцов кисломолочного мороженого

Figure 2 – Melting stability of fermented ice cream samples

Оценка способности смесей для кисломолочного мороженого с КСБ и МПСБ к насыщению воздухом по показателю взбитость не показала значимых различий между образцами (рисунок 3). Взбитость исследуемых образцов составляла 61–76 %, что говорит о высокой способности смесей к насыщению воздухом.

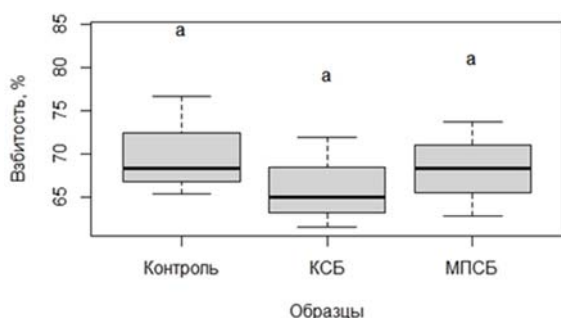


Рисунок 3 – Взбитость исследуемых образцов кисломолочного мороженого. Значения с одинаковой буквой значимых различий не имеют ($P > 0,05$)

Figure 3 – Overrun of fermented ice cream samples. Values with the same letter do not have significant differences ($P > 0,05$)

ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные различия титруемой кислотности в контрольном образце мороженого и с использованием КСБ и МПСБ могут быть обусловлены увеличением количеством бел-

ка при внесении белковых концентратов, соответственно и количества кислых аминокислот, таких как аспарагин и глутамин. В процессе сквашивания в течение 4 ч существенных отличий в нарастании кислотности установлено не было, несмотря на снижение содержания лактозы в образцах с КСБ и МПСБ. Вероятно, сказалось положительное влияние пептидов сывороточных белков на развитие молочнокислых микроорганизмов.

В зависимости от криоскопической температуры определяется температура выгрузки мороженого из фризера. Низкое содержание вымороженной влаги в процессе физирования из-за сниженного числа центров кристаллизации приведет к формированию крупных кристаллов льда при дальнейшем замораживании продукта в скороморозильных камерах или туннелях и камерах дозакаливания и хранения. Изменение температуры заморозки при замене части СОМО на белковые компоненты связано с изменением количества низкомолекулярных веществ из-за снижения содержания лактозы и минеральных веществ. Полученные результаты коррелируют с ранними исследованиями замены части СОМО на различные белковые компоненты в мороженом пломбир [12].

Полученные различия динамической вязкости смесей в образцах могут быть связаны с рядом факторов. Во-первых, в процессе созревания на динамическую вязкость

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАТОВ И МИКРОПАРТИКУЛЯТОВ СЫВОРОТОЧНЫХ БЕЛКОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ КИСЛОМОЛОЧНОГО МОРОЖЕНОГО

значительное влияние оказывает казеин. При замене 50 % СОМО его содержание снижается вдвое, поэтому в образцах с КСБ и МПСБ динамическая вязкость значительно ниже. Во-вторых, в процессе пастеризации происходит частичная денатурация сыВОРОТОЧНЫХ БЕЛКОВ и их взаимодействие через гидрофильные связи и дисульфидные мостики как друг с другом, так и с другими фракциями молочных белков [13]. В-третьих, увеличение белка ведет к образованию более прочной матрицы, удерживающей влагу в процессе сквашивания. Разница вязкости между образцами КСБ и МПСБ обусловлена отличием в содержании сыВОРОТОЧНЫХ БЕЛКОВ. В образце с МПСБ содержится меньше белка по сравнению с образцом с КСБ, что является причиной более низкого показателя вязкости.

Исследование термоустойчивости кислomолочного мороженого позволило установить снижение скорости плавления при использовании белковых компонентов в составе продукта. Это обусловлено образованием прочной матрицы, способной удерживать часть влаги в структуре мороженого. При сравнении образцов с КСБ и МПСБ по термоустойчивости выявлены преимущества последнего. Подобные различия могут быть связаны с влиянием микропартитулятов на прочность структуры продукта при сквашивании.

Отсутствие значимых различий взбитости в исследуемых образцах при высокой способности к насыщению воздухом свидетельствует о возможности использования КСБ и МПСБ в технологии кислomолочного мороженого без снижения стабильности воздушной фазы по сравнению с контрольным образцом кислomолочного мороженого.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования по определению влияния замены 50 % СОМО на КСБ и МПСБ на физико-химические показатели кислomолочного мороженого. Установлено, что при этом происходит увеличение массовой доли белка в составе продукта, снижается криоскопическая температура смесей и повышается термоустойчивость порций. Отрицательного влияния замены СОМО белковыми концентратами на процесс сквашивания не установлено. Полученные результаты исследований показывают на возможность замены части СОМО в кислomолочном мороженом на КСБ и МПСБ с целью повышения пищевой и биологической ценности продукта и решения проблемы более полного использования составных частей молока на пищевые цели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Perspectives on Future Protein Production / M.L. Colgrave [et al.] // *Journal of agricultural and food chemistry*. 2021. Vol. 69, № 50. P. 15076–15083. DOI: 10.1021/acs.jafc.1c05989.
2. Научно-технические основы биотехнологии молочных продуктов нового поколения / А.Г. Храмов [и др.]. Ставрополь : СевКавГТУ, 2002. 118 с.
3. Dynamic Concerns of Protein Ice-Cream: An Analysis / B. Shafique [et al.] // *Acta Scientifci Nutritional Health*. 2019. Vol. 3, № 11. P. 73–78. DOI: 10.31080/ASNH.2019.03.0490.
4. Danesh E., Goudarzi M., Jooyandeh H. Short communication: Effect of whey protein addition and transglutaminase treatment on the physical and sensory properties of reduced-fat ice cream // *Journal of dairy science*. 2017. Vol. 100, № 7. P. 5206–5211. DOI: 10.3168/jds.2016-12537.
5. Patel M.R., Baer R.J., Acharya M.R. Increasing the protein content of ice cream // *Journal of dairy science*. 2006. Vol. 89, № 5. P. 1400–1406. DOI: 10.3168/JDS.S0022-0302%2806%2972208-1.
6. Dissanayake M., Liyanaarachchi S., Vasiljevic T. Functional properties of whey proteins microparticulated at low pH // *Journal of dairy science*. 2012. Vol. 95, № 4. P. 1667–1679. DOI: 10.3168/jds.2011-4823.
7. Dissanayake M., Vasiljevic T. Functional properties of whey proteins affected by heat treatment and hydrodynamic highpressure shearing // *Journal of Dairy Science*. 2009. Vol. 92, № 4. P. 1387–1397. DOI: 10.3168/jds.2008-1791.
8. ГОСТ 3624-92. Молоко и молочные продукты. Титриметрические методы определения кислотности : введ. 1994-01-01. Москва, 2009, 9 с.
9. ГОСТ 31457-2012. Мороженое молочное, сливочное и пломбир. Технические условия : введ. 2012-07-01. Москва, 2014, 28 с.
10. Ландиховская А.В., Казакова Н.В. Показатели качества молочного мороженого из козьего молока сублимационной сушки // *Ползуновский вестник*. 2023. № 1. С. 51–58. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.01.007.
11. Совершенствование композиционного состава и структуры молочного мороженого / А.А. Творогова [и др.] // *Техника и технология пищевых производств*. 2018. Т. 48, № 2. С. 109–116. DOI: 10.21603/2074-9414-2018-2-109-116.15.
12. Effect of Protein Concentrates and Isolates on the Rheological, Structural, Thermal and Sensory Properties of Ice Cream / A.A. Tvorogova [et al.] // *Current Research in Nutrition and Food Science*. 2023. Vol. 11, № 1. P. 294–306. DOI: 10.12944/CRNFSJ.11.1.22.
13. Quality attributes of high protein ice cream prepared by incorporation of whey protein isolate / S. Roy [et al.] // *Applied Food Research*. 2022. Vol. 2, № 1. DOI: 10.1016/j.afres.2021.100029.

Информация об авторах

И. А. Гурский – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории технологии мо-

роженого ВНИХИ – филиала ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН.

А. А. Творогова – доктор технических наук, главный научный сотрудник лаборатории технологии мороженого ВНИХИ – филиала ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН.

REFERENCES

1. Colgrave, M.L., Dominik, S., Tobin, A.B., Stockmann, R., Simon, C.J., Howitt, C.A., Belobrajdic, D.P., Paull, C.A. & Vanhercke, T. (2021). Perspectives on Future Protein Production. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 69 (50), 15076-15083. DOI: 10.1021/acs.jafc.1c05989.
2. Khramtsov, A.G., Sinelnikova, B.M., Kostina, V.V. & Ryabtseva, S.A. (2002). Scientific and technical foundations of the biotechnology of dairy products of a new generation. Stavropol: North-caucasus federal university. (In Russ.).
3. Shafique, B., Mahmood, S., Alam, M.Q. & Saeed, W. (2019). Dynamic Concerns of Protein Ice Cream: An Analysis. *Acta Scientifi Nutritional Health*, 3 (11), 73-78. DOI: 10.31080/ASNH.2019.03.0490.
4. Danesh, E., Goudarzi, M. & Jooyandeh, H. (2017). Short communication: Effect of whey protein addition and transglutaminase treatment on the physical and sensory properties of reduced fat ice cream. *Journal of dairy science*, 100 (7), 5206-5211. DOI: 10.3168/jds.2016-12537.
5. Patel, M.R., Baer, R.J. & Acharya, M.R. (2006). Increasing the protein content of ice cream. *Journal of dairy science*, 89 (5), 1400-1406. DOI: 10.3168/JDS.S0022-0302%2806%2972208-1.
6. Dissanayake, M., Liyanaarachchi, S. & Vasiljevic, T. (2012). Functional properties of whey proteins microparticulated at low pH. *Journal of dairy science*, 95 (4), 1667-79. DOI: 10.3168/jds.2011-4823.
7. Dissanayake, M. & Vasiljevic, T. (2009). Functional properties of whey proteins affected by heat treatment and hydrodynamic high-pressure

shearing. *Journal of dairy science*, 92 (4), 1387-97. DOI: 10.3168/jds.2008-1791.

8. Milk and milk products. Titrimetric methods of acidity determination. (2009). ГОСТ 3624-92 from 1 Jan. 1994. Moscow: Standards Publishing House. (In Russ.).

9. Milk ice, ice cream and plombir. Specifications. (2014). ГОСТ 31457-2012 from 1 Jul. 2012. Moscow: Standards Publishing House. (In Russ.).

10. Landikhovskaya, A.V. & Kazakova, N.V. (2023). Quality indices of milk ice cream of sublimated dried goat milk. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 51-58. (In Russ.). DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.01.007.

11. Tvorogova, A.A., Shobanova, T.V., Landikhovskaya, A.V. & Zakirova, R.R. (2019). Milk ice cream composition and structure improvement. *Food Processing: Techniques and Technology*, 48 (2), 109-116. (In Russ.). DOI: 10.21603/2074-9414-2018-2-109-116.15.

12. Tvorogova, A.A., Gurskiy, I.A., Shobanova, T.V. & Smykov, I.T. (2023). Effect of Protein Concentrates and Isolates on the Rheological, Structural, Thermal and Sensory Properties of Ice Cream. *Current Research in Nutrition and Food Science Journal*, 11 (1), 294-306. DOI: 10.12944/CRNFSJ.11.1.22.

13. Roy, S., Hussain, S.A., Prasad, W.G. & Khetera, Y. (2021). Quality attributes of high protein ice cream prepared by incorporation of whey protein isolate. *Applied Food Research*, 2 (1). DOI: 10.1016/j.afres.2021.100029.

Information about the authors

I.A. Gurskiy - graduate student, junior researcher, the laboratory of ice cream technology, VNIKHI - Branch of Gorbatov Federal Research Center for Food Systems.

A.A. Tvorogova - doctor of technical sciences, chief researcher, the laboratory of ice cream technology, VNIKHI - Branch of Gorbatov Federal Research Center for Food Systems.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 05 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 05 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.



Научная статья
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)
УДК 663.813

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.008



ПИЩЕВАЯ ЦЕННОСТЬ АПЕЛЬСИНОВОГО СОКА ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА РАЗЛИЧНЫХ ТОРГОВЫХ МАРОК

Наталья Леонидовна Наумова¹, Александр Анатольевич Лукин²,
Евгений Александрович Велисевич³, Никита Андреевич Наумов⁴

^{1,2} Южно-Уральский государственный университет (НИУ), Челябинск, Россия

¹ n.naumova@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0586-6359>

² lukin3415@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4753-3210>

³ boode0114@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9371-4517>

⁴ n.a.naumov.2023@inbox.ru, <https://orcid.org/0009-0007-9642-835X>

Аннотация. Приведены результаты изучения пищевой ценности апельсинового сока промышленного производства торговых марок «Rich», «Santal», «Я» для уточнения и дополнения литературных сведений и выявления наиболее конкурентоспособной продукции. По уровням моно- и дисахаридов все пробы сока соответствовали справочным данным, но содержание лимонной кислоты превышало верхний уровень диапазона сравнения с максимальным отклонением в большую сторону (на 28,7 %) в соке «Я». Янтарная кислота присутствовала в продукции «Я» и «Rich» (больше в 1,6 раза). Уровень витамина С был характерен в напитках «Rich» и «Я». Общее содержание полифенолов и нарингина было выше в соке «Я»: в первом случае в 2,2 раза по отношению к напитку «Santal», на 15,9 % – по отношению к «Rich»; во втором – в 2,1 раза и на 7,1 % соответственно. Уровень гесперидина был выше в напитке «Rich» – на 10,7 % по отношению к соку «Я», на 31,7 % – по отношению к «Santal». Антиоксидантная активность у всех образцов сока была в пределах 23,5...25,7 %. Впервые получены результаты по содержанию Al, B, Ba, Na, Ni, Sb, Sn, Si, Sr, Te, Zn в апельсиновом соке промышленного производства. Элементы B, Ba, Cu, K, Mg, Mn, Ni, P, Zn в соке «Rich» и «Я» находились в одном количественном интервале. Напиток «Rich» выделялся относительно высоким содержанием Ca, Se, Si, Sr, «Я» – уровнями Al и Fe, «Santal» – количеством Na. Однако в соке «Santal» содержание Mn было на 40 % ниже нижней границы диапазона сравнения, а количество Se превысило верхнюю границу наряду с «Rich» на 23 % и 53 % соответственно. Таким образом, за соком «Rich» и «Я» установлено конкурентное преимущество.

Ключевые слова: апельсиновый сок, пищевая ценность, нутриентный состав, торговые марки, предприятия-производители.

Для цитирования: Пищевая ценность апельсинового сока промышленного производства различных торговых марок / Н. Л. Наумова [и др.] // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 57–64. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.008. EDN: <https://elibrary.ru/TTHARR>.

Original article

NUTRITIONAL VALUE OF ORANGE JUICE OF INDUSTRIAL PRODUCTION OF VARIOUS TRADE BRANDS

Natalya L. Naumova ¹, Alexander A. Lukin ², Evgeny A. Velisevich ³,
Nikita A. Naumov ⁴

^{1,2} South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

¹ n.naumova@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0586-6359>

² lukin3415@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4753-3210>

³ boode0114@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9371-4517>

⁴ n.a.naumov.2023@inbox.ru, <https://orcid.org/0009-0007-9642-835X>

Abstract. The results of the study of the nutritional value of commercially produced orange juice under the trademarks "Rich", "Santal", "Ya" are presented to clarify and supplement the literature data and identify the most competitive products. According to the levels of mono- and disaccharides, all juice samples corresponded to the reference data, but the content of citric acid exceeded the upper level of the comparison range with the maximum deviation upwards (by 28.7%) in the juice "Ya". Succinic acid was present in the products "I" and "Rich" (1.6 times more). The level of vitamin C was characteristic in the drinks "Rich" and "Ya". The total content of polyphenols and naringin was higher in the juice "Ya": in the first case, 2.2 times in relation to the drink "Santal", by 15.9% in relation to "Rich"; in the second - by 2.1 times and by 7.1%, respectively. The level of hesperidin was higher in the "Rich" drink - by 10.7% in relation to the "Ya" juice, by 31.7% - in relation to "Santal". Antioxidant activity of all juice samples was in the range of 23.5...25.7%. For the first time, results were obtained on the content of Al, B, Ba, Na, Ni, Sb, Sn, Si, Sr, Te, Zn in industrial orange juice. The elements B, Ba, Cu, K, Mg, Mn, Ni, P, Zn in the juice "Rich" and "Ya" were in the same quantitative interval. Drink "Rich" was distinguished by a relatively high content of Ca, Se, Si, Sr, "Ya" - the levels of Al and Fe, "Santal" - the amount of Na. However, in "Santal" juice, the content of Mn was 40% below the lower limit of the comparison range, and the amount of Se exceeded the upper limit along with "Rich" by 23% and 53%, respectively. Thus, behind the juice "Rich" and "Ya" established a competitive advantage.

Keywords: orange juice, nutritional value, nutrient composition, trademarks, manufacturing companies.

For citation: Naumova, N.L., Lukin, A.A., Velisevich, E.A. & Naumov, N.A. (2024). Consumer properties and nutritional value winter apples. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 57-64. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.008. EDN: <https://elibrary.ru/TTHARR>.

ВВЕДЕНИЕ

Соки, как продукты переработки фруктов и овощей, благодаря современным технологиям сохраняют большую часть пищевых и биологически активных веществ исходных плодов. К популярным видам соковой продукции в России относится апельсиновый сок [1], основной нутриентный состав которого описан в значительном количестве научных работ, однако до сих пор недостаточно подробно изучены уровни отдельных минеральных элементов, встречаются противоречивые данные о содержании некоторых полифенольных соединений и т.д.

Апельсиновый сок выступает в качестве напитка для здорового питания и источника

антиоксидантов, представленных витамином С, флавоноидами, фенольными кислотами, каротиноидами и др. [2]. Флавоноиды апельсинового сока, а именно флаванонгликозиды – гесперидин, нарингин, дидимин, понцирин благодаря гипогликемическому, гиполлипидемическому, антиоксидантному воздействиям профилактируют ряд сердечно-сосудистых заболеваний [3]. Гесперидин и лимонин 17-бета-D-глюкопиранозид апельсинового сока способны предотвратить развитие рака кишечника. Гесперидин также ингибирует фермент тирозиназу и процесс образования меланина в коже [4], обладает свойствами ингибировать трипсин [5], в паре с нарингином улучшает эластичность и пропускную способность сосудов, активизирует рабо-

ПИЩЕВАЯ ЦЕННОСТЬ АПЕЛЬСИНОВОГО СОКА ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА РАЗЛИЧНЫХ ТОРГОВЫХ МАРОК

ту печени, оказывает противовоспалительное действие [6–12]. Каротиноиды сока обладают высокой биодоступностью, биологической активностью (α - и β -каротины, β -криптоксантин) и антиоксидантными свойствами (лютеин, зеаксантин) [13].

В составе кислот апельсинового сока обнаружены аконитовая, адипиновая, бензойная, лимонная (изолимонная), яблочная, малоновая, щавелевая, янтарная, винная, хинная, хлорогеновая [14, 15]. Из неорганических кислот встречается фосфорная [16]. Среди биологически активных веществ также можно отметить содержание витамина Р, пиридоксина, рибофлавина, тиамина, биотина, фолиевой кислоты и др.

Присутствие солей К делает сок полезным при заболеваниях сердца, подагре, болезнях печени [17]. Отмечается высокая концентрация в соке Са, Mg, P, S и Cl, тогда как Na и Fe содержатся в незначительных количествах [18]. Из азотсодержащих компонентов преобладают аминокислоты, белки, амины и амиды [19].

Научные исследования апельсинового сока выявили его антиоксидантные, антиканцерогенные, антиаллергенные, антивирусные и другие полезные свойства [20].

Сегодня существенная часть апельсинового сока потребляется населением РФ в виде продукции промышленного производства, представленной различными торговыми марками (ТМ) [2]. В связи с этим целью исследований явилось изучение пищевой ценности этого напитка для уточнения и дополнения литературных сведений и выявления наиболее конкурентоспособной продукции.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследований выступил паке­тированный апельсиновый сок (восстанов­ленный, с мякотью) торговых марок:

- «Rich», изготовитель АО «Мултон» (192236, г. Санкт-Петербург, ул. Софийская, д. 14);

- «Santal» производства АО «Белгородский молочный комбинат» (308032, г. Белгород, ул. Привольная, д. 5);

- «Я», изготовитель «Сибирское молоко» филиал АО «ВБД» (630088, г. Новосибирск, ул. Петухова, д. 33).

Содержание сахаров определяли по М 04-69-11; органических кислот – по М 04-47-12; гесперидина и нарингина – по М 04-67-10; минеральных веществ – по МУК 4.1.1482-03 и

МУК 4.1.1483-03; витамина С – на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (Япония) при длине волны 265 нм по методике [21]; полифенолов – с реактивом Folin-Ciocalteu (Sigma-Aldrich, Германия) на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (Япония) при длине волны 765 нм по [22], антиоксидантную активность (АОА) – со спиртовым раствором радикала DPPH (Sigma-Aldrich, Германия) на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (Япония) при длине волны 517 нм по [23].

Удовлетворение суточной потребности в минеральных элементах соотносили с нормами их потребления согласно МР 2.3.1.0253-21.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При сравнении величин фракционного состава сахаров исследуемых соков с литературными данными определили (таблица 1), что все они соответствовали известным количественным диапазонам, однако уровни сахарозы в апельсиновых соках «Rich» и «Я», а также глюкозы и фруктозы в напитке «Santal» были наиболее близки к верхней границе анализируемого интервала. При этом на фоне остальных напитков сок ТМ «Rich» содержал несколько меньше сахаров (на 5 %). Известно, что для большинства апельсиновых соков соотношение фруктозы, глюкозы и сахарозы должно составлять 1:1:1,5 [2]. В большей степени этому условию удовлетворяла продукция ТМ «Я».

Органические кислоты в соках имеют не только естественное происхождение, но и добавляются в процессе их изготовления для изменения вкуса и продления срока годности [24]. Установлено, что во всех напитках содержание лимонной кислоты превышало верхний уровень, определенный в исследованиях ученых [2, 25, 26] с максимальным отклонением в большую сторону (на 28,7 %) в соке «Я». Наличия яблочной кислоты во всех образцах зафиксировано не было, янтарная присутствовала в продукции ТМ «Я» и «Rich» с количественным превосходством в 1,6 раза в последней.

Уровень витамина С был характерен для количественного диапазона восстановленного апельсинового сока промышленного производства, выложенного на сайте Роскачества [29], только в напитках «Rich» и «Я». Продукция ТМ «Santal» с установленным содержанием витамина С не соответствовала общеизвестным данным [2, 25–27] по причине его низкой концентрации.

Таблица 1 – Нутриентный состав апельсинового сока

Table 1 – Nutrient composition of orange juice

Нутриенты	Литературные данные	Результаты исследований сока торговых марок		
		«Rich»	«Santal»	«Я»
Сахара, %, в т.ч.: сахароза	2,8–5,0 [2, 25–27]	4,3 ± 0,2	3,8 ± 0,2	4,4 ± 0,2
глюкоза	2,1–3,5 [2, 25–27]	2,6 ± 0,1	3,2 ± 0,2	2,9 ± 0,1
фруктоза	2,3–3,4 [2, 25–27]	3,0 ± 0,2	3,5 ± 0,2	3,1 ± 0,2
Органические кислоты, мг/дм ³ , в т.ч.: лимонная	6300–8800 [2, 25–27]	9706,1 ± 64,2	10620,2 ± 68,6	11330,0 ± 71,3
яблочная	900–2600 [2, 25–27]	< 1,0		
янтарная	нет данных	1099,3 ± 14,1	< 1,0	698,8 ± 9,5
Витамин С, мг/100 мл	78,2 – для «Rich» [28] 57,1 – для «Я» [28] 50,0–60,0 – для «Rich» [29] 9,85–32,0 – для «Я» [29] 25,6–30,6 [2, 25–27]	52,3 ± 1,1	13,3 ± 0,5	31,7 ± 1,2
Полифенолы, ммоль/л экв. галловой кислоты	–	27,0 ± 1,1	14,2 ± 0,6	31,3 ± 1,3
АОА, %		25,7 ± 1,0	23,5 ± 0,9	24,2 ± 1,1
Нарингин, мг/дм ³	0,0–75,4 [2]	144,7 ± 6,9	75,3 ± 3,1	155,0 ± 6,6
Гесперидин, мг/дм ³	24,6–392,0 [30] 148,0–1160,0 [2, 27]	36,1 ± 1,5	27,4 ± 1,7	32,6 ± 1,3

Общее содержание полифенолов и флаванонгликозида нарингина было выше в апельсиновом соке «Я»: в первом случае в 2,2 раза по отношению к напитку ТМ «Santal», на 15,9 % – по отношению к «Rich»; во втором – в 2,1 раза и на 7,1 % соответственно. Уровень гесперицина в соках при этом был более стабильным с некоторым преобладанием в продукции «Rich» – на 10,7 % по отношению к соку «Я», на 31,7 % – по отношению к «Santal». Несмотря на это, АОА исследуемого сока разных ТМ не имела резких различий и находилась в пределах 23,5...25,7 %.

Необходимо отметить, что в свободном доступе размещены научные труды, посвященные изучению содержания полифенолов [1, 2, 31] и АОА [6, 28, 30] апельсинового сока, однако применяемые в них методы исследований и единицы измерения показателей не позволяют сравнивать полученные нами результаты с их значениями.

Общеизвестно, что содержание общих и индивидуальных флаванонов в плодах цитрусовых и приготовленных из них соках зависит от условий выращивания, степени зрелости плодов, особенностей их обработки, технологии производства, длительности и условий хранения и др. [2]. Значение имеет и способ изготовления соков (отжим, пастеризация, концентрирование и т.д.), причем обра-

ботка и хранение могут по-разному влиять на концентрацию индивидуальных флаванонов [31]. Этим можно объяснить результаты наших исследований по определению нарингина и гесперицина, которые отличались от данных, приведенных в работах [2, 29].

Среди цитрусовых особенно активными поглотителями Pb являются именно апельсины, которые обильно аккумулируют его как через корневую систему, так и через листья. Кроме того, апельсины, по сравнению с лимонами и мандаринами, также интенсивнее поглощают и Cu [32]. В связи с этим особый интерес представляло изучение минерального состава апельсинового сока. Содержание потенциально опасных элементов (As, Cd, Pb, Hg) во всех пробах сока не выявлено (таблица 2). Впервые получены результаты по уровням следующих элементов, мг/кг – Al (0,40...0,89), B (0,80...0,94), Ba (0,09...0,16), Na (6,7...29,1), Ni (0,00...0,02), Sb (0,059...0,068), Sn (0,0...0,016), Si (2,1...2,5), Sr (0,26...0,48), Te (0,24...0,28) и Zn (0,24...0,33) в апельсиновом соке промышленного производства различных ТМ. Каждый второй элемент, а именно B, Ba, Cu, K, Mg, Mn, Ni, P, Zn, в апельсиновом соке ТМ «Rich» и «Я» находился на одном количественном уровне. Этим же минеральным компонентам, за исключением Ni, в напитке ТМ

**ПИЩЕВАЯ ЦЕННОСТЬ АПЕЛЬСИНОВОГО СОКА ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА
РАЗЛИЧНЫХ ТОРГОВЫХ МАРОК**

«Santal» содержалось несколько ниже, чем в образцах-конкурентах. Напиток «Rich» на фоне аналогов выделялся относительно высоким содержанием Ca (на 12–13 %), Se (на 24 и 56 %), Si (на 13–14 %) и Sr (на 41 и 85 %), «Я» – уровнями Al (в 1,4 и 2,2 раза) и Fe (на 11 и 43 %), «Santal» – количеством Na (в 2,2 и 4,3 раза). При сравнении полученных результатов с известными литературными данными

определили, что только по двум элементам исследуемый апельсиновый сок разных производителей не укладывался в представленные интервалы. Так, в продукции «Santal» содержание Mn было на 40 % ниже нижней границы диапазона сравнения, в «Rich» и «Santal» – количество Se превысило верхнюю границу на 53 % и 23 % соответственно.

Таблица 2 – Минеральный состав апельсинового сока

Table 2 – Mineral composition of orange juice

Элементы	Литературные данные [2, 25, 26], мг/кг	Результаты исследований сока торговых марок, мг/кг					
		«Rich»		«Santal»		«Я»	
		факт. содержание	% от РНП	факт. содержание	% от РНП	факт. содержание	% от РНП
Al	нет данных	0,40 ± 0,02	–	0,65 ± 0,03	–	0,89 ± 0,03	–
B		0,94 ± 0,03	–	0,80 ± 0,02	–	0,93 ± 0,03	–
Ba		0,15 ± 0,01	–	0,09 ± 0,01	–	0,16 ± 0,01	–
Ca	64,0–128,0	118,0 ± 3,4	1,2	105,0 ± 3,1	1,0	104,1 ± 2,7	1,0
Cu	0,17–0,37	0,27 ± 0,01	2,7	0,16 ± 0,01	1,6	0,27 ± 0,01	2,7
Fe	0,6–1,1	0,70 ± 0,02	0,7 – для мужчин; 0,4 – для женщин	0,90 ± 0,03	0,9 – для мужчин; 0,5 – для женщин	1,00 ± 0,04	1,0 – для мужчин; 0,6 – для женщин
K	1000–2500	1433,1 ± 44,2	4,1	1225,0 ± 38,5	3,5	1475,2 ± 41,8	4,2
Mg	66,0–147,0	96,3 ± 2,2	2,3	92,8 ± 2,5	2,2	99,2 ± 2,7	2,4
Mn	0,2–0,3	0,25 ± 0,01	1,3	0,12 ± 0,01	0,6	0,27 ± 0,02	1,4
Na	нет данных	13,2 ± 0,6	0,1	29,1 ± 1,1	2,2	6,7 ± 0,2	0,05
Ni		< 0,001	–	0,02 ± 0,01	–	< 0,001	–
P	113,0–227,0	207,1 ± 7,7	3,0	170,2 ± 6,9	2,4	212,1 ± 7,1	3,0
Sb	нет данных	0,068 ± 0,002	–	0,065 ± 0,002	–	0,059 ± 0,002	–
Se	0,00005–0,06	0,092 ± 0,003	13,1 – для мужчин; 16,7 – для женщин	0,074 ± 0,002	10,6 – для мужчин; 13,5 – для женщин	0,059 ± 0,002	8,4 – для мужчин; 10,7 – для женщин
Sn	нет данных	0,016 ± 0,001	–	< 0,001	–	< 0,001	–
Si		2,5 ± 0,1	0,8	2,2 ± 0,1	0,7	2,1 ± 0,1	0,7
Sr		0,48 ± 0,02	–	0,34 ± 0,02	–	0,26 ± 0,01	–
Te		0,28 ± 0,01	–	0,27 ± 0,01	–	0,24 ± 0,01	–
Zn		0,31 ± 0,02	2,6	0,24 ± 0,01	2,0	0,33 ± 0,02	2,7

Примечание: «РНП» – рекомендуемая норма потребления согласно МР 2.3.1.0253-21.

Изучение удовлетворения суточной потребности взрослого человека в эссенциальных элементах при употреблении 100 г апельсинового сока позволило выявить, что напитки ТМ «Rich» и «Я» являлись более конкурентоспособными с позиций современной нутрициологии, поскольку могли устранить дефицит большего количества макро- и микроэлементов в пищевом рационе.

ВЫВОДЫ

Представлены дополнительные сведения о содержании в апельсиновом соке (восстановленном, с мякотью) промышленного производства органических кислот, полифенольных соединений, в том числе флаванон-

гликозидов – гесперидина и нарингина, и антиоксидантной способности.

Впервые получены результаты по количеству отдельных минеральных элементов, мг/кг – Al (0,40...0,89), B (0,80...0,94), Ba (0,09...0,16), Na (6,7...29,1), Ni (0,00...0,02), Sb (0,059...0,068), Sn (0,0...0,016), Si (2,1...2,5), Sr (0,26...0,48), Te (0,24...0,28) и Zn (0,24...0,33) в указанной продукции.

По результатам проведенных исследований конкурентное преимущество установлено за апельсиновым соком ТМ «Rich» и «Я».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сравнительный анализ общего содержания полифенолов в некоторых видах соковой про-

- дукции промышленного производства / Л.М. Хомич [и др.] // Вопросы питания. 2022. Т. 91, № 5. С. 124–132. doi 10.33029/0042-8833-2022-91-5-124-132.
2. Иванова Н.Н. Нутриентный профиль апельсинового сока / Н.Н. Иванова, Л.М. Хомич, И.Б. Перова // Вопросы питания. 2017. Т. 86, № 6. С. 103–113. doi 10.24411/0042-8833-2017-00012.
3. Mulvihill E.E. Citrus flavonoids and the prevention of atherosclerosis / E.E. Mulvihill, M.W. Huff // *Cardiovasc Hematol Disord Drug Targets*. 2012. 12(2). P. 84–91. doi: 10.2174/1871529x11202020084.
4. Huang Y.C. Melanogenesis of murine melanoma cells induced by hesperetin, a Citrus hydrolysate-derived flavonoid / Y.C. Huang, K.C. Liu, Y.L. Chiou // *Food and Chemical Toxicology*. 2012. 50(3–4). P. 653–9. doi: 10.1016/j.fct.2012.01.012.
5. Shahwar D. Identification of flavonoids with trypsin inhibitory activity extracted from orange peel and green tea leaves / D. Shahwar, M.A. Raza, Atta-Ur-Rahman // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2013. 93(6). P. 1420–6. doi 10.1002/jsfa.5910.
6. Jiang P. Phytochemical profile and antioxidant activity of physiological drop of citrus fruits / P. Jiang // *Fourth Edition Oxford: University Press*, 2009. 798 p.
7. Composition of Citrus sinensis (L.) Osbeck cv «Maltaise demi-sanguine» juice. A comparison between organic and conventional farming / H. Letaief [and al.] // *Food Chemistry*. 2016. 194. P. 290–295. doi: 10.1016/j.foodchem.2015.08.025.
8. Analysis of antioxidants from orange juice obtained by countercurrent supercritical fluid extraction, using micellar electrokinetic chromatography and reverse-phase liquid chromatography / C. Simó [and al.] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2002. 50(23). P. 6648–6652. doi: 10.1021/jf025590u.
9. Flavanones in grapefruit, lemons, and limes: A compilation and review of the data from the analytical literature / J.J. Peterson [and al.] // *Journal of Food Composition and Analysis*. 2006. 19. P. 74–80.
10. In vitro availability of flavonoids and other phenolics in orange juice / A. Gillzquierdo [and al.] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001. 49(2). P. 1036–1041. doi: 10.1021/jf0000528.
11. Miyake Y. Protective effects of lemon flavonoids on oxidative stress in diabetic rats / Y. Miyake, T. Osawa // *The Analyst*. 2013. 145. P. 917–933. doi: 10.1007/s11745-998-0258-y.
12. Minato K. Lemon flavonoid, eriocitrin, suppresses exercise-induced oxidative damage in rat liver / K. Minato, Y. Miyake, T. Osawa // *Free Radicals In Biology And Medicine*. 2003. 3(19). P. 265–287. doi: 10.1016/s0024-3205(02)02443-8.
13. Каротиноиды: биодоступность, биотрансформация, антиоксидантные свойства / В.А. Дадали [и др.] // Вопросы питания. 2010. Т. 79. № 2. С. 4–18.
14. Abobatta W.F. Nutritional benefits of citrus fruits / W.F. Abobatta // *American Journal of Biomedical Science & Research*. 2019. 3(4). P. 303–306. doi: 10.34297/AJBSR.2019.03.000681.
15. Citrus medica: Nutritional, phytochemical composition and health benefits-a review / N. Chhikara [and al.] // *Food Function*. 2018. 9. P. 1978–1992. doi: 10.1039/C7FO02035J.
16. Analysis of Citrus essential oils: state of the art and future perspectives. A review / P.Q. Tranchida [and al.] // *Flavour Fragrance Journal*. 2012. 27(2). P. 98–123. doi: 10.1002/ffj.2089.
17. Effects of the flavanone combination hesperetin-naringenin, and orange and grapefruit juices, on airway inflammation and remodeling in a murine asthma model / E. Seyedrezazadeh [and al.] // *Phytotherapy Research*. 2015. 29(4). P. 591–598. doi: 10.1002/ptr.5292.
18. Simons D. Citrus fruits: Production, consumption and health benefits. New York: Nova Science Publishers, 2016. 202 p.
19. Straka I. Chemical composition of grapefruit fruitage (*Citrus paradise* Macf.) in terms of its nutritional value / I. Straka, O.G. Belous // *Субтропическое и декоративное садоводство*. 2015. Вып. 54. С. 153–160.
20. Кароматов И.Д. Цитрусовые как лечебные средства / И.Д. Кароматов, Д.И. Кайимова // *Биология и интегративная медицина*. 2019. № 12 (40). С. 50–108.
21. Pancham Y.P. UV-Spectrophotometric method for quantification of ascorbic acid in bulk powder / Y.P. Pancham, B. Girish, S.S. Sanjay // *Journal of pharmaceutical innovation*. 2020. 9. P. 05–08.
22. Concentration of Polyphenolic Antioxidants in Apple Juice and Extract Using Ultrafiltration / M. Dushkova [and al.] // *Membranes*. 2022. 12(11). P. 1032. doi: 10.3390/мембраны12111032.
23. Öztürk H. Antioxidant, anticholinesterase and antibacterial activities of jurinea consanguinea dc / H. Öztürk, U. Kolak, C. Meric // *Records of Natural Products*. 2011. 5(1). P. 43–51.
24. Сурсякова В.В. Определение органических кислот во фруктовых и овощных соках методом капиллярного электрофореза / В.В. Сурсякова, Г.В. Бурмакина, А.И. Рубайло // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия*. 2016. Т. 9. № 1. С. 100–108. doi: 10.17516/1998-2836-2016-9-1-100-108.
25. Souci S.W. Food composition and nutrition tables / S.W. Souci, W. Fachmann, H. Kraut, revised by E. Kirchoff. Based on the 7th edition. Stuttgart : Medpharm GmbH Scientific Publishers, 2008. P. 1198–1199.
26. Скурихин И.М. Таблицы химического состава и калорийности российских продуктов питания : справочник / И.М. Скурихин, В.А. Тутельян. М. : ДеЛипринт, 2007. 275 с.
27. Review of phytochemical and nutritional characteristics and food applications of *Citrus* L. fruits / S. Liu [and al.] // *Frontiers in Nutrition*. 2022. 9. P. 968604. doi: 10.3389/fnut.2022.968604.
28. Нилова Л.П. Нутриенты апельсиновых соков и нектаров, роль в формировании антиоксидантных свойств / Л.П. Нилова, С.М. Малютенкова, А.Г. Арсирий // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Пищевые и биотехнологии*. 2021. Т. 9. № 3. С. 72–80. doi: 10.14529/food210308.
29. Официальный сайт Российской системы

ПИЩЕВАЯ ЦЕННОСТЬ АПЕЛЬСИНОВОГО СОКА ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА РАЗЛИЧНЫХ ТОРГОВЫХ МАРОК

качества. Москва. URL: <https://roskachestvo.gov.ru> (дата обращения: 15.05.2023).

30. Тарун Е.И. Антиоксидантная активность сока цитрусовых плодов / Е.И. Тарун, В.И. Дудук // Журнал Белорусского государственного университета. Экология. 2017. № 1. С. 53–58.

31. Тутельян В.А. Биологически активные вещества растительного происхождения. Флавононы: пищевые источники, биодоступность, влияние на ферменты метаболизма ксенобиотиков / В.А. Тутельян, Н.В. Лашнева // Вопросы питания. 2011. Т. 80, № 5. С. 4–26.

32. Асанидзе Н. Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами и некоторые особенности цитрусовых растений в связи с загрязнением тяжелыми металлами / Н. Асанидзе, Н. Турманидзе, Н. Джоджуа // АгроЭкоИнфо: Электронный научно-производственный журнал. 2022. № 5. doi: 10.51419/202125520.

Информация об авторах

Н. Л. Наумова – доктор технических наук, профессор кафедры экологии и химической технологии, ведущий научный сотрудник лаборатории перспективных исследований молекулярных механизмов стресса Южно-Уральского государственного университета (НИУ).

А. А. Лукин – кандидат технических наук, доцент кафедры пищевых и биотехнологий Южно-Уральского государственного университета (НИУ).

Е. А. Велисевич – аспирант кафедры экологии и химической технологии Южно-Уральского государственного университета (НИУ).

Н. А. Наумов – студент кафедры экологии и химической технологии Южно-Уральского государственного университета (НИУ).

REFERENCES

1. Khomich, L.M., Berezhnaya, Yu.A., Shashin, D.L., Polyakov, S.A., Kutepova, I.S., Perova, I.B. & Eller, K.I. (2022). Comparative analysis of the total content of polyphenols in some types of industrial juice products. *Nutrition issues*, 91 (5), 124-132. (In Russ.). doi: 10.33029/0042-8833-2022-91-5-124-132.

2. Ivanova, N.N., Khomich, L.M. & Perov, I.B. (2017). Nutrient profile of orange juice. *Nutrition issues*, 86 (6), 103-113. (In Russ.). doi 10.24411/0042-8833-2017-00012.

3. Mulvihill, E.E. & Huff, M.W. (2012). Huff Citrus flavonoids and the prevention of atherosclerosis. *Cardiovasc Hematol Disord Drug Targets*, 12(2), 84-91. (In United Arab Emirates). doi: 10.2174/1871529x11202020084.

4. Huang, Y.C., Liu, K.C. & Chiou, Y.L. (2012). Melanogenesis of murine melanoma cells induced by hesperetin, a Citrus hydrolysate-derived flavonoid. *Food and Chemical Toxicology*, 50(3-4), 653-9. (In **POLZUNOVSKIY VESTNIK № 1 2024**

Netherlands). doi: 10.1016/j.fct.2012.01.012.

5. Shahwar, D., Raza, M.A. & Atta-Ur-Rahman. (2013). Identification of flavonoids with trypsin inhibitory activity extracted from orange peel and green tea leaves. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 93(6), 1420-6. (In United States). doi: 10.1002/jsfa.5910.

6. Jiang, P. (2009). *Phytochemical profile and antioxidant activity of physiological drop of citrus fruits*: Fourth Edition Oxford: University Press. (In United Kingdom).

7. Letaief, H., Zemni, H., Mliki, A. & Chebil, S. (2016). Composition of Citrus sinensis (L.) Osbeck cv «Maltaise demi-sanguine» juice. A comparison between organic and conventional farming. *Food Chemistry*, 194, 290-295. (In Netherlands). doi: 10.1016/j.foodchem.2015.08.025.

8. Simó, C., Ibañez, E., Señoráns F.J., Barbas, C., Reglero, G. & Cifuentes, A. (2002). Analysis of antioxidants from orangejuice obtained by counter-current supercritical fluid extraction, using micellar electrokinetic chromatography and reverse-phase liquid chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (23), 6648-6652. (In United States). doi: 10.1021/jf025590u.

9. Peterson, J.J., Beecher, G.R., Bhagwat, S.A., Dwyer, J.T., Gebhardt, S.E., Haytowitz, D.B. & Holden, J.M. (2006). Flavanones in grapefruit, lemons, and limes: A compilation and review of the data from the analytical literature. *Journal of Food Composition and Analysis*. 19, 74-80. (In United States).

10. Gillzquierdo, A., Gil, M.I., Ferreres, F. & Tomás-Barberán, F.A. (2001). In vitro availability of flavonoids and other phenolics in orange juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49 (2), 1036-1041. (In United States). doi: 10.1021/jf0000528.

11. Miyake, Y. & Osawa, T. (2013). Protective effects of lemon flavonoids on oxidative stress in diabetic rats. *The Analyst*, 145, 917-933. (In United Kingdom). doi: 10.1007/s11745-998-0258-y.

12. Minato, K., Miyake, Y. & Osawa, T. (2003). Lemon flavonoid, eriocitrin, suppresses exercise-induced oxidative damage in rat liver *Free Radicals In Biology And Medicine*, 3(19), 265-287. (In Netherlands). doi: 10.1016/s0024-3205(02)02443-8.

13. Dadali, V.A., Tutel'yan, V.A., Dadali, YU.V. & Kravchenko, L.V. (2010). Carotenoids: bioavailability, biotransformation, antioxidant properties. *Nutrition issues*, 79 (2), 4-18. (In Russ.).

14. Abobatta, W.F. (2019). Nutritional benefits of citrus fruits. *American Journal of Biomedical Science & Research*, 3(4), 303-306. (In United States). doi: 10.34297/AJBSR.2019.03.000681.

15. Chhikara, N., Kour, R., Jaglan, S., Gupta, P., Gat, Y. & Panghal, A. (2018). Citrus medica: Nutritional, phytochemical composition and health benefits-a review. *Food Function*, 9, 1978-1992. (In United Kingdom). doi: 10.1039/C7FO02035J.

16. Tranchida, P.Q., Bonaccorsi, I., Dugo, P., Mondello, L. & Dugo, G. (2012). Analysis of Citrus essential oils: state of the art and future perspectives. A review. *Flavour Fragrance Journal*, 27(2), 98-123. (In United States). doi: 10.1002/ffj.2089.

17. Seyedrezazadeh, E., Kolahian, S., Shahba-

- zfar, A.-A., Ansarin, K., Moghaddam, M.P., Sakhinia, M., Sakhinia, E. & Vafa, M. (2015). Effects of the flavanone combination hesperetin-naringenin, and orange and grapefruit juices, on airway inflammation and remodeling in a murine asthma model. *Phytotherapy Research*, 29(4), 591-598. (In United States). doi: 10.1002/ptr.5292.
18. Simons, D. (2016). *Citrus fruits: Production, consumption and health benefits*. New York: Nova Science Publishers. (In United States).
19. Straka, I. & Belous, O.G. (2015). Chemical composition of grapefruit fruitage (*Citrus paradise* Macf.) in terms of its nutritional value. *Subtropical and ornamental gardening*, 54, 153-160. (In Russ.).
20. Karomatov, I.D. & Kajimova, D.I. (2019). Citrus fruits as a remedy. *Biology and Integrative Medicine*, 12 (40), 50-108. (In Russ.).
21. Pancham, Y.P., Girish, B. & Sanjay, S.S. (2020). UV-Spectrophotometric method for quantification of ascorbic acid in bulk powder. *Journal of pharmaceutical innovation*, 9, 05-08. (In United States).
22. Dushkova, M., Mihalev, K., Dinchev, A., Vasiliev, K., Georgiev, D. & Terziyska, M. (2022). Concentration of Polyphenolic Antioxidants in Apple Juice and Extract Using Ultrafiltration. *Membranes*, 12(11), 1032. (In Switzerland). doi: 10.3390/membranes12111032.
23. Öztürk, H., Kolak, U. & Meric, C. (2011). Antioxidant, anticholinesterase and antibacterial activities of *jurinea consanguinea* dc. *Records of Natural Products*, 5(1), 43-51. (In United States).
24. Sursyakova, V.V., Burmakina, G.V. & Rubajlo, A.I. (2016). Determination of organic acids in fruit and vegetable juices by capillary electrophoresis. *Journal of the Siberian Federal University. Series: Chemistry*, 9(1), 100-108. (In Russ.). doi: 10.17516/1998-2836-2016-9-1-100-108.
25. Souci, S.W., Fachmann, W. & Kraut, H. (2008). *Food composition and nutrition tables*. Revised by E. Kirchoff. Based on the 7th edition. Stuttgart : Medpharm GmbH Scientific Publishers, 1198-1199. (In Germany).
26. Skurikhin, I.M. & Tutel'yan, V.A. (2007). *Tables of the chemical composition and calorie content of Russian food products: a reference book*. Moscow: DeLiprint. (In Russ.).
27. Liu, S., Lou, L.Y., Li, Y., Zhang, J., Li, P., Yang, B. & Gu, Q. (2022). Review of phytochemical and nutritional characteristics and food applications of *Citrus* L. fruits. *Frontiers in Nutrition*, 9, 968604. (In Switzerland). doi: 10.3389/fnut.2022.968604.
28. Nilova, L.P., Malyutenkova, S.M. & Arsyriy, A.G. (2021). Nutrients in orange juices and nectars, role in the formation of antioxidant properties. *Bulletin of the South Ural State University. Series: Food and biotechnologies*, 9(3), 72-80. (In Russ.). doi: 10.14529/food210308.
29. Official site of the Russian quality system. Moscow. URL: <https://roskachestvo.gov.ru> (date of access: 05/20/2023). (In Russ.).
30. Tarun, E.I. & Duduk, V.I. (2017). Duduk Antioxidant activity of citrus fruit juice. *Journal of the Belarussian State University. Ecology*, 1, 53-58. (In Belarus).
31. Tutel'yan, V.A. & Lashneva, N.V. (2011). Biologically active substances of plant origin. Flavanones: food sources, bioavailability, effects on enzymes of xenobiotic metabolism. *Nutrition issues*, 80(5), 4-26. (In Russ.).
32. Asanidze, N. Turmanidze, N. & Dzhodzhuva, N. (2022). Pollution of the environment with heavy metals and some features of citrus plants in connection with pollution with heavy metals. *AgroEcolInfo: Electronic scientific and production journal*, 5. (In Russ.). doi: 10.51419/202125520.

Information about the authors

N.L. Naumova - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Ecology and Chemical Technology, Leading Researcher, Laboratory for Advanced Studies of Molecular Mechanisms of Stress, South Ural State University (NRU).

A.A. Lukin - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Food and Biotechnology, South Ural State University (NRU).

E.A. Velisevich - Post-graduate student of the Department of Ecology and Chemical Technology, South Ural State University (NRU).

N.A. Naumov - Student of the Department of Ecology and Chemical Technology, South Ural State University (NRU).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 29 мая 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 29 May 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.



Научная статья
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)
УДК 639.3.05

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.009



АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РЫНКА РЫБНОГО СЫРЬЯ В РЕГИОНАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Лариса Александровна Маюрникова ¹, Станислав Сергеевич Ртищев ²

^{1,2} Кемеровский государственный университет, Кемеровская область – Кузбасс, Кемерово, Россия

¹ nir30@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4592-8382>

² s.s.rtishev@mail.ru

Аннотация. В последнее время на страницах научной литературы все чаще обсуждаются вопросы человеческого и интеллектуального капитала и его вклада в социальное и научно-технологическое развитие общества. Независимо от мнений специалистов можно говорить об однозначности роли фактора питания и здоровья в формировании человеческого и интеллектуального капитала. Это, в свою очередь, предполагает организацию здорового питания с точки зрения всех его аспектов, в том числе обеспечение ассортиментом продуктов питания с высокой пищевой и биологической ценностью. В перечне однородных групп пищевых продуктов представляет интерес рыба и продукты ее переработки как источник многих незаменимых нутриентов. Экономические санкции против России оказали значительное влияние на пищевой промышленный сектор, но также послужили стимулом для развития отечественного производства. В этой связи актуально проведение исследований состояния рынка рыбного сырья как в целом России, так и в ее субъектах с целью выявления перспектив его развития.

Проведены комплексные исследования рынка рыбной продукции г. Кемерово, а именно: основные производители и структура ассортимента потребительского рынка, уровень потребления с целью оценки рыночных ресурсов и дальнейшей разработки маркетинговой стратегии устойчивого развития рыбной отрасли в условиях малого предпринимательства региона. Результаты исследований выявили определенный уровень сформированности рынка рыбной продукции для обеспечения населения за счет рыбы ввозимой из зарубежных стран торговых партнеров, российских восточных регионов, а также продукции местных производителей. Наличие государственной и региональной стратегий обеспечения населения собственной продовольственной продукцией, предполагающей в том числе организационную и финансовую поддержку, благоприятствует развитию рыбоводства в Кемеровской области – Кузбассе.

Ключевые слова: продовольственная безопасность, рыбная продукция, региональные особенности, структура рынка, рыбоводство, перспективы.

Для цитирования: Маюрникова Л. А., Ртищев С. С. Анализ состояния и перспективы рынка рыбного сырья в региональных условиях // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 65–73. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.009. EDN: <https://elibrary.ru/TXJKSQ>.

Original article

ANALYSIS OF THE STATE AND PROSPECTS OF THE FISH RAW MATERIALS MARKET IN REGIONAL CONDITIONS

Larisa A. Mayurnikova ¹, Stislav S. Rtischev ²

^{1,2} Kemerovo State University, Kemerovo Region - Kuzbass, Kemerovo, Russia

¹ nir30@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4592-8382>

² s.s.rtishev@mail.ru

Abstract. *Recently, the issues of human and intellectual capital and its contribution to the social and scientific and technological development of society have been increasingly discussed on the pages of scientific literature. Regardless of the opinions of experts, we can talk about the unambiguity of the role of nutrition and health factors in the formation of human and intellectual capital. This, in turn, implies the organization of a healthy diet from the point of view of all its aspects, including providing an assortment of foods with high nutritional and biological value. In the list of homogeneous food groups, fish and its processed products are of interest as a source of many essential nutrients. Economic sanctions against Russia have had a significant impact on the food industry sector, but have also served as an incentive for the development of domestic production. In this regard, it is important to conduct research on the state of the fish raw materials market both in Russia as a whole and in its subjects in order to identify prospects for its development.*

Comprehensive studies of the Kemerovo fish products market have been conducted, namely: the main producers and the structure of the consumer market assortment, the level of consumption in order to assess market resources and further develop a marketing strategy for the sustainable development of the fishing industry in the conditions of small business in the region. The results of the research revealed a certain level of formation of the fish products market to provide the population with fish imported from foreign trading partners, Russian eastern regions, as well as products from local producers. The availability of state and regional strategies for providing the population with their own food products, including organizational and financial support, favors the development of fish farming in the Kemerovo region - Kuzbass.

Keywords: *food security, fish products, regional characteristics, market structure, fish farming, prospects.*

For citation: Mayurnikova, L.A., Rtischev, S.S. (2024). Analysis of the state and prospects of the fish raw materials market in regional conditions. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 65-73. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.009. EDN: <https://elibrary.ru/TXJKSQ>.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно Доктрине продовольственной безопасности «Продовольственная независимость» определяется как уровень самообеспечения (%), рассчитываемый как отношение объема отечественного производства сельскохозяйственной продукции, сырья и продовольствия к объему их внутреннего потребления и имеющий пороговые значения для основных продуктов питания. Так, для рыбы и рыбопродуктов (в живой массе – масса сырца) – не менее 85 %. Рыба входит в состав Потребительской корзины (на 2024 г – 18 кг), как продукт, необходимый для сохранения здоровья человека и обеспечения его жизнедеятельности [1].

Необходимо отметить, что рациональной нормой потребления рыбы в России счита-

лось 22 кг на человека в год, однако 30 декабря 2022 года Минздрав РФ пересмотрел норму в сторону увеличения – до 28 кг/год, что вызывает необходимость активизации постановки и решения научно-практических задач в отрасли.

Традиционно обеспечение населения стран мира осуществляется за счет развития рыболовства и рыбоводства. В России рыболовная промышленность достаточно развита за счет того, что располагает четвертой в мире береговой линией по длине, доступом к 12 морям трёх океанов и ресурсами порядка 2 миллионов рек. Среди всех стран мира РФ занимает 9-е место по ежегодной добыче рыбы. Рыбоводство менее развитое, что объясняется особенностью территории России, значительная часть которой – суша. Рыбоводство развивается по многим направлени-

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РЫНКА РЫБНОГО СЫРЬЯ В РЕГИОНАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

ям: пастбищное; прудовое; индустриальное; интегрированное рекреационное. Основной объем производства товарной рыбы дает в основном прудовое рыбоводство, базирующееся преимущественно на выращивании карпа, растительноядных (белого амура, толстолобика), а также интродуцированных из других стран и континентов рыб.

С одной стороны, Россия имеет огромные перспективы развития рыбоводства, так как площади водных ресурсов России намного масштабнее, чем в других странах: озера составляют около 25 миллионов гектаров, 5 миллионов гектаров водохранилищ, около 155 гектаров прудов, около 300 тысяч квадратных метров садков.

С другой стороны, Россия производит даже меньше, чем полпроцента от мирового объема промышленно произведенной рыбы, занимает одно из последних мест в мире по развитию рыбоводства. При этом даже по сравнению с 80-ми годами XX в. объемы производства рыбы упали почти в два раза. На это есть ряд причин: высокая стоимость энергоносителей, отсутствие достаточного количества и качества кормов, низкий уровень внедрения новых технологий.

Сложившаяся тенденция подчеркивает необходимость создания программ федерального уровня по увеличению внутреннего потребления отечественной рыбной продукции на период до 2030 года. По этой причине был создан «свод законов» – программа развития рыбоводства в России [2]

Соответственно и субъекты РФ, особенно удаленные от морей и океанов, должны включать в Стратегию развития АПК регионов вопросы обеспечения населения рыбой за счет развития собственного рыбоводства. Со времён введения санкций по отношению к России и ответного продуктового эмбарго вопрос импортозамещения является ключевым для отечественной пищевой промышленности, эмбарго особенно выгодно для отечественных рыболовов, которые практически избавлены от конкуренции.

Несмотря на то, что Кемеровская область является высокоурбанизированным индустриальным регионом с развитой металлургической, химической и горной промышленностью, аграрный сектор – не только жизненно важная, но и системообразующая отрасль в экономике и социальной жизни населения. Пути решения этого вопроса отражены в Стратегии развития сельского хозяйства, пищевой и перерабатывающей промышленности Кемеровской области на период до 2035 года.

В целях повышения продовольственной безопасности региона утверждена Постановлением Коллегии Администрации Кемеровской области долгосрочная целевая программа «Развитие рыбохозяйственного комплекса Кемеровской области на 2012–2014 годы» (01.12.2011 № 541).

Принят ряд документов «Об утверждении перечня рыбоводных участков в целях развития товарного рыбоводства на территории Кемеровской области – Кузбасса [3, 4]. Настоящие документы приняты на основании федеральных законов «О рыболовстве и сохранении водных биологических ресурсов» и «Об аквакультуре (рыбоводстве) и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» в целях разграничения полномочий между органами государственной власти Кемеровской области – Кузбасса в сфере рыболовства и аквакультуры (рыбоводства).

Несмотря на то, что, по данным Кемеровостата, в 2018 году среднестатистический житель Кузбасса с рационом употребил 18,4 кг рыбы и морепродуктов (101,7% к уровню 2017 года), актуальной проблемой для жителей Кузбасса является дефицит йода. Начиная с 80-х годов прошлого столетия специалистами Кемеровского медицинского университета проводятся исследования по обеспеченности разных групп населения йодом, результаты которых показывают наличие стойкой заболеваемости эндемическим (нетоксическим, йоддефицитным) зобом [5].

Ситуация обусловлена рядом причин: высокая стоимость рыбы, низкое качество, потери йода при транспортировке / хранении и тепловой обработке, изменение привычек пищевого поведения и т.д. Проблема обеспечения населения рыбной продукцией многоаспектная и имеет широкий спектр направлений исследования. Считаем целесообразным анализ существующей ситуации, формирующей проблему, начать с анализа рынка рыбной продукции г. Кемерово. Представляло интерес провести комплексные исследования, включающие анализ рынка рыбной продукции, оценку спроса, анализ потребностей и предпочтений потребителей, тенденций в потреблении рыбного сырья в регионе. Анализ рынка рыбной продукции в Кемерово позволит определить основных поставщиков на рынке, тенденции спроса и предложения, а также оценить уровень конкуренции. Оценка спроса на рыбную продукцию в Кемерово позволит определить как объем потребления, так и самый популярный вид рыбных продуктов среди потребителей.

Цель исследования – проведение комплексных маркетинговых исследований рынка рыбной продукции, позволяющих более эффективно использовать имеющиеся рыночные ресурсы и разрабатывать маркетинговую стратегию достижения устойчивого конкурентного преимущества рыбной продукции местных производителей.

Задачи: определить уровень потребления рыбной продукции в г. Кемерово, выделить основных производителей и структуру ассортимента потребительского рынка, оценить перспективы развития рыбоводства в региональных условиях.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Среди индикаторов обеспечения населения продуктами питания наиболее часто используется доступность:

- физическая – товаропроводящие инфраструктуры, при которых обеспечивается возможность приобретения населением той или иной группы товаров;

- экономическая – уровень цен, сопоставимый с доходами населения конкретного региона.

Учитывая эти индикаторы для проведения исследований рынка рыбной продукции г. Кемерово, выбрано семь торговых точек, реализующих эту группу товаров и расположенных в разных районах города: «Лента», «Магнит», «Океан», «Рыбатория», «Стиль

продукт», «Сибмир», «ПроРыбу». Проводили анализ объемов реализации, структуру ассортимента и уровень потребительских цен рыбной продукции на основе данных статистической отчетности и собственных исследований, характеризующих состояние рынка г. Кемерово. Обобщение и систематизация полученных результатов позволили определять перспективы развития рыбоводства в современных социально-экономических условиях Кемеровской области.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным Росстата, за первый квартал 2023 года объем ввезенного в Россию рыбного сырья составил 147 тысяч тонн [6, 7], что на 31,3 % ниже по сравнению с показателем 2021 года. Импорт рыбного сырья снизился из-за закрытия портов в период пандемии COVID-2019 и введенных санкций, вследствие этого повысилась актуальность развития внутреннего рынка рыбной продукции.

Кемеровская область является частью Сибирского Федерального округа, расположенного в центральной части территории России, что объясняет ее зависимость от поставок рыбной продукции зарубежных и дальневосточных производителей. В весенне-летний период 2023 года проведен анализ ассортимента рыбной продукции в обследуемых торговых точках г. Кемерово (табл. 1.).

Таблица 1 – Ассортимент рыбной продукции в магазинах Кемерово

Table 1 – Assortment of fish products in Kemerovo stores

Торговая точка	Ассортимент	Страна-производитель
1	2	3
Лента	Лосось Сибас Минтай Карп Скумбрия Камбала Кета Форель	Россия (Владивосток), Чили Турция Россия (Сахалин) Китай, Россия (Кемеровская область) Россия (Дальний Восток) Россия (Камчатский край) Россия (Владивосток) Россия (Кемеровская область, Карелия), Чили
Магнит	Кета Тунец Хек Треска Кижуч Форель Мойва Сельдь	Россия (Владивосток) Дания, Китай Россия (Дальний Восток) Россия (Камчатка) Россия (Петропавловск-Камчатский) Россия (Карелия, Кемеровская область), Чили Россия (Южно-Сахалинск, Мурманск) Россия (Мурманск, Дальний Восток)

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РЫНКА РЫБНОГО СЫРЬЯ
В РЕГИОНАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Продолжение таблицы 1 / Table 1 cont.

1	2	3
Океан	Семга Форель Кижуч Терпуг Камбала Минтай Зубатка Мойва	Чили Турция, Россия (Карелия) Чили, Россия (Петропавловск-Камчатский) Россия (Сахалин) Россия (Камчатский край) Россия (Южно-Курильск) Россия (Мурманск) Россия (Мурманск, Дальний Восток)
Живая рыба	Карп Осетр Стерлядь Форель	Россия (Кемеровская область)
Рыбатория	Хариус Семга Горбуша Форель Сибас Скумбрия Тунец Зубатка Хек	Россия (Дальний Восток) Россия (Мурманск, Сахалин) Россия (Камчатский край) Россия (Кемеровская область) Турция Россия (Мурманск) Вьетнам, Китай Россия (Мурманск) Россия (Дальний Восток)
Стиль продукт	Осетр Хариус Семга Горбуша Кижуч Форель Голец Сибас Судак Минтай	Россия (Кемеровская область) Россия (Бурятия) Россия (Мурманск, Сахалин) Россия (Петропавловск-Камчатский) Россия (Карелия) Россия (Петропавловск-Камчатский) Турция Россия (Мурманск, Калининград) Россия (Камчатский край)
Сибмир	Сельдь Горбуша Кижуч Лосось Форель Зубатка Камбала Минтай Мойва Сибас Скумбрия Тунец Треска Пангасиус	Дания, Россия (Хабаровск) Россия (Камчатский край) Чили Чили Турция Россия (Мурманск) Россия (Камчатский край) Россия (Южно-Курильск) Дания, Россия (Сахалинская область) Турция Дания Вьетнам Россия (Камчатка) Вьетнам
ПроРыбу	Хек Семга Форель Скумбрия Зубатка Мойва Кижуч Лосось Кета	Россия (Калининград) Россия (Мурманск, Карелия), Китай Россия (Мурманск), Чили Россия (Мурманск) Россия (Мурманск) Россия (Южно-Сахалинск, Дальний Восток) Россия (Петропавловск-Камчатский) Чили, Россия (Курилы) Россия (Камчатский край)

Согласно данным таблицы, рынок рыбного сырья в г. Кемерово представлен продукцией как местных производителей, так и переработчиков рыбы других регионов и стран. Основная часть поставок приходится на рыбную продукцию из Чили – 20 %, Китая и Вьетнама – 9 %, Дании – 6 %, Турции – 4 %. Доля поставок рыбы из российских регионов

составляет 16 %. Ассортимент в большей степени представлен рыбами семейства лососевых (семга, горбуша, кета, форель, кижуч, хариус); популярными и доступными из семейства тресковых (треска, минтай, хек), а также морскими видами рыб. Структура ассортимента рыбной продукции, реализуемой в торговых сетях, представлен на рисунке 1.

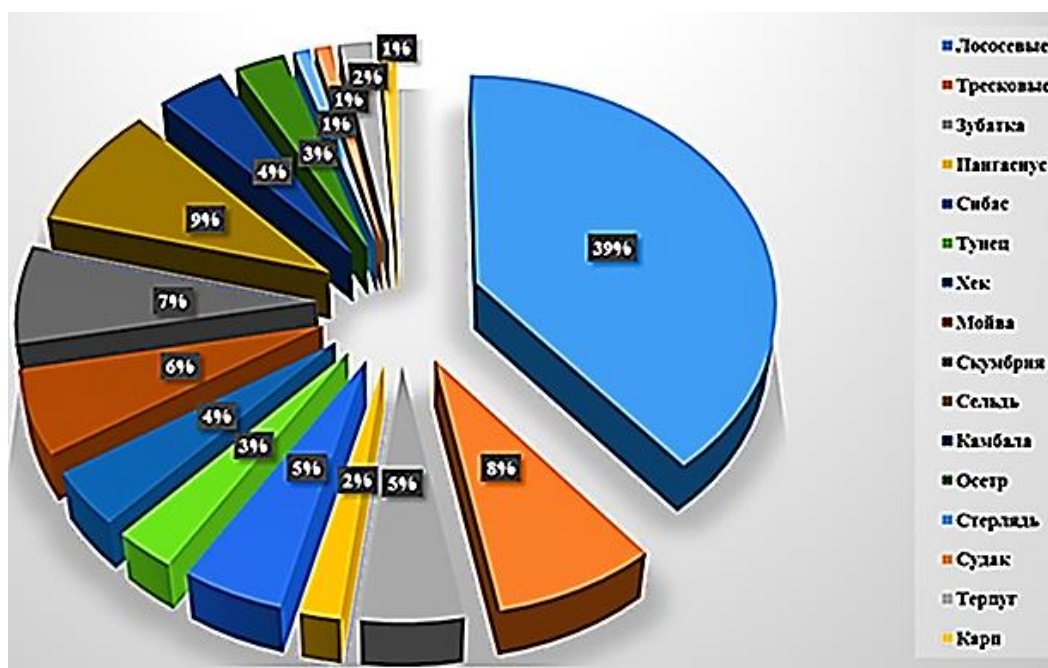


Рисунок 1 – Структура ассортимента потребительского рынка рыбной продукции в Кемерово

Figure 1 – The structure of the assortment of the consumer market of fish products in Kemerovo

Данные свидетельствуют о разнообразии и объемах рыбы лососевых пород. Форель и семга занимают порядка 21 % от общего импорта, при этом в связи с санкционными ограничениями наблюдается тенденция сокращения импорта рыбы. Так, в 2022 году импорт лососевых снизился на треть по сравнению с 2017 годом. Стабильность потребительского спроса на форель является основанием для необходимого расширения

внутреннего рынка этого вида рыбы. Увеличение местного производства и переработки рыбы позволит удовлетворить потребности регионального рынка и снизить зависимость от внешних поставщиков.

По данным Кемеровостата, на 01.01.2023 г. состояние потребительского рынка рыбной продукции Кемерово и Кемеровской области отражено в таблице 2.

Таблица 2 – Ассортимент рыбной продукции в магазинах Кемерово

Table 2 – Assortment of fish products in Kemerovo stores

Параметр	2019	2020	2021	2022	2023
Экспорт продукции, тонн	65,8	68,2	69,6	71,2	112
Импорт продукции, тонн	42	37,8	31,7	31,3	32,8
Производство собственной продукции, тонн	626	755	968	979	980

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РЫНКА РЫБНОГО СЫРЬЯ В РЕГИОНАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

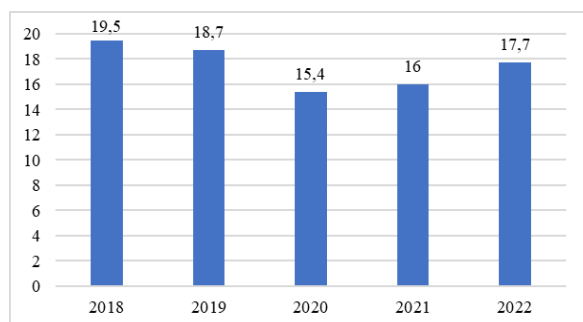


Рисунок 2 – Динамика потребления рыбной продукции на душу населения в Кемерово, кг/год

Figure 2 – Dynamics of consumption of fish products per capita in Kemerovo, kg/year

Экспорт рыбы с 2019 года увеличился на 5,4 % за счет увеличения вылова, импорт сократился на 10,7 %. В Кузбассе ежегодный рост объема производства рыбной продукции составляет около 20 %, что характеризует состо-

яние региональной рыбоперерабатывающей отрасли как перспективно развивающуюся.

По данным опроса специалистами Территориального органа Федеральной службы статистики по Кемеровской области за 2023 год, 40 % жителей отдают предпочтение рыбе при формировании своего рациона [8]. Уровень потребления рыбной продукции жителей г. Кемерово за последние пять лет представлен на рисунке 2.

Уровень потребления рыбной продукции в 2020–2021 гг. немного снизился, однако в следующие годы наблюдается рост потребления. На объем реализации и потребления продовольственных товаров влияет ряд факторов, один из которых цена. Особенно это показательно в регионах, удаленных от восточной части России, так как ценообразование зависит от логистических систем. Динамика средних потребительских цен на рыбную продукцию приведена в таблице 3.

Таблица 3 – Динамика средних потребительских цен на рыбную продукцию, р/кг

Table 3 – Dynamics of average consumer prices for fish products, p/kg

Вид продукции	год				
	2019	2020	2021	2022	Май 2023
Рыба живая и охлажденная (кроме лососевых пород)	289,22	303,6	343,7	323,16	347,25
Рыба живая и охлажденная лососевых пород	594,06	624,5	947,5	889,32	888,55
Рыба мороженая разделанная (кроме лососевых пород)	184,26	196,7	282,9	233,32	220,21
Рыба мороженая и охлажденная лососевых пород	594,06	721,5	1124,8	889,32	888,55
Филе рыбное	311,49	325,8	586,3	463,55	453,47
Рыба мороженая неразделанная	167,22	175,2	203,4	189,52	200,44

Наблюдается рост среднего уровня потребительских цен на рыбную продукцию. В большей степени это относится к рыбе лососевых пород, увеличение в 2023 году составило в среднем 33 % по отношению к исходному году. На остальные виды рыб увеличение цены составило 16–17 %.

Анализ рынка рыбной продукции показывает высокую популярность форели у населения региона. Так, разновидность форели радужная особенно популярна, она обладает высокими потребительскими свойствами. Нежное, сочное мясом, средней жирности позволяет готовить из форели не только гастрономические изыски, но и диетические блюда. Рыбу большого размера подают пор-

ционно в виде стейков, а среднего размера запекают целиком. Такой вид форели менее дорогой по сравнению с морской [9].

В Кемеровской области активно работают два индустриальных и сорок прудовых рыбоводных хозяйств, они занимаются выращиванием (разведением) и поставкой на рынок более восьми видов рыбы [10]. Самым крупным индустриальным хозяйством не только в Кемеровской области, но и во всей Западной Сибири является ООО «Беловское рыбное хозяйство». Хозяйство занимается выращиванием в садках 8 видов рыбы (карпа, сома, толстолобика, белого амура, карпа цветного, осётра, форели, стерляди), а также раков. Из прудовых хозяйств наиболее круп-

ными являются ООО «Ягуновское рыбное хозяйство», ООО «Фермерское хозяйство Клецова» и ООО «Западносибирское рыбное хозяйство».

ООО «Сибирская инвестиционная группа» в настоящее время производит и реализует свою продукцию в живом и охлажденном виде. Запущены и работают две очереди завода по выращиванию радужной форели на основе систем замкнутого водоснабжения. Производственная мощность первой очереди завода составила 1007 тонн в год, в 2019 году производительность второй очереди составила 2300 тонн рыбы [11]. Икринки форели проходят стадии роста от инкубатора, малькового бассейна (до 5 грамм), до основного цеха, в котором в течение 6 месяцев рыба дорастивается до 300–400 грамм. В каждом из бассейнов реализована автоматическая система кормления в соответствии с размером и возрастом рыбы. Кормят форель качественными экструдированными кормами, основой которых является рыбная мука, зерновые, премиксы (витаминная добавка) и рыбий жир. Готовая рыба автоматически сортируется по величине. Используется технология замкнутого водоснабжения: вода из артезианской скважины проходит стадии водоподготовки, поступает в бассейны с рыбой, далее поступает в биофильтры и снова поступает в цикл. В производстве автоматически контролируется температура, свет, содержание кислорода в воде. Созданы все условия для выращивания форели высшего качества [12]. Так как эти предприятия относятся к малому и среднему бизнесу, они получают значительную организационную и финансовую поддержку. Например, в 2022 году принят документ «Об утверждении Правил предоставления субсидии на ускоренное развитие товарного рыбоводства».

ВЫВОДЫ

Рыба и продукты ее переработки занимают значительную часть рациона человека, являясь источником многих эссенциальных нутриентов. Несмотря на то, что не вся территория России имеет возможность развития рыбоводства, есть перспективы развития рыбоводства для обеспечения населения рыбой с учетом региональных особенностей. К региональным особенностям Кузбасса, которые одновременно являются факторами, свидетельствующими о необходимости развития рыбоводства, относятся:

- удаленность от морей и океанов;
- крупный промышленный регион с неблагоприятной экологией, а поэтому повы-

шенной потребностью в питании населения продуктов питания с высоким содержанием биологически активных веществ, обладающими функциональными свойствами;

- регион – зона зубной эндемии;
- рыба и продукты переработки входят в перечень продуктов потребительской корзины.

Ранее основная часть поставок рыбной продукции в Сибирский Федеральный округ осуществлялась за счет импорта, введение санкций изменило ситуацию и вызвало необходимость принятия решений на региональном уровне. Анализ рынка рыбной продукции г. Кемерово показал наличие ассортимента и относительную ценовую доступность для населения, при этом ряд доктринальных документов федерального и регионального уровней акцентирует внимание на развитие собственного производства продовольственных товаров, в том числе рыбной продукции. Накоплен определенный опыт ведения рыбоводства в региональных условиях, имеются возможности внедрения новых технологий. Поддержка государства / региона в виде субсидий и льгот для местных производителей рыбы и рыбных продуктов позволит стимулировать рост производства и обеспечить доступные цены для потребителей при высоком качестве продукции и снизить зависимость от импорта. В рыбоводство в Кемеровской области имеет большой потенциал для развития и удовлетворения потребностей регионального рынка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Указ Президента РФ от 21 января 2020 г. № 20 «Об утверждении Доктрины продовольственной безопасности Российской Федерации».
2. Федеральный закон Об аквакультуре (рыбоводстве) и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации (с изменениями на 4 августа 2023 года).
3. Приказ от 21.03.2022 № 32 Министерства с/х и перерабатывающей промышленности Кузбасса (Минсельхоз Кузбасса).
4. Закон О разграничении полномочий между органами государственной власти Кемеровской области – Кузбасса в сфере рыбоводства и аквакультуры (рыбоводства) (23.05.2018 г.).
5. Зинчук С.Ф. К вопросу о состоянии зубной эндемии в г. Кемерово С.Ф. Зинчук, О.В. Гришаева, Е.В. Брежнева / Вестник Межрегиональной ассоциации «Здравоохранение Сибири», 2002. № 2–3. С. 10–13.
6. Анализ рынка форели в России в 2017–2021 гг., прогноз на 2022–2026 гг. Потенциал импортозамещения и новые рынки сбыта. М. : BusinesStat, 2020. 106 с.
7. Федеральная служба государственной ста-

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РЫНКА РЫБНОГО СЫРЬЯ В РЕГИОНАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

истики: официальный сайт. Москва. URL : <https://rosstat.gov.ru>. Текст : электронный.

8. Территориальный орган Федеральной службы государственной статистики по Кемеровской области – Кузбассу : официальный сайт. Кемерово. URL : <https://kemerovostat.gks.ru>. Текст : электронный.

9. Слядникова, В.П. Экспорт и импорт рыбы и рыбной продукции Российской Федерации в 2017–2021 гг. / В.П. Слядникова, М.В. Меркушева. Текст : электронный // Теория и практика финансово-хозяйственной деятельности предприятий различных отраслей. Керчь : ФГБОУ ВО «Керченский государственный морской технологический университет». 2022. С. 465–471.

10. Ртищев, С.С. Обзор рынка Кемеровской области рыбной продукции на примере производства радужной форели / С.С. Ртищев. Текст : электронный // Инновационное развития агропромышленного, химического, лесного комплексов и рациональное природопользование. Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции. Великий Новгород. Великий Новгород : Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого, 2022. С. 294–298. DOI : 10.34680/978-5-89896-800-7/2022.innovation.59.

11. Сибирская инвестиционная группа: сайт. Юрга. URL : <https://sigtfm.ru>. Текст: электронный.

12. Анализ рынка форели в России в 2017–2021 гг., прогноз на 2022–2026 гг. Потенциал импортозамещения и новые рынки сбыта. М. : BusinesStat, 2020. 106 с.

Информация об авторах

Л. А. Маюрникова – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии и организации общественного питания, Кемеровский государственный университет.

С. С. Ртищев – аспирант кафедры технологии и организации общественного питания Кемеровского государственного университета.

Information about the authors

L.A. Mayurnikova - Doctor of Technical Sciences, professor, professor of the Department of Technology and Catering Organization of Kemerovo State University.

S.S. Rtischev - Postgraduate student of the Department of Technology and Catering Organization of Kemerovo State University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 30 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 30 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.



Научная статья
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)
УДК 637.525

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.010



МЯСНАЯ СНЕКОВАЯ ПРОДУКЦИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ ЯГОДНОГО ПОРОШКА ИЗ ВЫЖИМОК *RÚBUS SAXÁTILIS L.*

Елизавета Александровна Рыгалова¹, Лидия Петровна Шароглазова²,
Надежда Александровна Величко³, Яна Викторовна Смольникова⁴,

^{1, 2, 3, 4} Красноярский государственный аграрный университет, Красноярск, Россия

¹ x3x3x@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4730-4015>

² vena@kgau.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4743-5573>

³ lpsh2010@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3412-3714>

⁴ ya104@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8709-3822>

Аннотация. Независимый портал «Мясной Эксперт», отражающий перспективы направлений производства мясных продуктов, опубликовал результаты изучения глобального рынка, проведенные чикагским исследовательским институтом, которые показали, что продажи и потребление разных видов снековых продуктов и закусок растут, так как потребителям интересен такой вид продукции [1–5, 20–27]. В связи с этим производство снековых продуктов питания (в том числе и обогащенных функциональными ингредиентами) становится одним из самых актуальных и перспективных направлений в пищевой промышленности.

Статья содержит результаты исследования по созданию новой рецептуры мясных снеков, обогащенных ягодным порошком из выжимок костяники каменистой (*Rúbussaxátilis L.*) и оценке соответствия разработанного продукта требованиям качества и безопасности. Органолептическая оценка опытных образцов показала, что разработанные мясные изделия удовлетворяют нормативной документации снеков (ГОСТ 34159-2017 [8]), полученные образцы изделия имели приятный пряный аромат, чистый, свойственный сыровяленым изделиям вкус с ягодным послевкусием, красивый красный цвет. Наилучшим по органолептической оценке был образец мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из ягодных выжимок костяники каменистой (*Rúbussaxátilis L.*) в количестве 0,75 % от массы мясного сырья. Результаты физико-химических показателей наилучшего по выбору экспертов в органолептическом исследовании образца мясных снеков в дозировке 0,75 % от массы мясного сырья (массовые показатели жира 19,40 %; поваренной соли 1,98 %; нитрита натрия 0,0026 %; белка 20,90 %) и показатели безопасности (микробиологические показатели, содержание токсичных элементов, пестицидов, нитрозаминов, антибиотиков, радионуклидов) соответствуют ГОСТ 34159-2017, ТР ТС 034/2013, ТР ТС 021/2011 и СанПиН 2.3.2.1078-2001 [6–9].

Ключевые слова: снеки, мясные чипсы, рецептура, порошок, ягодные выжимки, показатели качества, безопасность, костяника каменистая, *Rúbussaxátilis L.*

Для цитирования: Мясная снековая продукция с добавлением ягодного порошка из выжимок *Rúbus Saxátilis L.* / Е. А. Рыгалова [и др.]. // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 74–83. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.010. EDN: <https://elibrary.ru/UMHYA>.

Original article

MEAT SNACKS WITH THE ADDITION OF BERRY POWDER FROM RÚBUS SAXÁTILIS PROMES

Elizaveta A. Rygalova ¹, Lydia P. Sharoglazova ², Nadezhda A. Velichko ³,
Yana V. Smolnikova ⁴

^{1, 2, 3, 4} Krasnoyarsk State Agrarian University, Krasnoyarsk, Russia

¹ x3x3x@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4730-4015>

² vena@kgau.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4743-5573>

³ lpsh2010@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3412-3714>

⁴ ya104@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8709-3822>

Abstract. *Meat Expert*, an independent portal for meat industry professionals, which reflects the perspectives of meat product lines, has published the results of a study of the global market conducted by the Chicago Research Institute, which showed that sales and consumption of various types of snack products and snacks are growing, as consumers are interested in this type of food. products [1, 20–27]. In this regard, the production of snack foods (including those enriched with functional ingredients) is becoming one of the most relevant and promising areas in the food industry.

The article contains the results of a study on the creation of a new recipe for meat snacks enriched with berry powder from pomace of stony stone fruit (*Rúbussaxátilis* L.) and assessment of the compliance of the developed product with quality and safety requirements. The organoleptic evaluation of the prototypes showed that the developed meat products meet the normative documentation of snacks (GOST 34159-2017) [8], the resulting product samples had a pleasant spicy aroma, a clean, dry-cured taste with a berry aftertaste, and a beautiful red color. The best, according to organoleptic evaluation, was a sample of meat snacks (restructured chips) with the addition of powder from berry pomace of stony stone fruit (*Rúbussaxátilis* L.) in the amount of 0.75% by weight of raw meat. The results of the physicochemical parameters of the best choice of experts in the organoleptic study of a sample of meat snacks at a dosage of 0.75% of the mass of meat raw materials (mass fraction of protein 20.90%, mass fraction of common salt 1.98%, mass fraction of sodium nitrite 0.0026 %, mass fraction of fat 19.40%), and safety indicators (microbiological indicators, content of pesticides, toxic elements, antibiotics, radionuclides and nitrosamines) correspond to GOST 34159-2017, TR TS 034/2013, TR TS 021/2011 and SanPiN 2.3.2.1078-2001 [6–9].

Keywords: snacks, meat chips, recipe, powder, berry pomace, quality indicators, safety, stony stone fruit, *Rúbussaxátilis* L.

For citation: Rygalova E.A., Sharoglazova, L.P., Velichko, N.A. & Smolnikova, Ya.V. (2024). Meat snack products with the addition of berry pomace powder *Rúbus Saxátilis* L. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 74–83. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.010. EDN: <https://elibrary.ru/UMHYA>.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно данным исследовательской фирмы Information Resources Inc. (IRI), по результатам оценки продаж сушеного / вяленого мяса за последние годы установлено повышение спроса на данный вид продукции. Инновации в производстве продуктов питания позволили сформировать новый виток развития данной индустрии, так как разработка новых продуктов для перекуса, в том числе и обогащенных функциональными ингредиентами, основывается на изучении не только вкусовых предпочтений потребителя, но и стремления покупателя к здоровому питанию.

Например, свиные шкурки, занимая сравнительно небольшой сегмент рынка снеков, стали пользоваться спросом благодаря белой тенденции, так как у шкурок низкое содержание углеводов. Благодаря этому производители стали акцентировать внимание на тенденции и моду в питании (появление продуктов, обогащенных функциональными ингредиентами) [1]. По данным исследования, интерес потребителей к мясным снекам дает стимул к росту производства снековых изделий различной конфигурации, в том числе и обогащенных функциональными ингредиентами, содержащимися в растительном сырье

[2–5, 20–27].

Цель работы: разработка новой рецептуры мясного продукта – мясных снеков (реструктурированных чипсов), обогащенных порошком из ягодных выжимок костяники каменистой (*Rubussaxatilis* L.).

Задачи исследования:

- определение органолептических показателей, разработанных образцов мясных снеков (реструктурированных чипсов), обогащенных порошком из ягодных выжимок костяники каменистой (*Rubussaxatilis* L.);

- исследование физико-химических, микробиологических и других показателей безопасности опытных образцов мясных снеков (реструктурированных чипсов), обогащенных порошком из ягодных выжимок костяники каменистой (*Rubussaxatilis* L.);

- определение соответствия физико-химических и показателей безопасности ГОСТ 34159-2017, СанПиН 2.3.2.1078-2001 и ТР ТС 034/2013, ТР ТС 021/2011 [6–10].

МЕТОДЫ

Объектами исследования были образцы мясных снеков (реструктурированных чипсов), обогащенных порошком из ягодных выжимок костяники каменистой (*Rubussaxatilis* L.), полученные в соответствии с разработанной рецептурой (табл. 1).

Ингредиенты состава рецептур мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из ягодных выжимок соответствовали нормативной документации: свинина – ГОСТ 32796-2014, говядина – ГОСТ 32606-2013, шпик – ГОСТ Р 55485-2013, кардамон – ГОСТ 29052-91, орех мускатный – ГОСТ 29048-91, соль – ГОСТ 51574-2018, сахар – ГОСТ 33222-2015, перец черный молотый – ГОСТ 29050-91, вода – СанПиН 2.1.3684-21, нитритно-посолочная смесь – ГОСТ Р 58859-2020 [10–20].

Оценку органолептических показателей разработанных образцов мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из ягодных выжимок костяники каменистой (*Rubussaxatilis* L.) проводили по 10-балльной шкале. Исследования физико-химических показателей и показателей безопасности опытных образцов мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из ягодных выжимок костяники каменистой (*Rubussaxatilis* L.) были проведены в соответствии с современными действующими методами исследования. Органолептическая оценка проводилась для установления соответствия органолептических показателей качества разработанных продуктов требова-

ниям нормативного документа, а также для оценки нового вида мясной продукции при постановке ее на производство, для определения показателей (внешнего вида, цвета, вкуса, аромата, консистенции и др.) посредством органов чувств. Органолептические показатели в готовом изделии исследовались в соответствии с ГОСТ 9959-2015 «Продукты мясные. Общие условия проведения органолептической оценки» [20].

Определение массовой доли влаги проводили по ГОСТ 33319-2015, метод основан на высушивании исследуемого образца до постоянной массы [29].

Определение массовой доли хлористого натрия (поваренной соли) проводили по ГОСТ 9957-2015, метод основан на титровании иона хлора, выделенного из мяса, мясных и мясосодержащих продуктов ионом серебра в нейтральной среде в присутствии калия хромовокислого в качестве индикатора [30].

Определение массовой доли белка проводили по ГОСТ 25011-2017, метод основан на минерализации органических веществ пробы с последующим определением азота по количеству образовавшегося аммиака [31].

Определение массовой доли жира проводили по ГОСТ 23042-2015, метод основан на многократной экстракции жира растворителем из высушенной анализируемой пробы в экстракционном аппарате Сокслета с последующим удалением растворителя и высушивании выделенного жира до постоянной массы [32].

Определение массовой доли нитрита натрия проводили по ГОСТ 8558.1-2015, метод основан на получении из анализируемой пробы безбелкового фильтрата, реакции нитрита с N-(1-нафтил)-этилендиамин-дигидрохлоридом и с сульфаниламидом и образованием соединения красного цвета и фотометрическом измерении оптической плотности при длине волны (540 ± 2) нм [33].

Микробиологические показатели были определены по ГОСТ 10444.15-94, ГОСТ 26670-91, ГОСТ 26669-85. Метод определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов основан на высеве продукта или разведения навески продукта в питательную среду, инкубировании посевов, подсчете всех выросших видимых колоний. Метод определения НВЧ мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов основан на высеве продукта и (или) разведений навески продукта в жидкую питательную среду, инкубировании посевов, учете видимых признаков роста микроорганизмов, пересеве, при необ-

МЯСНАЯ СНЕКОВАЯ ПРОДУКЦИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ ЯГОДНОГО ПОРОШКА ИЗ ВЫЖИМОК RÚBUS SAXÁTILIS L.

ходимости, культуральной жидкости на агаризованные питательные среды для подтверждения роста микроорганизмов, подсчете их количества с помощью таблицы НВЧ [34–36].

Содержание токсичных элементов находили в соответствии с ГОСТ 34141-2017, метод основан на измерении содержания мышьяка, кадмия, ртути и свинца в растворе, полученном путем минерализации пробы азотной кислотой в микроволновой печи под давлением, с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой. Концентрации элементов в анализируемом растворе определяют по градуировочному графику, представляющему собой зависимость интенсивности сигнала от концентрации элемента, построенному по результатам измерений серии градуировочных растворов [37].

Количество антибиотиков в образце определяли с помощью ВЭЖХ-МС/МС анализа.

Пестициды определяли с помощью метода из ГОСТ EN 1528-4-2014 методом газожидкостной хроматографии. Нитрозамины были определены с помощью методических указаний по методам контроля МУК 4.4.1.011-93. Метод идентификации и количественного определения НА состоит в выделении летучих НА путем перегонки с паром или в вакууме, экстракции хлористым метилом НА из водного дистиллята, концентрировании экстракта, разделении смеси методом газожидкостной хроматографии и количественном определении модифицированных НА с помощью высокоселективного и высокочувствительного хемилюминисцентного (термоэнергетического) детектора ТЕА-502 [38]. Радионуклиды определены с помощью ГОСТ Р 32161-2013 [39].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных ранее исследований были определены рациональные технологические параметры сушки выжимок ягод: температура 40 °С в течение 12 часов, позволяющие в максимальном количестве сохранить содержащиеся в выжимках ценные биологически активные вещества. После процесса сушки ягодную массу охлаждали, затем измельчали на мельнице до нужной фракции – 4 мм, упаковывали и отправляли на хранение.

Исследования химического состава полученного порошка из ягодных выжимок костяники каменистой (*Rúbussaxátilis L.*) показали, что в процессе технологических операций теряется около 91–92 % влаги, 0,10 % белка, 0,04 % флавоноидов, 0,7 % пищевых волокон, 0,45 % витамина РР и 1,76 % дубильных веществ. Таким образом, порошок

из выжимок ягод костяники (*Rúbussaxátilis L.*) может быть использован как функциональный ингредиент для обогащения разного вида мясных продуктов. Результаты исследований органолептических показателей произведенных образцов мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из ягодных выжимок костяники каменистой (*Rúbussaxátilis L.*) представлены в таблице 2, из которых следует, что наивысший балл из представленных образцов мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из ягодных выжимок костяники каменистой (*Rúbussaxátilis L.*) получил образец с добавлением 0,75 % порошка от массы мясного сырья.

При разработке рецептуры мясных снеков (реструктурированных чипсов) с порошком из ягодных выжимок костяники каменистой (*Rúbussaxátilis L.*) была определена дозировка внесения и пропорции гидратации порошка. Контрольным образцом служила рецептура мясных снеков (реструктурированных чипсов) без добавления ягодного порошка. Количество внесения порошка из ягодных выжимок костяники каменистой (*Rúbussaxátilis L.*) благодаря ранее проведенным исследованиям было выбрано следующее: 0,5 %, 0,75 %, 1,0 % от массы мясного сырья. Для производства опытных образцов мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из ягодных выжимок костяники (*Rúbussaxátilis L.*) было подготовлено основное и дополнительное сырье в соответствии с разработанными рецептурами (табл. 1). Технологические этапы изготовления мясных снеков (реструктурированных чипсов): измельчение мясного сырья до размера частиц 3 мм, измельчение шпика до размера частиц 4–5 мм, смешивание мясного сырья, добавок, специй и порошка из ягодных выжимок, набивка в оболочку диаметром 50 мм, заморозка полученного полуфабриката, нарезка замороженного батона с помощью слайсера на пластики толщиной 3 мм, сушка полученных снеков на решетках в термокамере при температуре 50 °С в течение 6 часов.

Результаты исследований органолептических показателей произведенных образцов мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из ягодных выжимок костяники каменистой (*Rúbussaxátilis L.*) представлены в таблице 2, из которых следует, что наивысший балл из представленных образцов мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из ягодных выжимок костяники каменистой (*Rúbussaxátilis L.*) получил образец с добав-

лением 0,75 % порошка от массы мясного сырья. Профилограмма исследуемых показателей графически представлена на рисунке 1. Внешний вид лучшего, по мнению экспертов,

опытного образца мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из выжимок ягод костяники (*Rúbussaxátilis L.*) представлен на рисунке 2.

Таблица 1 – Разработанные рецептуры мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из ягодных выжимок костяники каменистой (*Rúbussaxátilis L.*) (кг на 100 кг мясного сырья)

Table 1 – Developed recipes for meat snacks (restructured chips) with the addition of powder from berry pomace of stony stone fruit (*Rúbussaxátilis L.*) (kg per 100 kg of raw meat)

Ингредиент	Контрольный образец снеков	Рецептура № 1. Снеки с добавлением порошка из ягодных выжимок костяники в дозировке 0,5 % от массы мясного сырья	Рецептура № 2. Снеки с добавлением порошка из ягодных выжимок костяники в дозировке 0,75 % от массы мясного сырья	Рецептура № 3. Снеки с добавлением порошка из ягодных выжимок костяники в дозировке 1 % от массы мясного сырья
Свинина	40	40	40	40
Говядина	50	50	50	50
Шпик	10	10	10	10
Соль	0,8	0,8	0,8	0,8
Нитритно-посолочная смесь	1,2	1,2	1,2	1,2
Сахар	0,8	0,8	0,8	0,8
Орех мускатный	0,1	0,1	0,1	0,1
Кардамон	0,1	0,1	0,1	0,1
Перец черный молотый	0,07	0,07	0,07	0,07
Порошок из ягодных выжимок костяники каменистой (<i>Rúbussaxátilis L.</i>)	–	0,5	0,75	1
Вода, л	–	2,5	3,75	5

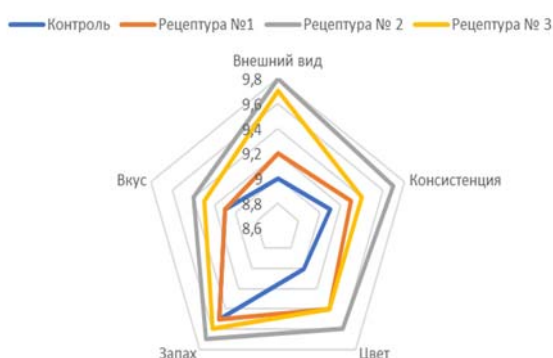


Рисунок 1 – Профилограмма оценок экспертов органолептических показателей разработанных образцов мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из ягодных выжимок костяники каменистой (*Rúbussaxátilis L.*)

Figure 1 – Profile chart of expert assessments of organoleptic indicators of the developed samples of meat snacks (restructured chips) with the addition of powder from berry pomace of stony stone fruit (*Rúbussaxátilis L.*)



Рисунок 2 – Внешний вид наилучшего по органолептическим свойствам образца мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из ягодных выжимок костяники каменистой (*Rúbussaxátilis L.*)

Figure 2 – Appearance of the best, in terms of organoleptic properties, sample of meat snacks (restructured chips) with the addition of powder from the berry pomace of the stony stone fruit (*Rúbussaxátilis L.*)

МЯСНАЯ СНЕКОВАЯ ПРОДУКЦИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ ЯГОДНОГО ПОРОШКА ИЗ ВЫЖИМОК RÚBUS SAXÁTILIS L.

Таблица 2 – Органолептические показатели разработанных мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из ягодных выжимок костяники каменистой (Rúbussaxátilis L.)

Table 2 – Organoleptic characteristics of the developed meat snacks (restructured chips) with the addition of powder from berry pomace of stony stone fruit (Rúbussaxátilis L.)

Показатель	Характеристика показателя			
	Контроль	Рецептура № 1 (дозировка порошка 0,5 %)	Рецептура № 2 (дозировка порошка 0,75 %)	Рецептура № 3 (дозировка порошка 1 %)
Внешний вид	Мясной сыровяленый продукт с чистой, гладкой, сухой поверхностью, с небольшими вкраплениями шпика	Мясной сыровяленый продукт с чистой, гладкой, сухой поверхностью, с небольшими вкраплениями шпика	Мясной сыровяленый продукт с чистой, гладкой, сухой поверхностью, с небольшими вкраплениями шпика	Мясной сыровяленый продукт с чистой, гладкой, сухой поверхностью, с небольшими вкраплениями шпика
Цвет	Красный	Красный	Ярко-красный	Насыщенно-красный
Консистенция	Довольно упругая, не жесткая	Довольно упругая, не жесткая	Довольно упругая, не жесткая	Довольно упругая, не жесткая
Запах и вкус	Свойственный, мясной, с пряным запахом, в меру соленый	Свойственный, мясной, с небольшим привкусом ягод костяники и запахом пряностей, в меру соленый	Свойственный, мясной, с отчетливым привкусом ягод костяники и запахом пряностей, в меру соленый	Свойственный, мясной, с хорошо ощутимым привкусом ягод костяники и запахом пряностей, в меру соленый
Форма	Круглая	Круглая	Круглая	Круглая

Исследуемые свойства разработанных образцов снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из ягодных выжимок костяники (Rúbussaxátilis L.) в различной дозировке при органолептическом исследовании были оценены экспертами довольно высоко. Полученные образцы изделия имели приятный пряный аромат, чистый, свойственный сыровяленым изделиям вкус, с ягодным

послевкусием, красивый красный цвет. Органолептические показатели соответствуют ГОСТ 34159-2017 [8]. Физико-химические показатели выбранного наилучшим экспертами по органолептическим показателям опытного образца мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из ягодных выжимок костяники каменистой (Rúbussaxátilis L.) показана в таблице 3.

Таблица 3 – Физико-химические показатели наилучшего по органолептическим свойствам образца мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из выжимок ягод костяники (Rúbussaxátilis L.) в дозировке 0,75 %

Table 3 – Physical and chemical indicators of the best, in terms of organoleptic properties, sample of meat snacks (restructured chips) with the addition of powder from pomace of berries of stone berries (Rúbussaxátilis L.) at a dosage of 0.75%

Показатель	Значение в исследуемом продукте
Массовая доля нитрита натрия, %	0,0026
Масса доля влаги, %	32,3
Массовая доля жира, %	19,4
Массовая доля хлористого натрия (поваренной соли), %	1,98
Массовая доля белка, %	20,90

Установлено, что свойства и показатели опытного образца мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из выжимок ягод костяники в дозировке 0,75 % от массы мясного сырья соответствуют нормативам ГОСТ 34159-2017 [8].

Показатели безопасности (микробиологические показатели, содержание антибиоти-

ков, токсичных элементов, радионуклидов, пестицидов, нитрозаминов) образца мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из ягодных выжимок костяники (Rúbussaxátilis L.) в дозировке 0,75 % от массы мясного сырья показаны в таблицах 4–7.

Таблица 4 – Показатели микробиологического исследования наилучшего, по органолептическим свойствам, образца мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из выжимок ягод костяники в дозировке 0,75 %

Table 4 – Indicators of a microbiological study of the best, in terms of organoleptic properties, sample of meat snacks (restructured chips) with the addition of powder from bone pomace berries at a dosage of 0.75%

Наименование показателя	Значение в исследуемом образце	По нормативной документации не более
L. monocytogene, КОЕ/г	не обнаружено	в 25 г не допускается
S. Aureus, КОЕ/г	не обнаружено	в 1,0 г не допускается
Сульфитредуцирующие клостридии, КОЕ/г	не обнаружено	в 1,0 г не допускается
КМАФАнМ, КОЕ/г	не обнаружено	не более 1×10^3
БГКП (колиформы), КОЕ/г	не обнаружено	в 1,0 г не допускается
Сальмонеллы, КОЕ/г	не обнаружено	в 25 г не допускается

Таблица 5 – Содержание токсичных элементов в наилучшем по органолептическим свойствам образце мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из выжимок ягод костяники (*Rúbussaxátilis L.*) в дозировке 0,75 %

Table 5 – The content of toxic elements in the best, in terms of organoleptic properties, sample of meat snacks (restructured chips) with the addition of pomace powder of stone berries (*Rúbussaxátilis L.*) at a dosage of 0.75%

Наименование показателя	Значение в исследуемом образце	По нормативной документации допустимые уровни, мг/кг, не более
Мышьяк	0,02±0,001	0,1
Ртуть	0,009±0,001	0,03
Кадмий	0,009±0,001	0,05

Таблица 6 – Содержание антибиотиков в наилучшем по органолептическим свойствам образце мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из ягодных выжимок костяники каменистой (*Rúbussaxátilis L.*) в дозировке 0,75 % от массы мясного сырья

Table 6 – The content of antibiotics in the best, in terms of organoleptic properties, sample of meat snacks (restructured chips) with the addition of powder from berry pomace of stony stone fruit (*Rúbussaxátilis L.*) at a dosage of 0.75% by weight of meat raw materials

Наименование показателя	Значение в исследуемом образце	В соответствии с нормативной документацией допустимые показатели, мг/кг, не более
Левомецетин	не обнаружено	Не допускается (< 0,01 мг/кг)
Хлорамфеникол	не обнаружено	0,0003
Тетрациклиновая группа	не обнаружено	Не допускается (< 0,01 мг/кг)
Гризин	не обнаружено	Не допускается (< 0,5 ед/г)
Бацитрацин	не обнаружено	0,02

Таблица 7 – Содержание нитрозаминов, тяжелых металлов, пестицидов, наилучшего по органолептическим свойствам образца мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из ягодных выжимок костяники каменистой (*Rúbussaxátilis L.*) в дозировке 0,75 % от массы мясного сырья

Table 7 – The content of nitrosamines, heavy metals, pesticides, the best, in terms of organoleptic properties, sample of meat snacks (restructured chips) with the addition of powder from berry pomace of stony stone fruit (*Rúbussaxátilis L.*) at a dosage of 0.75% of the mass of meat raw materials

Наименование показателя	Значение в исследуемом образце	В соответствии с нормативной документацией максимально допустимые уровни, мг/кг, не более
1	2	3
Пестициды		
ГХЦГ (альфа, бета и гамма изомеры), не более, мг/кг	не обнаружено	0,02
ДДТ и его метаболиты, не более, мг/кг	не обнаружено	0,01

**МЯСНАЯ СНЕКОВАЯ ПРОДУКЦИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ ЯГОДНОГО ПОРОШКА ИЗ ВЫЖИМОК
RÚBUS SAXÁTILIS L.**

Продолжение таблицы 7 / Table 7 cont.

1	2	3
Радионуклиды		
Цезий-137, не более, Бг/кг	не обнаружено	200
Стронций-90, не более, Бг/кг	не обнаружено	–
Нитрозамины		
Сумма НДМА и НДЭА	не обнаружено	0,002

Исходя из результатов таблиц 4, 5, 6, 7 выявлено соответствие образца мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из ягодных выжимок костяники (*Rúbussaxátilis L.*) в дозировке 0,75 % от массы мясного сырья ТР ТС 034/2013, ТР ТС 021/2011 и СанПиН 2.3.2.1078–2001 и установлена его безопасность [6–9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получены образцы мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из выжимок ягод костяники каменистой в различной дозировке. Наилучшим по органолептическим свойствам был выявлен образец мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из выжимок ягод костяники (*Rúbussaxátilis L.*) в дозировке 0,75 % от массы мясного сырья. Физико-химические (массовые доли нитрита натрия 0,0026 %, поваренной соли 1,98 %, жира 19,40 %, белка 20,90 %) и показатели безопасности (микробиологические показатели, содержание токсичных элементов, антибиотиков, пестицидов, нитрозаминов и радионуклидов) опытного образца мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из ягодных выжимок костяники (*Rúbussaxátilis L.*) в дозировке 0,75 % соответствовали ГОСТ 34159-2017, ТР ТС 034/2013, ТР ТС 021/2011 и СанПиН 2.3.2.1078–2001 [6–9]. Полученные результаты позволяют рекомендовать данную разработку мясных снеков (реструктурированных чипсов) с добавлением порошка из ягодных выжимок костяники каменистой к массовому производству и массовому потреблению для снижения уровня дефицита важных микро- и макронутриентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мясные снеки: потребители стимулируют рост рынка. Независимый портал для специалистов мясной индустрии «Мясной Эксперт». Электронный ресурс. <https://meat-expert.ru/articles/431-myasnye-sneki-potrebiteli-stimuliruyut-rost-rynka> (дата обращения: 1.05.2023).
2. Шароглазова Л.П., Рыгалова Е.А., Величко Н.А. Применение нетрадиционного растительного сырья в рецептурах мясных полуфабрикатов // Науч. обеспеч. жив-ва Сибири : материалы IV Междунар. науч.-практ. конф. / Составители Л.В. Ефимова, Ю.Г. Любимова; КрасНИИЖ ФИЦ КНЦ СО РАН. 2020. С. 513–518.

3. Величко Н.А., Рыгалова Е.А., Гринюк О.Ю. Разработка технологии хлебобулочных изделий с ягодными выжимками костяники каменистой // Вестник КрасГАУ. 2019. № 4 (145). С. 108–113.
4. Брошко Д.В., Величко Н.А., Рыгалова Е.А. Возможность использования порошка из ягодных выжимок костяники каменистой в рецептурах мясных рубленых полуфабрикатов // Вестник КрасГАУ. 2020. № 2 (155). С. 177–182.
5. Оценка и анализ ингредиентов рецептуры изготовления сыровяленых мясных изделий / Ковалева О.А. [и др.] // Вестник ОрелГАУ. 2018. № 6 (75). С. 27–34.
6. ТР ТС 034/2013. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности мяса и мясной продукции»: принят решением Комиссии Таможенного союза от 9 октября 2013 года № 68. Москва : Изд-во стандартов, 2013. 248 с.
7. 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. 173 с.
8. ГОСТ 34159-2017 Продукты из мяса. Общие технические условия. 2019.01.01. Москва, 2019, 30 с.
9. СанПиН 2.1.4.1116-02 «Продовольственное сырье и пищевые продукты» Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. М. : Информационно-издательский центр Минздрава России, 2002. 128 с.
10. ГОСТ 32796-2014 Свинина. Туши и отрубы. Требования при поставках и контроль качества. 2017.07.01. Москва, 2017, 38 с.
11. ГОСТ 32606-2013 Говядина. Туши и отрубы. Требования при поставках и контроль качества. 2017.07.01. Москва, 2017, 40 с.
12. ГОСТ Р 55485-2013 Продукты из шпика. Технические условия. 2014.07.01. Москва, 2014, 35 с.
13. ГОСТ 51574-2018 Соль пищевая. Общие технические условия 2018.09.01. Москва, 2018, 15 с.
14. ГОСТ Р 58859-2020 Смеси нитритно-посолочные для мясной продукции. Технические условия. 2021.01.01. Москва, 2021, 25 с.
15. ГОСТ 33222-2015 Сахар белый. Технические условия. 2016.07.01. Москва, 2016, 20 с.
16. ГОСТ 29050-91 Пряности. Перец черный и белый. Технические условия. 1993.01.01. Москва, 1993, 25 с.
17. ГОСТ 29052-91 Пряности. Кардамон. Технические условия. 1993.01.01. Москва, 1993, 25 с.
18. ГОСТ 29048-91 Пряности. Мускатный орех. Технические условия. 1993.01.01. Москва, 1993, 25 с.
19. СанПиН 2.1.3684-21 Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы «Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организации и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий». М. : Информационно-издательский центр Минздрава России, 2021. 128 с.

20. ГОСТ 9959-2015 Мясо и мясные продукты. Общие условия проведения органолептической оценки. 2017.01.01. Москва, 2016, 20 с.

21. Happer C., Wellesley L. Meat consumption, behaviour and the media environment: a focus group analysis across four countries. *Food Sec.* 11, 123–139 (2019). doi: 10.1007/s12571-018-0877-1.

22. Brouwer I.D., van Liere M.J., de Brauw A. [et al.]. Reverse thinking: taking a healthy diet perspective towards food systems transformations. *Food Sec.* 13, 1497–1523 (2021). doi: 10.1007/s12571-021-01204-5.

23. Jingjing Liu, Sghaier Chriki, Moïse Kombolo, Matteo Santinello, Sérgio Bertelli Pflanzler, Élise Hocquette, Marie-Pierre Ellies-Oury, Jean-François Hocquette, Consumer perception of the challenges facing livestock production and meat consumption, *Meat Science*, Volume 200, 2023, 109144, ISSN 0309-1740, doi: 10.1016/j.meatsci.2023.109144.

24. Kristi Kerner, Rita Kazemavičiūtė, IviJöudu, Gabrielle Rocchetti, Luigi Lucini, Alo Tänavots, Shehzad Hussain, Petras Rimantas Venskutonis, Evaluation of different blackcurrant seed ingredients in meatballs by using conventional quality assessment and untargeted metabolomics, *Meat Science*, Volume 200, 2023, 109160, ISSN 0309-1740, doi: 10.1016/j.meatsci.2023.109160.

25. Jean-François Hocquette. Consumer perception of livestock production and meat consumption; an overview of the special issue "Perspectives on consumer attitudes to meat consumption", *Meat Science*, Volume 200, 2023, 109163, ISSN 0309-1740, doi: 10.1016/j.meatsci.2023.109163.

26. Chernukha I.M., Nikitina M.A., Aslanova M.A., Qusay A.T. Systemic approach in the development of functional foods for various noncommunicable diseases. *Theory and practice of meat processing.* 2022; 7(3): 164–176. doi: 10.21323/2414-438X-2022-7-3-164-176.

27. Bazhenova B.A., Burkhanova A.G., Zabalueva Yu.Yu., Mordovina A.A. Optimization of protein-lipid complex by its fatty acid and vitamin composition. *Theory and practice of meat processing.* 2021; 6(2):108–117. doi: 10.21323/2414-438X-2021-6-2-108-117.

28. Tsaregorodtseva E.V. An effect of the recipe composition on minced meat properties. *Theory and practice of meat processing.* 2021; 6(2):174–182. doi: 10.21323/2414-438X-2021-6-2-174-182.

29. ГОСТ 33319-2015 Мясо и мясные продукты. Метод определения массовой доли влаги. 2015.06.18. Москва, 2015, 9 с.

30. ГОСТ 9957-2015 Мясо и мясные продукты. Методы определения содержания хлористого натрия. 2015.06.18. Москва, 2015, 10 с.

31. ГОСТ 25011-2017 Мясо и мясные продукты. Методы определения белка. 2017.07.14. Москва, 2017, 16 с.

32. ГОСТ 23042-2015 Мясо и мясные продукты. Методы определения жира. 2015.10.27. Москва, 2015, 16 с.

33. ГОСТ 8558.1-2015 Мясо и мясные продукты. Методы определения нитрита. 2015.12.10. Москва, 2015, 10 с.

34. ГОСТ 10444.15-94 Продукты пищевые. Методы определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов. 1994.10.21. Москва, 1994, 7 с.

35. ГОСТ 26670-91 Продукты пищевые. Методы культивирования микроорганизмов. 1993.01.01. Москва, 1991, 8 с.

36. ГОСТ 26669-85 Продукты пищевые. Подготовка проб для микробиологических анализов. 1986.07.01. Москва, 1986, 10 с.

37. ГОСТ 34141-2017 Продукты пищевые, корма, продовольственное сырье. Определение мышьяка, кадмия, ртути и свинца методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. 2018.07.01. Москва, 2018, 19 с.

38. ГОСТ EN 1528-4-2014 Продукты пищевые с большим содержанием жира. Определение пестицидов и полихлорированных бифенилов (ПХБ). 2014.12.27. Москва, 2014, 10 с.

39. ГОСТ Р 32161-2013 Продукты пищевые. Метод определения содержания цезия Cs-137 2014.07.01. Москва, 2014, 18 с.

Информация об авторах

Е. А. Рыгалова – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология консервирования и пищевая биотехнология» Красноярского государственного аграрного университета.

Л. П. Шароглазова – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология консервирования и пищевая биотехнология» Красноярского государственного аграрного университета.

Н. А. Величко – доктор технических наук, профессор кафедры «Технология консервирования и пищевая биотехнология» Красноярского государственного аграрного университета.

Я. В. Смольникова – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология консервирования и пищевая биотехнология» Красноярского государственного аграрного университета.

REFERENCES

1. Meat snacks: consumers are driving the growth of the market. An independent portal for meat industry specialists "Meat Expert". Retrieved from <https://meat-expert.ru/articles/431-myasnye-sneki-potrebiteli-stimuliruyut-rost-rynka> (date of access: 1.05.2023) (In Russ.).

2. Sharoglazova, L.P., Rygalova, E.A., Velichko, N.A. The use of non-traditional vegetable raw materials in the recipes of semi-finished meat products // *Nauch. provide living in Siberia: materials of the IV Intern. scientific-practical. conf.* Compiled by L.V. Efimova, Yu.G. Lyubimov; KrasNIIZh FRC KSC SB RAS. 2020. S. 513-518 (In Russ.).

3. Velichko, N.A., Rygalova, E.A., Grinyuk, O.Yu. (2019). Development of the technology of bakery products with berry pomace of stony kostyany. *Bulletin of KrasGAU.* 4 (145). 108-113 (In Russ.).

4. Broshko, D.V., Velichko, N.A., Rygalova, E.A. (2020). Possibility of using powder from berry pomace of stony stony in the recipes of minced meat semi-finished products. *Bulletin of KrasGAU.* 2 (155). 177-182 (In Russ.).

5. Kovaleva, O.A. [and etc.]. (2018). Evaluation and analysis of the ingredients of the recipe for the manufacture of cured meat products. *Vestnik OrelGAU.* 6 (75). 27-34 (In Russ.).

6. TR CU 034/2013. (2013). Technical Regulations of the Customs Union "On the safety of meat and meat products": adopted by the decision of the Commission of the Customs Union of October 9, 2013. No. 68. Moscow: Publishing House of Standards, 248 p (In Russ.).

7. TR TS 021/2011. (2011). Technical Regulations of the Customs Union "On the Safety of Food Products": adopted by decision of the Commission of the Customs Union dated December 9, 2011. No. 880. Moscow: Standards Publishing House. 173 p.

8. GOST 34159-2017 Meat products. General technical conditions. 2019.01.01. Moscow, 2019, 30 p.

9. SanPiN 2.1.4.1116-02. (2002). Food raw materials and food products" Hygienic requirements for the safety and nutritional value of food products. Sanitary and epidemiological rules and regulations. M. : Information and Publishing Center of the Ministry of Health of Russia, 128 p.

10. GOST 32796-2014 (2017). Pork. Carcasses and chops. Supply requirements and quality control. 2017.07.01. Moscow, 38 p.

МЯСНАЯ СНЕКОВАЯ ПРОДУКЦИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ ЯГОДНОГО ПОРОШКА ИЗ ВЫЖИМОК RŪBUS SAXĀTILIS L.

11. GOST 32606-2013 (2017). Beef. Carcasses and cuts. Supply requirements and quality control. 2017.07.01. Moscow, 40 p.
12. GOST R 55485-2013. (2014). Lard products. Technical conditions. 2014.07.01. Moscow, 35 p.
13. GOST 51574-2018. (2018). Food salt. General technical conditions) 2018.09.01. Moscow, 15 p.
14. GOST R 58859-2020. (2021). Nitrite-curing mixtures for meat products. Technical conditions. 2021.01.01. Moscow, 25 p.
15. GOST 33222-2015. (2016). White sugar. Technical conditions. 2016.07.01. Moscow, 20 p.
16. GOST 29050-91. (1993). Spices. Black and white pepper. Technical conditions. 1993.01.01. Moscow, 25 p.
17. GOST 29052-91. (1993). Spices. Cardamom. Technical conditions. 1993.01.01. Moscow, 25 p.
18. GOST 29048-91 Spices. Nutmeg. Technical conditions. 1993.01.01. Moscow, 1993, 25 p.
19. SanPiN 2.1.3684-21. (2021). Sanitary and epidemiological rules and regulations "Sanitary and epidemiological requirements for the maintenance of territories of urban and rural settlements, water bodies, drinking water and drinking water supply, atmospheric air, soils, residential premises, operation of industrial and public premises, organization and implementation of sanitary and anti-epidemic (preventive) measures." M. : Information and Publishing Center of the Ministry of Health of Russia, 128 p.
20. GOST 9959-2015. (2016). Meat and meat products. General conditions for conducting organoleptic assessment. 2017.01.01. Moscow, 20 p.
21. Happer, C., Wellesley, L. (2019). Meat consumption, behavior and the media environment: a focus group analysis across four countries. Food Sec. 11, 123-139. doi: 10.1007/s12571-018-0877-1.
22. Brouwer, I.D., van Liere, M.J., de Brauw, A. [et al.]. (2021). Reverse thinking: taking a healthy diet perspective towards food systems transformations. Food Sec. 13, 1497-1523. doi: 10.1007/s12571-021-01204-5.
23. Jingjing Liu, Sghaier Chriki, Moïse Kombolo, Matteo Santinello, Sérgio Bertelli Pflanzler, Élise Hocquette, Marie-Pierre Ellies-Oury, Jean-François Hocquette (2023). Consumer perception of the challenges facing livestock production and meat consumption, Meat Science, Volume 200, 2023, 109144, ISSN 0309-1740. doi: 10.1016/j.meatsci.2023.109144.
24. Kristi Kerner, Rita Kazernavičiūtė, Ivi Jōudu, Gabriele Rocchetti, Luigi Lucini, Alo Tānavots, Shehzad Hussain, Petras Rimantas Venskutonis. (2023). Evaluation of different blackcurrant seed ingredients in meatballs by using conventional quality assessment and untargeted metabolomics, Meat Science, Vol. 200, 2023, 109160, ISSN 0309-1740. doi: 10.1016/j.meatsci.2023.109160.
25. Jean-François Hocquette. (2023). Consumer perception of livestock production and meat consumption; an overview of the special issue "Perspectives on consumer attitudes to meat consumption", Meat Science, Volume 200, 2023, 109163, ISSN 0309-1740. doi: 10.1016/j.meatsci.2023.109163.
26. Chernukha, I.M., Nikitina, M.A., Aslanova, M.A., Qusay, A.T. (2022). Systemic approach in the development of functional foods for various noncommunicable diseases. Theory and practice of meat processing. 2022; 7(3):164-176. doi: 10.21323/2414-438X-2022-7-3-164-176.
27. Bazhenova, B.A., Burkhanova, A.G., Zabalueva, Yu.Yu., Mordovina, A.A. (2021). Optimization of protein-lipid complex by its fatty acid and vitamin composition. Theory and practice of meat processing. 2021; 6(2): 108-117. doi: 10.21323/2414-438X-2021-6-2-108-117.
28. Tsaregorodtseva, E.V. (2021). An effect of the recipe composition on minced meat properties. Theory and practice of meat processing. 2021; 6(2): 174-182. doi: 10.21323/2414-438X-2021-6-2-174-182.
29. GOST 33319-2015. (2015). Meat and meat products. Method for determining the mass fraction of moisture. 2015.06.18. Moscow, 2015, 9 p.
30. GOST 9957-2015. (2015). Meat and meat products. Methods for determining sodium chloride content. 2015.06.18. Moscow, 2015, 10 p.
31. GOST 25011-2017. (2017). Meat and meat products. Methods for protein determination. 2017.07.14. Moscow, 2017, 16 p.
32. GOST 23042-2015. (2015). Meat and meat products. Methods for determining fat. 2015.10.27. Moscow, 2015, 16 p.
33. GOST 8558.1-2015. (2015). Meat and meat products. Methods for determining nitrite. 2015.12.10. Moscow, 2015, 10 p.
34. GOST 10444.15-94. (1994). Food products. Methods for determining the number of mesophilic aerobic and facultative anaerobic microorganisms. 1994.10.21. Moscow, 1994, 7 p.
35. GOST 26670-91. (1993). Food products. Methods for cultivating microorganisms. 1993.01.01. Moscow, 1991, 8 p.
36. GOST 26669-85. (1986). Food products. Preparation of samples for microbiological analyses. 1986.07.01. Moscow, 1986, 10 p.
37. GOST 34141-2017. (2018). Food products, feed, food raw materials. Determination of arsenic, cadmium, mercury and lead by inductively coupled plasma mass spectrometry. 2018.07.01. Moscow, 2018, 19 p.
38. GOST EN 1528-4-2014. (2014). Food products with a high fat content. Determination of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs). 2014.12.27. Moscow, 2014, 10 p.
39. GOST R 32161-2013. (2014). Food products. Method for determining the content of cesium Cs-137 2014.07.01. Moscow, 2014, 18 p.

Information about the authors

E.A. Rygalova - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Canning Technology and Food Bio-Technology, Krasnoyarsk State Agrarian University.

L.P. Sharoglazova - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Canning Technology and Food Bio-Technology, Krasnoyarsk State Agrarian University.

N.A. Velichko - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Canning Technology and Food Bio-Technology, Krasnoyarsk State Agrarian University.

Ya.V. Smolnikova - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Canning Technology and Food Bio-Technology, Krasnoyarsk State Agrarian University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 30 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 30 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.



Научная статья
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)
УДК641.1/.3

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.011



НОВЫЙ ВИД МЯСНОГО ПРОДУКТА СО СПИРУЛИНОЙ

Надежда Павловна Шевченко¹, Марина Васильевна Каледина²,
Татьяна Сергеевна Павличенко³, Виктория Петровна Витковская⁴,
Людмила Викторовна Волощенко⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Белгородский государственный аграрный университет им. В.Я. Горина, Белгород, Россия

¹ Shevchenko_NP@bsaa.edu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4786-7432>

² Kaldina_MV@bsaa.edu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5835-996X>

³ Pavlichenko_TS@bsaa.edu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7116-158X>

⁴ Vitkovskaya_VP@bsaa.edu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1217-1862>

⁵ Volshenko_LV@bsaa.edu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1217-1862>

Аннотация. Актуальность проведения исследований представлена в соответствии с программой государственной политики Российской Федерации в области здорового питания населения и производства продуктов функциональной направленности. Целью данной работы являлось проведение оценки функционально-технологических свойств спирулины и разработка рецептуры мясного продукта, обогащенного спирулиной. В процессе научного исследования и решения необходимых задач использовались общепринятые ГОСТы, стандартные, стандартизированные и модифицированные методики. Объектом исследования стал порошок спирулины (ОРГТИМУМ), модельные фаршевые системы из свинины, мясные полуфабрикаты в тесте. При оценке функционально-технологических свойств спирулины были получены результаты химического состава порошка спирулины: массовая доля белка – 57 %, массовая доля жира – 7 %, массовая доля углеводов – 20 %. Также полученные результаты исследования показали важные в мясной промышленности свойства, которыми обладает данная добавка: водопоглощающая способность – 117,8 %, жиропоглощающая – 117,0 %, степень набухаемости – 177,6 %. При этом спирулина не имеет гелеобразующей и эмульгирующей способности. Добавление спирулины положительно сказывалось на сохранности образцов модельных фаршевых систем после термической обработки. Полученные данные подтверждают технологическую ценность данного ингредиента. В работе разработана рецептура мясных полуфабрикатов в тесте 7 вариантов процентного соотношения порошка спирулины. Наиболее высокие технологические, функциональные и органолептические свойства проявили полуфабрикаты по разработанной рецептуре с дозой внесения спирулины в начинку для мясных полуфабрикатов в тесте (пельменей) 1 %.

Ключевые слова: растительное сырье, спирулина, функционально-технологические свойства, функциональные мясные продукты, мясные полуфабрикаты.

Для цитирования: Новый вид мясного продукта со спирулиной / Н. П. Шевченко [и др.] // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 84–91. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.011. EDN: <https://elibrary.ru/PSYIJM>.

Original article

A NEW TYPE OF MEAT PRODUCT WITH SPIRULINA

Nadezhda P. Shevchenko ¹, Marina V. Kaledina ², Tatiana S. Pavlichenko ³,
Victoria P. Vitkovskaya ⁴, Lyudmila V. Voloshchenko ⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Belgorod State Agrarian University named after V.Ya. Gorin, Belgorod, Russia

¹ Shevchenko_NP@bsaa.edu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4786-7432>

² Kaldina_MV@bsaa.edu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5835-996X>

³ Pavlichenko_TS@bsaa.edu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7116-158X>

⁴ Vitkovskaya_VP@bsaa.edu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1217-1862>

⁵ Volshenko_LV@bsaa.edu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1217-1862>

Abstract. The relevance of research is presented in accordance with the program of the state *politika*. The relevance of research is presented in accordance with the program of the state policy of the Russian Federation in the field of healthy nutrition of the population and the production of functional products. The purpose of this work was to evaluate the functional and technological properties of spirulina and to develop a recipe for a meat product enriched with spirulina. In the process of scientific research and solving the necessary tasks, generally accepted GOST standards, standard, standardized and modified methods were used. The object of the study was spirulina powder (ORGTIMUM), model minced pork systems, meat semi-finished products in the dough. When evaluating the functional and technological properties of spirulina, the results of the chemical composition of spirulina powder were obtained: the mass fraction of protein - 57%, the mass fraction of fat - 7%, the mass fraction of carbohydrates - 20%. The results of the study also showed important properties in the meat industry that this additive possesses: water-absorbing capacity - 117.8%, fat-absorbing capacity - 117.0%, the degree of swelling is 177.6%. At the same time, spirulina has no gel-forming and emulsifying ability. The addition of spirulina had a positive effect on the safety of samples of model minced pork systems after heat treatment. The data obtained confirms the technological value of this ingredient. The paper has developed a recipe for semi-finished meat products in the dough in 7 variants of the percentage ratio of spirulina powder. The highest technological, functional and organoleptic properties were shown by semi-finished products according to the developed recipe with a dose of spirulina in the filling for meat semi-finished products in the dough (dumplings) of 1%.

Keywords: vegetable raw materials, spirulina, functional and technological properties, functional meat products, meat semi-finished products.

For citation: Shevchenko, N.P., Kaledina, M.V., Pavlichenko, T.S., Vitkovskaya, V.P. & Voloshchenko, L.V. (2024). A new type of meat product with spirulina. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 84-91. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.011. EDN: <https://elibrary.ru/PSYIJM>.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день часть рынка продуктов питания занимают продукты функционального назначения. И в последнее время интерес к этим продуктам проявляют не только ученые, но и рядовые граждане.

В качестве инновационного и нетрадиционного компонента для продуктов функционального питания могут быть предложены водоросли.

Spirulina platensis (сине-зеленые водоросли, род цианобактерий) обладает уникальной способностью накапливать питательные и биологически активные вещества. Многие виды спирулины легко усваиваются, обладают пребиотическим эффектом. К наиболее ценным макрокомпонентам этой

водоросли относят белок, содержание которого в сухом веществе составляет 60–70 г. По своим биологическим свойствам он превосходит даже мясной белок. Спирулина богата антиоксидантными и противовоспалительными веществами, в том числе каротином. *Spirulina platensis* – мощный антиоксидант, защищающий от атеросклероза и сердечно-сосудистых заболеваний. Она является ценным источником витаминов, минералов и микроэлементов. По сути, спирулина – это не просто водоросль, а биологически активная добавка к пище [1].

Некоторые исследования показали, что спирулина может быть использована в производстве продуктов питания в качестве биологически активной добавки.

Так, Люо А. и др. [2] в опытах по добав-

лению сине-зеленой водоросли в полуфабрикат «свинина по-китайски» установили, что образцы продукта, в состав которого входила спирулина, обладал выраженными антиоксидантными и антиокислительными свойствами. Авторы считают, что водоросль может заменить синтетические антиоксиданты в мясопродуктах.

Дьюда-Чодак А. и его коллеги доказали, что спирулина обладает бактерицидным действием на многие виды бактерий и положительно влияет на срок хранения продуктов [3].

Парада Дж.Л. и др. [4] считают, что цианобактерии могут стимулировать рост и выживание пробиотических культур. В работе показана синергетическая связь между бактериями и «полезными» микроорганизмами.

Ученые кафедры «Технология хлеба и макаронных изделий» МГУПП провели исследования, в результате которого было установлено, что добавление спирулины оказывает положительное воздействие на гидрофильную фракцию хлебопекарного теста. Добавка также способствовала уменьшению очерствения хлеба [5].

Исследование Агаева И.А. и др. [6] показало, что водоросль повышает функциональность и технологические свойства мясного паштета. В целом улучшалось качество готового продукта.

В работе Баркала М. и др. [7] изучалось влияние водорослей на структуру и текстуру консервированных рыбных гамбургеров. Наилучшие вкусовые качества были у рыбных бургеров, в состав которых входила спирулина. Микроводоросли проявляли высокие водоудерживающие свойства, а также способность к удержанию жира. Введение в рецептуру спирулины увеличивало срок годности продукта.

Таким образом, анализ отечественной и зарубежной литературы показал, что спирулину можно использовать в качестве инновационного компонента для продуктов питания «нового поколения».

Цель работы – провести оценку функционально-технологических свойств спирулины и разработать рецептуру мясного полуфабриката, обогащенного спирулиной.

МЕТОДЫ

В процессе реализации задач эксперимента и определения характеристик объектов исследования использовались общепринятые ГОСТы, стандартные, стандартизированные и модифицированные методики, удовлетворяющие целям исследований. При возможно-

сти выбора предпочтение отдавалось инструментальным и автоматизированным методам исследований. Эксперимент был выполнен в трехкратной повторности. Погрешность измерений оценивали по нормальному закону распределения ошибок (закону Гаусса) определением среднеквадратичного отклонения усредненного результата от истинного значения.

Объекты исследования: порошок спирулины (ОРГТИМУМ), модельные фаршевые системы из свинины, мясные полуфабрикаты в тесте (пельмени).

Химический состав порошка спирулины: массовая доля белка – 57 %, массовая доля жира – 7 %, массовая доля углеводов – 20 %.

При проведении комплекса физико-химических исследований применялись следующие методы:

- определение массовой доли влаги и сухих веществ инфракрасным термогравиметрическим методом – на анализаторе влажности Эвлас-2М (Сибагроприбор, Россия);
- определение активной кислотности – на pH-метре/ионометре IPL-201 (MULTITEST "Semiko");
- химический состав образцов – на экспресс-анализаторе мяса DA 6200 NIR Analyzer (Perten Instruments);
- определение потерь при термической обработке – путем взвешивания готового и сырого продукта;
- определение влагоудерживающей способности (ВУС) – методом центрифугирования;
- определение эмульгирующей способности – методом диспергирования растительного жира с белковым раствором спирулины;
- определение водопоглощающей способности (ВПС) – путем отношения массы продукта после замачивания к массе продукта до замачивания в воде;
- исследование жиропоглощающей способности (ЖПС) – путем отношения массы продукта после замачивания к массе продукта до замачивания в жире;
- определение степени набухаемости – методом центрифугирования набухшего образца;
- определение гелеобразующей способности – по наличию геля в термообработанных гидратированных образцах;
- определение перекисного числа – по ГОСТ 34118-2017.

Исследования выполнены на базе лаборатории «Исследования сырья и продуктов животного происхождения» Белгородского ГАУ.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В производстве мясoproдуктов при применении новых добавок или видов сырья необходимо знать их функционально-технологические свойства (ФТС), чтобы достоверно прогнозировать поведение пищевых систем в процессе технологической обработки и получения готовой продукции, а также в процессах хранения конечного продукта.

При оценке ФТС спирулины выявлено, что водопоглощающая способность добавки составила 117,8 %, жиропоглощающая – 117,0 %, степень набухаемости – 177,6 %. При этом спирулина не имеет гелеобразующей и эмульгирующей способности (рис. 1).

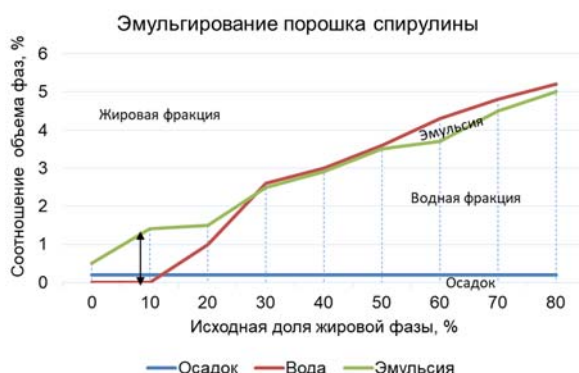


Рисунок 1 – Диаграмма соотношений фаз при оценке эмульгирующей способности спирулины

Figure 1 – Diagram of phase ratios in assessing the emulsifying ability of spirulina



Рисунок 2 – Качественные показатели модельных фаршевых систем из свинины со спирулиной

Figure 2 – Qualitative indicators of model minced pork systems with spirulina

Оценка влияния порошка спирулины на качественные показатели модельных фарше-

вых систем из свинины показала (рис. 2), что с увеличением дозы спирулины (1–5 %) повышается содержание белка и снижается содержание жира. При этом за счет некоторого снижения рН (с 6,21 до 5,5 ед.) при увеличении дозы спирулины свыше 3 % влагосвязывающая способность снижалась (рис. 3).

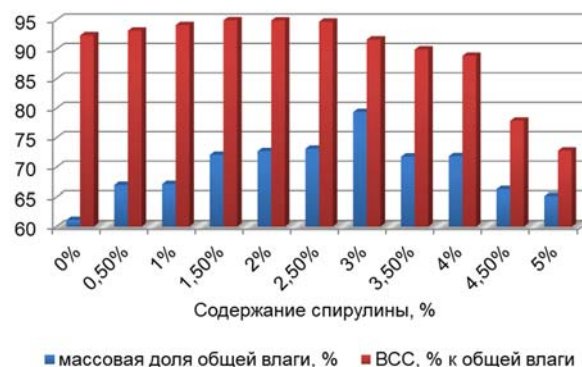


Рисунок 3 – Влагосвязывающая способность модельных фаршевых систем из свинины

Figure 3 – Moisture binding capacity of model minced pork systems

При хранении образцов модельных фаршевых систем при температуре 4–6 °С в течение 10 суток отмечено повышение перекисного числа, что свидетельствует об усилении окислительной порчи с дозой повышения вводимой добавки (рис. 4).

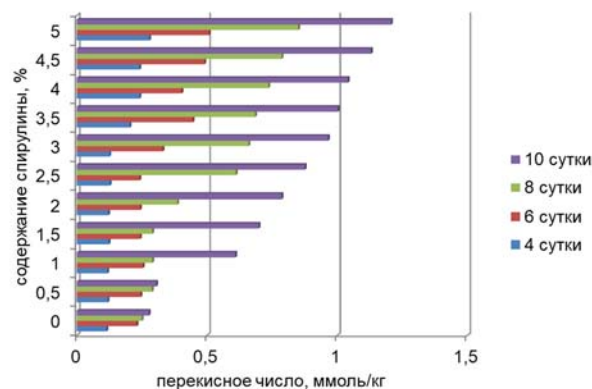


Рисунок 4 – Диаграмма зависимости изменения перекисного числа модельных фаршевых систем из свинины со спирулиной

Figure 4 – Diagram of the dependence of the change in the peroxide number of model minced pork systems with spirulina

Спирулина оказывала значительное влияние на органолептические показатели. Цвет изменялся от слабо-зеленого до изумрудного, консистенция при дозе внесения 3 % и более становилась более пластичной, усиливался рыбный запах.

Далее все изученные качественные показатели сырых образцов были оценены после тепловой обработки (варка в оболочке до температуры в центре 72 °С). Результаты представлены в таблице 1.

В образцах после тепловой обработки также характерно снижение массовой доли жира и повышение содержания белка. Причем значение показателя белка несколько выше, чем в сырых образцах из-за концентрирования сухих веществ в процессе тепловой обработки. Отмечено, что с повышением дозы спирулины снижаются потери и повы-

шается влагоудерживающая способность. Активная кислотность образцов находилась в пределах нормы, что позволяет предположить об устойчивости в процессе хранения. В свою очередь, значение перекисного числа в процессе хранения готовых образцов с повышением дозы спирулины снижалось. Через 10 суток хранения при дозе спирулины 3 % показатель перекисного числа был ниже более чем в 2 раза по сравнению с контролем, при дозе 5 % перекисное число в течение всего времени хранения составило $0,02 \pm 0,01$ ммоль/кг.

Таблица 1 – Качественные показатели мясных фаршевых систем со спирулиной после варки (P 0,95, n = 3)

Table 1 – Recipes of experimental samples of meat semi-finished products with spirulina in the dough (P 0,95, n = 3)

Содержание спирулины, %	Массовая доля, %						Перекисное число, ммоль /кг через 10 суток	рН, ед.	ВУС, %	Потери тепловой обработки, %
	жира	влаги	белка	коллагена	зола	соли				
0	16,97	62,5	16,83	1,78	2,17	0,91	1,105	6,3	76,6	36,6
0,5	15,13	62,69	17,17	1,72	2,6	0,9	1,029	6,1	77,1	24,05
1	14,89	65,9	18,43	1,73	2,65	0,89	0,953	6,0	73,13	21,19
1,5	12,01	64,48	18,69	1,72	2,88	0,9	0,864	5,97	82,4	20,8
2	11,73	64,77	19,16	1,73	3,18	0,9	0,699	5,96	85,06	19,5
2,5	11,14	65,5	19,49	1,71	4,19	0,9	0,635	5,91	87,15	18,6
3	10,66	63,58	19,99	1,77	4,19	0,9	0,508	5,83	88,58	17,37
3,5	10,45	63,02	20,2	1,74	4,19	0,9	0,241	5,79	88,94	16,5
4	10,14	60,1	20,4	1,72	4,25	0,91	0,165	5,77	91,26	8,1
4,5	9,54	61,4	20,58	1,79	4,25	0,89	0,051	5,76	93,94	5,07
5	6,98	65,3	20,66	1,71	4,48	0,9	0,02	5,72	96,96	4,9

Оценка органолептических показателей образцов показала, что в образцах с содержанием спирулины от 3,5 % и выше появляются выраженный металлический привкус и запах водоросли. Цвет ярко-изумрудный, что сильно отталкивало дегустаторов при оценке изделия.

Далее было принято решение для практического использования потенциала спирулины в качестве экспериментального продукта выбрать полуфабрикаты в тесте – пельмени «Свинные» (ТУ 9214-042-13160604-03). Рецептуры опытных образцов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Рецептуры опытных образцов мясных полуфабрикатов в тесте

Table 2 – Recipes of experimental samples of meat semi-finished products in the dough

Наименование	Контроль	Образец 1 (1 %)	Образец 2 (2 %)	Образец 3 (3 %)
1	2	3	4	5
Сырье для фарша, кг, на 100 кг несоленого сырья				
Свинина жилованная жирная	83	83	83	83
Лук репчатый свежий очищенный	13	13	13	13
Сухой укроп	3	2	1	-
Спирулина	-	1	2	3
Яичный меланж для фарша	1	1	1	1
Итого сырье для фарша:	100	100	100	100

НОВЫЙ ВИД МЯСНОГО ПРОДУКТА СО СПИРУЛИНОЙ

Продолжение таблицы 2 / Table 2 cont.

1	2	3	4	5
Вода для фарша сверх рецептуры	20	20	20	20
Сырье для теста, кг, на 100 кг сырья				
Яичный меланж для теста	8	8	8	8
Мука пшеничная высшего сорта	72	72	72	72
Вода	20	20	20	20
Итого сырье для теста:	100	100	100	100
Добавки пряности и материалы, кг на 100 кг сырья				
Соль пищевая для фарша	1,5	1,5	1,5	1,5
Сахар белый	0,2	0,2	0,2	0,2
Перец душистый молотый	0,2	0,2	0,2	0,2
Мука на подсыпку	1	1	1	1

Полуфабрикат изготавливали по классической технологии, в базовой рецептуре производили замену сухого укропа на порошок спирулины от 0 до 3 %. Внешний вид готового продукта после варки представлен на рисунке 5.



Рисунок 5 – Внешний вид образцов пельменей с внесением в фарш спирулины

Figure 5 – Appearance of dumplings samples with the addition of spirulina to the minced meat

Готовый продукт оценивали органолептически по 5 дескрипторам: вкус, цвет, запах, консистенция, внешний вид (рисунок 6).

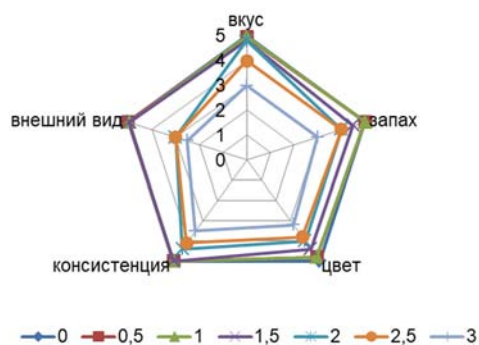


Рисунок 6 – Профиллограмма органолептической оценки

Figure 6 – Organoleptice valuation profile

Наиболее близким к контролю были образцы пельменей с дозой спирулины, не превышающей 1 %. С увеличением дозы спирулины

проявляется посторонний специфический запах и нетрадиционный цвет продукта.

ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенная оценка функционально-технологических свойств спирулины выявила, что водоросль способна связывать и удерживать воду, что, по всей видимости, связано с наличием полисахаридов в ее структуре и белка [8–11]. Однако добавка не проявила свойства гелеобразователя и эмульгатора.

При внесении спирулины в модельные фаршевые системы увеличивалась массовая доля белка за счет высокой концентрации растительного белка в самой добавке (57 %), тогда как содержание жира закономерно снижалось. Однако при повышении дозы спирулины свыше 3 % снижалась влагосвязывающая способность мясных фаршевых систем. Возможно, это связано с тем, что в порошке спирулины весьма высокое содержание кальция и в среднем составляет 1315 мг/кг [12]. Значительное содержание кальция негативно отражается на ВСС модельных фаршевых систем. Кроме того, сдвигалось рН образцов к изоэлектрической точке белка, что также негативно сказывалось на ВСС и ВУС.

В сырых фаршах наличие спирулины вызывало более интенсивное окисление липидов. Предположительно из-за перемешивания фарша происходило аэрирование продукта и ряд компонентов спирулины в присутствии кислорода запускали процессы образования перекиси. Не последнюю роль играет и наличие в спирулине двухвалентного железа, которое быстро окисляется. Такой вывод сделан из следующих положений: многочисленные исследования подтверждают, что спирулина – источник легкоусвояемого железа [13, 14], а это возможно только в форме двухвалентного железа наподобие железа

гемоглобина крови. Кроме того, в самой спирулине содержатся полиненасыщенные жирные кислоты [15], концентрация которых увеличивается при повышении дозы вносимой добавки. После тепловой обработки железо переходит в трехвалентную форму. И далее процессы, тормозящие окислительную порчу, преобладают, в частности антиоксидантные свойства хлорофилла и других антиоксидантов спирулины [16], о чем свидетельствует динамика изменения перекисного числа в процессе хранения готового продукта.

Второй этап исследования по практическому использованию спирулины в мясопродуктах показал, что внесение добавки приводит к увеличению водосвязывающей и водоудерживающей способностей мясной начинки пельменей после термообработки, что связано с перераспределением влаги в структуре мышечного белка и белка спирулины, способного связать и удержать воду. Полученные данные по водородному показателю показывают, что в готовых продуктах показатель меняется незначительно, что тоже положительно сказалось на водосвязывающей, водоудерживающей способностях и сочности продукта.

Органолептическая оценка образцов показала, что максимально возможная доза внесения спирулины не более 1 %. В этом случае вареные пельмени имели приятный вкус и аромат, свойственный данному виду продукта. Фарш имел аромат лука, пряностей, без посторонних запахов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время большой интерес представляет возможность использования микроводорослей в технологии инновационных функциональных пищевых продуктов. Спирулина – уникальная водоросль, имеет огромный потенциал к использованию, связанный с наличием ряда биологически активных веществ. Оценка функционально-технологических свойств спирулины и возможности ее использования в мясных продуктах (пельменях) позволила сделать следующие выводы:

- водопоглощающая способность порошка составила 117,8 %, жиропоглощающая – 117,0 %, степень набухаемости – 177,6 %. При этом спирулина не имеет гелеобразующей и эмульгирующей способностей;

- в модельных фаршевых системах внесение порошка спирулины приводило к повышению общего содержания белка и снижению массовой доли жира;

- внесение порошка спирулины в модельные фаршевые системы из свинины до

3 % повышает связь влаги в образцах, однако свыше 3 % снижало ВСС;

- порошок спирулины в сырых фаршах из свинины ускорял процессы окислительной порчи;

- после тепловой обработки образцов с повышением дозы спирулины процесс окисления липидов замедляется;

- наиболее приемлемая доза внесения спирулины в начинку для мясных полуфабрикатов в тесте (пельменей) составила 1 %;

- была разработана рецептура нового вида мясного полуфабриката в тесте, обогащенного спирулиной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Galasso, C. & Gentile, A. & Orefice, I. [et al.]. (2019). Microalgal derivatives as potential nutraceutical and food supplements for human health: a focus on cancer prevention and interception // *Nutrients*. 2019; 11:1226.

2. Luo, A. & Feng, J. & Hu, B. [et al.]. (2018). *Arthrospira (Spirulina) platensis* extract improves oxidative stability and product quality of Chinese-style pork sausage / *J Appl Phycol*. 2018; 30:1667-1677 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10811-017-1347-4>.

3. Duda-Chodak, A. (2013). Impact of water extracts of *Spirulina (WES)* on bacteria, yeasts and molds. *Acta Scientiarum polonorum // Technologia Alimentaria*. 2013;12(1):33-39.

4. Parada, J.L. & Zulpa de Caire, G. & Zaccaro de Mulé, M.C. & Storni de Cano, M.M. (2018). Lactic acid bacteria growth promoters from *Spirulina platensis* // *Int J Food Microbiol*. 2018;45:225-228. doi: 10.1016/S0168-1605(98)00151-274.

5. Belyavskaya, I.G. (2019). Scientific and practical fundamentals of bakery products technology with directed correction of nutritional value and antioxidant properties. Diss. for the degree of Doctor of Technical Sciences: 05.18.01. [Place of protection: Moscow State University of Food Production]. Moscow. (In Russ.).

6. Belyavskaya, I.G., Chernykh, V.Ya. & Grishina, L.N. (2012). Determination of antioxidant capacity of bakery products with spirulina. *Bread products*. (5). 46-47. (In Russ.).

7. Ageev, I.A., Mamaev, A.V. & Mamaeva, O.A. (2020). Functional and technological properties of liver paste with a protein complex of blue-green algae spirulina. In the collection: Actual problems of modern science: theory and practice. Materials of the International (correspondence) scientific and practical conference. Under the general editorship of A.I. Vostretsov. Neftekamsk. 161-165. (In Russ.).

8. Barkallah, M. & [et al.]. (2019). Effect of spirulina platensis biomass with high polysaccharides content on quality attributes of common carp (*Cyprinus carpio*) and common barbel (*Barbus barbus*) fish burgers // *Appl. Sci*. 2019;9:21-77.

9. Tom, M.M. & Bernaerts & Lore Geysen [et al.]. (2019). The potential of microalgae and their biopolymers as structuring ingredients in food: A review, *Bio-technol ADV*. 2019;37(8):107419. doi:10.1016.

10. Zugčić, T. & Abdelkebir, R. & Barba, F.J. & [et al.]. (2018). Effects of pulses and microalgal proteins on quality traits of beef patties. *J Food Sci Technol.* 2018;55(11):4544-4553. doi: 10.1007/s13197-018-3390-9.6.

11. Kurd, F. & Samavati, V. (2015). Water soluble polysaccharides from *Spirulina platensis*: Extraction and in vitro anti-cancer activity. *Int. J. Biol. Macromol.* 2015;74:498-506.

12. Rumyantseva, V.V., Khmeleva, E.V. & Zhizhina, L.A. (2018). Prospects of using microalgae spirulina. *Scientific Journal of ITMO Research University. The series "Processes and devices of food production".* № 3. 20-25. (In Russ.).

13. Anikin, S.S., Zabolotnov, V.A. & Rybalka, A.N. (2015). Prevention of anemia progression in pregnant women with the use of spirulina syrup "vitaspurum". *Tauride Medico-Biological Bulletin.* 18(1). 7-10. (In Russ.).

14. Ghaeni, M. & Roomiani, L. (2016). Review for application and medicine effects of *Spirulina*, *Spirulina platensis* microalgae. *JOAAT.* 2016;3:114-117.

15. Handayania, N.A. & Ariyantib, D. & Hadiyanto, H. (2011). Potential Production of Polyunsaturated Fatty Acids from Microalgae. *Intern. J. Sci. Eng.* 2011;2:3-16.

16. Caporgno, M.P. & Mathys, A. (2018). Trends in microalgae incorporation into innovative food products with potential health benefits. *Front Nutr.* 2018;5:58. doi:10.3389/fnut.2018.00058.

Информация об авторах

Н. П. Шевченко – доцент, кандидат технических наук, технологический факультет, Белгородский государственный аграрный университет им. В.Я. Горина, Россия.

М. В. Каледина – доцент, кандидат технических наук, технологический факультет,

Белгородский государственный аграрный университет им. В.Я. Горина, Россия.

Т. С. Павличенко – технолог, аспирант технологического факультета, Белгородский государственный аграрный университет им. В.Я. Горина, Россия.

В. П. Витковская – преподаватель, кандидат сельскохозяйственных наук, технологический факультет, Белгородский государственный аграрный университет имени В.Я. Горина, Россия.

Л. В. Волощенко – доцент, кандидат сельскохозяйственных наук, технологический факультет, Белгородский государственный аграрный университет им. В.Я. Горина, Россия.

Information about the authors

N.P. Shevchenko - associate professor, PhD in Technical Sciences, technological faculty Belgorod State Agricultural University named after V.Ya. Gorin, Russia.

M.V. Kaledina - associate professor, PhD in Technical Sciences, technological faculty Belgorod State Agricultural University named after V.Ya. Gorin, Russia.

T.S. Pavlichenko - technologist, postgraduate student, faculty of technology Belgorod State Agrarian University. V.Ya. Gorin, Russia.

V.P. Vitkovskaya - Lecturer, Candidate of Agricultural Sciences, Faculty of Technology Belgorod State Agrarian University named after V.Ya. Gorin, Russia.

L.V. Voloshchenko - Associate Professor, Candidate of Agricultural Sciences, Faculty of Technology. Belgorod State Agrarian University. V.Ya. Gorin, Russia.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 5 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 5 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.



Научная статья
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)
УДК 616.33-002.44:664.5

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.012



ФИЗИКА ПРИСТЕНОЧНОГО ПИЩЕВАРЕНИЯ. ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СПЕЦИЙ НА РАЗВИТИЕ ЯЗВЕННОЙ БОЛЕЗНИ

Юрий Игнатьевич Матвеев¹, Елена Витальевна Аверьянова²

¹ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля» РАН, Москва, Россия, yu.matveev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4670-9846>

²Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», Бийск, Россия, averianova.ev@bti.secna.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2144-1238>

Аннотация. Специи и травы используются в кулинарии не только для придания кушаньям особого вкуса и аромата, но они также благоприятно влияют на пищеварение и обменные процессы. Однако следует помнить, что избыточное количество специй может способствовать развитию ряда заболеваний желудочно-кишечного тракта. Так, главной причиной наиболее распространенного заболевания двенадцатиперстной кишки – дуоденита – воспаления слизистой оболочки кишечника является неправильное питание, в том числе употребление чрезмерно острой или кислой пищи. Материалом исследования послужили доступные аналитические данные о влиянии специй на состояние желудочно-кишечного тракта в условиях развития язвенной болезни, а также данные о физике пристеночного пищеварения. Рассмотрено влияние специй восточных кухонь на развитие рецидивов язвенной болезни двенадцатиперстной кишки у людей, которые находятся в состоянии многолетней полной ремиссии. Выполнена оценка скорости движения пищевых веществ в микроворсинках, которая составила от $1,22 \times 10^{-5}$ см/с до $4,40 \times 10^{-5}$ см/с. На основе физического подхода при описании процесса пристеночного пищеварения выполнены численные оценки периодов проявления этих рецидивов. Показано, что даже в случае полной ремиссии язвенной болезни людям восточной кухни при появлении первых рецидивов язвенной болезни. Всесторонние исследования полостного пищеварения позволяют внести вклад в технологию переработки пищевых веществ, в то время как исследования пристеночного пищеварения вносят некоторую ясность в вопросы патогенеза и лечения ряда болезней ЖКТ.

Ключевые слова: специи, дуоденит, пристеночное пищеварение, язвенная болезнь.

Для цитирования: Матвеев Ю. И., Аверьянова Е. В. Физика пристеночного пищеварения. Оценка влияния специй на развитие язвенной болезни // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 92–98. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.012. EDN: <https://elibrary.ru/KUYNFO>.

Original article

PHYSICS OF WALL DIGESTION. ASSESSMENT OF THE INFLUENCE OF SPICES ON THE DEVELOPMENT OF ULCER DISEASE

Yuri I. Matveev¹, Elena V. Averyanova²

¹Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, yu.matveev@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4670-9846>

²Biysk Technological Institute (branch) of the Altay State Technical University, Biysk, Russia, averianova.ev@bti.secna.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2144-1238>

© Матвеев Ю. И., Аверьянова Е. В., 2024

Abstract. Spices and herbs are used in cooking not only to give food a special taste and flavor, but they also have a beneficial effect on digestion and metabolism. However, it should be remembered that an excessive number of spices can contribute to the development of a number of diseases of the gastrointestinal tract. Thus, the main cause of the most common duodenite disease - duodenitis - inflammation of the intestinal mucous membrane is improper nutrition, including the consumption of excessive acute or acidic food. The material of the study was available analytical data on the influence of spices on the state of the gastrointestinal tract in the conditions of the development of ulcers, as well as data on the physics of eating. The influence of spices of oriental kitchens on the development of duodenal ulcers in people who are in a state of permanent full remission is considered. The speed of movement of food substances in microfibers was estimated from 1.22×10^{-5} cm/s to 4.40×10^{-5} cm/s. Based on the physical approach, numerical estimates of the occurrence of these relapses have been made when describing the process of fasting. It has been shown that even in the case of complete remission of ulcers, people who have previously suffered from it are advised to treat excessively spicy oriental dishes with caution when the first recurrence of ulcers occurs. Comprehensive studies of cavity digestion make a contribution to food processing technology, while studies of dock digestion bring some clarity to the pathogenesis and treatment of a number of gastrointestinal diseases.

Keywords: spices, duodenite, stuck digestion, ulcerative disease.

For citation: Matveev, Yu.I. & Averyanova E.V. (2024). Physics of wall digestion. Assessment of the influence of spices on the development of ulcer disease. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 92-98. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.012. EDN: <https://elibrary.ru/KUYNFO>.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее в работе [1] рассмотрены процессы, протекающие в желудочно-кишечном тракте (ЖКТ), при различном содержании жиров и способах приготовления пищи и показано, что Средиземноморская диета имеет ряд преимуществ перед Западной диетой, а именно существенно уменьшает образование токсичных веществ в организме, снижая риск воспаления и онкологических заболеваний, подавляет развитие посторонней микрофлоры и др. В то же время такой фактор, как использование специй, которые при определенных обстоятельствах могут оказывать негативное воздействие на организм человека, характерен как для средиземноморской, так и для восточной кухни [2–5].

Как известно, блюда восточной (среднеазиатская, японская, индийская, китайская, арабская и др.) кухни благодаря использованию большого количества специй пользуются большой популярностью у европейцев [6, 7]. Однако необходимо помнить, что многие специи, несмотря на своеобразный вкус и специфический аромат, могут нанести вред, особенно людям, имеющим или перенесшим различные заболевания ЖКТ. Причем продолжительность отрицательного воздействия некоторых специй, особенно очень активных, может совпадать со временем пребывания в соответствующих странах (как правило, около недели).

В результате возникает вопрос: использование большого количества специй в восточной кухне оказывает такое же вредное воздействие на ЖКТ жителей Востока или это

специфика ЖКТ европейских жителей? Если для ответа на поставленный вопрос воспользоваться оценкой продолжительности жизни жителей Азии и Европы, то оказывается, что средняя продолжительность жизни в обеих частях света примерно одного порядка – 66–77 лет в Индии и Китае и около 82 лет в Испании и Германии [8]. Более того, смертность от заболеваний ЖКТ в странах Азии занимает одно из последних мест, а это означает, что специи практически не влияют на продолжительность жизни и не вызывают специфических заболеваний у местных народов. Поэтому болезненная реакция жителей стран Европы на блюда восточной кухни, скорее всего, связана с традициями в кулинарии этих стран (Европы), на которых сформировались соответствующие реакции их ЖКТ и которые возможно на генетическом уровне передаются из поколения в поколение. В связи с этим вопрос влияния специй на работу ЖКТ подробно исследован в рамках анализа процессов пристеночного пищеварения.

МЕТОДОЛГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом исследования послужили доступные аналитические данные о влиянии специй на состояние ЖКТ в условиях развития язвенной болезни, противопоказания по их применению в составе пищевых продуктов и суточной дозе (табл. 1), а также данные о физике пристеночного пищеварения, протекающего в пористой стенке кишечника при малых числах Рейнольдса, т.е. при ламинарном течении процессов.

Аналитическое описание таких процессов представляет существенный интерес как в случае медицины (исследования пристеночного пищеварения вносят ясность в вопросы патогенеза и лечения ряда болезней ЖКТ), так и в случае пищевых наук – при разработке диет, которые позволяют оптимизировать работу ЖКТ и внести вклад в технологию переработки пищевых веществ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

О провоцировании специями заболеваний желудочно-кишечного тракта. Специи и травы используются в кулинарии не только для придания кушаньям особого вкуса и аромата, но

они также благоприятно влияют на пищеварение и обменные процессы. Во всех пряностях содержится огромное количество витаминов, важных минералов и микроэлементов. Одни способствуют снижению веса, другие подавляют развитие болезнетворных бактерий, укрепляют иммунитет и т.п. Некоторые пряности активизируют обменные процессы, стимулируют работу пищеварительных желез и кишечника. Однако следует помнить, что блюда восточной кухни (китайская, индийская) полезны не всем. Избыточное количество специй (перца, имбиря, кардамона, кориандра, корицы и др.) может спровоцировать ряд заболеваний ЖКТ (табл. 1).

Таблица 1 – О заболеваниях желудочно-кишечного тракта, при которых противопоказано использование специй [9–11]

Table 1 – Gastrointestinal diseases in which the use of spices is contraindicated [9–11]

Наименование специи (действующее вещество) <i>Spice name (active substance)</i>	Противопоказания (суточная доза) <i>Contraindications (daily dose)</i>
Кориандр (лат. <i>Coriandrum sativum</i>) (фитостероид кориандрол)	гиперацидные формы гастрита, язвенная болезнь желудка и 12-перстной кишки (4 г)
Куркума (лат. <i>Cúrcuma</i>) (куркуминоид куркумин)	желчные колики, гастрит (5 г)
Мускатный орех (лат. <i>Myristica fragraus</i>) (производные фенилаланина: элემицин, сафрол, миристицин, метилэвгенол и др.)	гастрит, язвенная болезнь желудка и 12-перстной кишки (1–5 г)
Красный перец (лат. <i>Capsicum annuum</i> L.) (алкалоид капсаицин)	хронический гастрит, язвенная болезнь желудка и 12-перстной кишки (15 г)
Имбирь (лат. <i>Zingiber officinale</i> R.) (алкалоидгингерол)	синдром раздраженного кишечника, гастрит, язвенная болезнь желудка и 12-перстной кишки (3–4 г)
Кардамон (лат. <i>Elettaria cardamomum</i> L.) (эфирное масло, содержащее терпены лимонен, амидон, терпинеол, цинеол и др.)	синдром раздраженного кишечника, гастрит, язвенная болезнь желудка и 12-перстной кишки (0,4–1,2 г)
Корица (лат. <i>Cinnamomum verum</i> L.) (альдегид коричной кислоты циннамаль)	синдром раздраженного кишечника, гастрит, язвенная болезнь желудка и 12-перстной кишки (1–6 г)
Кориандр (лат. <i>Coriandrum sativum</i>) (фитостероид кориандрол)	гиперацидные формы гастрита, язвенная болезнь желудка и 12-перстной кишки (4 г)

В этой связи остановимся подробнее на заболеваниях двенадцатиперстной кишки (ДПК). Нормальное состояние ДПК является залогом нормального функционирования организма в целом. Процесс пищеварения происходит в основном в двух отделах ЖКТ – желудке и ДПК. Остальные отделы ЖКТ отвечают за абсорбцию питательных веществ.

Наиболее распространенное заболевание ДПК – дуоденит – воспаление слизистой оболочки кишечника. Главной причиной развития первичного дуоденита является неправильное питание. Употребление чрезмерно острой или кислой пищи, алкоголя, крепкого чая или кофе приводит к выделению большо-

го количества желудочного сока повышенной кислотности. Попадая в ДПК с пищей, он раздражает слизистую оболочку, вызывая её воспаление [12].

Основным симптомом дуоденита является болевой синдром. Боль возникает в подложечной или пупочной областях натощак или спустя час после еды. Для защиты слизистой оболочки необходим прием препаратов, снижающих секрецию соляной кислоты, регулирующих работу ЖКТ и усиливающих восстановление клеток слизистой оболочки.

К широко распространенным заболеваниям ДПК относят и язвенную болезнь – хроническое заболевание, основным признаком

ФИЗИКА ПРИСТЕНОЧНОГО ПИЩЕВАРЕНИЯ. ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СПЕЦИЙ НА РАЗВИТИЕ ЯЗВЕННОЙ БОЛЕЗНИ

которого является образование язвенных дефектов в слизистой оболочке ДПК. Язвенная болезнь встречается у людей любого возраста, но чаще в возрасте 30–40 лет и, как правило, на фоне дуоденита.

Основной причиной язвенной болезни ДПК является инфекция *Helicobacter pylori* (*H. Pylori*), бактерии которой поражают слизистую оболочку кишки, прикрепляясь к ворсинкам эпителия [13]. Муциназа, протеаза и липаза, вырабатываемые бактерией, вызывают деполимеризацию и растворение защитной слизи желудка и являются причиной 90 % случаев язвенной болезни ДПК, которая довольно часто прогрессирует. В ряде случаев язва может осложняться кровотечениями и разрывами стенки кишечника, которые приводят к летальному исходу [14].

Проявлению и развитию язвы способствует употребление чрезмерно острой пищи, которая приводит к выделению большого количества желудочного сока повышенной кислотности [12]. Так как кислотность желудочного сока является избыточной, часть кислоты расходуется на процесс полостного пищеварения, а оставшаяся нереализованная часть

диффундирует в слизистую оболочку и стенки кишки, вызывая воспаление стенок ДПК, способствуя появлению и развитию язвы.

Поскольку в точках развития язвы упругие свойства стенок ДПК меняются, при перистальтике ДПК в области язв происходит концентрация напряжения. В результате по мере роста язвы флуктуации напряжения могут достичь предельного значения, что может вызвать разрыв стенки кишечника, кровотечение и привести к летальному исходу.

Обычно процесс переваривания в тонкой кишке длится от 4 до 6 часов. Неабсорбированные частицы пищи, попадая в толстый кишечник, подвергаются дальнейшему расщеплению под действием микрофлоры толстой кишки.

Допустим, что язва начинает кровоточить при изменении ее размеров от малого $d_{min} = 0,5$ см до большого $d_{max} = 3,0$ см [15]. Так как продолжительность переваривания пищи t в тонкой кишке составляет 6 ч, а общая её длина $L = 6$ м, то время пребывания пищи в ДПК $t_{дпк}$ составит: $t_{дпк} = (L_{дпк}/L) \times t = 0,25$ ч при $L_{дпк} = 0,25$ м (табл. 2).

Таблица 2 – Геометрические характеристики отделов желудочно-кишечного тракта

Table 2 – Geometric characteristics of gastrointestinal sections

Отдел ЖКТ <i>Gastrointestinal tract department</i>	Длина L , м <i>Length L, m</i>	Радиус R , м <i>Radius R, m</i>
Желудок (умеренно наполненный, объемом 1 л) <i>Stomach (moderately full, volume 1 l)</i>	0,24–0,25	0,0360
Тонкий кишечник* <i>Small intestine</i>		
Двенадцатиперстная кишка <i>Duodenum</i>	0,25–0,30	0,0200–0,0300
Тощая кишка <i>Jejunum</i>	2,00–2,50	0,0125–0,015
Подвздошная кишка <i>Ileum</i>	2,50–3,00	0,0125–0,015

*Примечание: * указаны длины соответствующих частей тонкой кишки для живого человека; толщина стенки тонкой кишки – 2–3 мм, при сокращении – 4–5 мм*

При трехразовом приеме пищи и продолжительности роста язвы в течение шести дней суммарная продолжительность пребывания пищи в ДПК $(t_{дпк})_{\Sigma} = 3 \times 6 \times t_{дпк} = 4,5$ ч, а рост размера язвы d будет происходить со скоростью $v = (d_{max} - d_{min}) / (t_{дпк})_{\Sigma} = 1,54 \times 10^{-5}$ см/с. Далее будет показано, что найденное значение скорости роста язвы v соответствует скорости фильтрационных процессов, протекающих в слизистой оболочке ДПК (в микроворсинках) в случае пристеночного пищеварения.

О физике пристеночного пищеварения. Как известно, процессы пищеварения в тонком кишечнике складываются из двух составляющих: полостного, совершающегося в просвете

кишечной трубки, и пристеночного, протекающего в пористой стенке кишечника. Суть полостного пищеварения в основном сводится к перемешиванию химуса (однородной полужидкой кашицеобразной массы желудка или кишечника, состоящей из частично переваренной пищи, желудочного и кишечного соков, секретов желез, желчи, клетчатки и микроорганизмов) с ферментами, гидролизу макромолекул белка и полисахаридов, а также к расслоению химуса на две составляющие: раствора олигопепидов и олигосахаридов, которые отщепляются от соответствующих макромолекул при воздействии ферментов и вытесняются из химуса к стенке кишечника. Более

плотная суспензия, находящаяся во внутренней полости кишечника, перемещается в направлении прямой кишки, а окончательное расщепление пищевых веществ и их всасывание происходит в области пристеночного слоя при фильтрации олигопептидов и олигосахаридов через поры стенок кишечника.

Как показывает анализ моторики тонкой кишки, все гидродинамические процессы в тонкой кишке и желудке протекают при малых числах Рейнольдса и поэтому их можно рассматривать как ламинарные. Тогда из уравнения расхода при ламинарном течении [16]:

$$Q = \frac{\pi \Delta p}{8 \nu l} R^4,$$

где Δp и ν – перепад давления и скорость движения химуса в тонкой кишке; l и R – длина и радиус тонкой кишки, можно получить уравнение для расхода при перемешивании Q_m :

$$Q_m = \frac{\pi \cdot \Delta p}{8 \cdot \nu \cdot l} R^4. \quad (1)$$

Переходя от массового расхода к объемному (при $Q = \rho \nu \cdot \pi R^2$), выражение (1) можно записать как

$$\nu = \frac{\Delta p}{8 \mu} \cdot \frac{R^2}{l}, \quad (2)$$

где μ – динамическая вязкость пищевой суспензии (химуса), которая снижается при действии ферментов на макромолекулы (белки и полисахариды), особенно интенсивно при перемешивании.

Из уравнения (2) получим интегральный показатель – дистальный сократительный интеграл (DCI):

$$DCI = \frac{\Delta p}{\nu} = 8 \mu \cdot \frac{l}{R^2}. \quad (3)$$

В стимулированный пищей период в тонкой кишке распространяются несколько типов перистальтических волн (очень медленные, медленные, быстрые и стремительные), которые отличаются скоростью прохождения по кишке. Если у первых трех типов волн скорость меняется от 0,1 см/с до 0,3 см/с, то скорость стремительной (пропульсивной) волны составляет 7,0–21,0 см/с. При этом оценка DCI очень медленных, медленных и быстрых волн дает одно и тоже значение – $DCI = 0,5$ атм/(см/с).

Что касается стремительных (пропульсивных) перистальтических сокращений, то им соответствует $DCI_p = 0,01–0,03$ атм/(см/с). С позиции Чикагской классификации стремительные перистальтические сокращения можно отнести к категории неэффективных

сокращений с точки зрения полостного пищеварения ($DCI < 100$ мм рт. ст. / см/с). Однако за этими сокращениями стоит совсем другой механизм переваривания пищи – пристеночное пищеварение, связанный с фильтрацией растворов олигопептидов и олигосахаридов в микроворсинки и их дальнейшим расщеплением ферментами микроворсинок.

В этой связи рассмотрим процесс фильтрации жидкости пристеночного слоя. Обычно стенки кишечника и желудка имеют пористое строение, сформированное кишечными ворсинками (образованиями пальцевидной или листовидной формы, свободно вдающиеся в просвет кишки).

Число ворсинок в тонкой кишке велико. Больше всего их в ДПК и тощей кишке (22–40 ворсинок на 1 мм²). Поверхность каждой кишечной ворсинки выстлана однослойным эпителием. На внешней поверхности эпителиальных клеток кишечника располагается совокупность многочисленных микроворсинок, увеличивающая площадь всасывания.

Количество микроворсинок на 1 мкм² поверхности клетки составляет от 60 до 90. Высота каждой микроворсинки около 0,90–1,25 мкм, диаметр – 0,08–0,11 мкм. Благодаря огромному числу микроворсинок поверхность всасывания кишки увеличивается в 30–40 раз. Поэтому расщепление макромолекул пищи и их всасывание наиболее интенсивно происходит в области расположения микроворсинок.

Полагая, что фильтрация олигопептидов и олигосахаридов происходит по закону Дарси [17]:

$$\nu = - (k/\mu) \text{grad} p, \quad (4)$$

где k – коэффициент проницаемости среды, μ – динамическая вязкость среды, p – давление среды в области микроворсинок, при оценке $-\text{grad} p$ воспользуемся соотношением $-\text{grad} p = (\Delta p)/h$, где h – длина ворсинки, Δp – давление на ворсинке.

Тогда выражение (4) можно записать в следующем виде:

$$\nu = \frac{k}{\mu} \cdot \frac{\Delta p}{h}. \quad (5)$$

Так как движение в микроворсинке ламинарное, то из выражений (2) и (5) найдем k при $l \sim h$, а $R \sim r_{\text{ворсинки}}$:

$$k = (r_{\text{ворсинки}})^2 / 8. \quad (6)$$

Из выражения (6) следует, что k ворсинок значительно больше k микроворсинок, так как радиус микроворсинок $r_{\text{мкворс}}$ значительно меньше радиуса ворсинок, и поэтому основное время фильтрации будет определяться

ФИЗИКА ПРИСТЕНОЧНОГО ПИЩЕВАРЕНИЯ. ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СПЕЦИЙ НА РАЗВИТИЕ ЯЗВЕННОЙ БОЛЕЗНИ

коэффициентом проницаемости микроворсинки. Обычно $r_{\text{мкворс}} \sim 0,05$ мкм. Соответственно $k = 3 \times 10^{-4}$ мкм².

Выполним некоторые оценки скорости движения пищевых веществ v в микроворсинке при найденном значении коэффициента проницаемости k . Так как в области микроворсинок фильтрация происходит под действием стремительных перистальтических сокращений, то $\Delta p = 20$ кПа. При $\langle h \rangle = 1,1$ мкм, $\mu = 12,5 \div 45,0$ Па·с [18] из уравнения (5) получим $v_{\text{мкворс}} = (1,22 \div 4,40) \times 10^{-5}$ см/с.

Согласно данным экспериментальных исследований [19, 20], проницаемость (скорость фильтрации) слизистой оболочки тощей кишки крысы при действии липополисахарида составляет $5,3 \times 10^{-3}$ см/с [19], а монослота толстого кишечника человека меняется от 10^{-6} до 10^{-5} см/с [20], т.е. рассчитанное выше значение скорости роста размера язвы v находится между экспериментально установленными величинами скорости движения пищевых веществ в микроворсинках. Последнее означает, что воздействие **нереализованной** кислоты желудочного сока на стенки кишечника происходит в процессе пристеночного пищеварения. А это неизбежно приведёт к росту размера язвы даже в течение недельного приема острой пищи. Все зависит от вида специй, их дозировки и избыточного количества желудочного сока, выделение которого стимулирует данный тип специи.

ВЫВОДЫ

Анализ заболеваний ЖКТ, которые могут быть спровоцированы употреблением блюд восточной кухни, показывает, что чрезмерное употребление специй способствует выделению большого количества желудочного сока повышенной кислотности. Последнее особенно опасно для людей, страдающих или склонных к проявлению язвенной болезни ДПК, так как может привести к росту количества и размера язв.

Избыточное выделение желудочного сока в ряде случаев через 2–6 часов вызывает болезненную реакцию желудка в виде рвоты, которая чаще всего является симптомом других заболеваний (гастрита, язвенной болезни желудка и ДПК, устойчивый стеноз привратника и др.) и частично снижает избыточную кислотность. В дальнейшем при отказе от приема острой пищи можно избежать развития патологических последствий.

В местах появления язвы упругие свойства стенок ДПК меняются, вызывая концентрацию механического напряжения при перистальтике ДПК. В результате чего по мере ро-

ста язвы флуктуации напряжения могут достичь предельного значения, что может вызвать разрыв стенки кишечника, кровотечение и привести к летальному исходу. Поэтому даже в случае полной ремиссии язвенной болезни людям, ранее болевшим ею, рекомендуется относиться осторожно к чрезмерно острым блюдам восточной кухни при появлении первых рецидивов язвенной болезни.

Таким образом, исследования полостного пищеварения позволяют внести вклад в технологию переработки пищевых веществ, в то время как исследования пристеночного пищеварения вносят некоторую ясность в вопросы патогенеза и лечения ряда болезней ЖКТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матвеев Ю.И., Аверьянова Е.В. Использование аналитических подходов для оценки влияния липидов на время переваривания белков и углеводов пищи // Ползуновский вестник. 2023. № 3. С. 7–12. doi: org/10.25712/ASTU.2072-8921.2023.03.001.
2. Чимонина И.В., Перевошикова К.Н. Биохимический анализ пряностей и их роль в питании человека // Вестник науки и творчества. 2016. Т. 2, № 2. С. 124–130.
3. Sachan A.K., Kumar S., Kumari K., Singh D. Medicinal uses of spices used in our traditional culture: Worldwide // Journal of Medicinal Plants Studies. 2018. Vol. 6. № 3. P. 116–122.
4. Xiang Q., Guo W., Tang X., Cui S., Zhang F., Liu X., Chen W. Capsaicin – The spicy ingredient of chili peppers: A review of the gastrointestinal effects and mechanisms // Trends in Food Science & Technology. 2021. Vol. 116. P. 755–765. doi: org/10.1016/j.tifs.2021.08.034.
5. Guldikien B., Catalkaya G., Ozkan G., Ceylan F.D., Capanoglu E. Toxicology. Chapter 21–Toxicological effects of commonly used herbs and spices – London: Academic Press, 2021. P. 201–213. doi: org/10.1016/B978-0-12-819092-0.00021-2.
6. Church S., Gilbert P., Khokhar S. Ethnic groups and foods in Europe. Synthesis report. 2006. P. 3.
7. Wijaya S. Indonesian food culture mapping: a starter contribution to promote Indonesian culinary tourism // Journal of Ethnic Foods. 2019. Vol. 6. № 1. P. 1–10. doi: org/10.1186/s42779-019-0009-3.
8. Колосницина М.Г., Коссова Т.В., Шелунцова М.А. Факторы роста ожидаемой продолжительности жизни: кластерный анализ по странам мира // Демографическое обозрение. 2019. Т. 1, № 6. С. 124–149. doi: org/10.17323/demreview.v6i1.9114.
9. Mofleh I.A. Spices, herbal xenobiotics and the stomach: friends or foes? // World Journal of Gastroenterology. WJG. 2010. Vol. 22, № 16. P. 2710. doi: org/10.3748/wjg.v16.i22.2710.
10. Ливзан М.А., Гаус О.В., Попелло Д.В. Пищевые привычки и риск рака желудка // Экспериментальная и клиническая гастроэнтерология. 2023. Т. 211, № 3. С. 89–97. doi: org/10.31146/1682-8658-ecg-211-3-89-97.
11. Kunnumakkara A.B., Sailo B.L., Banik K., Harsha C., Prasad S., Gupta S.C. & Aggarwal B.B. Chronic diseases, inflammation, and spices: how are they linked? // Journal of translational medicine. 2018. Vol. 16. № 1. С. 1–25. doi: org/10.1186/s12967-018-1381-2.
12. Трухан Д.И., Тарасова Л.В. Клиника, диагностика и лечение хронического дуоденита // Экспериментальная и клиническая гастроэнтерология. 2012. № 11. С. 104–114.
13. Лифшиц Г.И., Шрайнер Е.В., Кох Н.В., Вороница Е.Н., Хавкин А.И. Клиническое значение изучения генетического полиморфизма факторов адгезии при *Helicobacter* ассоциированных заболеваниях // Экспериментальная и клиническая гастроэнтерология. 2022. Т. 1. № 197. С. 18–23. doi: org/10.31146/1682-8658-ecg-197-1-18-23.

14. Короткевич А.Г., Антонов Ю.А., Кузнецов В.В. Язвенные желудочно-кишечные кровотечения: анализ летальности // Медицина в Кузбассе. 2005. № 1. С. 26–30.
15. Клинические рекомендации по диагностике и лечению язвенной болезни. Миндрав РФ. Российская Гастроэнтерологическая Ассоциация. 2013. 39 с.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.
17. Леонтьев Н.Е. Основы теории фильтрации. М.: МАКС Пресс, 2017. 88 с.
18. Сидоркин В.Ю. Влияние гранулометрического состава помола зерна на эффективную вязкость его водных суспензий при нагреве с высокой скоростью в спиртовом производстве // Пиво и напитки. 2016. № 1. С. 48–50.
19. Вишневецкая О.Н. Проницаемость стенки тощей кишки крысы при воздействии холерного токсина и липополисахарида: автореф. дис. ... на соиск. учен. степ. канд. биол. наук. СПб., 2018. 20 с.
20. Шохин И.Е., Раменская Г.В., Кулинич Ю.И., Савченко А.Ю. Изучение кишечной проницаемости in vitro на моноослой эпителиальных клеток Caco-2 (обзор) // Сеченовский вестник. 2012. Т. 3. № 9. С. 31–35.

Информация об авторах

Ю. И. Матвеев – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник наук ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля» РАН.

Е. В. Аверьянова – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии Бийского технологического института (филиала) ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»; тел.: +7 (3854) 43-53-05.

REFERENCES

1. Matveev, Yu.I., Averyanova, E.V. (2023). Use of analytical approaches to assess the influence of lipids on the digestion of proteins and carbohydrates in food. *Polzunovskij vestnik*. 3, 7-12. (In Russ.) doi: org/10.25712/ASTU.2072-8921.2023.03.001.
2. Chimonina, I.V., Perevoshchikova, K.N. (2016). Biochemical analysis of spices and their role in human nutrition. *Vestnik nauki i tvorchestva*. 2(2), 124-130. (In Russ.).
3. Sachan, A.K., Kumar, S., Kumari, K., Singh, D. (2018). Medicinal uses of spices used in our traditional culture: Worldwide. *Journal of Medicinal Plants Studies*. 6(3), 116-122.
4. Xiang, Q., Guo, W., Tang, X., Cui, S., Zhang, F., Liu, X., Chen, W. (2021). Capsaicin - The spicy ingredient of chili peppers: A review of the gastrointestinal effects and mechanisms. *Trends in Food Science & Technology*. 116, 755-765. doi: org/10.1016/j.tifs.2021.08.034.
5. Guldiken, B., Catalkaya, G., Ozkan, G., Ceylan, F.D., Capanoglu, E. (2021). Toxicological effects of commonly used herbs and spices. In *Toxicology*. 201-213. Academic Press. doi: org/10.1016/B978-0-12-819092-0.00021-2.
6. Church, S., Gilbert, P., Khokhar, S. (2006). Ethnic groups and foods in Europe. *Synthesis report*. 3.

7. Wijaya, S. (2019). Indonesian food culture mapping: a starter contribution to promote Indonesian culinary tourism. *Journal of Ethnic Foods*. 6(1), 1-10. doi: org/10.1186/s42779-019-0009-3.
8. Kolosnycyna, M.G., Kossova, T.V., SHeluncova, M.A. (2019). Life expectancy growth factors: global cluster analysis. *Demograficheskoe obozrenie*. 1(6), 124-149. (In Russ.). doi: org/10.17323/demreview.v6i1.9114.
9. Al Mofleh, I.A. (2010). Spices, herbal xenobiotics and the stomach: friends or foes? *World Journal of Gastroenterology: WJG*. 22(16), 2710. doi: org/10.3748/wjg.v16.i22.2710.
10. Livzan, M.A., Gaus, O.V., Popello, D.V. (2023). Eating habits and stomach cancer risk. *Ekspierimetal'naya i klinicheskaya gastroenterologiya*. 211(3), 89-97. (In Russ.). doi: org/10.31146/1682-8658-ecg-211-3-89-97.
11. Kunnumakkara, A.B., Sailo, B.L., Banik, K., Harsha, C., Prasad, S., Gupta, S.C. & Aggarwal, B.B. (2018). Chronic diseases, inflammation, and spices: how are they linked? *Journal of translational medicine*. 16(1), 1-25. doi: org/10.1186/s12967-018-1381-2.
12. Truhan, D.I., Tarasova, L.V. (2012). Clinic, diagnosis and treatment of chronic duodenitis. *Ekspierimetal'naya i klinicheskaya gastroenterologiya*. 11, 104-114. (In Russ.).
13. Lifshic, G.I., SHrajner, E.V., Koh, N.V., Voronina, E.N., Havkin, A.I. (2022). Clinical significance of the study of genetic polymorphism of adhesion factors in Helicobacter pylori-associated diseases. *Ekspierimetal'naya i klinicheskaya gastroenterologiya*. 1(197), 18-23. (In Russ.). doi: org/10.31146/1682-8658-ecg-197-1-18-23.
14. Korotkevich, A.G., Antonov, Yu.A., Kuznecov, V.V. (2005). Ulcerative gastrointestinal bleeding: lethality analysis. *Medicina v Kuzbasse*. 1, 26-30. (In Russ.).
15. *Clinical recommendations for the diagnosis and treatment of ulcers*. Mindrav RF. Rossijskaya Gastroenterologicheskaya Associaciya. 2013, 39. (In Russ.).
16. Landau, L.D., Lifshic, E.M. *Hydrodynamics*. M.: Nauka: 1986, 736. (In Russ.).
17. Leontev, N.E. *Fundamentals of filtering theory*. M.: MAKS Press: 2017, 88. (In Russ.).
18. Sidorkin, V.Yu. (2016). Influence of grain size on effective viscosity of its aqueous suspensions when heated at high speed in alcohol production. *Pivo i napitki*. 1, 48-50. (In Russ.).
19. Vishnevskaya, O.N. Penetration of the intestine wall of a rat by cholera toxin and lipopolysaccharide: avtoref. dis. ... na soisk. uchen. step. kand. biol. nauk. SPb., 2018, 20. (In Russ.).
20. SHohin, I.E., Ramenskaya, G.V., Kulnich, Yu.I., Savchenko, A.Yu. (2012). Study of intestinal permeability in vitro on the monolayer of Caco-2 epithelial cells (review). *Sechenovskij vestnik*. 3(9), 31-35. (In Russ.).

Information about the authors

Yu.I. Matveev - Candidate of Physics and Mathematics Sciences, Senior Researcher Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences.

E.V. Averyanova - Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor of the Department of Biotechnology of the Bysk Technological Institute (branch) of the Altay State Technical University; tel.: +7 (3854) 43-53-05.

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

Статья поступила в редакцию 15 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 15 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.



Научная статья
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)
УДК 664.8

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.013



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ СРОКА ХРАНЕНИЯ ФРУКТОВ И ОВОЩЕЙ. ОБЗОР ПРЕДМЕТНОГО ПОЛЯ

Леонид Чеславович Бурак

Общество с ограниченной ответственностью «Белпросаква», Минск, Республика Беларусь,
leonidburak@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6613-439X>

Аннотация. Термическая обработка, замораживание, упаковка в асептических условиях и обработка антимикробными средствами являются основными способами сохранения плодоовощной продукции. Вместе с тем, применяемые способы консервирования могут оказывать отрицательное влияние на качество овощей и фруктов. Поэтому учеными ведется постоянный поиск и разработка новых технологий обработки сырья, которые смогут обеспечить не только безопасность продуктов, но и максимально сохранить их качество и пищевую ценность. Цель статьи – обзор существующих современных технологий обработки плодоовощной продукции, их преимущества и недостатки, а также перспективы промышленного внедрения с целью увеличения срока хранения фруктов и овощей.

В обзор включены статьи на английском и русском языках. Поиск зарубежной научной литературы на английском языке по данной теме проводили в библиографических базах «Scopus» и «Web of Science». Для отбора научных статей на русском языке провели поиск по ключевым словам в «Научной электронной библиотеке eLIBRARY.RU».

Сохранение качества и пищевой ценности самого продукта, обеспечение его микробиологической безопасности и увеличение срока годности являются основными целями предприятий пищевой промышленности. Традиционными способами сохранения продуктов питания, применяемыми в промышленном производстве, являются тепловые методы обработки. Исследования, проведенные в течение более двух десятилетий, направлены на разработку эффективных технологий, гарантирующих не только безопасность пищевых продуктов, но и повышение их качества (улучшение внешнего вида, сохранение пищевой ценности и т. д.), увеличению срока хранения и снижение производственных затрат. Данные технологии известны как «развивающиеся технологии». Примерами их являются высокое гидростатическое давление, электромагнитные импульсы, омический нагрев, холодная плазма, ультрафиолетовая дезинфекция, озонирование, интеллектуальная упаковка. Современные технологии обработки имеют как множество преимуществ, так и некоторые существенные ограничения, которые не позволяют эффективно использовать данные способы обработки в промышленных условиях.

Представленный обзор может служить материалом для других авторов и исследователей, которые проводят научные разработки в данном направлении. Настоящая статья может быть полезна специалистам пищевой промышленности при выборе и внедрении технологии обработки фруктов и овощей.

Ключевые слова: обработка, антимикробные вещества, высокое гидростатическое давление, омический нагрев, ультразвук, электромагнитные импульсы, срок годности.

Для цитирования: Бурак Л. Ч. Использование современных технологий обработки для увеличения срока хранения фруктов и овощей. Обзор предметного поля // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 99–119. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.013. EDN: <https://elibrary.ru/AQZOQO>.

Original article

USING MODERN PROCESSING TECHNOLOGY TO INCREASE THE SHELF LIFE OF FRUITS AND VEGETABLES. SUBJECT FIELD OVERVIEW

Leonid Ch. Burak

Belrosakva Limited Liability Company, Minsk, Republic of Belarus,
leonidburak@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6613-439X>

Abstract. Heat treatment, freezing, drying, packaging under aseptic conditions and treatment with antimicrobial agents are the main ways to preserve fruits and vegetables. At the same time, the canning methods used can have a negative impact on the quality of vegetables and fruits, so scientists are constantly searching and developing new technologies for processing raw materials that can ensure not only the safety of products, but also preserve their quality and nutritional value as much as possible. The purpose of the article is to review existing modern technologies for processing fruits and vegetables, their advantages and disadvantages, as well as prospects for industrial implementation in order to increase the shelf life of fruits and vegetables.

The review includes articles in English and Russian. The search for foreign scientific literature in English on this topic was carried out in the bibliographic databases Scopus and Web of Science. To select scientific articles in Russian, we conducted a search using keywords in the "Scientific Electronic Library eLIBRARY.RU".

Preserving the quality and nutritional value of the product itself, ensuring its microbiological safety and increasing shelf life are the main goals of food industry enterprises. Traditional methods of food preservation used in industrial production are thermal processing methods. Research conducted over more than two decades is aimed at developing effective technologies that guarantee not only food safety, but also improve their quality (improved appearance, preserve nutritional value, etc.), increase shelf life and reduce production costs. These technologies are known as "emerging technologies". Examples of these include the use of high hydrostatic pressure, electromagnetic pulses, ohmic heating, cold plasma, the use of ultraviolet disinfection, ozonation, and smart packaging.

Modern processing technologies have both many advantages and some significant limitations that do not allow these processing methods to be used effectively in industrial settings. The presented review can serve as material for other authors and researchers who carry out scientific developments in this direction. The results of this article may be useful to food industry specialists when choosing and implementing technology for processing fruits and vegetables.

Keywords: processing, antimicrobial substances, high hydrostatic pressure, ohmic heating, ultrasound, electromagnetic pulses, shelf life.

For citation: Burak, L.Ch. (2023). Using modern processing technology to increase the shelf life of fruits and vegetables. Subject field overview. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 99-119. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.013. EDN: <https://elibrary.ru/AQZOQO>.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных задач, стоящих сегодня перед пищевой промышленностью, является обеспечение качества продуктов питания. Отсутствие порчи и патогенных микроорганизмов в продуктах питания обычно обеспечивается добавлением как различных консервантов, так и антимикробных средств. Поэтому для обеспечения натуральными продуктами, не содержащими консерванты, пищевая промышленность постоянно ищет альтернативные методы обработки пищевых продуктов, отвечающие требованиям потре-

бителей [1]. Фрукты и овощи составляют важную часть рациона людей. Главным образом это связано с высоким содержанием в них витаминов, макро- и микроэлементов, биологически активных веществ, которые способствуют улучшению здоровья и профилактике различных заболеваний. Как правило, их производство дешевле по сравнению с производством продуктов животного происхождения [2]. В связи с ростом населения мира были разработаны различные технологии для производства и улучшения качества продуктов питания. Однако даже при применении

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ СРОКА ХРАНЕНИЯ ФРУКТОВ И ОВОЩЕЙ. ОБЗОР ПРЕДМЕТНОГО ПОЛЯ

самых передовых разработок продукты все же подвергаются различным воздействиям, которые ухудшают как органолептические показатели, так и показатели безопасности [3]. Внедрение новых технологий по сохранению и продлению срока годности фруктов и овощей в последние десятилетия вызывает повышенный интерес [4]. Большинство традиционных технологий обработки, используемых в промышленных условиях, позволяет гарантировать, что фрукты и овощи не содержат вредных веществ и патогенных микроорганизмов и пригодны для употребления в пищу [5]. Множество проведенных в течение более двух десятилетий научных исследований посвящены разработке технологий, гарантирующих не только безопасность пищевых продуктов, но и повышение их качества (улучшение внешнего вида, сохранение питательной ценности и т. д.), увеличение срока хранения и снижение производственных затрат. Эти технологии известны как «развивающиеся технологии». Примерами их могут служить высокое гидростатическое давление, электромагнитные импульсы, омический нагрев, холодная плазма, ультрафиолетовая дезинфекция, озонирование, интеллектуальная упаковка [6, 7]. Каждый из этих методов имеет преимущества, ограничения и возможность стать эффективным способом обработки пищевых продуктов. Цель статьи – обзор существующих современных технологий обработки плодоовощной продукции, их преимущества и недостатки в сравнении с традиционными методами, а также перспективы промышленного внедрения с целью увеличения срока хранения фруктов и овощей.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Поиск зарубежной научной литературы на английском языке по данной теме проводили в библиографических базах «Scopus», «Web of Science» и «Google Scholar». Для отбора научных статей на русском языке провели поиск по ключевым словам в «Научной электронной библиотеке eLIBRARY.RU». Также выполнили обзор научных журналов по тематике исследования. При отборе публикаций для обзора приоритет отдавали высокоцитируемым источникам. Были просмотрены списки литературы отобранных статей для выявления дополнительных релевантных источников информации. В качестве временных рамок для обзора научных публикаций был принят период 2010–2023 гг. Более ранние научные статьи изучали только при от-

сутствии новых публикаций по конкретным аспектам исследуемой темы.

Критерии включения:

- (1) Статья написана в период 2010–2023 год;
- (2) Статья соответствует теме исследования;
- (3) Типы анализируемых статей – оригинальные исследовательские статьи, обзорные статьи.

Критерии исключения:

(1) Статья не соответствует теме данного обзора: не касается тематики существующих современных технологий обработки плодоовощной продукции, их преимуществ и недостатков, а также перспективы промышленного внедрения с целью увеличения срока хранения фруктов и овощей.

(2) Статья написана не на английском языке; статьи, написанные на русском языке, не включены в РИНЦ.

(3) Содержание статьи дублируется. Если из разных баз данных или разных электронных библиотечных систем были извлечены повторяющиеся источники, их классифицировали только один раз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обеспечение продуктами питания является одной из важнейших проблем, стоящей перед человечеством. Качество пищевых продуктов и срок их хранения, особенно фруктов и овощей, зависит как от внутренних, так и от внешних условий. Основное влияние на качество растительного сырья могут оказывать физиологические, биохимические, физические, механические и биологические процессы [8, 9]. Согласно многочисленным данным, примерно 40–50 % фруктов и овощей ежегодно используется неэффективно, преимущественно из-за послеуборочного физиологического метаболизма (дыхания и транспирации), неправильных условий хранения (например, газовой среды, температуры и влажности) и порчи, вызванной размножением микроорганизмов. В частности, нарушение температурного режима, влажность и загазованность могут изменить физиологический метаболизм овощей и фруктов, что, в свою очередь, может ускорить порчу [10–11]. Кроме того, физиологические процессы, которые происходят во время послеуборочного хранения, создают дополнительные возможности для заражения микроорганизмами, что является еще одним ключевым элементом ухудшения качества плодоовощного сырья. Помимо этого инициру-

ется ферментативная активность, которая приводит к ухудшению текстуры и обезвоживанию тканей. В ходе биохимических процессов происходит изменение содержания растворимых сухих веществ, пигментов, полифенолов и органических кислот, а также ферментативное потемнение. Механические повреждения также являются одной из основных причин порчи. Эта проблема может быть очень серьезной во время сбора урожая, она также возникает и во время послеуборочной обработки, особенно во время упаковки и транспортировки. Еще одним определяющим фактором качества фруктов и овощей является температурный режим. Высокие или низкие температуры способны оказывать значительное влияние на плоды и вызывать их повреждение.

1. Традиционные способы обеспечения безопасности и продления срока годности фруктов и овощей

По причине ограниченного срока хранения фруктов и овощей происходят их значительные потери. С этой целью разработаны и широко применяются многие технологии, направленные на обеспечение качества и микробиологической стабильности плодово-овощного сырья. Химические технологии, например, дезинфекция и физические, такие как термическая обработка, применяют с целью сохранения и обеспечения безопасности растительного сырья. Качество собранного растительного сырья также зависит от предуборочных факторов, включая агротехнические приемы. С этой целью в процессе сельскохозяйственного производства овощей и фруктов широко используют пестициды. Они эффективны в качестве защитного барьера от насекомых, грибов, бактерий, вирусов и сорняков, которые оказывают вредное влияние на урожай [12]. По своему происхождению пестициды могут быть природными (растительные экстракты), биологическими (микробиологические препараты), неорганическими и синтетическими. Синтетические препараты используются наиболее широко, благодаря большому спектру действия и эффективности. Каждый из них имеет свою специфику действия, а также имеет порог вредности, который зависит от химических свойств препарата. Кроме того, постоянное использование синтетических пестицидов оказывает вредное воздействие на здоровье людей [13]. Пестициды на основе природных соединений были разработаны для уменьшения вреда здоровью и окружающей среде.

Это такие соединения, как фраксинеллониз растений семейства *Rutaceae* и подофиллотоксин из корней *Podophyllumhexandrum*, которые используются для борьбы с насекомыми-вредителями *Mythimnaseparata* и *Plutellaxylostella*, которые поражают различные зерновые культуры [14]. Другие соединения, такие как эфирные масла эвкалипта, используются в качестве пестицидов из-за их высокой антимикробной активности [15]. Также было установлено, что экстракты *Spirulinaplantensis* и *Sargassumvulgar* вызывают нарушение развития насекомого *Spodopteralittoralis*, сокращая их популяцию. Использование препаратов хлора, растворов этанола и т. д. для дезинфекции фруктов и овощей создает барьер против перекрестного загрязнения и способствует эффективному уничтожению микроорганизмов, находящихся на поверхности [16]. Гипохлорит натрия применяют для устранения остаточных количеств фунгицида манкоцеб из томатов [17]. Диоксид хлора применяется для предотвращения роста *Escherichiacoli* на салате и моркови. Широкое применение в целях химической дезинфекции, для подавления микробной активности получила электролизованная вода, которая основана на принципе электролиза солевых мембран с помощью солевого раствора (обычно натрия хлорид), с использованием токов низкого напряжения [18–19]. Основным действующим веществом, образующимся в этом процессе, является хлорноватистая кислота (HOCl). Установлено, что с помощью этой технологии можно эффективно предотвращать многие послеуборочные болезни фруктов и овощей. Варианты этой технологии включают использование кислотного электролиза, который показал, что может замедлить размягчение пульпы и сохранить более высокие уровни полисахаридов клеточной стенки в свежем лонгане, а также улучшить качество плодов зизифуса (jujube), оказывая влияние на антиоксидантную активность и метаболизм клеточной стенки [20–22].

Термическая обработка

Термическая обработка используется в качестве альтернативы химической обработке, поскольку она меньше загрязняет окружающую среду и не вызывает появления резистентности микроорганизмов. Эта обработка включает такие методы, как бланширование, обработка горячим воздухом, водяным паром. Преимуществами термической обработки являются уменьшение повреждений, вызванных холодом, задержкой созревания плодов и овощей, уstra-

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ СРОКА ХРАНЕНИЯ ФРУКТОВ И ОВОЩЕЙ. ОБЗОР ПРЕДМЕТНОГО ПОЛЯ

нение некоторых пестицидов и насекомых, а также контроль появления патогенных микроорганизмов. Обработка может быть кратковременной, с перерывами, или длительной, продолжительностью до 4 дней, в зависимости от вида плода [23]. За исключением бланширования (таблица 1), подавляющее большинство данных процессов нельзя применять к свежим плодам, поскольку им могут быть нанесены необратимые повреждения.

Низкие температуры

Низкотемпературная обработка – один из самых эффективных способов сохранения плодов. Этот метод позволяет сохранить их

органолептические свойства (запах, вкус, консистенцию) при длительном хранении. Он классифицируется по температуре охлаждения: охлаждение (температура от 4 °С до 1 °С), переохлаждение (температура от 0,5 °С до -4 °С), подзамораживание (температура от -4 °С до -14 °С), замораживание (температура от -18 °С до -35 °С). Криогеника применяется также ниже этих температур вплоть до температур, близких к абсолютному нулю [24]. Данный метод широко используется для консервирования моркови, цветной капусты, чеснока, перца, картофеля и многих других плодов (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты температурной обработки плодоовощного сырья

Table 1 – Results of temperature treatment of fruit and vegetable raw materials

Продукт	Обработка	Условия обработки	Эффект	Ссылка
Картофель	Бланширование	45 °С, 10 мин	Стимуляция заживления холодных повреждений и повышение активности флавоноидов, общих фенолов и лигнина	[25]
Горох	Бланширование	45 °С, 20 мин; 50 °С, 1 мин	Увеличение содержания пероксидазы и каталазы	[26]
Сладкий перец	Бланширование	45 °С, 15 мин	Повышение активности ферментов, связанных с аскорбат-глутатионовым циклом, замедление увеличения количества малонового диальдегида	[27]
Абрикосы	Низкотемпературное замораживание	-25 °С; -30 °С; -33 °С; -35 °С	Понижение температуры в процессе замораживания в плодах всех сортов вызвало увеличение сохранности нутриентов. Наименьшие потери нутриентов в абрикосах определены после шоковой заморозки (t= -35 °С), Сохранность сахаров при этом, в зависимости от сорта, составила 93,2–96,0; титруемых кислот – 91,4–95,2; пектинов – 93,8–96,1; фенолов – 90,9–93,8; витаминов С и Р соответственно – 90,9–93,4 и 92,1–94,3 %.	[28]
Чеснок	Переохлаждение	-7,7 °С; -14,6 °С	Сохранялся при температуре -6 °С без замораживания ткани до одной недели	[29]
Земляника, черника, черная смородина	Переохлаждение	-20 °С	Овощи переносят низкие температуры без видимых повреждений	[30]

Антимикробные соединения

Различные органические кислоты (молочная, лимонная, L-аскорбиновая, уксусная, винная, яблочная, сорбиновая и надуксусная) находят широкое применение в пищевой промышленности, поскольку они обладают сильным противомикробным эффектом. Механизм их действия направлен на снижение рН

среды, вызывая нарушение проницаемости клеточных оболочек. Исследования показали, что некоторые из этих кислот могут индуцировать выработку защитных механизмов во фруктах и овощах [31]. Другими широко используемыми органическими соединениями являются эфирные масла, которые естественным образом синтезируются в растениях как

вторичные метаболиты, играющие фундаментальную роль в их защите. Эти соединения имеют большое значение, поскольку обладают широким спектром противомикробных свойств и могут также применяться в качестве

защитных оболочек при упаковывании в среде инертных газов [32]. В таблице 2 приведен обзор исследований, в которых показано влияние различных органических соединений в качестве противомикробных препаратов.

Таблица 2 – Обзор результатов исследований обработки растительного сырья различными противомикробными препаратами

Table 2 – Review of the results of studies on the treatment of plant raw materials with various antimicrobial drugs

Продукт	Вид обработки	Способ обработки	Эффект	Ссылка
Салат, шпинат	Использование органической кислоты	0,5 % фумаровая кислота	Снижение роста <i>E. coli</i> , <i>L. monocytogenes</i> , <i>Salmonella</i>	[33]
Авокадо, арбуз, грибы	Использование органической кислоты	2 % яблочная кислота	Снижение роста <i>L. innocua</i> и <i>E. coli</i>	[34]
Салат	Использование эфирных масел	Наноземulsion масла орегано 0,1%	Снижение роста <i>L. monocytogenes</i> , <i>S. Typhimurium</i> и <i>E. coli</i> O157:H7	[35]
Яблоки	Использование эфирных масел	Покрывание оболочкой с добавлением 0,1 % наноземulsion лимонграсса	Снижение роста <i>E. coli</i>	[36]
Шампиньоны	Использование эфирных масел	Эфирное масло гвоздики, тимьяна и корицы	Замедление потемнения во время хранения	[37]

2. Современные технологии сохранения фруктов и овощей

Современные перспективные технологии нашли применение в пищевой промышленности и многих других смежных отраслях. Их существует достаточно много, но не все из них можно использовать для одних и тех же целей, поскольку не все продукты имеют одинаковые характеристики. Помимо этого существуют некоторые социально-политические и экономические факторы, не позволяющие их использовать. Некоторые из новых технологий, наиболее исследованные и используемые во всем мире, включают высокое гидростатическое давление, электромагнитные импульсы, омический нагрев, холодную плазму, ультрафиолетовое облучение, озонирование, пищевые пленки и активную упаковку. Хотя многие из этих технологий не новы, их использование в пищевой промышленности для обработки фруктов и овощей является объектом исследований в различных странах мира [38].

Высокое гидростатическое давление

Обработка высоким гидростатическим давлением (ННР), также называемое паскализацией или пастеризацией высоким давлением, представляет собой процедуру, которая позволяет ингибировать микробную активность с помощью минимальной термической обработки. При этом сохраняются пище-

вые свойства продукта, хотя, по некоторым данным, могут происходить некоторые изменения вкуса и цвета [39]. Эту процедуру осуществляют в специальном оборудовании с использованием различных жидкостей (наиболее широко применяется вода), которые находятся под давлением в течение определенного времени и при определенной температуре, воздействуя на пищевые продукты. Высокое давление может быть создано тремя различными методами: прямым сжатием, непрямым сжатием и нагреванием среды под давлением.

Обычно используется давление в диапазоне 100–700 МПа, которое подразделяется: 1) на высокое давление пастеризации, при котором используется давление от 300 до 600 МПа в течение 1–15 минут при температуре от 70 °С до 90 °С; 2) на высокое давление стерилизации, возникающее при давлении от 450 до 700 МПа и температуре от 110 до 120 °С в течение от 1 до 10 минут [40]. Другой вид гидростатического давления – мягкий ННР. Установлено, что при давлении от 20 до 80 МПа в течение 10 минут снижается ферментативная активность, а также в большинстве случаев увеличивается содержание биоактивных веществ (витамина С, общих фенольных соединений, флавоноидов и каротиноидов) и повышается антиоксидантная активность манго [41].

В результате исследований установлено, что давление в диапазоне 300–600 МПа позво-

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ СРОКА ХРАНЕНИЯ ФРУКТОВ И ОВОЩЕЙ. ОБЗОР ПРЕДМЕТНОГО ПОЛЯ

ляет эффективно предотвращать рост микроорганизмов и сохранять качество пищевых продуктов [1]. Другие исследования показали, что эти методы не столь агрессивно влияют на целостность продуктов. Rux [et al.] [42] подвергали воздействию различного давления (100, 150 и 200 МПа), с разным временем выдержки (5 и 10 минут) и при разной температуре (20, 30 и

40 °С) редис, получая в конечном результате небольшую потерю твердости плода и незначительные изменения состава. Что касается изменения цвета кожуры, то оно может быть частично обратимым. Этот метод также был опробован на других овощах в различных условиях (таблица 3), таких как свекла [43], морковь [44–45], картофель [46], тыква [47] и зрелые томаты [48].

Таблица 3 – Влияние обработки высоким гидростатическим давлением на овощи

Table 3 – Effect of high hydrostatic pressure treatment on vegetables

Наименование сырья	Параметры обработки	Эффективность	Источник
Морковь	60 МПа (25 с) и 100 МПа (15 с)	Увеличение содержания 5-О-кофеилхиновой кислоты и 3,4-ди-О-ферулоилхиновой кислоты	[45]
Картофель	200 МПа / 5 мин	В пектине кожуры обнаружено более высокое содержание галактуроновой кислоты, а также меньшая степень этерификации.	[46]
Тыква	550 МПа / 10 мин	Сохранение исходного цвета, повышение общего содержания фенолов	[47]
Томаты	350, 450, 550 МПа / 120 с	Снижение количества <i>Salmonella enterica</i> на 1,41 100 log UFC г-1, 2,25 log UFC г-1 и 3,35 log UFC г-1 в зависимости от условий	[48]

Импульсное электромагнитное поле

Электромагнитные импульсы – это нетермическая технология, предполагающая применение коротких импульсов магнитных полей высокой напряженности длительностью от микро- до миллисекунд. Электромагнитные импульсы используются для инактивации микроорганизмов и активных ферментов фруктов и овощей, а также в качестве метода пастеризации, позволяющего максимально сохранять физико-химические показатели растительного сырья [49]. Электромагнитные импульсы могут быть высокой, средней и низкой интенсивности. Импульсы высокой интенсивности (15–40 кВ/см, 40–1000 кДж/кг) позволяют подавлять микробную активность, а импульсы умеренной (0,5–5 кВ/см, 1–20 кДж/кг) и низкой интенсивности (0,1–3 кВ/см, 0,5–5 кДж/кг) могут стимулировать выработку вторичных метаболитов за счет увеличения проницаемости мембран в растительных клетках [50]. Сообщалось, что использование электромагнитных импульсов низкой интенсивности (580 Дж/кг) способствовало увеличению содержания фенольных соединений в моркови (80,2 %), а также органических кислот ввиду происходящих процессов, вызываемых контролируемой электропорацией [51].

Импульсные технологии успешно применяются для снижения микробиологической обсемененности яблок, черники, винограда, апельсинов, клубники, моркови, салата, шпината и томатов. Под действием импульсов происходит ингибирование роста многих гри-

бов и бактерий [52]. Электромагнитные импульсы 0,5, 1,0 и 1,5 кВ/см вызывали замедление реакции Майяра при обработке корней лотоса (*Nelumbonucifera*) [53]. Недавно данная технология была использована для предуборочной обработки растений с целью улучшения свойств урожая (например, капуста (*Brassicaoleracea*) и шпинат (*Spinaciaoleracea*), у которых были обработаны семена и саженцы, в результате чего гораздо лучше сохранялся цвет продукта во время послеуборочного хранения [54]. Кроме того, этот метод может быть использован совместно с другими способами обработки, с целью увеличения его эффективности. Примером этого является использование электромагнитных импульсов совместно с вакуумным упаковыванием, уменьшающее изменение цвета овощей [55]. Сообщалось также, что сочетание импульсной технологии с холодной плазмой предохраняет абрикосы от повреждений при транспортировке, а также подавляет рост бактерий на поверхности плодов [56, 57].

Омический нагрев

Омический нагрев, также называемый теплом Джоуля, теплом электрического сопротивления, электронагревом или электропроводящим теплом, представляет собой процесс нагревания продуктов с помощью электрического тока, проходящего через них. Омический нагрев имеет преимущества по сравнению с традиционной стерилизацией,

среди которых максимальное сохранение пищевой ценности за счет уменьшения потерь витаминов, а также лучшее сохранение органолептических показателей. Данный метод экологически безопасен, имеет низкую себестоимость и значительную экономическую эффективность, поскольку не требует сложного оборудования. В пищевой промышленности омический нагрев используется для стерилизации, санитарной обработки, пастеризации, экстракции соединений и сушки пищевых продуктов [58].

Основной целью данного метода для фруктов и овощей является инактивация ферментов, вызывающих окисление и размягчение плодов. Из-за особенностей технологии большая эффективность наблюдается для жидких продуктов (соков). Было установлено, что применение этой технологии инактивирует некоторые ферменты, ответственные за послеуборочную порчу. Так, например, использование электрического поля напряженностью 50–90 В/см при температуре 70–95 °С сокращает время инактивации фермента полифенолоксидазы в яблоках [59], а доза 5–10,5 В/см при 70 °С инактивирует пектинэстеразу, ответственную за размягчение томатов [60]. Также продемонстрирована эффективность омического нагрева как метода бланширования для снижения активности полифенолоксидазы в шампиньонах (*Agaricus bisporus*), обработанных при различных температурах (67–90 °С) в течение 1–5 мин [61]. В других исследованиях этот метод использовался в качестве предварительной обработки для размягчения свеклы и моркови с использованием напряжения в диапазоне 280–350 В и частоты 50 Гц, что позволило получить более мягкую консистенцию для этих овощей и облегчить приготовление соков и пюре [62–64].

Холодная плазма

Плазма является одним из четырех агрегатных состояний вещества и считается ионизированным газом, поскольку она состоит из энергетически активных частиц, таких как фотоны, свободных радикалов, положительных и отрицательных ионов [65], генерируемых с помощью специального оборудования. В зависимости от способа получения холодной плазмы ее можно разделить на тепловую или горячую плазму, где электроны и ионы термически сбалансированы, и нетепловую или холодную плазму, в которой температура ионов значительно выше, чем у электронов [66]. Холодная плазма является весьма перспективной технологией для пищевой промышленности, поскольку способна подавлять микробную активность посредством

следующих механизмов: а) ультрафиолетового облучения клеточной ДНК; б) ультрафиолетового облучения клеточной мембраны и внутриклеточных компонентов; в) химического взаимодействия с заряженными частицами и активными формами кислорода и азота [67]. Ингибирование микробной активности было продемонстрировано во многих научных исследованиях. Lee [et al.] [68] провели обработку холодной плазмой свежих овощей и сухофруктов с использованием микроволнового излучения. При обработке СВ мощностью 900 Вт в течение 10 мин с использованием азота в качестве плазмообразующего газа была инактивирована *Salmonella Typhimurium*, инокулированная на капусте и салате, примерно на 1,5 log КОЕ/г, а при мощности 400–900 Вт и давлении 667 Па в течение 1–10 мин с использованием газовой смеси гелия и кислорода инактивировали *Listeria monocytogenes* на капусте на 0,3–2,1 log КОЕ/г в зависимости от времени воздействия. Аналогично в исследовании Giannoglou [et al.] [69] установлено снижение микробной нагрузки на 0,57–1,02 log КОЕ г⁻¹ в салатах из шпината, намеренно загрязненных и обработанных струйным ионизированным газом.

Диэлектрические барьеры с холодной плазмой использовались для оценки снижения количества *E. coli*, инокулированной в салате ромэн, так при воздействии напряжения 42,6 кВ в течение 10 минут удалось снизить микробную нагрузку в диапазоне 0,4–0,8 log КОЕ/г. Применение холодной атмосферной плазмы на моркови при различных напряжениях 60, 80 и 100 кВ приводило к снижению количества патогенных микроорганизмов, присутствующих в растительных продуктах [70]. Атмосферная плазма применялась в качестве предварительной обработки перца чили (*Capsicum annuum* L.) с целью улучшения внешнего вида и цвета [71], а также перед замораживанием черешни [72]. В различных условиях использования для широкого спектра фруктов и овощей (яблоки, клубника, дыня, манго и др.), помимо атмосферного воздуха, фильтрованного воздуха и сухого воздуха, используются аргон, гелий, азот и их комбинации. Результаты данных исследований также показывают значительное снижение микробиологической обсемененности [73].

Еще одним преимуществом использования этого метода является разложение ряда пестицидов и алергенов в пищевых продуктах. Было установлено, что использование напряжения в диапазоне 10–13 В может значительно снизить концентрацию пестицидов в яблоках и огурцах [74]. Образование активных форм кислорода и азота в результате этого процесса приводит к распаду паратион-метила, параоксона, ометата, дихлофоса, малатиона, азоксистробина, ципродинила, флудиоксонила, циперметрина и

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ СРОКА ХРАНЕНИЯ ФРУКТОВ И ОВОЩЕЙ. ОБЗОР ПРЕДМЕТНОГО ПОЛЯ

некоторых пищевых аллергенов, таких как тропомиозин, б-конглицинин, трипсин [75].

Ультрафиолетовое излучение

Ультрафиолетовое излучение (УФ) представляет собой электромагнитные волны, которые находятся между рентгеновскими лучами с длиной волны 200 нм, и види-

мым светом, имеющим длину волны, начиная с 400 нм. Обычно УФ подразделяют на три группы: УФ-А, или длинноволновое (315–400 нм), УФ-В, или средневолновое (280–315 нм), УФ-С, или коротковолновое (200–280 нм) (рис. 1).



Рисунок 1 – Подобласти УФ-спектра, необходимые для технологического использования и фоторецепции растений [76]

Figure 1 – Subdomains of the UV spectrum required for technological use and photoreception of plants [76]

УФ-С используется в пищевой промышленности в качестве метода стерилизации, поскольку она обладает бактерицидным эффектом широкого спектра действия. Эта технология имеет хорошую рентабельность, поскольку не требуется слишком сложного оборудования [77]. Применение УФ-энергии для обработки фруктов и овощей вызывает нагрузку на их ткани, что может стимулировать биосинтез вторичных метаболитов с противомикробной и антиоксидантной активностью, которые являются необходимыми соединениями, поскольку способствуют увеличению срока их хранения и сохранению пищевой ценности [78].

Данная технология широко исследовалась для проверки ее эффективности по сравнению с другими методами. Pataro [et al.] [78] показали, что использование УФ-излучения дает лучшие результаты, чем использование импульсной технологии для томатов, поскольку воздействие УФ-излучения способствует увеличению содержания фенолов, ликопина и антиоксидантов. В других исследованиях анализировалось дезинфицирующее действие коротковолновых УФ-лучей на томаты, салат и морковь (излучение с длиной волны 237 нм), где удалось снизить рост *Escherichiacoli* до 2,7 log КОЕ [79–80]. Таким же образом оценивали снижение количества *E. coli*, инокулированной в томатный, морковный, имбирный и лимонный сок. При этом использовалось излучение 280 и 360 нм. Результатом этого исследования было значительное снижение количества *E. coli* с 5,69 log КОЕ/мл до 2,59 log КОЕ/мл [81]. Также оценивалось влияние УФ-излучения на со-

держание фенолов в некоторых культурах, таких как томаты, кукуруза, картофель. При этом в томатах наблюдалось увеличение содержания данных соединений [82]. Использование УФ-С-облучения также сочетается с другими способами борьбы с грибами, вызывающими порчу пищевых продуктов. Его эффективность была продемонстрирована в сочетании со съедобными хитозановыми оболочками, обогащенными эфирными маслами, для борьбы с *Colletotrichumgloeosporioides* и *Rhizopusstolonifer*, инокулированными в папайю «Марадол» [83]. Эти и другие эффективные комбинации можно также применить к другим фруктам и овощам для проведения исследования и дальнейшему промышленному использованию.

Озон

Озон – это газ, который в небольшом количестве содержится в земной атмосфере. Он используется в пищевой промышленности в качестве окислителя и мощного дезинфицирующего вещества, действующего на бактерии, грибы и их споры, вирусы. Озон образуется при воздействии высоковольтного электрического разряда на газообразный кислород. При этом кислород расщепляется на свободные радикалы, которые самопроизвольно соединяются с молекулярным кислородом с образованием молекул озона. Озон способен уничтожать микроорганизмы посредством окисления их жизненно важных клеточных компонентов, включая белки клеточной стенки и пептидогликаны, нуклеиновые кислоты цитоплазмы [67]. Было высказано предположение, что инактивация микроор-

ганизмов озоном может происходить по двум основным механизмам. Первый включает окисление сульфгидрильных групп и аминокислот ферментов, пептидов и белков с образованием более мелких пептидов, тогда как второй механизм включает окисление полиненасыщенных жирных кислот до пероксидов. Подтверждено, что инактивация микроорганизмов происходит из-за повреждения клеточной оболочки или ее распада, что приводит к последующей утечке клеточного содержимого и лизису клеток [84]. Важность использования озона в пищевой промышленности обусловлена не только его активностью против микроорганизмов, но и тем, что он позволяет продлить срок годности растительных продуктов. В дополнение к этому было показано, что озон может разлагать остатки пестицидов во фруктах и овощах, которые представляют высокий риск для здоровья человека [85]. Другие механизмы действия озона включают его способность вызывать стресс в тканях, что приводит к снижению активности некоторых ферментов (АСС-синтазы, АСС-оксидазы, деструкторов клеточной стенки), уменьшению концентрации эндогенного этилена, а также увеличению концентрации фенольных соединений, в частности, флавоноидов, антиоксидантных соединений, антоцианов и аскорбиновой кислоты.

Применение электролизованной воды вместе с озоном позволило значительно снизить микробную нагрузку в семенах люцерны [86]. Использование ультразвука совместно с озонированной водой показало увеличение антимикробной активности такой обработки, что значительно снизило микробную нагрузку на томаты [87]. Действие газообразного озона, как дезинфицирующего средства, было исследовано для помидоров, салата, моркови и шпината, в результате чего удалось снизить активность *E. coli* [80]. Доказано, что применение до 5 мг/л газообразного озона не ухудшает качество моркови, поскольку не влияет ни на pH, ни на цвет, ни на консистенцию [4]. Анализ результатов последних научных публикаций применения озонной технологии как метода консервирования пищевых продуктов, механизм, а также характеристика структурных изменений, происходящих в продуктах питания в процессе обработки, достаточно подробно представлены в монографии Бурака Л.Ч. [88].

Съедобные покрытия

Съедобные покрытия представляют собой тонкую пленку, нанесенную на поверхность фруктов или овощей, которую можно считать их составной частью, поскольку ее

можно употреблять в пищу. Съедобные оболочки служат дополнительной защитой для фруктов и овощей, поскольку помогают защитить их от внешних условий, в которых они хранятся, предотвратить потерю воды, старение, уменьшить вероятность возникновения порчи, а также могут быть дополнены добавками, которые способствуют повышению пищевой ценности. Они производятся на основе продуктов растительного и животного происхождения, что делает их одним из наиболее благоприятных для окружающей среды методов, поскольку они не выделяют загрязняющих веществ. В зависимости от состава покрытия обычно классифицируются на покрытия из липидов, белков и из полисахаридов [89].

Покрытия на липидной основе

В качестве липидных покрытий наиболее часто используются парафин и пчелиный воск из-за их низкой полярности и гидрофобных свойств. Эти покрытия очень эффективны в блокировании различных накапливающихся газов, которые могут повлиять на ткани, способствуя потере воды. Данные покрытия обычно наносят толстым слоем, кроме того, они хрупкие [90]. Для изготовления ряда покрытий использовались парафин или пальмовое масло [91], а в другом исследовании для продления срока хранения баклажанов и клубники применяли канделильский воск [92–93]. Комбинация пчелиного воска с добавлением кокосового масла также использовалась в качестве противомикробного барьера в лимонах и клубнике [94].

Покрытия на белковой основе

Белковые покрытия изготавливаются из белков животного происхождения (коллаген, желатин, казеин, яичный альбумин и др.) и растительных белков, полученных из соевых бобов, кукурузы, семян хлопчатника, арахиса и пшеницы. Как и покрытия на основе липидов, они действуют как эффективный барьер против газов, кроме того, они предотвращают потерю воды, поскольку являются гидрофильными веществами [95]. Примером таких покрытий является сочетание пюре папайи, желатина и соевого белка [96]. Съедобные пленки, изготовленные из белков животного происхождения, таких как белковый изолят из муки белого горбыля (*Micropogonias Furnier*), наносились на папайю [97]. В других исследованиях сообщается, что сыворотка [95], арахисовая мука [98] и соевая мука также используются для изготовления покрытий [99]. Результаты исследований показывают, что применение покрытий хорошо сказывается на уменьшении потери веса, препятствует окислению, а также помогает сохранению полифенольных соединений в яблоках [99]. Также польза этих покрытий существенна для со-

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ СРОКА ХРАНЕНИЯ ФРУКТОВ И ОВОЩЕЙ. ОБЗОР ПРЕДМЕТНОГО ПОЛЯ

хранения лимонена и подавления развития *Penicillium italicum* в плодах персидского лайма.

Покрытия на основе полисахаридов

Покрытия на основе полисахаридов в основном состоят из крахмала, декстрина, пектина, целлюлозы, хитозана, альгината, а также камедей [100]. Использование ксантановой камеди для изготовления покрытий на корнях лотоса показало, что она является хорошей защитой против роста *Bacillus subtilis*. Еще одним полисахаридом, регулярно используемым для покрытий, является хитозан, который наносится на различные фрукты и овощи, такие как папайя, перец и т. д. [101–103]. В других исследованиях использовали комбинацию алоэ вера и альгината для продления срока хранения томатов [104] или алоэ вера, хитозан и эфирные масла для продления срока хранения папайи Марадол [105]. Целлюлоза, экстрагированная из кактуса *Opuntia dillenii*, успешно применяется в качестве защитного покрытия картофеля [106].

Ультразвук

Ультразвук, как технология нетермической обработки пищевых продуктов, применяется в пищевой промышленности для следующих целей: сохранение пищевых продуктов, улучшение массообмена, изменение текстуры и анализ пищевых продуктов. Ультразвук может применяться в комбинации с термической обработкой. Преимуществом ультразвука по сравнению с другими методами является сокращение времени обработки, энергопотребления, сохранение целостности пищевых продуктов и т. д. Ультразвук – это звуковые волны, частота которых превышает слышимую частоту. По интенсивности и частоте ультразвуковые волны можно разделить на ультразвук низкой интенсивности (20–100 кГц) и высокой интенсивности (100 кГц–1 ГГц) [107]. Используемые звуковые волны генерируются с помощью преобразователей электрической энергии в акустическую. Существует два типа преобразователей: магнитострикционные преобразователи, состоящие из вибрирующих объектов и магнитных катушек, преобразующих электричество в вибрации, и пьезоэлектрические преобразователи, изготовленные из вибрирующих частей и пьезоэлектрических кристаллов, также преобразующие электрическую энергию в вибрации [108]. Пьезоэлектрические преобразователи используются более широко, поскольку они более эффективны для преобразования энергии. Кроме того, пьезоэлектрические преобразователи имеют более простую конструкцию по сравнению с магнитострикционными. Энергия, производимая преобразователями, подается непосредственно на продукты через сонотрод или косвенно с помощью ультразвуковых водяных бань, в которые они помещаются [109]. Ультразвуковой метод приобрел популярность, поскольку позволяет максимально сохранить продукты питания неизменными, подавляя рост микроорганизмов и останавливая ферментативную активность. Это объясняется физико-химическими и кавитационными эффектами, при которых образование, рост и коллапс микропузырьков в растворе происходит в результате колебаний давления, вызванных приложенным ультразвуковым полем, вызывающим высокие температуры и локальное давление, которые приводят к разрыву и образованию пор в клеточных мембранах [110]. Использование ультразвука с частотой 26 кГц и мощностью 200 Вт для обработки салата ромэн показало снижение *S. Enterica* в диапазоне 1,68–2,23 log КОЕ/см² [111]. Аналогичным образом под действием ультразвука в ростках люцерны и маша (зеленой сои) снижается количество *S. enteritidis* на 1,40 и 1,89 log КОЕ/г, а *E. coli* на 1,06 и 1,23 log КОЕ/г соответственно [112]. Замораживание с использованием ультразвука в качестве способа предварительной обработки при акустической интенсивности в диапазоне 0,250–0,412 Вт/см² уменьшило время замораживания брокколи и потерю содержания кальция, связанного с клеточной стенкой. По сравнению с обычным замораживанием текстурные свойства, цвет, содержание L-аскорбиновой кислоты сохранялись лучше, а потери влаги были значительно минимизированы [113]. Также было установлено, что при замораживании корней лотоса с использованием ультразвука сохранились целостность тканей и питательные вещества [114]. Совместное использование ультразвука (мощность 300 Вт и частота 40 Гц) с диоксидом хлора (50 ppm) для обработки шпината позволило снизить уровень нитритов, не влияя при этом на содержание хлорофилла в листьях [115]. Chiozzietal. [116] сообщают, что ультразвуковая обработка может способствовать удалению пестицидов из растительных продуктов. Было продемонстрировано, что 5-минутная обработка ультразвуком клубники может уменьшить остатки 16 пестицидов на 91,2 %. Аналогичным образом использование ультразвука с частотами 20, 40 и 60 кГц в течение 8 минут для обработки поверхностей салата способствует удалению 92,31 % абамектина b1, 89,36 % альфаметрина и 95,25 % бензоатаэмамектина без каких-либо изменений пищевой ценности салата.

Упаковочные системы

Системы упаковки используются для защиты продуктов питания от различных биологиче-

ских факторов и факторов окружающей среды, и их использование гарантирует оптимальное качество продуктов питания для потребителя. Хотя первые упоминания об упаковывании пищевых продуктов датируются 3500 г. до н. э. в древнеегипетских источниках, только в 18 веке были заложены основы современной упаковки. В настоящее время для сохранения продуктов питания разработаны и применяются эффективные варианты этих технологий [117].

Вакуумная упаковка

Вакуумная упаковка сегодня является очень распространенной упаковочной системой, в которой из упаковки, содержащей пищевые продукты, удаляется воздух перед ее герметизацией. Данная технология упаковки способствует снижению роста аэробных микроорганизмов и предотвращает реакции окисления [118]. Растительные продукты, такие как папайя, маш и перец чили, были упакованы по этой технологии, что продлило срок их хранения при охлаждении [119–121]. Кроме того, технологию вакуумной упаковки использовали в сочетании с другими способами, такими как покрытие альгинатными пленками [122], обработка этанолом и другими веществами [123], с целью увеличения срока годности [122], либо для улучшения органолептических показателей [123].

Упаковка в модифицированной атмосфере (МАР)

Упаковка в модифицированной атмосфере (МАР) представляет собой упаковочную технологию, способствующую продлению срока хранения пищевых продуктов за счет замены воздуха газовой смесью. Этот тип упаковки характеризуется изменением концентрации газов и паров воды внутри упаковки для достижения желаемой атмосферы, во избежание как естественного ухудшения качества пищевых продуктов, так и микробного загрязнения [124]. Упаковка в модифицированной атмосфере может использоваться вместе с другими методами, такими как обработка холодной плазмой через диэлектрические барьеры. Комбинированный способ обработки томатов использовался для подавления роста *Salmonella* [125]. Использование упаковки в модифицированной атмосфере и активной упаковки с использованием высоких концентраций кислорода позволило сохранить органолептические характеристики съедобных грибов *Pleurotostreatus* в течение 11 дней [126]. Также удалось увеличить срок хранения шпината на 9 дней, сохранив при этом концентрацию флавоноидов и антиоксидантов [127]. Съедобные покрытия также позволяют создавать модифицированную микроатмосферу вокруг фруктов, что достигается за счет их использования для изме-

нения скорости переноса газа и воды. Это было продемонстрировано на различных фруктах и овощах [91–94, 96–98, 102–106]. Защитный эффект можно усилить, если в дополнение к использованию покрытий фрукты поместить в контейнеры, где атмосфера модифицирована [128]. Для огурцов аргон использовался как средство модификации атмосферы, увеличивающее срок хранения до 11 дней, снижающее дыхательную активность тканей, предотвращающее физиологические изменения и деградацию хлорофилла [129].

Активная упаковка

Система активной упаковки – это передовая технология, в которой активные компоненты (например, антиоксиданты) внедряются в полимерную матрицу упаковки. Активная упаковка создает барьер, обеспечивающий качество и безопасность пищевых продуктов, кроме того, происходит взаимодействие между пищевым продуктом и упаковкой. Существует несколько систем, с помощью которых можно производить активную упаковку. Они предназначены для предотвращения процессов порчи пищевых продуктов за счет включения активных ингредиентов, которые могут действовать как поглотители кислорода, углекислого газа, этилена, влаги, а также противомикробные агенты, антиоксиданты, консерванты и т. д. [130]. Проведено исследование по использованию хлопка с полиакрилатом натрия для поглощения газов внутри упаковки с целью продления срока годности авокадо [131]. Следует также отметить исследование по оценке использования покрытий на основе хитозана с добавлением лимонной кислоты и глицерина на зеленом перце чили, позволяющих добиться большей устойчивости к влажности окружающей среды и улучшения термических и антиоксидантных свойств, а также увеличения срока хранения. Активная упаковка, созданная из поливинилового спирта, смешанного с итаконовой кислотой и хитозаном с добавлением дополнительных веществ, полученных из томатов, продемонстрировала способность продлевать срок хранения пищевых продуктов, создавая барьер против температурных факторов, а также выступая в качестве физического барьера. Кроме того, эта упаковка способна оказывать значительную антиоксидантную активность [132–133]. Для мяса были разработаны пленки с добавлением различных экстрактов красной капусты и сладкой сыворотки, которые действуют как физические и противомикробные барьеры, позволяя продлить срок хранения мяса за счет антиокси-

дантов, содержащихся в этих съедобных пленках [134].

«Умная упаковка»

«Умная упаковка» – это новая концепция биоразлагаемых упаковочных систем, которая предполагает использование как интеллектуальных, так и активных веществ для контроля и поддержания / улучшения качества упакованного продукта [135]. Функция этих упаковок выходит за рамки простой защиты и сохранения продуктов питания. «Умные» упаковки отвечают за проведение неинвазивного анализа между продуктом, упаковкой и окружающей средой. Это осуществляется с помощью датчиков, встроенных в упаковку. Существует два способа сбора этой информации с упаковки: с помощью биосенсоров в виде этикеток, которые взаимодействуют с пищевыми продуктами и окружающей средой, либо сбором информации с пищевых продуктов с помощью пластин, встроенных в упаковку, которые собирают информацию и могут передавать ее в виде радиосигналов на специализированное оборудование [136]. Многие исследования направлены на обеспечение свойств цветных этикеток на упаковках, которые могут менять цвет в ответ на изменение физико-химических свойств пищевых продуктов. На упаковку манго нанесены этикетки, которые меняют цвет, когда продукт становится непригодным для употребления в пищу [137]. Изменения pH пищевых продуктов также можно обнаружить по этикеткам активно-интеллектуальной упаковки, которые, с другой стороны, должны быть биоразлагаемыми [136, 138]. Установлено, что интеллектуальные упаковочные системы применяются для мониторинга в режиме реального времени фруктов и овощей, мясных и молочных продуктов в цепочке поставок, посредством взаимодействия между небольшими компонентами внутри упаковки, такими как колориметрические индикаторные этикетки, датчики и целевые ответчики для предоставления информации о качестве продукта и параметрах окружающей среды [139]. Были разработаны этикетки, цвет которых меняется с оранжевого на желтый при накоплении высокого уровня CO₂ [140]. Другой способ, более благоприятный для окружающей среды, заключается в добавлении в упаковку натуральных красителей, которые точно так же, как этикетки, меняют цвет в зависимости от изменений, происходящих в пищевых продуктах [141]. Анализ результатов научных исследований показал, что интеллектуальная упаковка может использоваться для раз-

личных фруктов и овощей, включая киви, дыню, драконий фрукт, гуаву, виноград, личи, манго, финики, перец, грибы и другое плодовоовощное сырье [142–148].

3. Проблемы и перспективы внедрения новых технологий

Следует отметить, что некоторые из новых технологий находятся в процессе исследования и разработки, о чем свидетельствует большое количество опубликованных работ. Однако, несмотря на то, что многие из них разрабатывались в течение нескольких лет, все еще существуют проблемы их широкого промышленного внедрения ввиду необходимости применения мер предосторожности или, в некоторых отдельных случаях, их нежелательного воздействия на продукты питания. Эффективность высокого гидростатического давления (как и большинства технологий) в качестве способов снижения микробиологической обсемененности овощей и фруктов зависит от таких факторов, как время, давление, используемая температура, вид растительного сырья, для которых оно применяется, и типы микроорганизмов. Кроме того, такая обработка может вызвать изменение консистенции и цвета продуктов, как это произошло с редисом, где было установлено снижение эластичности [42]. Также результат исследований показал, что НРР может вызывать необратимые изменения в некоторых растительных соединениях, такие как желатинизация крахмала и денатурация белка [67]. Отмечено также снижение концентрации витамина С на 20 % в процессе обработки высоким гидростатическим давлением (75–125 МПа) с целью гомогенизации сока шиповника [150].

Ультразвук может широко использоваться в пищевой промышленности, если его потенциал для разработки новых продуктов будет полностью раскрыт. Хотя использование мощного ультразвука в пищевой промышленности находит широкое применение, по-прежнему существует потребность в получении более систематических данных о реакциях микроорганизмов, пищевых ферментов и пищевых компонентов (белков, углеводов, липидов, питательных веществ и др.) при обработке ультразвуком. Кроме того, механизмы и кинетика инактивации микробов и ферментов все еще остаются неизученными. Необходимо изучить факторы, влияющие на интенсивность кавитации, и методы, необходимые для количественной оценки кавитационной активности. Следует уделять больше внимания разработке систем ультразвуковой обработки пищевых продуктов, чтобы получать больше данных о

влиянии ультразвука на качество пищевых продуктов. Несмотря на то, что ультразвуковая технология имеет большие перспективы, ее необходимо тщательно разрабатывать и масштабировать для каждого отдельного применения в пищевой промышленности. С целью ускорения внедрения ультразвуковой технологии обработки дальнейшие исследования необходимо проводить в условиях промышленного производства, что позволит оптимизировать режимы обработки и расширить области применения в условиях промышленного производства. А на сегодняшний день, к сожалению, применение ультразвуковой технологии для повышения микробной безопасности овощей и фруктов в условиях промышленного производства остается нерешенной задачей.

Несмотря на все преимущества, авторы исследований высказали ряд опасений по поводу промышленного применения метода ОН, включая коррозию электродов и ее потенциальное негативное влияние на здоровье потребителей, высокие капиталовложения, безопасность обслуживающего персонала и неравномерный нагрев некоторых материалов в непрерывном режиме процесса. Эффективность омического нагрева ограничивается такими факторами, как скорость выделения тепла в системе, электропроводность продуктов питания, напряженность электрического поля, способ прохождения продуктов через систему и время обработки [151].

Эффект электромагнитных импульсов зависит от напряженности электрических полей и продолжительности воздействия [152]. В зависимости от продукта также может наблюдаться снижение упругости клеточной стенки фруктов и овощей. Такие явления наблюдались в яблоках, грушах, картофеле и редисе [153–154].

Холодная плазма может повредить плодоовощное сырье, поскольку требуется много энергии, которая может генерировать тепло, отрицательно влияющее на ткани. Также сообщалось, что холодная плазма, генерируемая насыщенным кислородом газом, может способствовать окислению продуктов с высоким содержанием жиров, поскольку во время этого процесса могут образовываться свободные радикалы кислорода [155]. Степень влияния на характеристики пищевых продуктов тесно связана с такими факторами, как время воздействия, тип газа-носителя, входное напряжение и состав овощей и фруктов. Поэтому в ходе применения необходимо максимально оптимизировать параметры процесса, чтобы избежать неблагоприятного воздействия ХП на пищевую ценность растительного сырья, ускоренное окисление липидов, ухудшение органолептиче-

ских свойств, потерю витаминов, углеводов и некоторых полезных белков.

Использование озона при послеуборочной обработке, хранении или переработке плодоовощного сырья может привести к нежелательным изменениям качества продукции из-за его высокой окислительной способности. Отмечается, что использование высоких концентраций озона может вызвать окисление соединений, входящих в состав растительных продуктов, вызывая изменение цвета, вкуса, аромата и консистенции, а также фитохимическую деградацию [87]. Изменение цвета винограда, обработанного озоном в модифицированной атмосфере в концентрациях 10 и 20 мкл/л, по-видимому, является реакцией на накопление CO_2 , которому способствует озон [156]. Таким образом, необходимая концентрация озона зависит от вида растительного сырья. Так как озон имеет высокий окислительно-восстановительный потенциал ($-2,07 \text{ В}$), то ввиду его сильных коррозионных свойств оборудование, изготовленное из металла, не может использоваться в системах фумигации озоном. Использование озона на предприятиях пищевой промышленности увеличивает вероятность коррозии металла и попадания металлических предметов в продукты. Во время озонирования можно использовать резиновые или пластиковые контейнеры, но их необходимо часто проверять на наличие повреждений и трещин. Озоностойкие камеры и оборудование должны быть спроектированы и изготовлены с учетом конкретных целей озонирования [88].

Несмотря на достигнутые эффективные результаты и перспективы использования УФ-обработки, остаются некоторые важные ограничения, что, вероятнее всего, замедлило внедрение УФ-технологии промышленными предприятиями по приемке, хранению и переработке плодоовощного сырья. Для овощей и фруктов основными проблемами остаются сокращение времени обработки для обеспечения их совместимости с непрерывными технологическими линиями и повышение однородности обработки для больших объемов продукции без механического повреждения. Было высказано предположение, что применение УФ-излучения плодоовощного сырья большого размера не позволяет лучам полностью проникнуть в них. Кроме того, длительное использование излучения может вызвать изменения в растительных пигментах, таких как хлорофилл и каротиноиды [157]. Сообщается также, что УФ-С-излучение в дозе $4,35 \text{ кДж/м}^2$ для обработки клубники может

вызвать выработку потенциально аллергенного белка [158] в дополнение к уменьшению летучих соединений (фурана и мезифурана), ответственных за характерный аромат этих фруктов [159]. Решение этих проблем, вероятно, будет способствовать выходу метода УФ-облучения за рамки стадии зарождающейся технологии и становлению его перспективной промышленной технологией обработки и консервирования плодоовощной продукции и других видов сырья и продуктов питания.

С целью обеспечения микробиологической стабильности и продления срока годности фруктов и овощей в ряде случаев традиционные способы обработки были заменены на современные из-за появления более агрессивных, лучше адаптированных и устойчивых фитопатогенных микроорганизмов [160], более суровых условий окружающей среды, связанных с изменением климата, экономическими и экологическими издержками их использования и т. д. [160–163]. В связи с этим, новые технологии обработки растительного сырья должны использоваться как способ, направленный на обеспечение безопасности, а также на увеличение срока годности, качества и максимального сохранения биологически активных соединений во фруктах и овощах. Технологии, которые в полной мере обеспечивают требования экологической безопасности и с наименьшими экономическими затратами смогут использоваться для обработки фруктов и овощей, и, возможно, других пищевых продуктов. В настоящее время основное количество научных исследований, а в некоторых случаях и их промышленное внедрение, приходится на наиболее технологически и экономически развитые страны. Следует также отметить, что внедрение связано с большими финансовыми затратами, необходимостью инвестиций в оборудование, что в краткосрочной перспективе рассматривается как недостаток, но по мере проведения дополнительных исследований появится возможность минимизировать инвестиционные и эксплуатационные затраты. Еще одним ограничением использования этих технологий в настоящее время являются нормативные аспекты, поскольку в каждой стране существует законодательство относительно использования той или иной технологии. Следует также принимать во внимание, какие процессы являются наиболее подходящими и безопасными как для плодоовощного сырья, так и для работников, выполняющих операции по обработке сырья.

ВЫВОДЫ

За последние тридцать лет пищевая промышленность претерпела значительные изменения, стремясь к созданию более безопасных продуктов питания с более длительным сроком хранения, высокой пищевой ценностью и положительным влиянием на организм человека. Традиционные методы послеуборочной обработки, такие как термическая обработка, использование химических дезинфицирующих средств, по-прежнему остаются основным способом и сегодня, но их использование не всегда обеспечивает экономическую эффективность и экологическую безопасность. Использование новейших технологий при послеуборочной обработке урожая фруктов и овощей должно быть направлено на экономию ресурсов, а не на негативное воздействие на качество продуктов питания и их влияние на срок годности. Комбинированное использование, сочетание двух и более способов обработки во многих случаях приводит к увеличению эффективности технологического процесса. Исследования по оптимизации использования новых технологий и адаптации их к условиям регионов в среднесрочной перспективе должны проводиться там, где произрастают те или иные овощи и фрукты. Подводя итог, следует отметить, что основным решающим фактором при выборе и промышленном использовании современных способов обработки овощей и фруктов является обеспечение качества сырья, микробиологическая стабильность и минимальное влияние технологии обработки на органолептические показатели и пищевую ценность плодоовощного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Burak L.Ch. Existing methods of processing food products and their influence on nutritional value and chemical composition // *Technologies of the food and processing industry of the agro-industrial complex - healthy food products*. 2021. No. 3. P. 59-73. (In. Russ.). <https://doi.org/10.24412/2311-6447-2021-3-59-73>.
2. Salami S.A., Luciano G., O'Grady M.N., Biondi L., Newbold C.J., Kerry J.P., Priolo A. Sustainability of Feeding Plant By-Products: A Review of the Implications for Ruminant Meat Production // *Anim. Feed Sci. Technol.* 2019. V. 251. p. 37-55. <https://doi.org/10.1016/j.anifeeds.2019.02.006>.
3. Mostafidi M., Sanjabi M.R., Shirkhan F., Zahedi M.T. A Review of Recent Trends in the Development of the Microbial Safety of Fruits and Vegetables // *Trends Food Sci. Technol.* 2020. V. 103. pp. 321-332. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.07.009>.
4. Nerin, C., Aznar, M., Carrizo, D. Food Contamination During Food Process // *Trends Food Sci. Technol.* 2016. V. 48. pp. 63-68. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.12.004>.
5. Han J.W., Ruiz-Garcia L., Qian J.P., Yang X.T. Food Packaging: A Comprehensive Review and Future Trends // *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2018. V. 17(4). pp. 860-877. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12343>.

6. Nardella S., Conte A. Del Nobile MA. State-of-Art on the Recycling of By-Products from Fruits and Vegetables of Mediterranean Countries to Prolong Food Shelf Life // *Foods*. 2022. V. 11(5) p. 665. <https://doi.org/10.3390/foods11050665>.
7. Atuonwu J.C., Leadley C., Bosman A., Tassou S.A., Lopez-Quiroga E., Fryer P.J. Comparative Assessment of Innovative and Conventional Food Preservation Technologies: Process Energy Performance and Greenhouse Gas Emissions. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2018, 50, 174-187. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2018.09.008>.
8. Sayed-Ahmed K. and Shabana Y.M. Nanomaterials for Postharvest Management and Value Addition // *CABI Books*. CABI. 2023. V. 8. <https://doi.org/10.1079/9781800623095.0008>.
9. Leneveu-Jenvrin C., Charles F., Barba F.J., Remize F. Role of Biological Control Agents and Physical Treatments in Maintaining the Quality of Fresh and Minimally-Processed Fruit and Vegetables. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2020, 60(17), 2837-2855. <https://doi.org/10.1080/10408398.2019.1664979>.
10. Liang Y., Yao, Y., Liu, Y., Li, Y., Xu, C., Fu, L. Curcumin-loaded HKUST-1@ carboxymethyl starch-based composites with moisture-responsive release properties and synergistic antibacterial effect for perishable fruits // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2022. V. 214. pp. 181-191. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.06.022>.
11. Burak L.Ch., Sapach A.N., Pisarik M.I. Intelligent packaging for vegetables and fruits, classification and prospects for use: Review of the subject field // *Health, Food & Biotechnology*. 2023. V. 5. No. 1. P. 51-80. (In Russ.) <https://doi.org/10.36107/hfb.2023.i1.s165>.
12. López-Dávila E., Houbraken M., De Rop J. [et al.]. Pesticide traces in local crops of Sancti Spiritus, Cuba: risk assessment study // *Food Contamination*. 2021. V. 8. No. 1. <https://doi.org/10.1186/s40550-021-00081-2>.
13. Rybkin I.D., Grigorieva M.V. Conditions for the rational use of chemical plant protection products and mineral fertilizers in organic agriculture // *Agrarian Bulletin of Non-Black Earth Region*. 2022. No. 2(6). P. 22-31. (In Russ.). DOI: 10.52025/2712-8679_2022_02_22.
14. Yang R., Xu T., Fan J., Zhang Q., Ding M., Huang M., Deng L., Guo Y. Natural Products-Based Pesticides: Design, Synthesis and Pesticidal Activities of Novel Fraxinellone Derivatives Containing N-Phenylpyrazole Moiety // *Ind. Crop Prod.* 2018. V. 117. pp. 50-57. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.088>.
15. Yang R., Huang X., Che Z., Zhang Y., Xu H. Application of Sustainable Natural Resources in Crop Protection: Podophyllotoxin-Based Botanical Pesticides Derived from Podophyllum Hexandrum for Controlling Crop-Threatening Insect Pests // *Ind. Crop Prod.* 2017. V. 107. pp. 45-53. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.05.033>.
16. Rashwan R.S., Hammad D.M. Toxic Effect of Spirulina Platensis and Sargassum Vulgar as Natural Pesticides on Survival and Biological Characteristics of Cotton Leaf Worm Spodoptera Littoralis // *Sci. Afr.* 2020. V. 8. e00323. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00323>.
17. Pérez-Lavalle L., Carrasco E., Valero A. Strategies for Microbial Decontamination of Fresh Blueberries and Derived Products // *Foods*. 2020. V. 28; 9(11). P. 1558. <https://doi.org/10.3390/foods9111558>.
18. Özen T., Koyuncu M.A., Erbaş D. Effect of ozone treatments on the removal of pesticide residues and postharvest quality in green pepper // *J Food Sci Technol*. 2021. V. 58(6). pp. 2186-2196. <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04729-3>.
19. Chen Y., Xie H., Tang J., Lin M., Hung Y.C., Lin H. Effects of Acidic Electrolyzed Water Treatment on Storability, Quality Attributes and Nutritive Properties of Longan Fruit During Storage // *Food Chem*. 2020. V. 320. p. 126641. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126641>.
20. Nyamende N.E., Dornthouang F.R., Belay Z.A., Keyser Z., Oyenihni A., Caleb O.J. Alternative postharvest pre-treatment strategies for quality and microbial safety of 'Granny Smith' apple // *Heliyon*. 2021. V. 21.7(5). e07104. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07104>.
21. Sun J., Chen H., Xie H., Li M., Chen Y., Hung Y.C., Lin H. Acidic Electrolyzed Water Treatment Retards Softening and Retains Cell Wall Polysaccharides in Pulp of Postharvest Fresh Longans and Its Possible Mechanism // *Food Chem. X*. 2022. V. 13. P. 100265. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2022.100265>.
22. Jia L., Li Y., Liu G., He J. Acidic Electrolyzed Water Improves the Postharvest Quality of Jujube Fruit by Regulating Antioxidant Activity and Cell Wall Metabolism // *Sci. Hortic*. 2022. V. 304. p. 111253. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2022.111253>.
23. Mahajan P.V., Caleb O.J., Singh Z., Watkins C.B., Geyer M. Postharvest Treatments of Fresh Produce // *Philos. Trans. Royal Soc. A*. 2014. V. 372(2017). 20130309. <https://doi.org/10.1098/rsta.2013.0309>.
24. Liu D.K., Xu C.C., Guo C.X., Zhang X.X. Sub-Zero Temperature Preservation of Fruits and Vegetables: A Review // *J. Food Eng.* 2020. V. 275. p. 109881. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.109881>.
25. Yang R., Han Y., Han Z., Ackah S., Li Z., Bi Y., Yang Q., Prusky D. Hot Water Dipping Stimulated Wound Healing of Potato Tubers // *Postharvest. Biol. Technol.* 2020. V. 167. p. 111245. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2020.111245>.
26. El Hamahmy M.A.M., El Sayed A.I., Odero D.C. Physiological Effects of Hot Water Dipping, Chitosan Coating and Gibberellic Acid on Shelf-Life and Quality Assurance of Sugar Snap Peas (*Pisum Sativum* L. Var. Macrocarpon) // *Food Packag. Shelf Life*. 2017. V. 11. pp. 58-66. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2016.12.002>.
27. Endo H., Miyazaki K., Ose K., Imahori Y. Hot Water Treatment to Alleviate Chilling Injury and Enhance Ascorbate-Glutathione Cycle in Sweet Pepper Fruit During Postharvest Cold Storage // *Sci. Hortic*. 2019. V. 257. p. 108715. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.108715>.
28. Guseinova B.M., Asabutaev I.Kh., Daudova T.I. The influence of low-temperature canning regimes on the preservation of commercial qualities and nutrient composition of apricots, taking into account varietal characteristics and shelf life // *Storage and processing of agricultural raw materials*. 2021. No. 1. P. 14-29. (In Russ.). <https://doi.org/10.36107/spfp.2021.185>.
29. James C., Seignemartin V., James S.J. The Freezing and Supercooling of Garlic (*Allium Sativum* L.) // *Intern. J. Refrig*. 2009. V. 32(2). pp. 253-260. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2008.05.012>.
30. Celli G.B., Ghanem A., Su-Ling B.M. Influence of Freezing Process and Frozen Storage on Fruits and Fruit Products Quality. *Food Rev. Int.* 2015. V. 32(3). pp. 280-304. <https://doi.org/10.1080/87559129.2015.1075212>.
31. Felizian E., Lichter A., Smilanick J.L., Ippolito A. Disinfecting Agents for Controlling Fruit and Vegetable Diseases After Harvest. *Postharvest // Biol. Technol.* 2016. V. 122. pp. 53-69. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2016.04>.
32. Maisanaba S., Llana-Ruiz-Cabello M., Gutiérrez-Praena D., Pichardo S., Puerto M., Prieto A.I., Jos A., Cameán A.M. New Advances in Active Packaging Incorporated with Essential Oils or Their Main Components for Food Preservation // *Food Rev. Int.* 2017. V. 33(5). pp. 447-515. <https://doi.org/10.1080/87559129.2016.1175010>.
33. Ngnitcho P.F.K., Khan I., Tango C.N., Hussain M.S., Oh D.H. Inactivation of Bacterial Pathogens on Lettuce, Sprouts, and Spinach Using Hurdle Technology. *Innov // Food Sci.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ СРОКА ХРАНЕНИЯ ФРУКТОВ И ОВОЩЕЙ. ОБЗОР ПРЕДМЕТНОГО ПОЛЯ

- Emerg. Technol. 2017. V. 43. pp. 68-76. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.07.033>.
34. Ramos-Villarreal A.Y., Martín-Belloso O., Soliva-Fortuny R. Combined Effects of Malic Acid Dip and Pulsed Light Treatments on the Inactivation of *Listeria innocua* and *Escherichia coli* on Fresh-Cut Produce // *Food Control*. 2015. V. 52. pp. 112-118. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.12.020>.
35. Bhargava K., Conti D.S., da Rocha S.R.P., Zhang Y. Application of an Oregano Oil Nanoemulsion to the Control of Foodborne Bacteria on Fresh Lettuce. *Food Microbiol.* 2015, 47, 69-73. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2014.11.007>.
36. Salvia-Trujillo L., Rojas-Graü M.A., Soliva-Fortuny R., Martín-Belloso O. Use of Antimicrobial Nanoemulsions as Edible Coatings: Impact on Safety and Quality Attributes of Fresh-Cut Fuji Apples. *Postharvest // Biol. Technol.* 2015. V. 105. pp. 8-16. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2015.03.009>.
37. Gao M., Feng L., Jiang T. Browning Inhibition and Quality Preservation of Button Mushroom (*Agaricus bisporus*) by Essential Oils Fumigation Treatment // *Food Chem.* 2014. V. 149. pp. 107-113. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.10.073>.
38. Morales-de la Peña M., Welti-Chanes J., Martín-Belloso O. Novel Technologies to Improve Food Safety and Quality // *Curr. Opin. Food Sci.* 2019. V. 30. pp. 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2018.10.009>.
39. Yamamoto K. Food Processing by High Hydrostatic Pressure // *Bioscience, Biotechnol. Biochem.* 2017. V. 81(4). pp. 672-679. <https://doi.org/10.1080/09168451.2017.1281723>.
40. Daher D., Le Gourrier S., Pérez-Lamela C. Effect of High Pressure Processing on the Microbial Inactivation in Fruit Preparations and Other Vegetable Based Beverages // *Agriculture*. 2017. V. 7(9). p. 72. <https://doi.org/10.3390/agriculture7090072>.
41. Hu K., Peng D., Wang L., Liu H., Xie B., Sun Z. Effect of Mild High Hydrostatic Pressure Treatments on Physiological and Physicochemical Characteristics and Carotenoid Biosynthesis in Postharvest Mango // *Postharvest. Biol. Technol.* 2021. V. 172. p. 111381. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2020.111381>.
42. Rux G., Gelewsky R., Schlüter O., Herppich W.B. High Hydrostatic Pressure Effects on Membrane-Related Quality Parameters of Fresh Radish Tubers // *Postharvest. Biol. Technol.* 2019. 151. pp. 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2019.01.007>.
43. Paciulli M., Medina-Meza I.G., Chiavaro E., Barbosa-Cánovas G.V. Impact of Thermal and High-Pressure Processing on Quality Parameters of Beetroot (*Beta Vulgaris L.*) // *LWT*. 2016. V. 68. pp. 98-104. DOI: 10.1016/j.lwt.2015. 12.029.
44. Viacava F., Ortega-Hernández E., Welti-Chanes J., Cisneros-Zevallos L., Jacobo-Velázquez D.A. Using High Hydrostatic Pressure Processing Come-Up Time as an Innovative Tool to Induce the Biosynthesis of Free and Bound Phenolics in Whole Carrots // *Food Bio. process Technol.* 2020. V. 13(10). pp. 1717-1727. <https://doi.org/10.1007/s11947-020-02512-y>.
45. Yu G., Bei J., Zhao J., Li Q., Cheng C. Modification of Carrot (*Daucus carota* Linn. Var. *Sativa* Hoffm.) Pomace Insoluble Dietary Fiber with Complex Enzyme Method, Ultrafine Comminution, and High Hydrostatic Pressure // *Food Chem.* 2018. V. 257. pp. 333-340. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018. 03.037.
46. Xie F., Zhang W., Lan X., Gong S., Wu J., Wang Z. Effects of High Hydrostatic Pressure and High-Pressure Homogenization Processing on Characteristics of Potato Peel Waste Pectin // *Carbohydr. Polym.* 2018. V. 196. pp. 474-482. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.05.061.
47. Zhou C.L., Liu W., Zhao J., Yuan C., Song Y., Chen D., Ni Y.Y., Li Q.H. The Effect of High Hydrostatic Pressure on the Microbiological Quality and Physical-Chemical Characteristics of Pumpkin (*Cucurbita Maxima* Duch.) During Refrigerated Storage // *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2014. V. 21. pp. 24-34. DOI: 10.1016/j.ifset.2013. 11.002.
48. Maitland J.E., Boyer R.R., Eifert J.D., Williams R.C. High Hydrostatic Pressure Processing Reduces *Salmonella enterica* Serovars in Diced and Whole Tomatoes // *Int. J. Food Microbiol.* 2011. V. 149(2). pp. 113-117. DOI: 10.1016/j.jifoodmicro.2011.05.024.
49. Gürsul I., Gueven A., Grohmann A., Knorr D. Pulsed Electric Fields on Phenylalanine Ammonia Lyase Activity of Tomato Cell Culture // *J. Food Eng.* 2016. V. 188. pp. 66-76. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2016.05.007.
50. Jacobo-Velázquez D.A., Cuéllar-Villarreal M.R., Welti-Chanes J., Cisneros-Zevallos L., Ramos-Parra P.A., Hernández-Brenes C. Nonthermal Processing Technologies as Elicitors to Induce the Biosynthesis and Accumulation of Nutraceuticals in Plant Foods // *Trends Food Sci. Technol.* 2017. V. 60. pp. 80-87. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.10.021>.
51. López-Gámez G., Elez-Martínez P., Martín-Belloso O., Soliva-Fortuny R. Pulsed Electric Fields Affect Endogenous Enzyme Activities, Respiration and Biosynthesis of Phenolic Compounds in Carrots. *Postharvest. Biol. Technol.* 2020. V. 168. p. 111284. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2020.111284>.
52. Salehi F. Application of Pulsed Light Technology for Fruits and Vegetables Disinfection: A Review // *J. Appl. Microbiol.* 2022. V. 132(4). pp. 2521-2530. DOI: 10.1111/jam.15389.
53. Li J., Shi J., Huang X., Wang T., Zou X., Li Z., Zhang D., Zhang W., Xu Y. Effects of Pulsed Electric Field Pretreatment on Frying Quality of Fresh-Cut Lotus Root Slices // *LWT*. 2020. V. 132. p. 109873. DOI: 10.1016/j.lwt.2020. 109873.
54. Katsenios N., Christopoulos M.V., Kakabouki I., Vlachakis D., Kavvadias V., Efthimiadou A. Effect of Pulsed Electromagnetic Field on Growth, Physiology and Postharvest Quality of Kale (*Brassica oleracea*), Wheat (*Triticum durum*) and Spinach (*Spinacia oleracea*) Microgreens // *Agronomy*. 2021. V. 11(7). p. 1364. <https://doi.org/10.3390/agronomy11071364>.
55. Liu C., Pirozzi A., Ferrari G., Vorobiev E., Grimi N. Impact of Pulsed Electric Fields on Vacuum Drying Kinetics and Physicochemical Properties of Carrot // *Food. Res. Int.* 2020. V. 137. p. 109658. DOI: 10.1016/j.foodres.2020.109658.
56. Hua X., Li T., Wu C., Zhou D., Fan G., Li X., Cong K., Yan Z., Wu Z. Novel Physical Treatments (Pulsed Light and Cold Plasma) Improve the Quality of Postharvest Apricots After Long-Distance Simulated Transportation. *Postharvest // Biol. Technol.* 2022. V. 194. P. 112098. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2022.112098>.
57. Ertugay M.F., Başlar M., Ortakci F. Effect of Pulsed Electric Field Treatment on Polyphenol Oxidase, Total Phenolic Compounds, and Microbial Growth of Apple Juice // *Turk. J. Agric. For.* 2013. V. 37. pp. 772-780. DOI: 10.3906/ tar-1211-17.
58. Gavahian M., Tiwari B.K., Chu Y.H., Ting Y., Farahnaky A. Food Texture as Affected by Ohmic Heating: Mechanisms Involved, Recent Findings, Benefits, and Limitations // *Trends Food Sci. Technol.* 2019. V. 86. pp. 328-339. DOI: 10.1016/j.tifs.2019.02.022.
59. Alcántara-Zavala A.E., Figueroa-Cárdenas J.D., Morales-Sánchez E., Aldrete-Tapia J.A., Arvizu-Medrano S.M., Martínez-Flores H.E. Application of Ohmic Heating to Extend Shelf Life and Retain the Physicochemical, Microbiological and Sensory Properties of Pulque // *Food Bioprod. Process.* 2019. V. 118. pp. 139-148. DOI: 10.1016/j. fbp.2019.09.007.
60. Kaur N., Singh A.K. Ohmic Heating: Concept and Applications-A Review // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2016. V. 56 (14). pp. 2338-2351. DOI: 10.1080/10408398.2013.835303.
61. Jaeger H., Roth A., Toepfl S., Holzhaue, T. Engel K.H., Knorr D., Vogel R.F., Bandick N., Kulling S., Heinz V. [et al.]. Opinion on the Use of Ohmic Heating for the Treatment of Foods // *Trends Food Sci. Technol.* 2016. V. 55. pp. 84-97.

DOI: 10.1016/j.tifs.2016.07.007.

62. Samaranyake C.P., Sastry S.K. Effect of Moderate Electric Fields on Inactivation Kinetics of Pectin Methyltransferase in Tomatoes: The Roles of Electric Field Strength and Temperature // *J. Food Eng.* 2016. V. 186. pp. 17-26. DOI: 10.1016/j.foodeng.2016.04.006.

63. Barrón-García O.Y., Nava-Álvarez B., Gaytán-Martínez M., Gonzalez-Jasso E., Morales-Sánchez E. Ohmic Heating Blanching of *Agaricus Bisporus* Mushroom: Effects on Polyphenoloxidase Inactivation Kinetics, Color and Texture // *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2022. V. 80. p. 103105. DOI: 10.1016/j.ifset.2022.103105.

64. Farahnaky A., Azizi R., Gavahian M. Accelerated Texture Softening of Some Root Vegetables by Ohmic Heating // *J. Food Eng.* 2012. V. 113(2). pp. 275-280. DOI: 10.1016/j.foodeng.2012.05.039.

65. Farber R., Dabush-Busher I., Chaniel G., Rozenfeld S., Bormashenko E., Multanen V., Cahan R. Biofilm Grown on Wood Waste Pretreated with Cold Low-Pressure Nitrogen Plasma: Utilization for Toluene Remediation // *Int. Biodeterior. Biodegradation.* 2019. V. 139. pp. 62-69. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.03.003>.

66. Zhu Y., Li C., Cui H., Lin L. Feasibility of Cold Plasma for the Control of Biofilms in Food Industry // *Trends Food Sci. Technol.* 2020. V. 99. pp. 142-151. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.03.001>.

67. Deng L.Z., Mujumdar A.S., Pan Z., Vidyarthi S.K., Xu J., Zielinska M., Xiao H.W. Emerging Chemical and Physical Disinfection Technologies of Fruits and Vegetables: A Comprehensive Review // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2020. V. 60. pp. 2481-2508. <https://doi.org/10.1080/10408398.2019.1649633>.

68. Lee H., Kim J.E., Chung M.S., Min S.C. Cold Plasma Treatment for the Microbiological Safety of Cabbage, Lettuce, and Dried Figs // *Food Microbiol.* 2015. V. 51. pp. 74-80. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2015.05.004>.

69. Giannoglou M., Stergiou P., Dimitrakellis P., Gogolides E., Stoforos N.G., Katsaros G. Effect of Cold Atmospheric Plasma Processing on Quality and Shelf-Life of Ready-To-Eat Rocket Leafy Salad // *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2020. V. 66. p. 102502. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102502>.

70. Kumar-Mahnot N., Siyu L.-P., Wan Z., Keener K.M., Misra N.N. In-Package Cold Plasma Decontamination of Fresh-Cut Carrots: Microbial and Quality Aspects // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2020. V. 53(15). P. 154002. DOI: 10.1088/1361-6463/ab6cd3.

71. Zhang X.L., Zhong C.S., Mujumdar A.S., Yang X.H., Deng L.Z., Wang J., Xiao H.W. Cold Plasma Pretreatment Enhances Drying Kinetics and Quality Attributes of Chili Pepper (*Capsicum Annuum* L.) // *J. Food Eng.* 2019. V. 241. pp. 51-57. <https://doi.org/10.1016/j.foodeng.2018.08.002>.

72. Gafizov G.K.Yu., Pireeva M.A. Cold storage of cherries without freezing: yield of standard fruits and losses // *Fruit growing and viticulture of the South of Russia.* 2022. No. 77(5). pp. 243-260. (In Russ.). DOI: 10.30679/2219-5335-2022-5-77-243-260.

73. Mao L., Mhaske P., Zing X., Kasapis S., Majzoobi M., Farahnaky A. Cold Plasma: Microbial Inactivation and Effects on Quality Attributes of Fresh and Minimally Processed Fruits and Ready-To-Eat Vegetables // *Trends Food Sci. Technol.* 2021. V. 116. pp. 146-175. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.07.002>.

74. Mousavi S.M., Imani S., Dorrarian D., Larjani K., Shojaei M. Effect of Cold Plasma on Degradation of Organophosphorus Pesticides Used on Some Agricultural Products // *J. Plant Prot. Res.* 2017. V. 57(1). pp. 25-35. DOI: 10.1515/jppr-2017-0004.

75. Gavahian M., Khaneghah A.M. Cold Plasma as a Tool for the Elimination of Food Contaminants: Recent Advanc-

es and Future Trends // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2020. V. 60(9). pp. 1581-1592. <https://doi.org/10.1080/10408398.2019.1584600>.

76. Bergman R.S. Germicidal UV Sources and Systems // *Photochem Photobiol.* 2021. V. 97(3). pp. 466-470. <https://doi.org/10.1111/php.13387>.

77. Zhang W., Jiang W. UV Treatment Improved the Quality of Postharvest Fruits and Vegetables by Inducing Resistance // *Trends Food Sci. Technol.* 2019. V. 92. pp. 71-80. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.08.012>.

78. Pataro G., Donsi G., Ferrari G. Post-Harvest UV-C and PL Irradiation of Fruits and Vegetables // *Chemi. Eng. Trans.* 2015. V. 44. pp. 31-36. <https://doi.org/10.3303/CET1544006>.

79. Le Goff L., Hubert B., Favennec L., Villena I., Ballet J.J., Agouline A., Orange N., Gargala G. Pilot-Scale Pulsed UV Light Irradiation of Experimentally Infected Raspberries Suppresses *Cryptosporidium Parvum* Infectivity in Immunocompetent Suckling Mice // *J. Food Prot.* 2015. V. 78(12). pp. 2247-2252. <https://doi.org/10.4315/0362-028x.jfp-15-062>.

80. Bermúdez-Aguirre D., Barbosa-Cánovas G.V. Disinfection of Selected Vegetables Under Nonthermal Treatments: Chlorine, Acid Citric, Ultraviolet Light and Ozone // *Food Control.* 2013. V. 29(1). pp. 82-90. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.05.073>.

81. Baykuş G., Akgün M.P., Unluturk S. Effects of Ultraviolet-Light Emitting Diodes (UV-LEDs) on Microbial Inactivation and Quality Attributes of Mixed Beverage Made from Blend of Carrot, Carob, Ginger, Grape and Lemon Juice // *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2020. V. 67. p. 102572. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102572>.

82. Du W.-X., Avena-Bustillos R.J., Breksa A.P., McHugh T.H. UV-B Light as a Factor Affecting Total Soluble Phenolic Contents of Various Whole and Fresh-Cut Specialty Crops // *Postharvest. Biol. Technol.* 2014. V. 93. pp. 72-82. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2014.02.004>.

83. Vázquez-Ovando A., López-Hilerio H., Salvador-Figueroa M., Adriano-Anaya L., Rosas-Quijano R., Gálvez-López D. Usocombinado de radiación UV-C y biorecubrimiento de quitosán con aceites esenciales para el control de hongos en papaya Maradol // *Revista Bras. Frutic.* 2018. V. 40(3). e688. DOI: 10.1590/0100-29452018688.

84. Brodowska A.J., Nowak A., Śmigielski K. Ozone in the Food Industry: Principles of Ozone Treatment, Mechanisms of Action, and Applications: An Overview // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2018. V. 58(13). pp. 2176-2201. <https://doi.org/10.1080/10408398.2017.1308313>.

85. Pandiselvam R., Kaavya R., Jayanath Y., Veenutranon K., Lueprasitsakul P., Divya V., Kothakota A., Ramesh S.V. Ozone as a Novel Emerging Technology for the Dissipation of Pesticide Residues in Foods-A Review // *Trends Food Sci. Technol.* 2020. V. 97. pp. 38-54. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.12.017>.

86. Mohammad Z., Kalbasi-Ashtari A., Riskowski G., Juneja V., Castillo A. Inactivation of *Salmonella* and Shiga Toxin-Producing *Escherichia coli* (STEC) from the Surface of Alfalfa Seeds and Sprouts by Combined Antimicrobial Treatments Using Ozone and Electrolyzed Water // *Food. Res. Int.* 2020. V. 136. p. 109488. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109488>.

87. Taiye-Mustapha A., Zhou C., Wahia H., Amanor-Atemoh R., Otu P., Qudus A., Abiola Fakayode O., Ma H. Sonozonation: Enhancing the Antimicrobial Efficiency of Aqueous Ozone Washing Techniques on Cherry Tomato // *Ultrason. Sonochem.* 2020. V. 64. p.105059. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105059>.

88. Burak L.Ch. Use of ozone technology in the food industry // Minsk: State Enterprise "Stroy Media Proekt". 2022. 144 p. ISBN 978-985-7172-84-9. (In Russ.). <https://doi.org/10.12731/978-985-7172-84-9>.

89. Sharma P., Shehin V.P., Kaur N., Vyas P. **ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1 2024**

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ СРОКА ХРАНЕНИЯ ФРУКТОВ И ОВОЩЕЙ. ОБЗОР ПРЕДМЕТНОГО ПОЛЯ

- tion of Edible Coatings on Fresh and Minimally Processed Vegetables: A Review // *Int. J. Veg. Sci.* 2019. V. 25(3). pp. 295-314. <https://doi.org/10.1080/19315260.2018.1510863>.
90. Hassan B., Chatha S.A.S., Hussain A.I., Zia K.M., Akhtar N. Recent Advances on Polysaccharides, Lipids and Protein Based Edible Films and Coatings: A Review // *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. V. 109. pp. 1095-1107. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomac.2017.11.097>.
91. Janesch J., Arminger B., Gindl-Altmutter W., Hansmann C. Coatings Superhydrophobic Coatings on Wood Made of Plant Oil and Natural Wax // *Prog. Org. Coat.* 2020. V. 148. P. 105891. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105891>.
92. Singh S., Khemariya P., Rai A., Chandra A., Koley T.K., Singh B. Carnauba Wax-Based Edible Coating Enhances Shelf-Life and Retain Quality of Eggplant (*Solanum melongena*) Fruits // *LWT.* 2016. V. 74. pp. 420-426. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.08.004>.
93. Oregel-Zamudio E., Angoa-Pérez M.V., Oyoque-Salcedo G., Aguilar-González C.N., Mena-Violante H.G. Effect of Candelilla Wax Edible Coatings Combined with Biocontrol Bacteria on Strawberry Quality During the Shelf-Life. *Sci. Hortic.* 2017, 214, 273-279. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2016.11.038>.
94. Ayesha T., Nasrin A., Rahman A., Sadia M., Islam N. Effect of Novel Coconut Oil and Beeswax Edible Coating on Postharvest Quality of Lemon at Ambient Storage // *J. Agric. Food Res.* 2020. V. 2. P. 100019. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2019.100019>.
95. Feng Z., Wu G., Liu C., Li D., Jiang B., Zhang X. Edible Coating Based on Whey Protein Isolate Nanofibrils for Anti-oxidation and Inhibition of Product Browning // *Food Hydrocol.* 2018. V. 79. pp. 179-188. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.12.028>.
96. Tulamandi S., Rangarajan V., Rizvi S.S.H., Singhal R.S., Chattopadhyay S.K., Saha N.C. A Biodegradable and Edible Packaging Film Based on Papaya Puree, Gelatin, and Defatted Soy Protein // *Food Packag. ShelfLife.* 2016. V. 10. pp. 60-71. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2016.10.007>.
97. Cortez-Vega W.R., Pizato S., De Souza J.T.A., Prentice C. Using Edible Coatings from Whitemouth Croaker (*Micropogonias furnieri*) Protein Isolate and Organo-Clay Nanocomposite for Improve the Conservation Properties of Fresh-Cut "Formosa" Papaya // *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2014. V. 22. pp. 197-202. DOI: 10.1016/j.ifset.2013.12.007.
98. Grosso A.L., Asensio C.M., Grosso N.R., Nepote V. Increase of Walnuts' Shelf Life Using a Walnut Flour Protein-Based Edible Coating // *LWT.* 2020. V. 118. p. 108712. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108712>.
99. González-Estrada R.R., Chalier P., Ragazzo-Sánchez J.A., Konuk D., Calderón-Santoyo M. Antimicrobial Soy Protein Based Coatings: Application to Persian Lime (*Citrus latifolia* Tanaka) for Protection and Preservation // *Postharvest. Biol. Technol.* 2017. 132. pp. 138-144. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2017.06.005>.
100. Mohamed S.A.A., El-Sakhawy M., El-Sakhawy M.A.M. Polysaccharides, Protein and Lipid -Based Natural Edible Films in Food Packaging: A Review // *Carbohydr. Polym.* 2020. V. 238. p. 116178. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116178>.
101. Lara G., Yakoubi S., Villacorta C.M., Uemura K., Kobayashi I., Takahashi C., Nakajima M., Neves M.A. Spray Technology Applications of Xanthan Gum-Based Edible Coatings for Fresh-Cut Lotus Root (*Nelumbo nucifera*). *Food. Res. Int.* 2020. V. 137. p. 109723. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109723>.
102. Dos Passos-Braga S., Magnani M., Madruga M.S., de Souza-Galvão M., de Medeiros L.L., Batista A.U.D., Dias R.T.A., Fernandes L.R., de Medeiros E.S., de Souza E.L. Characterization of Edible Coatings Formulated with Chitosan and Mentha Essential Oils and Their Use to Preserve Papaya (*Carica Papaya* L.) // *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2020. V. 65. p. 102472. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102472>.
103. Hu X., Saravanakumar K., Sathiyaseelan A., Wang M.-H. Chitosan Nanoparticles as Edible Surface Coating Agent to Preserve the Fresh-Cut Bell Pepper (*Capsicum Annuum* L. Var. *grossum* (L.) Sendt). *Int. J. Biol. Macrom.* 2020. V. 165. pp. 948-957. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomac.2020.09.176>.
104. Salama H.E., Abdel Aziz M.S. Optimized Alginate and Aloe Vera Gel Edible Coating Reinforced with NTiO2 for the Shelf-Life Extension of Tomatoes // *Int. J. Biol. Macrom.* 2020. V. 165. pp. 2693-2701. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomac.2020.10.108>.
105. Monzón-Ortega K., Salvador-Figueroa M., Gálvez-López D., Rosas-Quijano R., Ovando-Medina I., Vázquez-Ovando A. Characterization of Aloe Vera-Chitosan Composite Films and Their Use for Reducing the Disease Caused by Fungi in Papaya Maradol. *J. Food Sci. Technol.* 2018, 55(12), 4747-4757. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3397-2>.
106. Wu S. Extending Shelf-Life of Fresh-Cut Potato with Cactus *Opuntia Dillenii* Polysaccharide-Based Edible Coatings // *Int. J. Biol. Macrom.* 2019. V. 130. pp. 640-644. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomac.2019.03.022>.
107. Kumar K., Srivastav S., Sharanagat V.S. Ultrasound Assisted Extraction (UAE) of Bioactive Compounds from Fruit and Vegetable Processing By-Products: A Review // *Ultrason. Sonochem.* 2021. V. 70. p. 105325. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105325>.
108. Bhargava N., Mor R.S., Kumar K., Sharanagat V.S. Advances in Application of Ultrasound in Food Processing: A Review // *Ultrason. Sonochem.* 2021. V. 70. p. 105293. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105293>.
109. Jiang L., Yang Y., Chen Y., Zhou Q. Ultrasound-Induced Wireless Energy Harvesting: From Materials Strategies to Functional Applications // *Nano. Energy.* 2020. 77. p. 105131. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105131>.
110. Cuéllar-Villarreal M.R., Ortega-Hernández E., Becerra-Moreno A., Welti-Chanes J., Cisneros-Zevallos L., Jacobo-Velázquez D.A. Effects of Ultrasound Treatment and Storage Time on the Extractability and Biosynthesis of Nutraceuticals in Carrot (*Daucus carota*) // *Postharvest. Biol. Technol.* 2016. V. 119. pp. 18-26. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2016.04.013>.
111. Millan-Sango D., Garroni E., Farrugia C., Van Impe J.F., Valdramidis V.P. Determination of the Efficacy of Ultrasound Combined with Essential Oils on the Decontamination of Salmonella Inoculated Lettuce Leaves // *LWT.* 2016. V. 73. pp. 80-87. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.05.039>.
112. Millan-Sango D., Sammut E., Van Impe J.F., Valdramidis V.P. Decontamination of Alfalfa and Mung Bean Sprouts by Ultrasound and Aqueous Chlorine Dioxide // *LWT.* 2017. V. 78. pp. 90-96. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.12.015>.
113. Xin Y., Zhang M., Adhikari B. Ultrasound Assisted Immersion Freezing of Broccoli (*Brassica Oleracea* L. Var. *Bortyris* L.) // *Ultrason. Sonochem.* 2014. V. 21(5). pp. 1728-1735. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.03.017>.
114. Tu J., Zhang M., Xu B., Liu H. Effects of Different Freezing Methods on the Quality and Microstructure of Lotus (*Nelumbo nucifera*) Root // *Int. J. Refrig.* 2015. V. 52. pp. 59-65. <https://doi.org/10.1016/j.jrefrig.2014.12.015>.
115. Mu Y., Feng Y., Wei L., Li C., Cai G., Zhu T. Combined Effects of Ultrasound and Aqueous Chlorine Dioxide Treatments on Nitrate Content During Storage and Postharvest Storage Quality of Spinach (*Spinacia Oleracea* L.) // *Food Chem.* 2020. V. 333. P. 127500. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127500>.
116. Chiozzi V., Agriopoulou S., Varzakas T. Advances, Applications, and Comparison of Thermal (Pasteurization, Sterilization, and Aseptic Packaging) Against Non-Thermal (Ultra-

- sounds, UV Radiation, Ozonation, High Hydrostatic Pressure) Technologies in Food Processing // *Appl. Sci.* 2022. V. 12(4). p. 2202. <https://doi.org/10.3390/app12042202>.
117. Wohner B., Gabriel V.H., Krenn B., Krauter V., Tacker M. Environmental and Economic Assessment of Food-Packaging Systems with a Focus on Food Waste. Case Study on Tomato Ketchup // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 738. p. 139846. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139846>.
118. Nilsen-Nygaard J., Fernández E.N., Radusin T. [et al.]. Current status of biobased and biodegradable food packaging materials: Impact on food quality and effect of innovative processing technologies // *Compr Rev Food Sci Food Saf.* 2021. V. 20(2). pp. 1333-1380. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12715>.
119. Deepa G.T., Chetti M.B., Khetagoudar M.C., Adavirao G.M. Influence of Vacuum Packaging on Seed Quality and Mineral Contents in Chilli (*Capsicum Annuum* L.) // *J. Food Sci. Technol.* 2013. V. 50(1). pp. 153-158. <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0241-3>.
120. Padmanaban G., Singaravelu K., Annavi S.T. Increasing the Shelf-Life of Papaya Through Vacuum Packing // *J. Food Sci. Technol.* 2014. V. 51(1). pp. 163-167. <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0468-z>.
121. Zhang S.J., Hu T.T., Liu H.K., Chen Y.Y., Pang X.J., Zheng L.L., Chang S.M., Kang Y.F. Moderate Vacuum Packing and Low Temperature Effects on Qualities of Harvested Mung Bean (*Vigna Radiata* L.) // *Sprouts. Postharvest. Biol. Technol.* 2018. V. 145. pp. 83-92. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2018.06>.
122. Zandi M., Ganjloo A., Bimakr M., Moradi N., Nikoomanesh N. Effect of Active Coating Containing Radish Leaf Extract with or Without Vacuum Packaging on the Postharvest Changes of Sweet Lemon During Cold Storage // *J. Food Process Preserv.* 2021. V. 45(3). e15252. <https://doi.org/10.1111/jfpp.15252>.
123. Dorostkar M., Moradinezhad F. Postharvest Quality Responses of Pomegranate Fruit (*Cv. Shishekab*) to Ethanol, Sodium Bicarbonate Dips and Modified Atmosphere Packaging // *Adv. Hortic. Sci.* 2022. V. 36(2). pp. 107-117. <https://doi.org/10.36253/ahsc-12041>.
124. Wilson M.D., Stanley R.A., Eyles A., Ross T. Innovative Processes and Technologies for Modified Atmosphere Packaging of Fresh and Fresh-Cut Fruits and Vegetables // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2019. V. 59(3). pp. 411-422. <https://doi.org/10.1080/10408398.2017.1375892>.
125. Kim S.Y., Bang I.H., Min S.C. Effects of Packaging Parameters on the Inactivation of Salmonella Contaminating Mixed Vegetables in Plastic Packages Using Atmospheric Dielectric Barrier Discharge Cold Plasma Treatment // *J. Food Eng.* 2019. V. 242. pp. 55-67. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.08.020>.
126. Han-Lyn F., Maryam-Adilah Z.A., Nor-Khaizura M.A.R., Jamilah B., Nur-Hanani Z.A. Application of Modified Atmosphere and Active Packaging for Oyster Mushroom (*Pleurotus ostreatus*) // *Food Packag. Shelf Life.* 2020. V. 23. p. 100451. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100451>.
127. Mudau A.R., Soundy P., Araya H.T., Mudau F.N. Influence of Modified Atmosphere Packaging on Postharvest Quality of Baby Spinach (*Spinacia Oleracea* L.) Leaves // *Hort Science.* 2018. V. 53(2). pp. 224-230. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI12589-17>.
128. Candir E., Ozdemir A.E., Aksoy M.C. Effects of Chitosan Coating and Modified Atmosphere Packaging on Postharvest Quality and Bioactive Compounds of Pomegranate Fruit *Cv. 'Hicaznar'* // *Sci. Hortic.* 2018. V. 235. pp. 235-243. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2018.03.017>.
129. Olawuyi I.F., Park J.J., Lee J.J., Lee W.Y. Combined Effect of Chitosan Coating and Modified Atmosphere Packaging on Fresh-Cut Cucumber // *Food Sci. Nutr.* 2019. V. 7(3). pp. 1043-1052. <https://doi.org/10.1002/fsn.3.937>.
130. Burak L.Ch., Sapach A.N. Innovative packaging for food products // *Scientific review. Technical science.* 2023. No. 2. P. 50-57. (In Russ.). <https://doi.org/10.17513/srts.1434>.
131. Gaona-Forero A., Agudelo-Rodríguez G., Herrera A.O., Castellanos D.A. Modeling and Simulation of an Active Packaging System with Moisture Adsorption for Fresh Produce. Application in 'Hass' Avocado // *Food Packag. Shelf Life.* 2018. V. 17. pp. 187-195. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.07.005>.
132. Priyadarshi R., Sauraj K., Negi B., S Y. Chitosan Film Incorporated with Citric Acid and Glycerol as an Active Packaging Material for Extension of Green Chilli Shelf Life // *Carbohydr. Polym.* 2018. V. 195. pp. 329-338. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.089>.
133. Szabo K., Teleky B.E., Mitrea L., Călinoiu L.F., Martău G.A., Simon E., Varvara R.A., Vodnar D.C. Active Packaging-Poly(vinyl Alcohol) Films Enriched with Tomato By-Products Extract // *Coatings.* 2020. V. 10(2). p. 141. <https://doi.org/10.3390/coatings10020141>.
134. Sanches M.A.R., Camelo-Silva C., Da Silva Carvalho C., De Mello J.R., Barroso N.G., Da Silva Barros E.L., Paulino S.P., Pertuzatti P.B. Active Packaging with Starch, Red Cabbage Extract and Sweet Whey: Characterization and Application in Meat // *LWT.* 2021. V. 135. p. 110275. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110275>.
135. Fuertes G., Soto I., Carrasco R., Vargas M., Sabbatin J., Lagos C. Intelligent Packaging Systems: Sensors and Nanosensors to Monitor Food Quality and Safety // *J. Sens.* 2016. V. 2016. p. 4046061. <https://doi.org/10.1155/2016/4046061>.
136. Burak L.Ch. Review of the development of biodegradable packaging materials for the food industry // *Polzunovsky Bulletin.* 2023. No. 1. P. 91-105. (In Russ.). <https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2023.01.012>.
137. Dirpan A., Latief R., Syarifuddin A., Rahman A.N.F., Putra R.P., Hidayat, S.H. The Use of Colour Indicator as a Smart Packaging System for Evaluating Mangoes *Arummanis* (*Mangifera Indica* Var. L. The Use of Colour Indicator as a Smart Packaging System for Evaluating Mangoes *Arummanis* (*Mangifera Indica*). IOP Conf. S.: Earth Environ. Sci. 2018. V. 157. p. 012031. DOI: 10.1088/1755-1315/157/1/012031.
138. Medina-Jaramillo C., Ochoa-Yepes O., Bernal C., Famá L. Active and Smart Biodegradable Packaging Based on Starch and Natural Extracts // *Carbohydr. Polym.* 2017. V. 176. pp. 187-194. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.079>.
139. Burak L.Ch., Sapach A.N., Pisarik M.I. Intelligent packaging for vegetables and fruits, classification and prospects for use: Review of the subject field // *Health, Food & Biotechnology.* 2023. T. 5. No. 1. P. 51-80. (In Russ.). <https://doi.org/10.36107/hfb.2023.i1.s165>.
140. Wang C., Yusufu D., Mills A. A Smart Adhesive "Consume Within" (CW) Indicator for Food Packaging // *Food Pack. Shelf Life.* 2019. V. 22. p. 100395. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100395>.
141. Latos-Brozio M., Masek A. The Application of Natural Food Colorants as Indicator Substances in Intelligent Biodegradable Packaging Materials // *Food. Chem. Toxicol.* 2020. V. 135. P. 110975. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2019.110975>.
142. Shao P., Liu L., Yu J., Zheng L., Sun P. Novel aldehyde sensitive bio-based colorimetric film for kiwi fruit freshness monitoring // *LWT.* V. 159. p. 113177. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113177>.
143. Lu P., Liu R., Liu X., Wu M. Preparation of Self-supporting bagasse cellulose nanofibrils hydrogels induced by zinc ions // *Nanomaterials.* 2018. V. 8(10). P.800. <https://doi.org/10.3390/nano8100800>.
144. Warsiki E. & Roffah, N. Dragon fruit freshness detector based on methyl red colour indicator // *IOP Conference*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ СРОКА ХРАНЕНИЯ ФРУКТОВ И ОВОЩЕЙ. ОБЗОР ПРЕДМЕТНОГО ПОЛЯ

- Series: Earth and Environmental Science. 2018. V. 209. p. 012016. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/209/1/012016>.
145. Kuswandi B. & Murdyaningsih E.A. Simple on package indicator label for monitoring of grape ripening process using colorimetric pH sensor // Journal of Food Measurement and Characterization. 2017. V. 11(4) pp. 2180-2194. <https://doi.org/10.1007/s11694-017-9603-5>.
146. Zhou W., Wu Z., Xie F., Tang S., Fang J. & Wang, X. 3D printed nanocellulose-based label for fruit freshness keeping and visual monitoring // Carbohydrate Polymers. 2021. V. 273. p. 118545. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118545>.
147. Maftoonazad N. & Ramaswamy H. Design and testing of an electrospun nanofiber mat as a pH biosensor and monitor the pH associated quality in fresh date fruit (Rutab) // Polymer Testing. 2019. V. 75. pp. 76-84. <https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2019.01.011>.
148. Liu M., Zhang J., Liu S. & Li B. A label-free visual aptasensor for zearalenone detection based on target-responsive aptamer-cross-linked hydrogel and color change of gold nanoparticles // Food Chemistry. 2022. V. 389. P. 133078. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133078>.
149. Onyeaka H., Miri T., Hart A., Anumudu C., Nwabor O.F. Application of Ultrasound Technology in Food Processing with Emphasis on Bacterial Spores // Food Rev. Int. 2021. V. 1-13. pp. 3663-3675. <https://doi.org/10.1080/87559129.2021.2013255>.
150. Mieszczakowska-Frac M., Celejewska K., Plochanski W. Impact of Innovative Technologies on the Content of Vitamin C and Its Bioavailability from Processed Fruit and Vegetable Products // Antioxidants. 2021. V. 10(1). p. 54. <https://doi.org/10.3390/antiox10010054>.
151. Hradecky J., Kludská E., Belkova B., Wagner M., Hajslova J. Ohmic Heating: A Promising Technology to Reduce Furan Formation in Sterilized Vegetable and Vegetable / Meat Baby Foods // Innov. Food Sci. Emerg. Technol. 2017. V. 43. pp. 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.07.018>.
152. Wang M.S., Wang L.H., Bekhit A.E.D.A., Yang J., Hou Z.P., Wang Y.Z., Dai Q.Z., Zeng X.A. A Review of Sublethal Effects of Pulsed Electric Field on Cells in Food Processing // J. Food Eng. 2018. V. 223. pp. 32-41. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.11.035>.
153. Wu X., Wang C., Guo Y. Effects of the High-Pulsed Electric Field Pretreatment on the Mechanical Properties of Fruits and Vegetables // J. Food Eng. 2020. V. 274. P. 109837. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2019.109837.
154. Li Z., Yang H., Fang W., Huang X., Shi J., Zou X. Effects of Variety and Pulsed Electric Field on the Quality of Fresh-Cut Apples // Agriculture. 2023. V. 13. p. 929. <https://doi.org/10.3390/agriculture13050929>.
155. Sharma R.R., Reddy S.V.R., Sethi S. Cold Plasma Technology for Surface Disinfection of Fruits and Vegetables. In Postharvest Disinfection of Fruits and Vegetables // Siddiqui, M.W., Ed.; Cambridge, USA: Academic Press. 2018. pp. 197-209. <https://doi.org/10.3390/2Fijms20205216>.
156. Admane N., Genovese F., Altieri G., Tauriello A., Trani A., Gambacorta G., Verrastro V., Di Renzo G.C. Effect of Ozone or Carbon Dioxide Pre-Treatment During Long-Term Storage of Organic Table Grapes with Modified Atmosphere Packaging // LWT. 2018. V. 98. pp. 170-178. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.08.041>.
157. Sethi S., Joshi A., Arora B. UV Treatment of Fresh Fruits and Vegetables. In Postharvest Disinfection of Fruits and Vegetables; Siddiqui, M.W., Ed.; Cambridge, USA: Academic Press. 2020. pp. 137-157. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.32118>.
158. Severo J., De Oliveira I.R., Tiecher A., Chaves F.C., Rombaldi, C.V. Postharvest UV-C Treatment Increases Bioactive, Ester Volatile Compounds and a Putative Allergenic Protein in Strawberry // LWT. 2015. V. 64(2). pp. 685-692. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.06.041>.
159. Severo J., de Oliveira I.R., Bott R., Le Bourvellec, C., Renard, C.M.G.C., Page D., Chaves F.C., Rombaldi C.V. Preharvest UV-C Radiation Impacts Strawberry Metabolite Content and Volatile Organic Compound Production // LWT. 2017. V. 85. pp. 390-393. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.10.032>.
160. Babu P.J., Longchar B., Rajasekhar A. Nanobiotechnology-Mediated Sustainable Agriculture and Post-Harvest Management // Curr. Res. Biotechnol. 2022. V. 4. pp. 326-336. <https://doi.org/10.1016/j.crbiot.2022.07.004>.
161. Simunovic J., Sandeep K.P. Key Technological Advances and Industrialization of Continuous Flow Microwave Processing for Foods and Beverages. In Food Engineering Innovations Across the Food Supply Chain ; Juliano, P., Buczkow, R., Nguyen, M.H., Knoerzer, K. and Sellahewa, J., Eds.; Cambridge, USA // Academic Press. 2022. pp. 149-162.
162. Tan G.H., Ali A., Siddiqui Y.C.S. Perspectives and Challenges in Management and Control of Postharvest Diseases of Papaya // Sci. Hortic. 2022. V. 301. p. 111139. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2022.111139>.
163. Alekseenko E.V., Karimova N.Yu., Tsvetkova A.A. Methods of processing blueberries: current state and development prospects // Storage and processing of agricultural raw materials. 2023. No. 1. pp. 22-44. (In Russ.). <https://doi.org/10.36107/spfp.2023.353>.

Информация об авторах

Л. Ч. Бурак – доктор философии в области пищевых наук, кандидат технических наук, профессор РАЕ, директор Общества с ограниченной ответственностью «Белросакава», г. Минск, ул. Пономаренко 35А, 610. тел. +375296466525.

Information about the authors

L.Ch. Burak - Doctor of Philosophy in the field of food sciences, Candidate of Technical Sciences, Professor of the Russian Academy of Natural Sciences, Director of the Limited Liability Company "Belrosakava", tel. +375296466525.

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

Статья поступила в редакцию 28 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 28 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.



Научная статья
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)
УДК 664.66

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.014

 EDN: BBBKBA

ФОРМИРОВАНИЕ РАЦИОНА С УЧЕТОМ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ЦЕННОСТИ ПЕЧЕНЬЯ

Ирина Юрьевна Резниченко¹, Татьяна Александровна Донченко²

¹ Кузбасская государственная сельскохозяйственная академия, Кемерово, Россия
irina.reznichenko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7486-4704>

² Центр гигиены и эпидемиологии в Кемеровской области

Аннотация. Полноценное и качественное составление рациона обеспечивает оптимальное развитие и функционирование организма человека. Правильное питание приобретает большую популярность, в связи с чем интерес к исследованиям биологической ценности продуктов питания, входящих в рацион современного потребителя, рассматривается как актуальное направление. Цель исследования заключалась в анализе содержания пищевых волокон, тиамина, рибофлавина, никотиновой кислоты, железа, фруктозы, глюкозы и сахарозы в сахарном печенье различных наименований, представленных отечественным ритейлом. При проведении исследований применяли стандартные методы испытаний: массовую долю пищевых волокон оценивали спектофотометрическим методом, содержание витамина В₁ (тиамина), витамина В₂ (рибофлавина) – методом инверсионной вольтамперометрии; массовую долю никотиновой кислоты, массовую долю железа – методом инверсионной вольтамперометрии, массовую долю сахарозы, глюкозы, фруктозы – методом капиллярного электрофореза. Получены данные результатов исследований массовой доли пищевых волокон, витамина В₁, В₂, ниацина, массовой доли железа, сахаров в сахарном печенье различных наименований. Установлено, что при включении в рацион от 20 до 25 г печенья удовлетворение суточной потребности в железе в среднем составит для детей 13–15 %, для мужчин – 7–9 %, для женщин – 5–6,6 %, удовлетворение суточной потребности в пищевых волокнах в среднем составит для взрослых от 6 до 8 %, для детей – от 10 до 12 %. Удовлетворение суточной потребности в тиаминах (В₁), рибофлавине (В₂) и ниацине (РР) в среднем составит для взрослых 5–6 %, для детей – 25–30 %; 3,5–4,5 – для взрослых и 7–9 % – для детей; для взрослых – 4–3 % и для детей – 5–6 % соответственно. Учитывая полученные данные, представлены практические рекомендации в отношении маркировки продукта с учетом требований нормативных документов. Указание информации, важной для потребителя, позволит правильно формировать свой рацион.

Ключевые слова: печенье, роль в питании, биологическая ценность, пищевые волокна, тиамин, рибофлавин, ниацин, железо.

Для цитирования: Резниченко И. Ю., Донченко Т. А. Формирование рациона с учетом биологической ценности печенья // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 120–125. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.014. EDN: <https://elibrary.ru/BBBKBA>.

Original article

FORMATION OF A DIETS TAKEN INTO ACCOUNT THE BIOLOGICAL VALUE OF COOKIES

Irina Yu. Reznichenko¹, Tatyana A. Donchenko²

¹ Kuzbass State Agricultural Academy, Kemerovo, Russia irina.reznichenko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7486-4704>

² Center for Hygiene and Epidemiology in the Kemerovo Region

© Резниченко И. Ю., Донченко Т.А., 2024

Abstract. A complete and high-quality diet ensures optimal development and functioning of the human body. Proper nutrition is becoming increasingly popular, and therefore interest in research into the biological value of food products included in the diet of a modern consumer is considered a relevant area. The purpose of the study was to analyze the content of dietary fiber, thiamine, riboflavin, nicotinic acid, iron, fructose, glucose and sucrose in sugar cookies of various names presented by domestic retail. During the research, standard test methods were used: the mass fraction of dietary fiber was assessed by the spectrophotometric method, the content vitamin B₁ (thiamine), vitamin B₂ (riboflavin) - according by stripping voltammetry; mass fraction of nicotinic acid, mass fraction of iron by stripping voltammetry, mass fraction of sucrose, glucose, fructose by capillary electrophoresis. Data were obtained from studies of the mass fraction of dietary fiber, vitamin B₁, B₂, niacin, mass fraction of iron, sugars in sugar cookies of various types. It has been established that when 20 to 25 g of cookies are included in the diet, satisfaction of the daily requirement for iron will be on average 13-15% for children, 7-9% for men, 5-6.6% for women, satisfaction of the daily requirement for dietary fiber on average will be from 6 to 8% for adults, from 10 to 12% for children. Satisfying the daily requirement for thiamine (B₁), riboflavin (B₂) and niacin (PP) will on average be: for adults 5-6%, for children 25-30%; 3.5-4.5 for adults and 7-9% for children; for adults 4-3% and for children 5-6%, respectively. Taking into account the data obtained, practical recommendations are given regarding product labeling, taking into account the requirements of regulatory documents. Indicating information that is important for the consumer will allow you to correctly formulate your diet.

Keywords: cookies, role in nutrition, biological value, dietary fiber, thiamine, riboflavin, niacin, iron.

For citation: Reznichenko, I.Yu. & Donchenko, T.A. (2024). Formation of a diet taking into account the biological value of cookies. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 120-125. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.014. EDN: <https://elibrary.ru/BBBKBA>.

ВВЕДЕНИЕ

Мучные кондитерские изделия играют определенную роль в формировании ежедневного рациона питания. Ассортимент мучных кондитерских изделий достаточно широк и включает различные виды печенья, пряничных изделий, тортов, пирожных, рулетов, кексов, вафель. Ежегодно ассортимент пополняется новыми видами изделий благодаря неизменному спросу. Особое место в рационе занимает печенье сахарное как изделие с длительными сроками хранения, отличающееся разнообразными видами, доступное по цене [1].

В среднем пищевая ценность сахарного печенья характеризуется содержанием в г/100 г: белков в количестве 7,0–7,5, жиров – 9,0–9,8, углеводов – 70–74, пищевых волокон – 2,3. Из водорастворимых витаминов большую долю составляют тиамин (около 0,08 мг/100 г), рибофлавин (0,05 мг/100 г), РР (1,9 мг/100 г) из жирорастворимых витаминов альфа токоферол (3,5 мг/100 г). Из минеральных веществ печенье содержит (в мг/100 г): натрий – (330,0), калий – (110,0), фосфор – (90,0), кальций – (29,0), магний – (20,0), железо – (2,5) [2].

Проведенный Всероссийским научно-исследовательским институтом кондитерской промышленности анализ характера и структуры питания детей и подростков России показал отсутствие разнообразия в потребляемых детьми продуктах питания, предпочтение изделий с высоким содержанием добавленного сахара, недостаточный ассортимент специализированной продукции [3].

Отмечена необходимость моделирования рецептурного состава мучных кондитерских изделий для питания детей старше трех лет с учетом принципов здорового питания, обогащение пищевыми волокнами, витаминами, минеральными веществами [3, 4]. Предложены рецептуры обогащенных мучных кондитерских изделий пищевыми волокнами, роль которых в питании незаменима [5]. Пищевые волокна выполняют ряд функций. Они необходимы для нормальной работы печени, поджелудочной железы, кишечника. Также принимают участие в выведении из организма человека тяжелых металлов и продуктов обмена веществ, способствуют профилактике атеросклероза, риску развития ишемической болезни сердца.

Для повышения биологической ценности печенья, в том числе содержания витаминов и минеральных веществ, применяют разнообразные технологические приемы обогащения изделий и основного сырья [6–8]. Направления совершенствования ассортимента печенья как продукта для перекуса с оптимальным составом нутриентов ориентированы на современных потребителей и основаны на принципах здорового питания [9–11].

Таким образом, пищевая, в том числе биологическая ценность печенья, играет определенную роль в формировании полноценного рациона. В связи с чем определена цель исследования – анализ содержания пищевых волокон, тиамина, рибофлавина, никотиновой кислоты, железа, фруктозы, глюкозы и сахарозы в сахарном печенье.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объекты исследования: образцы печенья сахарного различных наименований и производителей, реализуемые на потребительском рынке г. Кемерово.

При проведении исследований применяли следующие методы испытаний: массовую долю пищевых волокон оценивали по ГОСТ Р 54014-2010 спектофотометрическим методом, содержание витамина В₁ (тиамина), витамина В₂ (рибофлавина) – по МУ 08-47 методом инверсионной вольтамперометрии; массовую долю никотиновой кислоты – по ГОСТ 29140-91 массовую долю железа – согласно ГОСТ 26928-86 методом инверсионной вольтамперометрии, массовую долю сахарозы, глюкозы, фруктозы – по М 04-69-2011 методом капиллярного электрофореза.

Исследования проводили в аккредитованной испытательной лаборатории ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Кемеровской области – Кузбассе» в рамках реализации федеральной программы «Демография». Для обработки результатов использовали статистические методы анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все образцы сахарного печенья по органолептическим и физико-химическим показателям соответствовали нормам стандартов. Анализ маркировки образцов на соответствие требованиям ТР С 022/2021 «Пищевая продукция в части ее маркировки» показал, что необходимая информация нанесена на индивидуальную этикетку образцов, однако в описании пищевой ценности не указано содержание пищевых волокон, витаминов и минеральных веществ и отсутствуют рекомендации по применению продукта.

Потребление мучных кондитерских изделий в России составляет около 22...24 кг в год, при этом мучных кондитерских изделий с длительными сроками хранения – 8,8 кг в год на человека [12]. Норма потребления печенья составляет в среднем 20...25 г в день.

Физиологическая суточная потребность в пищевых волокнах составляет для взрослого человека 20 г/сут., для детей старше 3 лет – 10...20 г/сут [9]. Фактическое содержание пищевых волокон в образцах печенья приведено в таблице 1.

Анализ полученных данных показывает, что наибольшее содержание пищевых волокон в образцах печенья Топленое молоко и Сливочное. При употреблении в сутки 20–25 г печенья удовлетворение физиологической потребности в пищевых волокнах для взрослых составит от 7,0 до 9,0 %, для детей в

среднем – от 14,3 до 17,8 %. При употреблении печенья Сахарного удовлетворение в пищевых волокнах в среднем составит от 6,0 до 8,0 % – для взрослых и от 12 до 16 % – для детей. Самое низкое содержание пищевых волокон в печенье Юбилейное, при употреблении которого степень удовлетворения суточной потребности в пищевых волокнах составит для взрослых и детей от 2 до 2,4 и от 4 до 4,8 % соответственно.

Таблица 1 – Содержание пищевых волокон в образцах печенья

Table 1 – Dietary fiber content in cookie samples

Образец печенья	Содержание пищевых волокон, г/100г
Белвита	2,83 ± 0,04
Юбилейное	1,93 ± 0,04
Сахарное	6,41 ± 0,07
Топленое молоко	7,15 ± 0,07
Сливочное	7,10 ± 0,07
Диетка	3,17 ± 0,04

Учитывая, что рацион питания включает овощи, фрукты, хлеб и хлебобулочные, крупяные изделия, богатые пищевыми волокнами считаем необходимым отражать информацию о содержании пищевых волокон на маркировке товара. Такая информация будет полезна для потребителей и важна для выбора среди многообразного ассортимента продукции, удовлетворяющей спрос конкретного покупателя. Излишнее употребление пищевых волокон, как и их недостаток, нежелателен [13].

Витамин В₁ участвует в обмене веществ, в энергетическом обмене, необходим для нормального функционирования нервно-мышечной системы, способствует лучшей концентрации внимания и запоминанию информации. Как правило, недостатка в данном витамине нет у людей, включающих в свой рацион продукты переработки зерна (хлеб, макаронные изделия, крупы, мучные кондитерские изделия). Физиологическая потребность в тиамине составляет для взрослых 1,5...2,0 мг/сут, для детей – от 0,3 до 1,5 мг/сут [13].

Витамин В₂ поддерживает важные биохимические процессы и метаболизм в организме человека. Рибофлавин способствует усвоению жиров, поддерживает и восстанавливает функции нервной, пищеварительной и сердечно-сосудистой систем, участвует в кроветворении, обмене белка. Суточная норма потребления составляет для взрослых и детей 1,7 и 0,8 мг соответственно.

Витамин РР (ниацин / никотиновая кислота) обладает гиполлипидемической активностью (вызывает снижение общего уровня холесте-

ФОРМИРОВАНИЕ РАЦИОНА С УЧЕТОМ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ЦЕННОСТИ ПЕЧЕНЬЯ

на, атерогенных липопротеинов низкой плотности и особенно триглицеридов), улучшает углеводный и белковый обмен, способствует заживлению ран. Физиологическая норма потребления составляет от 17 до 27 мг/сут.

Фактическое содержание тиамина, рибофлавина и никотиновой кислоты в образцах печенья приведено в таблице 2. Полученные данные свидетельствуют о том, что содержание витамина В₁ в образцах печенья находится примерно на одном уровне и составляет от 0,37 до 0,30 мг/100 г продукта. Удовлетворение суточной потребности в тиаминах при включении в рацион печенья в среднем составит для взрослых 5–6 % и для детей – 25–30 %.

Самое высокое содержание рибофлавина в образце печенья «Сахарное», при употреблении которого степень удовлетворения суточной потребности в витамине составит для взрослых 5–6 % и для детей – 10–13 %. При употреблении печенья Топленое молоко или Сливочное степень удовлетворения в витамине составит около 2...2,7 % и 4,7...6,0 % соответственно для взрослых и детей.

Степень удовлетворения суточной потребности в ниацине при употреблении пече-

Таблица 2 – Содержание витаминов в образцах

Table 2 – Vitamin content in samples

Наименование печенья	Содержание в печенье витаминов группы В, мг/100 г		
	Витамин В ₁	Витамин В ₂	РР
Белвита	0,30 ± 0,10	0,22 ± 0,05	4,8 ± 1,0
Юбилейное	0,33 ± 0,11	0,32 ± 0,08	5,1 ± 1,0
Сахарное	0,37 ± 0,13	0,42 ± 0,08	5,0 ± 1,0
Топленое молоко	0,33 ± 0,11	0,17 ± 0,04	4,4 ± 0,8
Сливочное	0,31 ± 0,11	0,19 ± 0,05	5,4 ± 1,0
Диетка	0,35 ± 0,12	0,23 ± 0,05	4,9 ± 1,0

Таблица 3 – Содержание фруктозы, глюкозы и сахарозы в образцах печенья

Table 3 – Content of fructose, glucose and sucrose in cookie samples

Определяемые показатели	Результаты исследований / Наименование печенья					
	Белвита	Юбилейное	Сахарное	Топленое молоко	Сливочное	Диетка
Массовая доля фруктозы, %	0,244 ± 0,051	0,252 ± 0,053	1,09 ± 0,23	2,03 ± 0,43	1,39 ± 0,29	–
Массовая доля глюкозы, %	0,425 ± 0,089	0,55 ± 0,12	1,01 ± 0,21	2,00 ± 0,42	1,46 ± 0,31	–
Массовая доля сахарозы, %	20,0 ± 4,2	17,7 ± 3,7	21,9 ± 4,6	16,2 ± 3,4	15,0 ± 3,1	–

Необходимо отметить, что такие сахара, как фруктоза и глюкоза, являются моносахаридами, глюкоза наименее сладкая на вкус, фруктоза более сладкая, но говоря о пользе для здоровья, можно сказать, что сахароза снижает сопротивляемость иммунной системы и способна откладываться в виде гликогена в организме в отличие от глюкозы и

фруктозы, которые используются организмом практически сразу, при этом фруктоза не вызывает резкого повышения сахара в крови и не стимулирует выработку инсулина.

Сахар в рецептуре печенья играет важную роль в обеспечении вкуса, запаха и цвета, также способствует сохранению свежести печенья во время хранения. В зависимости от применяемого в рецептуре сырья в состав печенья входят различные сахара: сахароза, глюкоза, фруктоза. Согласно рекомендациям МР 2.3.1.0253-21, в рационе человека содержание сахара не должно превышать 10 % от общей калорийности. То есть в среднем не более 20...25 г/сутки.

В таблице 3 приведены результаты исследования по определению сахаров в образцах печенья. Доля сахара в сахарном печенье по нормам ГОСТ 24901-2014 утверждена не более 35 %. В анализируемых образцах содержание сахарозы не превышает нормируемый уровень и находится в пределах 15,0...21,9 %. Суммарный уровень сахаров также не превышает нормируемый предел.

ка: транспорт электронов, цитохромов, железосеропротеидов; транспорт кислорода с миоглобином и гемоглобином; формирование активных центров окислительно-восстановительных ферментов (оксидазы, гидролазы). В организме человека железо входит в состав более 70 важнейших ферментов. В печенье сахарном, согласно известному составу пищевых продуктов, содержание железа находится на уровне 2,0 мг / 100 г [2].

В результате определения в образцах печенья массовой доли железа выявлено, что самое большое содержание – в печенье «Юбилейное» – 4,0 мг/100 г (таблица 4). При употреблении печенья «Белвита», «Диетка» удовлетворение суточной потребности в железе составит в среднем для детей от 11,3 до 14 %, для мужчин – от 7,5 до 9,5 %, для женщин – от 3,9 до 5,7 %.

При употреблении печенья Юбилейное удовлетворение суточной потребности в железе составит от 16 до 24 %, от 11 до 8,8 % и от 6,7 до 5,4 % для детей, мужчин и женщин соответственно. При употреблении печенья «Сахарное» и «Топленое молоко», в среднем, 12,5...15,6 % для детей, 8,3...10,3 % – для мужчин, 5,0...6,2 % – для женщин.

Таблица 4 – Массовая доля железа в образцах печенья

Table 4 – Mass fraction of iron in cookie samples

Наименование печенья	Массовая доля железа, мг /100г
Белвита	3,4 ± 1,0
Юбилейное	4,0 ± 1,1
Сахарное	3,7 ± 1,0
Топленое молоко	3,8 ± 1,0
Сливочное	3,1 ± 0,9
Диетка	3,5 ± 1,0

ВЫВОДЫ

Полученные результаты исследований свидетельствуют о том, что печенье содержит достаточно высокую долю некоторых биологически ценных нутриентов, таких как железо, пищевые волокна, витамины В₁, В₂, РР, которые имеют значение при формировании здорового рациона детей и взрослых. Как дефицит, так и избыток нутриентов отражается на несбалансированности рациона, что может негативно отразиться на здоровье человека, в связи с чем сделаны следующие выводы.

Учитывая, что содержание пищевых волокон в образцах печенья Сахарное, Топленое молоко, Сливочное превышает 6 г на 100 г готовой продукции и требования ТР ТС 022/2011 (Приложение 5) и ГОСТ Р 55577-2013 (Приложение А), необходимо на индивидуальной этикетке указывать отличительные признаки пищевой продукции, а именно,

что «продукция с высоким содержанием пищевых волокон», а также рекомендуемые нормы употребления продукции.

Учитывая, что содержание тиамин в образцах печенья удовлетворяет от 25 до 30 % суточной потребности в нем для детей, необходимо на маркировке указывать, что печенье является источником тиамина (витамины составляют не менее 15 % от средней суточной потребности) [14].

В качестве практических рекомендаций для производителей следует отметить:

- необходимо указывать на индивидуальной этикетке продукта в составе пищевой ценности содержание пищевых волокон и процент удовлетворения физиологической потребности в них при употреблении детьми и взрослыми согласно нормам физиологической потребности;

- необходимо указывать рекомендации о нормах употребления самого продукта с учетом современных требований ТР ТС 022/2011 и ГОСТ Р 55577-2013.

Маркировка играет важную роль при выборе продукта и является первым источником информации о продукте, характеризуя не только его конкурентоспособность, но и дает возможность потребителю формировать свой рацион с учетом своих интересов и предпочтений [10–12]. Информация о норме потребления печенья и доле биологически ценных нутриентов в 100 г изделий может служить важной информацией для покупателей, придерживающихся здорового рациона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резниченко И.Ю., Зоркина Н.Н., Егорова Е.Ю. Совершенствование ассортимента кондитерских изделий специализированного назначения // Ползуновский вестник. 2016. № 2. С. 4–7.
2. Скурихин И.М., Тутельян В.А. Химический состав российских пищевых продуктов : Справочник / Под ред. член-корр. МАИ, проф. И.М. Скурихина и академика РАМН, проф. В.А. Тутельяна. Х. 46. М. : ДеЛи принт, 2002. 236 с.
3. Мистенева С.Ю., Савенкова Т.В., Демченко Е.А., Щербакова Н.А., Герасимов Т.В. Актуальность создания специализированных кондитерских изделий для питания детей старше трех лет // Техника и технология пищевых производств. 2020. Т. 50. № 2. С. 282–295. DOI: 10.21603/2074-9414-2020-2-282-295.
4. Резниченко И.Ю., Чистяков А.М., Устинова Ю.В., Рубан Н.Ю. Обоснование разработки обогащенных мучных кондитерских изделий // Пищевая промышленность. 2019. № 5. С. 56–59. DOI: 10.24411/0235-2486-2019-10073.
5. Захарова А.С., Козубаева Л.А., Егорова Е.Ю. Мучные кондитерские изделия с брусничкой // Ползуновский вестник. 2019. № 4. С. 17–20. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2019.04.004.
6. Чубарова М.В., Орловцева О.А., Тефикова С.Н. Разработка рецептуры сахарного печенья для потребителей с предрасположенностью к возрастной

ФОРМИРОВАНИЕ РАЦИОНА С УЧЕТОМ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ЦЕННОСТИ ПЕЧЕНЬЯ

макулярной дегенерации // Ползуновский вестник. 2022. № 1. С. 86–94. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.01.012.

7. Резниченко И.Ю., Чистяков А.М., Щеглов М.С. Анализ конкурентных преимуществ функциональных мучных кондитерских изделий // Ползуновский вестник. 2021. № 3. С. 147–154.

8. Мистенева С.Ю., Савенкова Т.В., Демченко Е.А., Щербакова Н.А., Герасимов Т.В. Влияние функционально-технологических свойств растительных жировых продуктов на качественные характеристики печенья // Вестник МГТУ. Труды Мурманского государственного технического университета. 2020. Т. 23. № 3. С. 268–279. DOI: 10.21443/1560-9278-2020-23-3-268-279.

9. Мистенева С.Ю., Щербакова Н.А., Зайцева Л.В., Баскаков А.В. Развитие направления комплексной фортификации мучных кондитерских изделий // Пищевая промышленность. 2022. № 4. С. 47–52. DOI: 10.52653/PPI.2022.4.4.013.

10. Рензяева Т.В., Резниченко И.Ю., Новоселов С.В., Дмитриева Е.В. Фосфолипиды рыжикового масла в производстве печенья // Ползуновский вестник. 2018. № 1. С. 37–42. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2018.01.008.

11. Renzyaeva T.V., Renzyaev A.O., Reznichenko I.U., Popov A.M., Kravchenko S.N., Miller E. Rapessed processing products as a component of flour-based food for gerontological purpose // В сборнике: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Ser. "International Conference on Production and Processing of Agricultural Raw Materials – Technology of Fats and Oils" 2021. С. 042004. DOI: 10.1088/1755-1315/640/4/042004.

12. Доля кондитерских изделий в суточном рационе россиян на 46 % ниже европейской. <https://agritimes.ru/dolya-konditerskih-izdelij-v-sutochnom-racione-rossiyan-na-46-nizhe-evropejskoj>.

3. Методические рекомендации МР 2.3.1.0253-21 «Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации».

14. ГОСТ Р 55577-2013 Продукты пищевые специализированные и функциональные. Информация об отличительных признаках и эффективности. М.: Стандартинформ. 2013. 18 с.

Информация об авторах

И. Ю. Резниченко – доктор технических наук, профессор кафедры биотехнологий и производства продуктов питания ФГБОУ ВО «Кузбасская государственная сельскохозяйственная академия».

Т. А. Донченко – эксперт Центра гигиены и эпидемиологии в Кемеровской области.

REFERENCES

1. Reznichenko, I.Yu., Zorkina, N.N., Egorova, E.Yu. (2016). Improving the range of confectionery products for specialized purposes. Polzunovsky Bulletin. No. 2. P. 4-7.

2. Skurikhin, I.M., Tutelyan, V.A. (2002). Chemical composition of Russian food products: Handbook. Ed. corresponding member MAI, prof. I.M. Skurikhin and academician of the Russian Academy of Medical Sciences, prof. V.A. Tutelyan. X 46. M.: DeLiprint, 2002. 236 s.

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

Статья поступила в редакцию 19 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 19 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.

3. Misteneva, S.Yu., Savenkova, T.V., Demchenko, E.A., Shcherbakova, N.A. & Gerasimov, T.V. (2020). The relevance of creating specialized confectionery products for feeding children over three years old // Engineering and technology of food production. Т. 50. No. 2. P. 282-295. DOI: 10.21603/2074-9414-2020-2-282-295.

4. Reznichenko, I.Yu., Chistyakov, A.M., Ustinova, Yu.V. & Ruban, N.Yu. (2019). Rationale for the development of enriched flour confectionery products. Food industry. No. 5. P. 56-59. DOI: 10.24411/0235-2486-2019-10073.

5. Zakharova, A.S., Kozubaeva, L.A. & Egorova, E.Yu. (2019). Flour confectionery products with lingonberries. Polzunovsky Bulletin. No. 4. P. 17-20. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2019.04.004.

6. Chubarova, M.V., Orlovtsseva, O.A. & Tefikova, S.N. (2022). Development of a sugar cookie recipe for consumers with a predisposition to age-related macular degeneration. Polzunovsky Bulletin. No. 1. P. 86-94. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.01.012.

7. Reznichenko, I.Yu., Chistyakov, A.M. & Shcheglov, M.Sl. (2021). Analysis of the competitive advantages of functional flour confectionery products. Polzunovsky Bulletin. No. 3. P. 147-154.

8. Misteneva, S.Yu., Savenkova, T.V., Demchenko, E.A., Shcherbakova, N.A. & Gerasimov, T.V. (2020). The influence of the functional and technological properties of vegetable fat products on the quality characteristics of cookies. Bulletin of MSTU. Proceedings of the Murmansk State Technical University. Т. 23. No. 3. P. 268-279. DOI: 10.21443/1560-9278-2020-23-3-268-279.

9. Misteneva, S.Yu., Shcherbakova, N.A., Zaitseva, L.V. & Baskakov, A.V. (2022). Development of the direction of complex fortification of flour confectionery products. Food industry. No. 4. P. 47-52. DOI: 10.52653/PPI.2022.4.4.013.

10. Renzyaeva, T.V., Reznichenko, I.Yu., Новоселов, S.V. & Dmitrieva, E.V. (2018). Phospholipids of camelina oil in the production of cookies. Polzunovsky Bulletin. No. 1. P. 37-42. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2018.01.008.

11. Renzyaeva, T.V., Renzyaev, A.O., Reznichenko, I.U., Popov, A.M., Kravchenko, S.N. & Miller, E. (2021). Rapessed processing products as a component of flour-based food for gerontological purpose. In the collection: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Ser. «International Conference on Production and Processing of Agricultural Raw Materials - Technology of Fats and Oils». P. 042004. DOI: 10.1088/1755-1315/640/4/042004.

12. The share of confectionery products in the daily diet of Russians is 46% lower than in Europe. <https://agritimes.ru/dolya-konditerskih-izdelij-v-sutochnom-racione-rossiyan-na-46-nizhe-evropejskoj>.

13. Methodological recommendations MP 2.3.1.0253-21 «Norms of physiological needs for energy and nutrients for various groups of the population of the Russian Federation».

14. Specialized and functional food products. Information about distinctive features and effectiveness. GOST R 55577-2013. From 6 September. Moscow: Standartinform. (In Russ.).

Information about the authors

I.Yu. Reznichenko - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Biotechnology and Food Production of Kuzbass State Agricultural Academy.

T.A. Donchenko - expert at the Center for Hygiene and Epidemiology in the Kemerovo Region.



Научная статья
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)
УДК664.859

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.015



НОВЫЙ ВИННЫЙ НАПИТОК МАДЕРА ИЗ ВИНМАТЕРИАЛОВ КРАСНОГО ВИНОГРАДА ФРАНЦУЗСКИХ СОРТОВ

Юрий Владимирович Пак¹, Наталья Кирилловна Шелковская²

^{1,2} Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

¹ 33chudika@mail.ru

² shelk49@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1335-1718>

Аннотация. Впервые создан винный напиток мадера из винограда французских сортов, выращенного в предгорье Алтая. Актуальность и новизна исследований заключается в перспективах внедрения в промышленное производство. Представлены результаты анализов виноградных соков натуральных, виноматериалов свежеприготовленных и после длительной выдержки. Показано, что в соках Пино Нуар и Гаме высокий уровень сахара 19,0–20,5 г/100г, титруемая кислотность 10,1–9,8 г/дм³, что несколько выше нормы (8 г/дм³). Содержание полифенольных веществ 2590–2610 мг/дм³ характеризует виноградное сырье как высококачественное. Виноматериалы приготовлены методом микровиноделия практически до полного сбраживания сахара 0,36–0,59 г/дм³. Естественная аккумуляция спирта – 12,2–11,4 % об., летучих кислот – 0,36–0,59 г/дм³, что не превышает норму ПДК. При брожении в результате окислительных процессов произошло снижение полифенолов в Пино Нуар – 2230 мг/дм³, за счет восстановительных процессов увеличилась сумма полифенолов в Гаме – 2800 мг/дм³. Во время длительной выдержки содержание полифенольных соединений снизилось незначительно. Мадеризация виноматериалов осуществлялась при температурном режиме 50 °С на протяжении 45 суток в стеклянных емкостях с добавлением дубовых клепок. Аэрацию проводили методом перелива из емкости в емкость. Восстановительные процессы, протекавшие во время мадеризации, повысили уровень полифенолов до 2650–2810 мг/дм³. Титруемая кислотность в образце из сорта Гаме превысила норму – 12,9 г/дм³. После мадеризации проведена оклейка виноматериалов суспензией бентонита и желатина, скорректирована кислотность способом мелования, произведена фильтрация, подслащивание сахарозой и корректировка по спирту. Винный напиток мадера из сорта Пино-Нуар с дегустационной оценкой 9,5 балла имеет яркий вкус с умеренной терпкостью и насыщенную ярко-гранатовую окраску. Незначительно ниже оценка винного напитка мадера из сорта Гаме – 9,0 баллов. Выявлено, что физико-химические показатели готовых винных напитков соответствуют нормируемым требованиям.

Ключевые слова: брожение по красному способу, соки, виноматериалы, полифенолы, мадеризация.

Для цитирования: Пак Ю. В., Шелковская Н. К. Новый винный напиток мадера из виноматериалов красного винограда французских сортов // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 126–133. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.015. EDN: <https://elibrary.ru/OSPADY>.

Original article

NEW WINE DRINK MADEIRA MADE FROM WINE MATERIALS OF RED GRAPES OF FRENCH VARIETIES

Yury V. Pak¹, Nataliya K. Shelkovskaya²

^{1,2} Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

¹ 33chudika@mail.ru

² shelk49@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1335-1718>

© Пак Ю. В., Шелковская Н. К., 2024

Abstract. For the first time a wine drink madeira from French grapes grown in the foothills of the Altai has been produced. The relevance and novelty of the research lies in the prospects of introducing these results into industrial production. The results of analyses of natural grape juices, freshly made and after long ageing have been presented. It has been shown that Pinot Noir and Gamet juices have high sugar levels of 19.0-20.5 g/100g, titratable acidity of 10.1-9.8 g/dm³, which is slightly higher than the norm (8 g/dm³). High content of polyphenolic compounds 2590-2610 mg/dm³ indicates high quality of grape raw materials. The wine materials are prepared by the micro viticulture method almost to complete digestion of sugar 0.36-0.59 g/dm³. The natural alcohol content is 12.2-11.4% by vol. Accumulation of volatile acids 0.36-0.59 g/dm³, which is much lower than the MPC. During fermentation as a result of oxidative processes there was a decrease in polyphenols in Pinot Noir to 2,230 mg/dm³. Due to reducing processes, the amount of polyphenols in Gamet increased to 2,800 mg/dm³. The content of polyphenols slightly decreased during the long aging period. The wine drink was matured at 50°C for 45 days in glass vats with the addition of oak chips. Aeration was carried out by pouring from tank to tank. The reducing processes that occurred during maderization increased the level of polyphenols to 2,650-2,810 mg/dm³. The titratable acidity in the sample from the Gamet variety exceeded the norm of 12.9 g/dm³. After maderization wine materials was pasted with a suspension of bentonite and gelatin, acidity was corrected by chalking, filtration, sweetening with sucrose and alcohol correction was carried out. The wine drink Madeira from Pinot Noir with a tasting score of 9.5 points has a bright taste with moderate tartness and a rich, bright pomegranate color. Somewhat lower is the score of the one from Gamet - 9.0 points. It is established that finished wine drinks correspond to the requirements in terms of physical and chemical parameters.

Keywords: red fermentation, juices, wine materials, polyphenols, maderization.

For citation: Pak, Yu.V. & Shelkovskaya, N.K. (2024). New wine drink madeira type from wine materials of red grapes of French varieties. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 126-133. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.015. EDN: <https://elibrary.ru/OSPADY>.

ВВЕДЕНИЕ

Мадера – крепкое вино окисленного типа. В производстве вина такого типа особое значение имеют технологические приемы, обеспечивающие наибольшее накопление фенольных веществ (первичное брожение на мезге и длительность ее контакта с жидкой фазой, нагрев и выдержка при этой температуре). Известно, что термическое воздействие при проведении тепловой обработки способствует более полному переходу фенольных соединений в сусло на стадии ферментации [4]. Определяющими факторами, под влиянием которых формируются характерные типичные свойства мадеры, при вторичном виноделии: концентрация фенольных и других экстрактивных веществ, кислород и длительная выдержка при высоком температурном режиме, что отличает процесс мадеризации от портвейнизации, выдержка в которой необходима лишь в определенный период [1, 3]. Режимы ведения технологической цепочки изготовления довольно обширны и, в частности, зависят в первую очередь от целевой направленности планируемого винного продукта. Зависимость между формированием типичности и присущих мадере органолептических достоинств и мадеризацией заключается в реакциях, протекающих между углеводными и аминокислотными комплексами

соединений с образованием побочных вкусо-ароматических веществ [10].

Ароматическая и вкусовая композиция мадеры характеризуется наличием фурфурольных, а также хересных тонов, отличается легкой горчинкой, вкус обладает терпкостью и полнотой с дубовыми оттенками в послевкусие. Цвет термически обработанных готовых винных напитков характеризуется глубиной и интенсивностью, и может различаться от желтого до коричнево-янтарной смеси оттенков [1, 10].

В процессе работы мы пытались изготовить новый винный напиток из красных сортов винограда, выращенных в суровых климатических условиях предгорной зоны Алтайского края с применением способа мадеризации при заданных температурных режимах.

УСЛОВИЯ

Первичное брожение виноградных соков проведено в экспериментальном цехе ФГБНУ ФАНЦА, отделе НИИ садоводства Сибири им. М.А. Лисавенко. Исследования по приготовлению винных напитков по типу мадера проведены в лабораторных условиях кафедры «Технология бродильных производств и виноделия» АлтГТУ им. И.И. Ползунова.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Виноградные соки из красного винограда французских сортов Гаме и Пино Нуар, вино-

материалы свежесброженные и после длительной выдержки, готовые винные напитки по типу мадера.

МЕТОДЫ

Сброженные соки и винные напитки по типу мадера изготавливали в соответствии с «Основными правилами, технологическими инструкциями и нормативными материалами по производству винодельческой продукции» [4]. Методики исследования показателей биохимического состава виноградных соков, виноматериалов и готовых винных напитков базировались на ГОСТ: ISO750; 24556; 26188; 28562; 32001; Р 51620. Суммарное содержание полифенолов определяли с реактивом Фолина-Чокальтеу. Анализы реализованы в трехкратной итерации. Стабилизацию виноматериалов осуществляли внесением суспензии бентонита и раствора желатина [1]. Сверхнормативную кислотность виноматериалов корректировали внесением карбоната кальция на основании результатов пробного кислотопонижения [7, 10].

Цель данной работы: создание нового винного напитка мадера из виноматериалов красного винограда французских сортов, обладающего высокими пищевкусовыми качествами и оптимальными органолептическими свойствами.

Актуальность и новизна исследований заключается в их практической ценности – перспективе внедрения в промышленное производство, а также расширению ассортимента и повышению эффективности использования местных видов виноградного сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Натуральные виноградные соки готовили способом дробления ягод в TERMOMIX с последующим отжимом на винтовом прессе корзиночного типа. Отстаивание соков производили при пониженном температурном режиме в течение 24 часов, далее декантировали с осадка закрытым переливом в емкости.

Натуральные соки сбраживали на мезге по красному способу с применением предварительно активированного штамма сухих дрожжей Франс Суперстарт в количестве 1 г на декалитр. Температура первичного брожения составляла в пределах 20–25 °С. Период брожения в интервале от 10 до 20 суток (рисунок 1).

Перед отправкой на выдержку готовые виноматериалы отделяли от дрожжевого осадка путем закрытого переливания в герметичную тару, после чего помещали в холодильную камеру при температурном режиме,

не превышающем 10 °С. Введение метабисульфита калия в качестве консерванта из расчета 150 мг/дм³ общей сернистой кислоты позволило замедлить окисление и предотвратить развитие микробальной порчи.

Мадеризацию виноматериалов объемом 1000 см³, налитых в стеклянные емкости с внесением дубовых клепок из расчета удельной площади поверхности 25–30 см²/дм³, проводили в термостате при температуре 50 °С на протяжении 45 дней. По окончании этапа мадеризации винные напитки стабилизировали оклеивающими агентами (желатином и бентонитом) с целью удаления мутных частиц, фильтровали и доводили 95 % об. ректифицированным спиртом до нормируемой крепости 20 % об. и подслащивали внесением расчетного количества сахарозы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание сахаров в виноградных соках высокое: 19,0–20,5 г/100 г. Значение показателя растворимых сухих веществ (РСВ) – 21,9–22,4 % (рисунок 2). Несколько выше нормируемого показателя уровень титруемой кислотности – 9,8–10,1 г/дм³. Активная кислотность (рН) – 3,11–3,15 единиц, что коррелирует с титруемой кислотностью. Высокое качество мадеризованных виноматериалов является следствием большого содержания веществ полифенольного класса – 2339–2590 мг/дм³. Приведенный экстракт – 22,5–26,8 г/дм³, не менее нормы 19 г/дм³ для производства вин. Витамина С в соках минимальное количество – 2,7–4,9 мг/100 г.

Графическая экстраполяция показателей биохимического состава свежеприготовленных виноматериалов отображена на рисунке 3.

Сахар насухо выброжен 0,25–0,3 г/100 г, соответственно произошло значительное снижение РСВ с 22,4–21,9 до 7,1–6,9 %. Снижению подверглись и показатели титруемой кислотности с 10,1–9,8 до 7,9–9,0 г/дм³. Количественное значение спирта – 11,4–12,2 % об. Показатель летучих кислот 0,30–0,39 г/дм³ и не выходит за пределы нормируемых значений ПДК 1,2 г/дм³. В образце из сорта Гаме за счет восстановительных реакций повысилась сумма полифенолов с 2590 до 2800 мг/дм³, однако она уменьшилась в результате окислительных процессов в образце из Пино Нуар – с 2610 до 2230 мг/дм³. Окислительные процессы в период брожения повлияли не только на количество полифенольных веществ, но также способствовали удалению аскорбиновой кислоты из виноматериалов.

Результаты исследования физико-химических показателей виноматериалов после продолжительной (30 мес.) выдержки пред-

НОВЫЙ ВИННЫЙ НАПИТОК МАДЕРА ИЗ ВИНМАТЕРИАЛОВ КРАСНОГО ВИНОГРАДА ФРАНЦУЗСКИХ СОРТОВ

ставлены на рисунке 4.

Длительная выдержка виноматериалов при соблюдении требуемых условий хранения практически не оказала воздействия на их биохимический состав и не повлияла на

качество. Во вкусоароматических свойствах виноматериалов после выдержки присутствует типичность сорту.

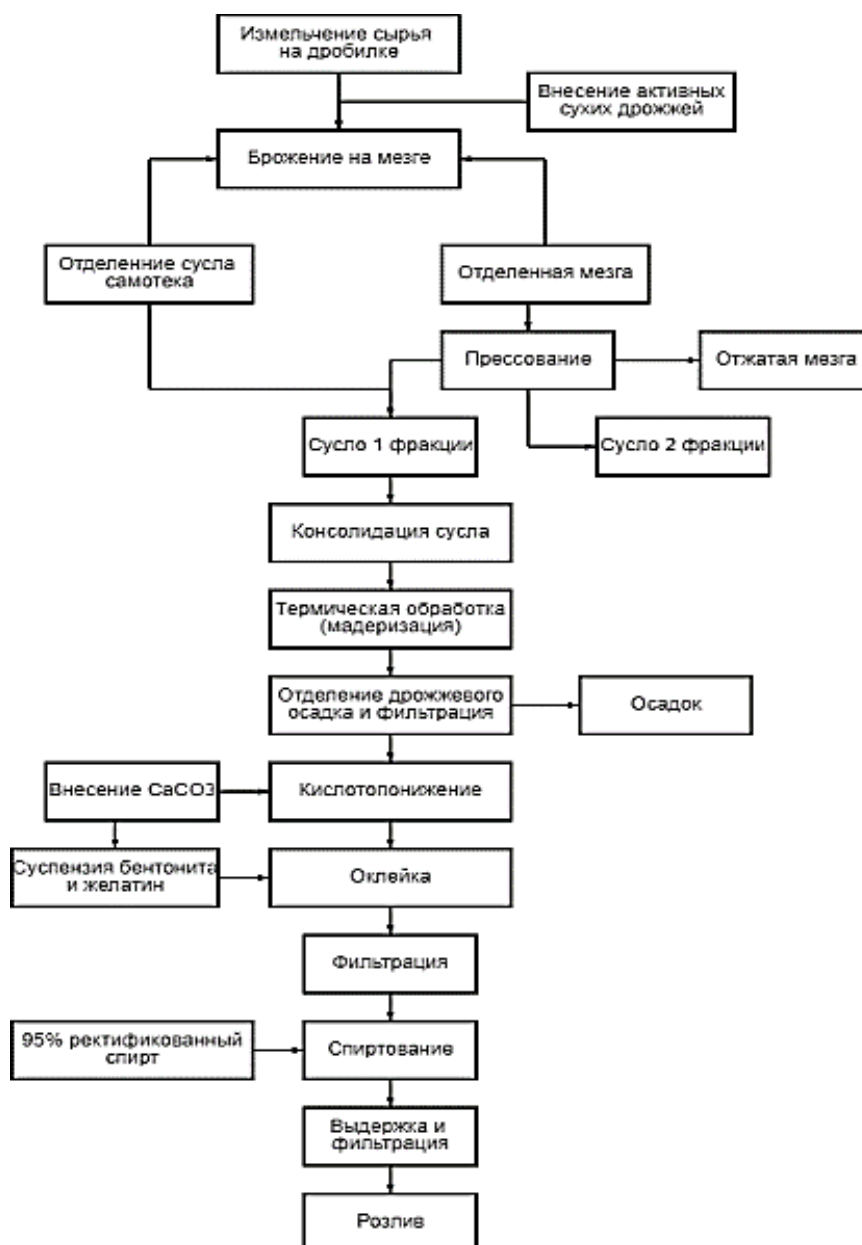


Рисунок 1 – Технологическая схема изготовления винного напитка по типу мадера

Figure 1 – Technological scheme of making the wine drink according to the type of madeira

Биохимический состав виноматериалов после 45 суток мадеризации представлен на рисунках 5 и 6.

Установлено понижение уровня РСВ на 1,35–2,3 %. Величина сахаров в составе не претерпела ощутимых изменений, как и количество летучих кислот в термостатированных виноматериалах 0,56–0,63 г/дм³. Превышение нормы показателя титруемой кислотности

POLZUNOVSKIY VESTNIK № 1 2024

сти замечено в образце из Гаме – 12,9 г/дм³. Сумма полифенолов возросла на 160–500 мг/дм³ в обоих образцах вследствие активно протекавших восстановительных процессов и перехода фенольных соединений из древесины дуба в жидкую фазу. В результате длительного термостатирования в негерметичных емкостях объемная доля спирта понизилась более чем в 2 раза – 3,2–6,0 % об.

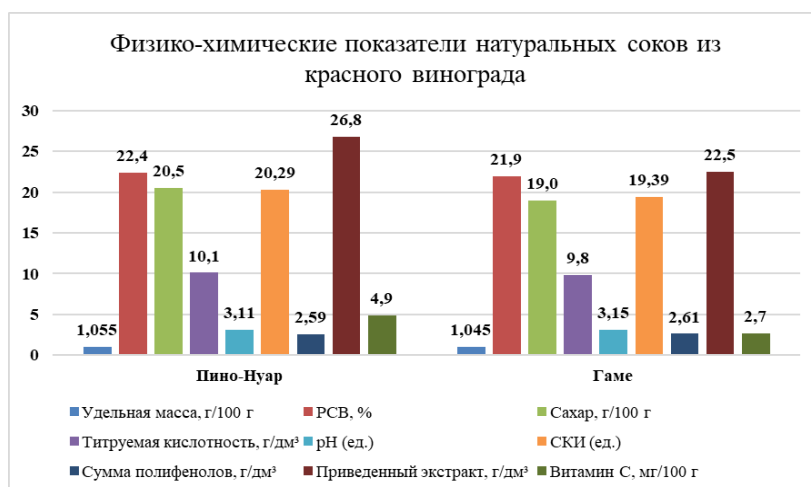


Рисунок 2 – Физико-химические показатели соков из красного винограда урожая 2019 года
Figure 2 – Physico-chemical indicators of juices from red grapes of the 2019 harvest

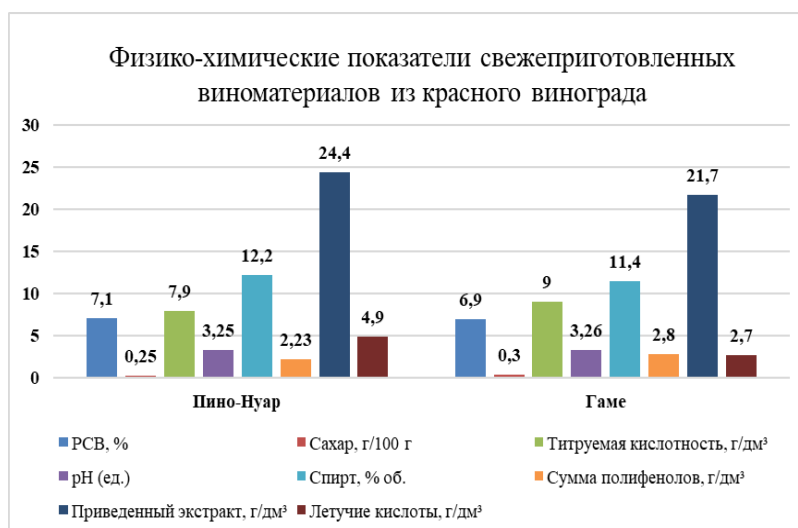


Рисунок 3 – Физико-химические показатели свежеприготовленных виноматериалов
Figure 3 – Physico-chemical indicators of freshly prepared wine materials

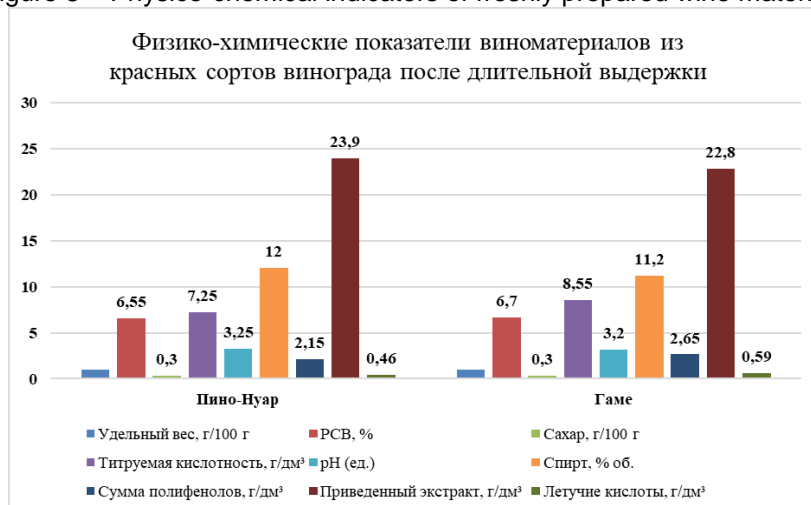


Рисунок 4 – Биохимические показатели виноматериалов после 30 месяцев выдержки
Figure 4 – Biochemical parameters of wine materials after 30 months of aging

НОВЫЙ ВИННЫЙ НАПИТОК МАДЕРА ИЗ ВИНМАТЕРИАЛОВ КРАСНОГО ВИНОГРАДА ФРАНЦУЗСКИХ СОРТОВ



Рисунок 5 – Биохимические показатели Пино-Нуар после 45 суток мадеризации

Figure 5 – Biochemical parameters of Pino Noir after 45 days of thermostating

С целью осветления и стабилизации мадеризованные материалы, по результатам пробной оклейки, подвергли стабилизации

оклеивающими агентами (бентонит и желатин) с последующим фильтрованием.



Рисунок 6 – Биохимические показатели Гаме после 45 суток мадеризации

Figure 6 – Biochemical parameters of Gamey after 45 days of thermostating

Коррекция завышенной кислотности в образце из сорта Гаме производилась внесением расчетного количества карбоната кальция из расчета 0,667 грамм для нейтрализации 1 грамма винной кислоты. Далее виноматериалы довели до кондиции полусладкого типа. Подслащивали расчетным количеством сахарозы (50 г/дм³). Доспиртование винных напитков до требуемой крепости 20 % об. осуществляли введением 96 % спирта-ректификата.

Значения качественных показателей биохимического состава готовых винных напитков представлены в таблице 1.

Содержание спирта в готовых напитках в пределах нормируемых значений специальных крепких вин по типу мадера (17,0–21,0 % об.) и

составляет 20 % об. в обоих образцах. В результате кислотопонижения титруемая кислотность снизилась и составляет 6,1 г/дм³ в Пино Нуар, 5,25 г/дм³ – в Гаме. Показатель РСВ после подслащивания – 12–12,5 %. Содержание сахара соответствует планируемому значению 50,0 г/100 г в обоих образцах. Показатель летучих кислот соответствует требованиям ГОСТа, не превышает 1,20 г/дм³ и составляет 0,56 г/дм³ в Пино Нуар и 0,63 г/дм³ в Гаме. Сумма полифенольных соединений повысилась ввиду экстракции дубильных веществ в виноматериалы и составляет 2650 мг/дм³ в Пино Нуар, 2810 мг/дм³ – в Гаме.

Таблица 1 – Показатели биохимического состава винных напитков
Table 1 – Indicators of the biochemical composition of wine drinks

Винный напиток по типу мадера	Удельный вес, г/100г	РСВ %	Сахар, г/100г	Титруемая кислотность, г/дм ³	pH,(ед.)	Приведенный экстракт, г/дм ³	Сумма полифенолов, мг/дм ³	Спирт, % об.	Летучие кислоты, г/дм ³
Пино Нуар	1,000	12,5	50,0	6,10	3,22	25,40	2650	6,00	0,56
Гаме	1,003	12,0	50,0	5,25	3,12	22,70	2810	3,20	0,63

Термическое воздействие в сочетании с аэрацией и дубовой клепкой повлияло на качество виноматериалов, что отражает увеличение показателей полифенольных веществ и экстрактивности.

Вкусоароматическая оценка готового винного напитка по типу мадера показала со-

ответствие показателей нормам, а также выраженный свойственный вкус. Ароматическая характеристика обладает совокупными признаками типичности винам мадера. Числовое отображение органолептической и вкусоароматической оценок приведено в таблице 2.

Таблица 2 – Дегустационная оценка винных напитков по типу мадера
Table 2 – Tasting evaluation of wine drinks madeira

Винный напиток по типу мадера, сорт	Прозрачность (0,1–0,5)	Цвет (0,1–0,5)	Аромат и букет (0,6–3,0)	Вкус (1,0–5,0)	Тип вина (0,25–1,0)	Общий балл
Пино Нуар	0,5	0,5	2,5	5,0	1,0	9,5
Гаме	0,5	0,5	2,5	4,5	1,0	9,0

ВЫВОДЫ

1. Выявлено различие физико-химических показателей соков, виноматериалов свежеприготовленных и выдержанных длительное время из винограда французских сортов Пино Нуар и Гаме.

2. Изготовлены два образца винных напитков типа мадера.

3. Установлено, что исследуемые сорта винограда, выращенные в предгорной зоне Алтайского края, пригодны к промышленному производству винных напитков специальной технологии мадера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валушко Г.Г. Технология виноградных вин. Симферополь : Таврида, 2001. 620 с.
2. Валушко, Г.Г. Стабилизация виноградных вин / Г.Г. Валушко, В.И. Зинченко, Н.А. Мехузла. Симферополь : Таврида., 1999. 208 с.
3. Герасимов М.А. Технология вина. Москва : Картонажная фабрика, 1959. 642 с.
4. Иванченко К.В. Влияние режимов приготовления виноматериалов для вина ординарного типа Мадера / К.В. Иванченко // Известия сельскохозяйственной науки Тавриды. 2015. № 3(166). С. 42–47.
5. Изучение возможности использования интродуцированных в РСО-Алания сортов винограда для производства вина мадера / Л.Б. Дзантиева, В.Б. Цугкиева, Д.Н. Ханикаев, А.Б. Кантемирова // Научное обеспечение устойчивого развития агропромышленного комплекса горных и предгорных территорий : Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 100-летию Горского ГАУ, Владикавказ, 29–30 ноября 2018 года. Том 2. Владикавказ : Горский государственный аграрный университет, 2018. С. 118–121.

6. Косоротова, Д. М. Особенности производства ликерного вина типа Мадера / Д.М. Косоротова, М.С. Герман // Молодой исследователь: возможности и перспективы : Сборник научных статей по материалам Международной научно-практической конференции, Ставрополь, 18–20 мая 2022 года. Ставрополь : Общество с ограниченной ответственностью «СЕКВОЙЯ», 2022. С. 175–179.

7. Позняковский В.М. Экспертиза напитков / В.М. Позняковский, В.А. Помозова, Т.Ф. Киселёва, Л.В. Пермякова. Новосибирск : Изд-во Новосиб. ун-та, 2001. 384 с.

8. Сулейманов М.М. Ликерные вина Мадера / М.М. Сулейманов // Образование. Наука. Производство – 2020 : сборник научных трудов по материалам Всероссийской научно-практической конференции, Ставрополь, 22–24 апреля 2020 года. Ставрополь : Общество с ограниченной ответственностью «СЕКВОЙЯ», 2020. С. 166–169.

9. Сулейманов М.М. Сравнительная характеристика способов мадеризации виноматериалов / М.М. Сулейманов // Поколение будущего: взгляд молодых ученых – 2020 : сборник научных статей 9-й Международной молодежной научной конференции, Курск, 12–13 ноября 2020 года. Том 4. Курск : Юго-Западный государственный университет, 2020. С. 196–199.

10. Толстенко Д.П., Голуб А.Ю., Наривончик А.В. Изучение динамики показателя желтизны в ходе термообработки крепленых виноматериалов // Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология. Химия. 2017. № 2. С. 93–101.

Информация об авторах

Ю. В. Пак – магистрант кафедры технологии бродильных производств и виноделия Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

НОВЫЙ ВИННЫЙ НАПИТОК МАДЕРА ИЗ ВИНМАТЕРИАЛОВ КРАСНОГО ВИНОГРАДА ФРАНЦУЗСКИХ СОРТОВ

Н. К. Шелковская – доцент кафедры технологии бродильных производств и виноделия Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

REFERENCES

1. Valuiko, G.G. (2001). Technology of grape wines. Simferopol : Tavrida. (In Russ.).
2. Valuiko, G.G. (1999). Stabilization of grape wines. Simferopol : Tavrida. (In Russ.).
3. Gerasimov, M.A. (1959). Wine technology. Moscow : Cardboard factory. (In Russ.).
4. Ivanchenko, K.V. (2015). Influence of the modes of preparation of wine materials for ordinary type Madeira wine. News of agricultural science of Taurida. (In Russ.).
5. L.B. Dzantieva, V.B. Tsugkueva, D.N. Khanikaev, A.B. Kantemirova. (2018). The study of the possibility of using grape varieties introduced into the Russian Federation for the production of madeira wine. Vladikavkaz : Gorsky State Agrarian University. (In Russ.).
6. D.M. Kosorotova, M.S. German. (2022). Features of the production of liqueur wine of the Madeira type. Stavropol: SEQUOIA Limited Liability Company. (In Russ.).
7. Poznyakovsky, V.M., Pomezova, V.A.,

Kiseleva, T.F., Permyakova, L.V. (2001). Expertise of beverages. Novosibirsk : Publishing house of Novosibirsk. (In Russ.).

8. Suleymanov, M.M. (2020). Liqueur wines of Madeira. Stavropol : SEQUOIA Limited Liability Company. (In Russ.).

9. Suleymanov, M.M. (2020). Comparative characteristics of methods of maderization of wine materials. Collection of methods of scientific articles of the 9th International Youth Scientific Conference. Kursk : Southwest State University. (In Russ.).

10. Tolstenko, D.P., Golub, A.Y., Narivonchik, A.V. (2017). Studying the dynamics of the yellowness index during heat treatment of fortified wine materials. Scientific notes of the V.I. Vernadsky Crimean Federal University. Biology. Chemistry. (In Russ.).

Information about the authors

Y.V. Pak - Master's student of the Department of Technology of Fermentation and Winemaking, Polzunov Altai State Technical University.

N.K. Shelkovskaya - Associate Professor of the Department of Technology of Fermentation and Winemaking, 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 17 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 17 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.



Научная статья
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)
УДК 663.316

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.016



СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБРАБОТОК ИНГИБИТОРАМИ ЭТИЛЕНА И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ПОЛЯМИ КРАЙНЕ НИЗКИХ ЧАСТОТ ПРИ ХРАНЕНИИ НАРЕЗАННОЙ КАПУСТЫ БЕЛОКОЧАННОЙ

Татьяна Викторовна Першакова¹, Григорий Анатольевич Купин²,
Татьяна Викторовна Яковлева³, Елизавета Сергеевна Семиряжко⁴,
Анна Анатольевна Тягущева⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Краснодарский научно-исследовательский институт хранения и переработки сельскохозяйственной продукции – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия», Краснодар, Россия

¹ 7999997@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8528-0966>

² griga_77@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7780-3333>

³ yakovleva_yy@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8411-8422>

⁴ e.glazacheva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2750-5749>

⁵ 777any777@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1236-1148>

Аннотация. Капуста белокочанная является одной из основных овощных культур в Российской Федерации. Существуют различные способы её переработки и употребления в пищу, но в последние годы среди потребителей возрастает популярность так называемых «удобных продуктов». Среди овощной продукции к данной категории относят нарезанные овощи, готовые салаты, очищенные овощи в вакуумной упаковке. Однако нарезанные овощи являются скоропортящимся продуктом, поскольку из-за повреждённых тканей и отсутствия защитной оболочки они имеют повышенную уязвимость к микробиологической порче, а также более активное проявление физиологических реакций (повышение интенсивности дыхания, выделение этилена), в результате чего продукт быстро теряет свои потребительские свойства. В данной работе проведено изучение влияния двух видов обработок – препаратом «Smart-fresh» (в качестве ингибитора этилена) и физической обработки электромагнитными полями крайне низких частот (ЭМП КНЧ) – на органолептические и биохимические показатели нарезанной капусты белокочанной при хранении. Было установлено, что обработанные ЭМП КНЧ образцы сохраняли товарный вид на 9 дней дольше, чем контроль, и на 5 дней дольше, чем обработанные препаратом «Smart-fresh». Последние, в свою очередь, сохраняли товарный вид на 4 дня дольше, чем контроль, а также отличались наименьшей потерей массы. Влияние обработок на сохраняемость биологически активных веществ было следующим: обработка ЭМП КНЧ позволила сократить потерю витамина С на 1,6 % по сравнению с контролем, а содержание общих сахаров повысить на 3,1 %; препарат «Smart-fresh» также позволил сократить потери витамина С на 1,1 % по сравнению с контролем. На основе проведённых исследований разработан способ обработки капусты свежей нарезанной.

Ключевые слова: капуста белокочанная, хранение, smart-fresh, электромагнитные поля крайне низких частот, органолептические показатели, потери.

Для цитирования: Сравнительная характеристика эффективности обработок ингибиторами этилена и электромагнитными полями крайне низких частот при хранении нарезанной капусты белокочанной / Т. В. Першакова [и др.] // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 134–140. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.016. EDN: <https://elibrary.ru/ISNPMY>.

Original article

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF THE EFFECTIVENESS OF TREATMENTS WITH ETHYLENE INHIBITORS AND ELECTROMAGNETIC FIELDS OF EXTREMELY LOW FREQUENCIES DURING STORAGE OF SLICED CABBAGE

Tatiana V. Pershakova¹, Grigory A. Kupin², Tatiana V. Yakovleva³, Elizaveta S. Semiryazhko⁴, Anna A. Tyagusheva⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Krasnodar Research Institute of Storage and Processing of Agricultural Products - branch of the Federal State Budgetary Scientific Institution «North Caucasus Federal Scientific Center of Horticulture, Viticulture, Winemaking» Krasnodar, Russia

¹ 7999997@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8528-0966>

² griga_77@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7780-3333>

³ yakovleva_yy@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8411-8422>

⁴ e.glazacheva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2750-5749>

⁵ 777any777@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1236-1148>

Abstract. White cabbage is one of the main vegetable crops in the Russian Federation. There are various ways to process and eat it, but in recent years, so-called “convenient products” have become increasingly popular among consumers. Among vegetable products, this category includes: sliced vegetables, ready-made salads, peeled vegetables in vacuum packaging. However, sliced vegetables are a perishable product, since due to damaged tissue and the lack of a protective shell, they have an increased vulnerability to microbiological spoilage, as well as a more active manifestation of physiological reactions (increased respiration rate, ethylene release), as a result of which the product quickly loses its consumer properties. In this work, the influence of two types of treatments - with the preparation “Smart-fresh” (as an ethylene inhibitor) and physical treatment by electromagnetic fields of extremely low frequencies (EMF ELF) - on the organoleptic and biochemical parameters of sliced white cabbage during storage was studied. It was found that samples treated with EMF ELF retained their marketable appearance 9 days longer than the control, and 5 days longer than those treated with the Smart-fresh preparation. The latter, in turn, retained their marketable appearance 4 days longer than the control, and also had the least weight loss. The effect of treatments on the preservation of biologically active substances was as follows: EMF ELF treatment reduced the loss of vitamin C by 1.6 % compared to the control, and increased the content of total sugars by 3.1%; the “Smart-fresh” preparation also reduced the loss of vitamin C by 1.1% compared to the control. Based on the research conducted, a method for treatment fresh sliced cabbage has been developed.

Keywords: Cabbage, storage, smart-fresh, electromagnetic fields of extremely low frequencies, organoleptic indicators, loss.

For citation: Pershakova, T.V., Kupin, G.A., Yakovleva, T.V., Semiryazhko, E.S. & Tyagusheva, A.A. (2024). Comparative characteristics of the effectiveness of treatments with ethylene inhibitors and electromagnetic fields of extremely low frequencies during storage of sliced cabbage. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 134-140. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.016. EDN: <https://elibrary.ru/ISNPMY>.

ВВЕДЕНИЕ

В России одной из популярных овощных культур является капуста белокочанная, посевная площадь которой составляет более 100 тыс. га [1]. В кочанах капусты белокочанной содержится значительное количество калия (170–190 мг/100 г), кальция, фосфора магния, натрия. Кроме того, капуста богата витаминами группы В, С, D, К, Р, РР, Е и другими биологически ценными веществами.

По статистическим данным, более 30 % овощной продукции поступает на переработ-

ку. Традиционными видами переработки являются заморозка (57 %), консервирование (около 40 %) и сушка (3–5 %). Однако в связи с интенсификацией жизнедеятельности человека ситуация меняется: потребители отдают предпочтение «удобным продуктам». Ввиду этого перед производителями стоит задача разработки продукции, которую можно быстро и просто употребить. К данной категории относят следующие виды овощной продукции: нарезанные овощи, готовые салаты, очищенные овощи в вакуумной упаковке.

Нарезанные овощи из-за повреждённых

тканей и отсутствия защитной оболочки являются скоропортящимся продуктом, вследствие чего усиливается развитие микробиологической порчи, проявление физиологических реакций (повышение интенсивности дыхания, и выработки этилена), в результате чего продукт теряет свои потребительские свойства [2, 3].

В связи с этим актуальность представляет совершенствование существующих способов хранения нарезанных овощей.

Для продления сроков годности овощей применяют различные физические, химические и биологические обработки [3–10]. Например, для хранения лука репчатого, перца сладкого и моркови столовой применяют обработку электромагнитными полями крайне низких частот (ЭМП КНЧ) [5–9]. Данная обработка позволяет сократить потерю массы продукции, а также имеет эффективность против микробиальной обсеменённости овощного сырья.

Обработка овощей различными препаратами используется для борьбы с микробиологической порчей и уменьшения потемнения [3]. Установлена эффективность обработки плодоовощной продукции препаратом «Smart-fresh». Основу препарата составляет активный ингредиент 1-метилциклопропен, который обладает свойствами ингибирования выделения этилена в процессе хранения овощей и фруктов. Обработка 1-метилциклопропеном позволяет управлять биологическими процессами – реакцией на внутренние и внешние источники этилена, что, в свою очередь, приостанавливает процесс порчи сырья [10].

Представляет интерес сравнение эффективности двух видов обработок: обработки препаратом «Smart-fresh» и физической обработки электромагнитными полями крайне низких частот при хранении нарезанной капусты белокочанной.

МЕТОДЫ

Исследования проводились на базе Краснодарского научно-исследовательского института хранения и переработки сельскохозяйственной продукции – филиала Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия».

В качестве объекта исследования использовали капусту белокочанную свежую гибрида Сторидор F1.

В исследованиях по хранению нарезанной капусты белокочанной обработку проводили следующим образом:

- контроль (без обработки);
- обработка препаратом «Smart-fresh» (дозировка 0,068 г/м³ в герметичной камере в течение 24 часов);
- обработка ЭМП КНЧ (частота – 38 Гц, время обработки – 5 мин, магнитная индукция – 15 мТл).

Обработку ЭМП КНЧ осуществляли с использованием лабораторной экспериментальной установки, состоящей из универсального генератора сигналов RIGOL DG1022, усилителя MMF LV102, осциллографа Le Croy WA202 и соленоида.

Подготовленное сырьё закладывали на хранение в холодильную камеру при температуре 4–6 °С в закрытых пластиковых контейнерах.

В ходе исследования оценка качества нарезанной капусты белокочанной затруднялась отсутствием нормативно-технической документации на данный продукт. Таким образом, для проведения органолептической оценки была разработана система оценок, которая в дальнейшем применялась экспертами. Исследования проводились по истечении 30 дней хранения.

Для определения качества готового продукта важно оценивать сохраняемость пищевых веществ. С данной целью определяли следующие биохимические показатели на начало хранения и по истечении 30 дней:

- витамин С – титриметрическим методом по ГОСТ 24556-89;
- органические кислоты – по ГОСТ ISO 750-2013;
- сахара общие – перманганатным методом по ГОСТ 8756.13-87;
- полифенольные вещества – колориметрическим методом с использованием реактива Фолина-Дениса.

Исследования проводились в трёхкратной повторности. Для обработки полученных данных применяли программы Microsoft Excel и Statistica с использованием однофакторного дисперсионного анализа (= 95 %).

РЕЗУЛЬТАТЫ

В таблице 1 представлена разработанная шкала для оценки органолептических показателей нарезанной капусты белокочанной.

В ходе работы было исследовано влияние двух видов обработок: обработки препаратом «Smart-fresh» (в качестве ингибитора этилена) и физической обработки электромагнитными полями крайне низких частот на органолептические показатели нарезанной капусты белокочанной по истечении 30 дней хранения.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБРАБОТОК ИНГИБИТОРАМИ ЭТИЛЕНА И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ПОЛЯМИ КРАЙНЕ НИЗКИХ ЧАСТОТ ПРИ ХРАНЕНИИ НАРЕЗАННОЙ КАПУСТЫ БЕЛОКОЧАННОЙ

Таблица 1 – Система оценки качества для нарезанной капусты белокочанной
Table 1 – Quality assessment system for sliced white cabbage

Наименование показателя / коэффициент значимости	Характеристика показателя	Оценка, балл
Внешний вид / 0,2	Равномерно нашинкованная стружка, целая, сохраняющая свою форму при завертке, укладке в тару и транспортировании, легко разминающаяся	5
	Стружка неправильной формы. Некоторые не сохраняют свою форму при завертке, укладке в тару, но легко разминаются при перемешивании	4
	Стружка неправильной формы с неравномерной поверхностью. Не сохраняет форму при завертке, укладке в тару и транспортировании	3
	Стружка неправильной формы с неровной поверхностью, неравномерная по толщине. Наличие слипшихся экземпляров. Не сохраняет свою форму при завертке, укладке в тару и транспортировании, не разминается при перемешивании	2
	Стружка неправильной формы с неровной поверхностью, неравномерная по толщине. Наличие слипшихся экземпляров. Не сохраняет свою форму при завертке, укладке в тару и транспортировании, не разминается при перемешивании. Наличие дефектов	1
Консистенция / 0,2	Стружка эластичная, сочная	5
	Стружка плотная, малоупругая	4
	Стружка не сочная, слабохрустящая	3
	Стружка не сочная, слабохрустящая, наличие дефектов	2
	Стружка мягкая, не держит форму, наличие неустраняемых дефектов	1
Вкус и запах / 0,3	Насыщенный, хорошо выраженный, соответствует овощам данного вида	5
	Выраженный, соответствует овощам данного вида	4
	Соответствует овощам данного вида, без явного постороннего запаха и привкуса	3
	Не соответствует овощам данного вида, присутствует отчётливый посторонний запах	2
	Не соответствует овощам данного вида, неприятный, вызывает отвращение, присутствует отчётливый посторонний запах	1
Цвет / 0,15	Однородный, свойственный цвету сырья	5
	Неоднородный, свойственный цвету сырья	4
	Неоднородный, несвойственный цвету сырья. Наличие тёмных пятен	3
	Неоднородный, несвойственный цвету сырья. Встречаются тёмные пятна, неприятный вид	2
	Несвойственный цвету сырья	1
Форма и размеры / 0,15	Стружка размером не менее 5 мм в наибольшем линейном измерении	5
	Допускаются частицы размером менее 5 мм с массовой долей в смеси не более 10 %	4
	Допускаются частицы размером менее 5 мм с массовой долей в смеси не более 20 %	3
	Допускаются частицы размером менее 5 мм с массовой долей в смеси не более 50 %	2
	Не соответствует параметрам нарезки, разные формы и размеры	1

В таблице 2 представлен внешний вид нарезанной капусты белокочанной в период хранения.

Профилограмма органолептических показателей нарезанной капусты белокочанной приведена на рисунке 1.

С целью определения влияния применяемых обработок на качество готового продукта представляло интерес определение ряда технологических показателей (величина потери массы при хранении, содержание пищевых веществ в готовом продукте). Результаты исследования представлены в таблицах 3 и 4.

ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно проведённой экспертной органолептической оценке нарезанной капусты белокочанной по истечении 30 дней хранения в зависимости от способа обработки установлено, что преимуществами обладает образец, обработанный электромагнитными полями крайне низких частот (итоговый балл 4,5). Срок хранения без признаков увядания – 30 дней.

При хранении контрольного образца (без обработки) было установлено, что через 14 дней возникало незначительное увя-

дание сырья. Срок хранения до потери товарного качества составил 21 день, после чего было отмечено потемнение сырья, потеря упругости.



Рисунок 1 – Профилограмма органолептических показателей качества нарезанной капусты белокочанной

Figure 1 – Profilogram of organoleptic quality indicators of sliced white cabbage

Установлено, что у образца, обработанного препаратом «Smart-fresh», признаки увядания появились через 25 дней хранения. Через 30 дней хранения началось потемнение сырья, позже стала развиваться плесень.

Таблица 2 – Внешний вид нарезанной капусты белокочанной в период хранения

Table 2 – Appearance of sliced white cabbage during storage

Начало хранения	7 дней хранения	14 дней хранения	Окончание хранения
Контроль			
Обработка «Smart-fresh»			
Обработка ЭМП КНЧ			

Таблица 3 – Потери массы при хранении нарезанной капусты белокочанной в зависимости от способа обработки

Table 3 – Weightloss during storage of sliced white cabbage, depending on the treatment method

Обработка	Срок хранения, дней				
	3	7	30	48	60
Контроль	3,6	3,9	13,8	снято с хранения	снято с хранения
Smart-fresh	1,8	1,9	4,1	4,5	снято с хранения
ЭМП КНЧ	4,9	11,8	14,9	20,1	21,2

При определении потери массы нарезанной капусты белокочанной было установлено, что при хранении контрольного образца через 7 дней общие потери массы составили 3,9 %, через 30 дней – 13,8 %.

Потеря массы образцов нарезанной капусты, обработанных препаратом «Smart-fresh», при хранении была значительно меньше, чем у контрольных образцов: через 7 дней – 1,9 %, через 30 дней – 4,1 %, через 48 дней – 4,5 %.

При хранении образцов капусты белокочанной, обработанной ЭМП КНЧ, общие потери массы были значительными: через 7 дней – 11,8 %, через 60 дней – 21,2 %.

При оценке влияния способа обработки на биохимический состав нарезанной капусты белокочанной установлено, что в контрольных образцах по истечении 30 дней хранения на 70 % снизилось содержание витамина С, на 10 % – органических кислот и на 6,5 % – полифенольных веществ. При этом содержание сахаров увеличилось на 7,4 %.

В образцах, обработанных ЭМП КНЧ, на 68,4 % снизилось содержание витамина С, на 16,7 % – органических кислот, на 6,3 % – полифенольных веществ. Содержание сахаров увеличилось на 10,5 %.

Обработка препаратом «Smart-fresh» имела следующие последствия: на 68,9 % снизилось содержание витамина С, на 10 % – органических кислот и на 7,3 % – полифенольных веществ. Содержание сахаров при этом не изменилось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведённое исследование позволило установить, что при хранении нарезанной капу-

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБРАБОТОК ИНГИБИТОРАМИ ЭТИЛЕНА И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ПОЛЯМИ КРАЙНЕ НИЗКИХ ЧАСТОТ ПРИ ХРАНЕНИИ НАРЕЗАННОЙ КАПУСТЫ БЕЛОКОЧАННОЙ

сты белокочанной обработка ЭМП КНЧ даёт возможность сохранить товарный вид на 9 дней дольше, чем контроль, и на 5 дней дольше, чем обработка препаратом «Smart-fresh».

В свою очередь обработка препаратом «Smart-fresh» позволяет сохранить товарный вид нарезки на 4 дня дольше, чем контроль, а также в наибольшей степени уменьшить потерю массы.

Исследуя влияние обработок на сохраняемость биологически активных веществ, установлено, что обработка ЭМП КНЧ позволила сократить потерю витамина С на 1,6 % по сравнению с контролем, а содержание общих

сахаров повысить на 3,1 %. Препарат «Smart-fresh» также позволил сократить потери витамина С на 1,1 % по сравнению с контролем.

На основе проведённых исследований разработан способ обработки капусты свежей нарезанной, технические условия и технологическая инструкция. Перспективным являются исследования по определению оптимальных параметров обработки препаратом «Smart-fresh» и ЭМП КНЧ других видов свежих нарезанных овощей, таких как морковь и свёкла столовая, для разработки эффективных технологий их хранения.

Таблица 4 – Биохимический состав нарезанной капусты белокочанной в зависимости от способа обработки в процессе хранения

Table 4 – Biochemical composition of sliced white cabbage, depending on the treatment method during storage

Способ обработки	Содержание							
	Витамин С, мг %		Органические кислоты, %		Общие сахара, %		Полифенольные вещества, мг %	
	начало	после 30 дней	начало	после 30 дней	начало	после 30 дней	начало	после 30 дней
Контроль		13,2 ±0,6		0,27 ±0,02		4,1 ±0,2		70,1 ±3,4
Smart-fresh	44,0 ±2,1	13,7 ±0,7	0,3 ±0,02	0,27 ±0,02	3,8 ±0,2	3,8 ±0,2	75,0 ±3,6	69,5 ±3,4
ЭМП КНЧ		13,9 ±0,7		0,25 ±0,02		4,2 ±0,2		70,3 ±3,5

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федеральная служба государственной статистики: официальный сайт. Москва. URL: https://rosstat.gov.ru/enterprise_economy (дата обращения 02.03.2023).
2. Benedetti B. Storage of Minimally Processed Cabbage in Different Packaging Systems // Acta Horticulturae. 2010. № 29. P. 597–602.
3. Pirovani M. Storage quality of minimally processed cabbage packaged in plastic films // Journal of Food Quality. 1997. № 20. P. 381–389.
4. Raghavan G.S.V. System for Controlled Atmosphere Long-Term Cabbage Storage // International Journal of Refrigeration. 1984. № 7.1. P. 66–71.
5. Сравнительная эффективность обработок биологическими препаратами и электромагнитными полями крайне низких частот при хранении корнеплодов моркови / Т.В. Першакова [и др.] // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. 2018. № 7. С. 157–162.
6. Сравнительная эффективность обработок биологическими препаратами и электромагнитными полями крайне низких частот при хранении корнеплодов столовой свеклы / Е.Ю. Панасенко [и др.] // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. 2018. № 11–2. С. 104–108.
7. Совершенствование процесса бланширования свеклы с применением СВЧ-обработки / Н.С. Шишкина [и др.] // Пищевая промышленность. 2019. №1. С. 28–31.
8. Родионова Н.С. Исследование парамет-

ров инновационной низкотемпературной термовлажностной обработки полуфабрикатов из овощей // Вестник ВГУИТ. 2012. № 4. С. 10–12.

9. Kim E.Y. Consecutive treatments of cold plasma and intense pulsed light for microbial decontamination of fresh cabbage slices in plastic containers // International Journal of Food Microbiology. 2022. № 369. 109626.

10. Agrofresh: официальный сайт : <https://www.agrofresh.com/solutions/smartfresh>. (дата обращения 02.03.2023).

Информация об авторах

Т. В. Першакова – доктор технических наук, доцент, зав. отделом хранения и комплексной переработки сельскохозяйственного сырья КНИИХП-филиал ФГБНУ СКФНЦСВВ.

Г. А. Купин – кандидат технических наук, директор КНИИХП-филиал ФГБНУ СКФНЦСВВ.

Т. В. Яковлева – кандидат технических наук, доцент, заместитель директора по научной работе КНИИХП-филиал ФГБНУ СКФНЦСВВ.

Е. С. Семиряжко – младший научный сотрудник отдела хранения и комплексной переработки сельскохозяйственного сырья КНИИХП-филиал ФГБНУ СКФНЦСВВ.

А. А. Тягуцева – младший научный со-

трудник отдела хранения и комплексной переработки сельскохозяйственного сырья КНИИХП-филиал ФГБНУ СКФНЦСВВ.

REFERENCES

1. Federal State Statistics Service: official website (2023). Retrieved from https://rosstat.gov.ru/enterprise_economy. (In Russ.).
2. Benedetti, B. (2010). Storage of Minimally Processed Cabbage in Different Packaging Systems. *Acta Horticulturae*, (29), 597-602.
3. Pirovani, M. (1997). Storage quality of minimally processed cabbage packaged in plastic films. *Journal of Food Quality*. (20), 381-389.
4. Raghavan, G.S.V. (1984). System for Controlled Atmosphere Long-Term Cabbage Storage. *International Journal of Refrigeration*. (7.1.), 66-71.
5. Pershakova, T.V., Kupin, G.A., Yakovleva, T.V., Semiryazhko, E.S. & Tyaguzheva, A.A. (2018). Comparative efficiency of treatment with biological preparations and electromagnetic fields of extremely low frequencies during the storage of carrot root crops. *International Journal of Humanities and Natural Sciences*. (7), 157-162. (In Russ.).
6. Panasenko, E.Yu., Aleshin, V.N., Gorlov, S.M., Mikhaylyuta, L.V. & Babakina, M.V. (2018). Comparative effectiveness of treatments with biological preparations and electromagnetic fields of extremely low frequencies during the storage of table beet root crops. *International Journal of Humanities and Natural Sciences*. (11-2), 104-108. (In Russ.).
7. Shishkina, N.S., Borchenkova, L.A., Shatalova, N.I., Karastoyanova, O.V., Korovkina, N.V. & Levshenko, M.T. (2019). Improvement of the beet blanching process using microwave processing. *Food industry*. (1), 28-31. (In Russ.).
8. Rodionova, N.S. (2012). Investigation of the parameters of innovative low-temperature heat and moisture treatment of semi-finished vegetables. *Bulletin of the VGUIT*. (4), 10-12. (In Russ.).

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

Статья поступила в редакцию 28 марта 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 28 Mar 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.

9. Kim, E.Y. (2022). Consecutive treatments of cold plasma and intense pulsed light for microbial decontamination of fresh cabbage slices in plastic containers. *International Journal of Food Microbiology*. (369), 109626.

10. Agrofresh (2023). Retrieved from <https://www.agrofresh.com/solutions/smartfresh/>.

Information about the authors

T.V. Pershakova - Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Head. Department of Storage and complex processing of agricultural raw materials KRISP-a branch of the Federal State Budgetary Research Institution NCFSCHVW.

G.A. Kupin - Candidate of Technical Sciences, Director of KRISP-a branch of the Federal State Budgetary Research Institution NCFSCHVW.

T.V. Yakovleva - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Deputy Director for Scientific Work KRISP-a branch of the Federal State Budgetary Research Institution NCFSCHVW.

E.S. Semiryazhko - junior researcher of the Storage Department and complex processing of agricultural raw materials KRISP-a branch of the Federal State Budgetary Research Institution NCFSCHVW.

A.A. Tyaguzheva - is a junior researcher at the Department of Storage and Complex Processing of Agricultural Raw Materials of KRISP-a branch of the Federal State Budgetary Research Institution NCFSCHVW.



Научная статья
4.3.3 – Пищевые системы (технические науки)
УДК 637.521.47

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.017



ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА РУБЛЕННЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ МЯСА КРОЛИКА

Марина Александровна Вайтанис¹, Зоя Рафаиловна Ходырева²

^{1,2} Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

^{1,2} Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия

¹ gazenauer@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5012-6304>

² rafailovna-1977@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6459-0271>

Аннотация. Мясные блюда являются основными в рационе каждого человека, поскольку могут удовлетворить суточную потребность организма в необходимых питательных веществах. Целью работы является исследование качества рубленых полуфабрикатов из мяса кролика в сочетании с конопляной мукой. Объект исследования – рубленый полуфабрикат из мяса кролика с добавлением конопляной муки. Предмет исследования – органолептические, функционально-технологические показатели: влагоудерживающая и влагосвязывающая способность и адгезия; микробиологические показатели рубленых полуфабрикатов на основе мяса кролика в комбинации с конопляной мукой. Исследовано качество рубленых полуфабрикатов из мяса кролика с конопляной мукой. Подобраны панировочные ингредиенты, обеспечивающие снижение адгезионных свойств рубленого полуфабриката. Адгезионные свойства рубленых полуфабрикатов при панировании снижаются на 16,9–20,6 Па в сравнении с рубленым полуфабрикатом без панировки. Наилучшие органолептические и адгезионные свойства отмечаются у полуфабрикатов, панированных с использованием амарантовой, конопляной и рисовой муки. Замена мясной части на конопляную муку в количестве 15 % приводит к увеличению влагоудерживающей способности рубленого полуфабриката (котлет) на 4,7 %, влагосвязывающей способности на 5,5 % в сравнении с контрольным образцом. Исследованы микробиологические показатели рубленых полуфабрикатов из мяса кролика с конопляной мукой в процессе хранения.

Ключевые слова: мясо кролика, конопляная мука, рубленые полуфабрикаты, органолептические, функционально-технологические и микробиологические показатели.

Для цитирования: Вайтанис М. А., Ходырева З. Р. Исследование качества рубленых полуфабрикатов из мяса кролика // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 141–147. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.017. EDN: <https://elibrary.ru/IGPEDE>.

Original article

RESEARCH OF THE QUALITY OF CHOPPED SEMI-FINISHED PRODUCTS FROM RABBIT MEAT

Marina A. Vaytanis¹, Zoja R. Khodyreva²

^{1,2} Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

^{1,2} Altai State University, Barnaul, Russia

¹ gazenauer@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5012-6304>.

² rafailovna-1977@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5012-6304>.

Abstract. Meat dishes are basic in every person's diet, as they can satisfy the body's daily need for essential nutrients. The purpose of the work is to study the quality of minced semi-finished rabbit meat products in combination with hemp flour. The object of the study is chopped semi-finished rabbit

© Вайтанис М. А., Ходырева З. Р., 2024

meat with the addition of hemp flour. The subject of the study is organoleptic, functional and technological indicators: water absorption capacity and water binding capacity and adhesion; microbiological indicators of minced semi-finished products based on rabbit meat in combination with hemp flour. The quality of minced semi-finished rabbit meat products with hemp flour was studied. Breeding ingredients have been selected to reduce the adhesive properties of the chopped semi-finished product. When breaded, the adhesive properties of chopped semi-finished products are reduced by 16.9-20.6 Pa compared to chopped semi-finished products without breading. The best organoleptic and adhesive properties are observed in semi-finished products breaded using amaranth, hemp and rice flour. Replacing the meat part with hemp flour in an amount of 15% leads to an increase in the water absorption capacity of the chopped semi-finished product (cutlets) by 4.7% and the water binding capacity by 5.5% compared to the control sample. The microbiological parameters of minced semi-finished rabbit meat products with hemp flour during storage were studied.

Keywords: rabbit meat, hemp flour, chopped semi-finished products, organoleptic, functional, technological and microbiological indicators.

For citation: Vaitanis, M.A., Khodyreva, Z.R. Research of the quality of chopped semi-finished products from rabbit meat. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 141-147. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.017. EDN: <https://elibrary.ru/IGPEDE>.

ВВЕДЕНИЕ

В пищевом отношении мясо – ценный продукт, содержащий большое количество полноценных белков, липидов, экстрактивных, минеральных веществ и витаминов. Употребление на регулярной основе мяса и мясопродуктов является частью концепции здорового питания [1, 2].

Перспективы развития производства мясных и мясосодержащих полуфабрикатов постоянно растут, поскольку этому способствует ускоряющийся темп жизни людей, у которых мало времени остается для приготовления блюд. По данным Росстата, в первом полугодии 2023 года было выпущено 2,3 млн тонн мясных и мясосодержащих полуфабрикатов – прибавка составила 7 % (+155 тыс. тонн) в сравнении с тем же периодом прошлого года [3].

Мясо кролика считается одним из самых полезных видов мяса. Крольчатина обладает высокой биологической ценностью и полезными свойствами, её используют в лечебном питании и рекомендуют включать в рацион людям всех возрастов [1–2, 4].

В соответствии с официальными данными Росстата, лидерами среди федеральных округов по потреблению крольчатины являются: Центральный федеральный округ – 27 %, Приволжский федеральный округ – 17 %, Сибирский – 13 % от общего объема потребления. В Сибирском федеральном округе представлены следующие предприятия по выращиванию и переработке крольчатины: ООО «Омский кролик» (Омская обл.), ООО «Радуга» (Иркутская обл.), КФХ «Куриленок» (Томская обл.), ЛПХ «Пушистая фер-

ма» (Новосибирская обл.) и другие. Большинство оптовых поставщиков полуфабрикатов из мяса кролика находятся в Ульяновской области (78 %), в Смоленской области (17 %) и в Москве (7 %) [5].

Ориентируясь на устойчивый потребительский спрос на рубленые полуфабрикаты и формирующейся культуры потребления, основанной на выборе наиболее высококачественных и быстрых в приготовлении изделий, возникает необходимость в обеспечении оптимального соотношения мясного и растительного сырья. В этой связи разработка новых мясных полуфабрикатов с использованием ингредиентов растительного происхождения является одним из приоритетных направлений для мясоперерабатывающих предприятий и предприятий индустрии питания. Об этом свидетельствует анализ публикаций по данной тематике [1, 2, 4, 6, 7].

Мясо кролика хорошо сочетается с различными видами растительного сырья, что расширяет возможности его промышленного применения и рационального использования. Такое использование различных видов сырья позволяет расширить ассортимент рубленых полуфабрикатов и повысить их пищевую ценность, улучшить технологические свойства фарша, а также экономить мясное сырье [1, 2, 4, 6–8].

Внесение конопляной муки в рубленые изделия из мяса кролика является отличной перспективой для здорового питания. Данный вид муки не только является безглютеновым, но и обогащает продукты множеством полезных витаминов, минералов, аминокислот и растительных жиров.

ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование качества рубленых полуфабрикатов из мяса кролика в комбинации с конопляной мукой.

ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ:

- составить опытные образцы рубленого полуфабриката из фаршевой системы на основе мяса кролика в сочетании с конопляной мукой;

- подобрать панировочный ингредиент или смесь ингредиентов, обеспечивающих снижение адгезионных свойств рубленого полуфабриката;

- исследовать органолептические, функционально-технологические показатели качества рубленого полуфабриката и микробиологические показатели рубленого полуфабриката в процессе хранения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В данной работе были использованы следующие объекты:

- тушки кролика, по качеству соответствующие требованиям ГОСТ 27747-2016;

- конопляная мука, по качеству соответствующая требованиям СТО 68311059-011-2012 (ООО «Компас Здоровья»);

- опытные образцы рубленого полуфабриката из фаршевой системы на основе мяса кролика с конопляной мукой.

Сырье, используемое для составления мясорастительного фарша из мяса кролика с конопляной мукой, соответствует требованиям нормативно-технической документации, ТР ТС 021/2011 и ТР ТС 034/2013 [9, 10].

Влагодерживающую способность (ВУС) фаршевой системы определяли с использованием молочного жиромера; влагосвязывающую способность (ВСС) – методом прессования; рН – на потенциометре; жирудерживающую способность (ЖУС) – рефрактометрическим методом, стабильность эмульсии и эмульгирующую способность – методом центрифугирования, адгезионные свойства – на установке С. Тышкевича; устойчивость фарша определяли как отношение массы фарша после термообработки к массе навески фарша [11]. Микробиологические показатели определяли по ГОСТ 10444.15-94, ГОСТ 26670-91, ГОСТ 26669-85.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Замена мясной части на конопляную муку благоприятно сказывается на функционально-технологических качествах и стабильности фаршевой системы. Установлено,

что замена мясной части на конопляную муку в количестве 30 % способствует увеличению влагодерживающей способности фаршевой системы на 28,3 %, влагосвязывающей способности – на 25,2 %, рН – на 0,15 ед., жирудерживающей способности – на 15,0 %, эмульгирующей способности – на 16,2 %, стабильности эмульсии – на 9,0 %, адгезии – на 47,2 Па, устойчивости фаршевой системы – на 9,0 % в сравнении с контрольным образцом (без добавления конопляной муки) [8].

В результате проведенной органолептической оценки получили, что при замене мясной части на конопляную муку в количестве от 5 % до 15 %, фарш из кролика представляет собой хорошо перемешенную однородную массу. Последующее внесение конопляной муки приводит к видимым вкраплениям муки, которое становится более выражено при 25 % и 30 %.

Консистенция фарша из мяса кролика представляет собой мягкую, пластичную, однородную структуру. При замене мясной части на конопляную муку в количестве от 25 % и более она становится суховатой и крошливой.

Изменение цвета в сторону зеленоватого оттенка отмечается при замене мясной части на 25 % и 30 % вносимой муки. Запах фарша на основе мяса кролика имеет свойственный мясному сырью и ингредиентам, входящим в его состав. Внесение конопляной муки не оказывает влияние на запах мясорастительного фарша.

Согласно полученным результатам исследования, установлено количество конопляной муки, обеспечивающей наилучшие органолептические и функционально-технологические показатели фаршевой системы – 15 % взамен мясной части [8].

На основе полученных данных были разработаны рубленые полуфабрикаты (котлеты) из фаршевой системы на основе мяса кролика с конопляной мукой в количестве 15 %, с целью оценки органолептических, функционально-технологических и микробиологических показателей.

Также было установлено, что внесение конопляной муки в фаршевую систему из мяса кролика приводит к увеличению адгезии, что крайне нежелательно при производстве рубленых изделий, поэтому необходимо предусмотреть панирование полуфабрикатов в муке или сухарях [8]. При подборе панировочного ингредиента ориентировались на сырье, не имеющее в своем составе глютен. Для этой цели были выбраны амарантовая, льняная, конопляная, овсяная, гречневая, кукурузная и рисовая мука.

Результаты по адгезии рубленых полуфабрикатов в зависимости от панировочного ингредиента в сравнении с полуфабрикатом без панировки представлены на рисунке 1.

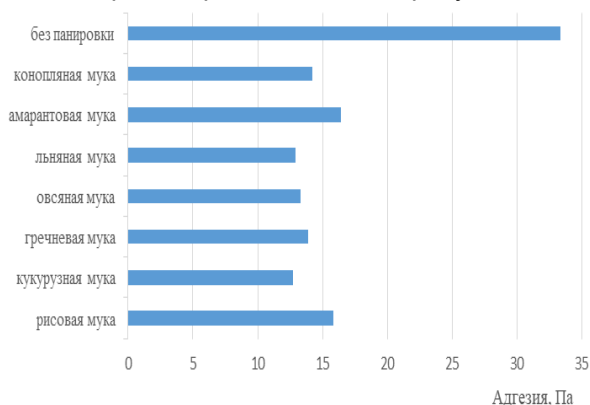


Рисунок 1 – Изменение адгезии рубленых полуфабрикатов при подборе панировочного ингредиента

Figure 1 – Change in the adhesion of chopped semi-finished products during the preparation of a breadcrumb ingredient

Как следует из рисунка 1, адгезия рубленых полуфабрикатов при панировке значительно ниже, чем рубленый полуфабрикат без панировки. Адгезионные свойства рубленых панированных полуфабрикатов снизились на 16,9–20,6 Па в сравнении с рубленым полуфабрикатом без панировки (33,3 Па). Самые низкие адгезионные свойства отмечаются у рубленых полуфабрикатов при панировке их кукурузной (12,7 Па) и льняной мукой (12,9 Па). Относительно полуфабрикатов, панированных в кукурузной и льняной муке, выше значения адгезии отмечаются у рубленых полуфабрикатов при панировке их рисовой (15,8 Па) и амарантовой мукой (16,4 Па).

Таблица 1 – Органолептические показатели полуфабрикатов рубленых из мяса кролика

Figure 1– Organoleptic characteristics of semi-finished products chopped from rabbit meat

Наименование показателя	Характеристика полуфабрикатов	
	контрольный образец	котлеты, панированные из мяса кролика с конопляной мукой
Внешний вид	овально-приплюснутая форма с заостренным концом. Поверхность с небольшими трещинами, разорванными краями	овально-приплюснутая форма с заостренным концом. Поверхность ровная, без разорванных и ломаных краев и трещин, равномерно покрыта панировочным ингредиентом
Вид на срезе	фарш равномерно перемешен, масса однородная с включением ингредиентов рецептуры	
Цвет	свойственный цвету используемых рецептурных компонентов	
Запах	свойственный, для входящих в рецептуру компонентов, без посторонних запахов	

Результаты исследования функционально-технологических показателей рубленого

В результате проведенных исследований по подбору панировочных ингредиентов установили, что отформованные полуфабрикаты имеют хорошую липкость с панировочным сырьем. В таблице 1 приведена органолептическая оценка рубленых полуфабрикатов из мяса кролика с конопляной мукой в количестве 15 % в сравнении с контрольным образцом (без добавления конопляной муки и без панировки).

В результате органолептической оценки исследуемых образцов установили, что полуфабрикаты из мяса кролика имеют овально-приплюснутую форму с заостренным концом, соответствующую данным видам полуфабрикатов (таблица 1).

Полуфабрикаты с добавлением конопляной муки при формовании не деформируются и имеют хорошую формоудерживающую способность в отличие от контрольного образца. Панировка равномерно распределена по поверхности полуфабрикатов. У контрольного образца при формовании образуется неровная поверхность, с разорванными краями и трещинами. На разрезе полуфабрикаты представляют собой однородную хорошо перемешенную массу с включением ингредиентов, вносимых по рецептуре.

Цвет полуфабрикатов – свойственный цвету используемых рецептурных компонентов. Полуфабрикаты имеют свойственный запах для входящих в рецептуру компонентов без посторонних запахов.

В ходе оценки органолептических показателей и адгезионных свойств установили, что наилучшими образцами являются полуфабрикаты, панированные с использованием амарантовой, конопляной и рисовой муки.

полуфабриката в сравнении с контролем приведены на рисунке 2.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА РУБЛЕННЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ МЯСА КРОЛИКА

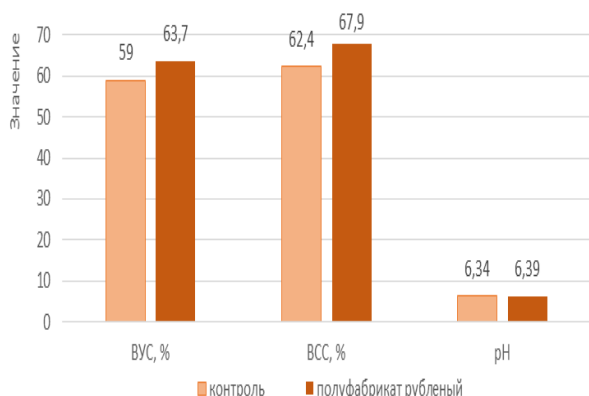


Рисунок 2 – Функционально-технологические показатели рубленых полуфабрикатов

Figure 2 – Functional and technological indicators of chopped semi-finished products

При замене мясной части на конопляную муку влагоудерживающая способность рубленого полуфабриката увеличилась на 4,7 %, влагосвязывающая способность – на 5,5 % в сравнении с контрольным образцом, что, очевидно, связано с конопляной мукой, белки которой обладают способностью связывать свободную влагу (рисунок 2).

Отмечается незначительное изменение активной кислотности фарша на 0,05 ед. в сравнении с контрольным образцом.

Исследования микробиологических по-

казателей осуществляли в рубленых полуфабрикатах в сравнении с контрольным образцом (без добавления конопляной муки) в начале срока хранения, после 36 часов (с учетом коэффициента резерва 1,5) хранения при температуре 4 ± 2 °С и через 30 суток хранения при температуре минус 8 °С [12]. Результаты микробиологических исследований представлены в таблице 2.

Установили (таблица 2), что в рубленом полуфабрикате из мяса кролика с конопляной мукой и контрольном образце показатель КМАФАнМ в процессе хранения как в охлажденном (при температуре 4 ± 2 °С), так в замороженном (при температуре минус 8 °С) состоянии незначительно нарастает. В процессе хранения бактерии группы кишечной палочки и плесень не обнаружены.

Проведенные микробиологические исследования рубленых полуфабрикатов из мяса кролика свидетельствуют, о том, что вносимый растительный компонент (конопляная мука) не ухудшает санитарно-гигиеническую доброкачественность продукции и не превышает установленные предельно-допустимые концентрации в соответствии с требованиями ТР ТС 021/2011 и ТР ТС 034/2013 [9, 10]. Соответственно, характер изменения микрофлоры свидетельствует о хорошей стойкости рубленых полуфабрикатов из мяса кролика с конопляной мукой при хранении без ухудшения показателей качества.

Таблица 2 – Микробиологические показатели рубленых полуфабрикатов на основе мяса кролика с конопляной мукой

Table 2 – Microbiological indicators of minced meat-based semi-finished products rabbit with hemp flour

Показатели	Допустимые уровни	Полуфабрикаты	
		контрольный образец	котлеты из мяса кролика с конопляной мукой
начало хранения			
КМАФАнМ, КОЕ/г, не более	$5 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^3$
БГКП, г/см ³ в 0,0001 г	не допускаются	не обнаружено	не обнаружено
Плесень, КОЕ/г, не более	500	не обнаружено	не обнаружено
после 36 часов хранения при температуре 4 ± 2 °С			
КМАФАнМ, КОЕ/г, не более	$5 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^3$
БГКП, г/см ³ в 0,0001 г	не допускаются	не обнаружено	не обнаружено
Плесень, КОЕ/г, не более	500	не обнаружено	не обнаружено
после 30 суток хранения при температуре минус 8 °С			
КМАФАнМ, КОЕ/г, не более	$5 \cdot 10^6$	$2,9 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^3$
БГКП, г/см ³ в 0,0001 г	не допускаются	не обнаружено	не обнаружено
Плесень, КОЕ/г, не более	500	не обнаружено	не обнаружено

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований разработан рубленый полуфабрикат из фаршевой системы на основе мяса кролика в сочетании с конопляной мукой и проведена оценка качества в сравнении с контролем (без добавления конопляной муки).

Подобраны панировочные ингредиенты, обеспечивающие снижение адгезионных свойств рубленого полуфабриката. Адгезионные свойства рубленых полуфабрикатов при панировании снижаются на 16,9–20,6 Па в сравнении с рубленным полуфабрикатом без панировки. Наилучшие органолептические и адгезионные свойства отмечаются у полуфабрикатов, панированных с использованием амарантовой, конопляной и рисовой муки.

Замена мясной части на 15 % конопляную муку приводит к увеличению влагоудерживающей способности рубленого полуфабриката (котлет) на 4,7 %, влагосвязывающей способности – на 5,5 % в сравнении с контрольным образцом.

Определены микробиологические показатели рубленого полуфабриката в процессе хранения в начале срока хранения и после 36 часов хранения при температуре 4 ± 2 °С. Установлено, что рубленые полуфабрикаты из мяса кролика с конопляной мукой по микробиологическим показателям соответствуют требованиям ТР ТС 021/2011 и ТР ТС 034/2013 [9, 10].

Таким образом, разработанные рубленые полуфабрикаты из мяса кролика в сочетании с конопляной мукой можно использовать для приготовления различными способами рубленые изделия, которые позволяют сформировать новый ассортимент поликомпонентных продуктов с высокими потребительскими качествами и рекомендовать их при безглютеновой диете.

Предлагаемая технология мясорастительных рубленых полуфабрикатов может рассматриваться в качестве доступной технологии, согласно Федеральному закону «Об охране окружающей среды» от 10.01.2002 г. № 7-ФЗ, позволяющая обеспечить ее внедрение в пищевой промышленности с учетом экономической и технологической обоснованности. Данная технология направлена на сбережение ресурсов (мясного сырья), поскольку замена части мяса кролика на растительное сырье в виде конопляной муки приводит к снижению себестоимости поликомпонентной продукции и повышению ее конкурентоспособности на рынке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попова Я.А. Пищевая и биологическая ценность крольчатины: особенности анатомических участков, совершенствование разделки тушек, ассортиментные линейки продуктов функционального назначения: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.04 / Воронежский гос. ун-т инж.-техн. Воронеж, 2019. 190 с.
2. Продукты из мяса кролика для здорового питания: создание ассортиментных линий, пищевая и биологическая ценность / Л.В. Антипова, Я.С. Попова, А.В. Черкасова // Вестник ВГУИТ [Труды ВГУЭТ]. 2019. Том. 81. № 1. С. 225–231. doi: 10.20914/2310-1202-2019-1-225-231.
3. Рынок мяса и мясопереработки в России: ключевые показатели и тенденции Источник: Росстат, анализ компании «ИМИТ» [Эл. ресурс]. <https://meat-milk.ru/rynok-mjasa-i-mjasopererabotki-v-rossii-kljuchevye-pokazateli-i-tendencii>.
4. Вайтанис М.А., Ходырева З.Р. Использование конопляной муки при производстве мясных рубленых полуфабрикатов // Вестник КрасГАУ. 2021. № 1. С. 126–133. <https://doi.org/10.36718/1819-4036-2021-1-126-133>.
5. Петрунина И.В., Осянин Д.Н. Перспективы развития производства мяса и мясных продуктов до 2030 года // Все о мясе. 2020. № 5S. С. 261–264. DOI: <https://doi.org/10.21323/2071-2499-2020-5S-261-264>.
6. Impact of Dietary Supplementation with Goji Berries (*Lycium barbarum*) on Microbiological Quality, Physico-Chemical, and Sensory Characteristics of Rabbit Meat / M. Castrica, L. Menchetti, C. Balzaretto, R. Branciaro, D. Ranucci, E. Cotozzolo, D. Vigo, G. Curone, G. Brecchia, D. Miraglia // Foods. 2020. № 9(10). 1480 p.
7. Effects of Garlic Powder and Salt on Meat Quality and Microbial Loads of Rabbit Burgers / S. Mancini, S. Mattioli, R. Nuvoloni, F. Pedonese, A. Dal Bosco, G. Paci // Foods. 2020. № 9(8). 1022 p.
8. Вайтанис М.А., Ходырева З.Р. Исследование качества мясорастительных фаршей на основе мяса кролика // Вестник КрасГАУ. 2023. № 9. С. 170–176. DOI: 10.36718/1819-4036-2023-9-170-176.
9. О безопасности пищевой продукции: технический регламент таможенного союза № 021/2011: [принят решением Комиссии Таможенного союза от 9 декабря 2011 года № 880]. Москва : Изд-во стандартов, 2011. 242 с.
10. О безопасности мяса и мясной продукции: технический регламент таможенного союза № 034/2013: [принят решением Комиссии Таможенного союза от 9 октября 2013 года № 68]. Москва : Изд-во стандартов, 2013. 77 с.
11. Методы исследования мяса и мясных продуктов / Л.В. Антипова, И.А. Глотова, И.А. Рогов. М. : Колос, 2001. 376 с.
12. МУК 4.2.1847-04. Методы контроля. Биологические и микробиологические факторы. Санитарно-эпидемиологическая оценка обоснования сроков годности и условий хранения пищевых продуктов. М. : Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. 31 с.

Информация об авторах

М. А. Вайтанис – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологии продуктов питания» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова; доцент кафедры «Рекреационной географии, сервиса, туризма и гостеприимства» Алтайского государственного университета.

З. Р. Ходырева – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологии продуктов питания» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова; доцент кафедры «Рекреационной географии, сервиса, туризма и гостеприимства» Алтайского государственного университета.

REFERENCES

1. Popova, Ya.A. (2019). Nutritional and biological value of rabbit meat: features of anatomical sites, improvement of carcass cutting, assortment lines of functional products: dis. candidate of Technical Sciences: Voronezh State University of Engineering. Voronezh. 190. (In Russ.).
2. Antipova, L.V., Popova, Ya.S. & Cherkasov, A.V. (2019). Rabbit meat products for healthy nutrition: creation of assorted lines, food and biological value. Bulletin of the VGUIT. 81(1). 225-231. doi: 10.20914/2310-1202-2019-1-225-231. (In Russ.).
3. Meat and meat processing market in Russia: key indicators and trends Source: Rosstat, IMIT analysis. (2023). Retrieved from <https://meat-milk.ru/rynok-mjasa-i-mjasopererabotki-v-rossii-kljuchevye-pokazateli-i-tendencii/>.
4. Vaitanis, M.A. & Khodyreva, Z.R. (2021). The use of hemp flour in the production of minced meat semi-finished products. Bulletin of KrasGAU. (1). 126-133. <https://doi.org/10.36718/1819-4036-2021-1-126-133>. (In Russ.).
5. Petrunina, I.V. & Osyanin, D.N. (2020). Prospects for the development of meat and meat products production until 2030 // All about meat. (5S). 261-264. DOI: <https://doi.org/10.21323/2071-2499-2020-5S-261-264>. (In Russ.).
6. Castrica, M., Menchetti, L., Balzaretto, C.,

Branciaro, R. [et al.]. (2020). Impact of Dietary Supplementation with Goji Berries (*Lycium barbarum*) on Microbiological Quality, Physico-Chemical and Sensory Characteristics of Rabbit Meat. *Foods*. 9(10). 1480.

7. Mancini, S., Mattioli, S., Nuvoloni, R., Pedonese, F., Dal Bosco, A. & Paci, G. (2020). Effects of Garlic Powder and Salt on Meat Quality and Microbial Loads of Rabbit Burgers. *Foods*, 9(8), 1022.

8. Vaitanis, M.A. & Khodyreva, Z.R. (2023). The study of the quality of minced meat based on rabbit meat. *KrasGAU Bulletin*. (9). 170-176. DOI: 10.36718/1819-4036-2023-9-170-176. (In Russ.).

9. Technical regulations of the Customs Union. About food safety. (2011). *TRTS No.021/2011 from December 9, 2011*. Moscow: Standards Publishing House. (In Russ.).

10. Technical regulations of the Customs Union. On the safety of meat and meat products: technical regulation of the Customs Union. (2013). *TRTS No. 034/2013 from October 9, 2013*. Moscow: Standards Publishing House. (In Russ.).

11. Antipova, L.V., Glotova, I.A. & Rogov, I.A. (2001). Methods of research of meat and meat products. Moscow : Kolos. 376 p. (In Russ.).

12. MUK 4.2.1847-04. (2004). Methods of control. Biological and microbiological factors. Sanitary and epidemiological assessment of the justification of shelf life and storage conditions of food products. M. : Federal Center for State Sanitary and Epidemiological Supervision of the Ministry of Health of the Russian Federation. (In Russ.).

Information about the authors

M.A. Vaytanis - Candidate of technical Sciences, associate Professor of the Department "Technology of food products" Polzunov Altai State Technical University; associate Professor of the Department "Recreational geography, service, tourism and hospitality" of the Altai state University.

Z.R. Khodyreva - Candidate of technical Sciences, associate Professor of the Department "Technology of food products" Polzunov Altai State Technical University; associate Professor of the Department "Recreational geography, service, tourism and hospitality" of the Altai state University.

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

Статья поступила в редакцию 26 мая 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 26 May 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.



РАЗДЕЛ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, МЕТАЛЛУРГИЯ

Обзорная статья

2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)
УДК 621.357.7+669.738+661.745

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.018

 EDN: DTUGVJ

АМИНОАЦЕТАТНЫЕ, АМИНОДИАЦЕТАТНЫЕ, АМИНОТРИАЦЕТАТНЫЕ И ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ КАДМИРОВАНИЯ

Евгений Геннадиевич Афонин

Калужский научно-исследовательский институт телемеханических устройств, Калуга, Россия
afonineg.chem@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0005-5457-8646>

Аннотация. Представлен обзор водных электролитов для получения покрытий кадмием, содержащих в качестве основных частиц комплексы кадмия(+2) с аминокусусной, аминокудискусной, аминотриуксусной и этилендиаминтетрауксусной кислотами, приведен их химический состав и даны некоторые технологические характеристики. Аминопикарбоксилатные электролиты позволяют получать мелкокристаллические, равномерные по толщине покрытия кадмием с высокой коррозионной стойкостью и хорошей адгезией к основе. Электролиты устойчивы в работе, обеспечивают высокий выход покрытия по току, обладают отличной рассеивающей способностью. В обзоре также обсуждаются способы приготовления этилендиаминтетраацетатных электролитов кадмирования, в которых используются оксид, гидроксид, карбонат, сульфат и других соли кадмия(+2), этилендиаминтетрауксусная кислота и её соли со щелочными металлами или аммонием. Покрытия кадмием лучше покрытий цинком защищают детали из стали и цветных металлов, работающие в условиях морского и влажного тропического климата, применяются для покрытия электрических контактов и резьбовых соединений. Соли, комплексопаты и продукты коррозии кадмия токсичны, поэтому кадмирование следует заменять на покрытия сплавами менее опасных, чем кадмий, металлов (цинк-олово, цинк-молибден, цинк-кобальт, цинк-железо, цинк-никель, цинк-бор или других), которые обладают сходными с кадмием защитными и эксплуатационными свойствами.

Ключевые слова: гальваническое кадмирование, комплексообразование, строение комплексов, аминокацетатный электролит, аминокдиацетатный электролит, аминотриацетатный электролит, этилендиаминтетраацетатный электролит, технологическая характеристика электролита, приготовление электролита, токсичность электролита.

Для цитирования: Афонин Е. Г. Аминокацетатные, аминокдиацетатные, аминотриацетатные и этилендиаминтетраацетатные электролиты кадмирования // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 148–160. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.018. EDN: <https://elibrary.ru/DTUGVJ>.

Original article

AMINOACETATE, AMINODIACETATE, AMINOTRIACETATE, AND ETHYLENEDIAMINETETRAACETATE SOLUTIONS FOR CADMIUM ELECTRODEPOSITION

Evgeniy G. Afonin

Kaluga research institute of telemechanical devices, Kaluga, Russia
afonineg.chem@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0005-5457-8646>

© Афонин Е. Г., 2024

Abstract. The chemical compositions and some technological characteristics of cadmium(+2) solutions with aminoacetic, aminodiacetic, aminotriacetic, ethylenediaminetetraacetic acids used for electrodeposition of cadmium coatings are reviewed. Literature data on complex formation in the aqueous solutions and on crystal structures of cadmium complexes with amino(poly)acetic acids and with ethylenediaminetetraacetic acid are presented and discussed. Cadmium coatings electrodeposited on various metallic substrates from cadmium(+2)-amino(poly)acetate electrolytes are fine grained, uniform, bright, adherent, and enough corrosion resistant. Methods for preparing of cadmium(+2)-ethylenediaminetetraacetate galvanic baths with cadmium(+2) oxide, hydroxide, carbonate, sulfate, acetate and from ethylenediaminetetraacetic acid or its alkali metals or ammonium salts as precursors are described in the review. Electrodeposited cadmium is widely used as protective coating for aerospace applications. Cadmium coatings forms the smaller amount of corrosion products than zinc in marine and tropical atmospheres and remains its initial appearance for a long time. Cadmium(+2) salts, cadmium(+2) complexes including cadmium(+2) complexonates in the electrolytes for cadmium electrodeposition, cadmium corrosion products are toxic. It is necessary to replace environmentally hazardous cadmium coatings with alloy coatings (Zn-Sn, Zn-Mo, Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-B or others) containing metals with low toxicity, adequate corrosion protection and mechanical properties.

Keywords: cadmium electrodeposition, complex formation, structure of complex, aminoacetate electrolyte, aminodiacetate electrolyte, aminotriacetate electrolyte, ethylenediaminetetraacetate electrolyte, technological characteristic of electrolyte, electrolyte preparing method, toxicity of electrolyte.

For citation: Afonin, E.G. (2024). Aminoacetate, aminodiacetate, aminotriacetate, and ethylenediaminetetraacetate solutions for cadmium electrodeposition. Polzunovskiy vestnik, (1), 148-160. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.018. EDN: <https://elibrary.ru/DTUGVJ>.

ВВЕДЕНИЕ

Гальванические покрытия кадмием обеспечивают хорошую защиту стали и цветных металлов (лучшую, чем покрытия цинком) от коррозионного воздействия атмосферы или жидкой среды, содержащих хлориды (морских испарений, солевых туманов, морской воды), устойчивы к действию щелочей, но неустойчивы к действию сероводорода, кислот и диоксида серы, а также разрушаются при контакте с олифой, смазочными материалами, содержащими соединения серы. Кадмиевые покрытия легко подвергаются штамповке, развальцовке, изгибам, являются эластичными и пластичными, свежесаженные покрытия кадмием хорошо паяются с бескислотными флюсами и сохраняют способность к пайке после хранения. Кадмий применяется в аэрокосмической, радиоэлектронной отраслях промышленности, ракетостроении, кораблестроении для защиты от солевой коррозии, для покрытия электрических контактов и резьбовых соединений, как антиискровое покрытие, для защиты деталей из стали и цветных металлов, контактирующих с алюминием или магнием, и в других целях [1–5].

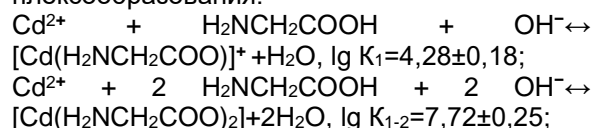
Гальванические покрытия кадмием получают из простых кислых (сульфатных, хлоридных, тетрафтороборатных, сульфаматных и некоторых других) [6, 7] и комплексных кислых, нейтральных или щелочных (цианидных, тиоцианатных, аммиакатных, этилендиаминовых, полиэтиленполиаминовых, полити-

лениминовых, моноэтаноламиновых, триэтанолламиновых, тартратных, цитратных, аминокарбоксилатных, дифосфатных, триполифосфатных, 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфонатных, аминотриметиленфосфонатных, этилендиаминтетраметилфосфонатных и некоторых других) [8] электролитов.

В настоящей статье рассмотрены составы водных комплексных электролитов кадмирования на основе аминокарбоновых кислот: аминокусусной H_2NCH_2COOH (табл. 1), 2-аминопропионовой $H_2NCH_2CH_2COOH$, амидиуксусной (иминодиуксусной) $HN(CH_2COOH)_2$ (табл. 1), аминотриуксусной (нитрилтриуксусной) $N(CH_2COOH)_3$ (табл. 1) и этилендиаминтетрауксусной $(HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$ (табл. 1), а также некоторые технологические характеристики электролитов и свойства получаемых из них кадмиевых покрытий.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ КАДМИЯ (+2) С АМИНОАЦЕТАТ-, АМИНОДИАЦЕТАТ-, АМИНОТРИАЦЕТАТ- И ЭТИЛЕНДИАМИН- ТЕТРААЦЕТАТ-ИОНАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

В системе $Cd^{2+} - H_2NCH_2COOH - H_2O$ наблюдаются следующие равновесия комплексобразования:

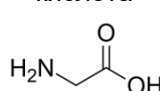
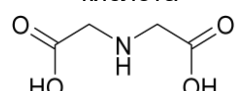
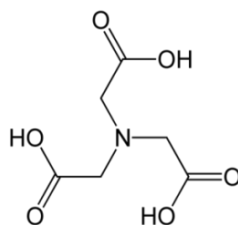
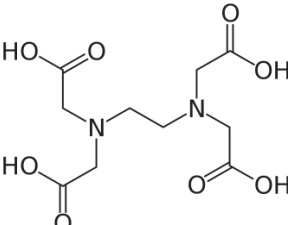


$Cd^{2+} + 3 H_2NCH_2COOH + 3 OH^- \leftrightarrow [Cd(H_2NCH_2COO)_3]^- + 3H_2O$, $\lg K_{1-3} = 9,93 \pm 0,34$ ($I = 0,1-0,5$ моль/дм³, $t = 25-30$ °С) [9, 10].

В водном растворе катион кадмия (+2) образует комплексы с аминокдиуксусной кислотой $HN(CH_2COOH)_2$: $[CdHN(CH_2COO)_2]$ ($\lg K_1 = 5,55$) и $[Cd(HN(CH_2COO)_2)_2]^{2-}$ ($\lg K_{1-2} = 9,99$) ($I = 0,5$ моль/дм³ $NaClO_4$, $t = 25$ °С) [11], а также смешаннолигандные комплексы $[CdHN(CH_2COO)_2L]$, где L = аминокацетат или анион другой аминокислоты [12].

Таблица 1 – Химические формулы веществ класса аминок(поли)уксусных кислот, применяемых в качестве лигандов в электролитах гальванического кадмирания

Table 1 – Structural formulas of amino(poly)acetic acids used as ligands for cadmium electrodeposition

<p>Аминокислота</p> 	<p>Аминокдиуксусная кислота</p> 
<p>Аминотриуксусная кислота</p> 	<p>Этилендиаминтетрауксусная кислота</p> 

Аминотриуксусная кислота $N(CH_2COOH)_3$ даёт с катионом кадмия(+2) комплексы $[CdN(CH_2COO)_3]^-$ ($\lg K_1 = 9,80$) и $[Cd(N(CH_2COO)_3)_2]^{4-}$ ($\lg K_{1-2} = 14,28$) ($I = 0,1$ моль/дм³ KNO_3 , $t = 20$ °С) [13]. Кроме того, кадмий(+2) образует в водном растворе смешаннолигандные комплексы $[CdN(CH_2COO)_3L]$, где L = аминокацетат, 1-аминопропионат, 2-аминобутират, глутамат, пеницилламин и некоторые другие лиганды [14–17].

Этилендиаминтетрауксусная кислота $(HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$ (H_4EDTA) образует с кадмием(+2) в водном растворе при pH 1-4 протонированные комплексы $[Cd(H_3EDTA)]^+$ ($\lg K = 3,72$), $[Cd(H_2EDTA)]$ ($\lg K = 4,72$), $[Cd(HEDTA)]^-$ ($\lg K = 8,78$) и средний комплекс $[Cd(EDTA)]^{2-}$ ($\lg K = 14,25$), который преобладает в растворе в интервале pH 4-10 ($I = 1,0$ моль/дм³ $NaClO_4$, $t = 25$ °С) [18, 19]. По дан-

ным [20], наиболее надёжным значением $\lg K_{уст}$ для комплекса $[Cd(EDTA)]^{2-}$ является $16,52 \pm 0,02$ ($I = 0,1$ моль/дм³ KNO_3 , $t = 20$ °С). При более высоких pH формируются гидроксокомплексы $[Cd(OH)_n(EDTA)]^{(2+n)-}$ [19]. Обнаружено образование смешаннолигандных комплексов кадмия(+2) с этилендиаминтетраацетатом и этилендиамином или 1,6-гексаметилендиамином (L) $[Cd(EDTA)L]^{2-}$, $[Cd(EDTA)HL]^-$ и некоторых других [21], а также комплекса $[Cd(EDTA)(HN(CH_2COO)_2)]^{4-}$ [22].

СТРОЕНИЕ АМИНО(ПОЛИ)АЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КАДМИЯ(+2) В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ И В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

В кристаллической структуре комплекса $[Cd(H_2NCH_2COO)_2] \cdot H_2O$ [23] координационное число (к. ч.) Cd^{2+} равно 6, координационная сфера центрального атома образована двумя атомами азота, двумя атомами кислорода двух бидентатно-хелатных анионов $H_2NCH_2COO^-$ и дополнена двумя атомами кислорода карбоксилатных групп соседних анионов, выполняющих мостиковую функцию.

В двухмерной полимерной структуре комплекса кадмия(+2) с анионом аминокдиуксусной кислоты $[Cd_3(H_2O)(HN(CH_2COO)_2)_3] \cdot 3H_2O$ [24] кадмий(+2) проявляет к. ч. 6, а аминокдиуксусная кислота является N,O,O-тридентатно-хелатным и мостиковым лигандом.

Определены структуры кристаллических комплексов кадмия(+2) с анионами этилендиаминтетрауксусной кислоты различного химического состава: $[Cd(H_2O)(H_2EDTA)] \cdot 2H_2O$ [25], $[Cd_3(H_2O)_6(HEDTA)_2] \cdot 4H_2O$ [26, 27], $K_2[Cd(H_2O)_4][Cd(H_2O)(EDTA)]_2 \cdot 2H_2O$ [28], $Na_2[Cd(H_2O)_4][Cd(H_2O)(EDTA)]_2 \cdot 2H_2O$ [28], $[Cd_2(H_2O)(EDTA)] \cdot H_2O$ [29], $[Mg(H_2O)_6][Cd(H_2O)(EDTA)] \cdot 3H_2O$ [30], $[Cd(EDTA)Mn(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [31], $C_6H_8N_2O_2[Cd(H_2O)(HEDTA)] \cdot H_2O$ [32].

Во всех известных этилендиаминтетраацетатах катион кадмия(+2) проявляет к. ч. 7 [25–32] и лишь в трех случаях – 6 [26–28]. Типичная координационная сфера кадмия(+2) формируется за счет двух атомов азота и четырех атомов кислорода одного аниона этилендиаминтетрауксусной кислоты и дополняется одним атомом кислорода молекулы воды или соседнего этилендиаминтетраацетат-иона. Аналогичное строение $[Cd(H_2O)(EDTA)]^{2-}$ (к. ч. $Cd^{2+} = 7$) для комплекса в водном растворе считается наиболее вероятным [19, 33].

**АМИНОАЦЕТАТНЫЕ, АМИНОДИАЦЕТАТНЫЕ, АМИНОТРИАЦЕТАТНЫЕ И
ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ КАДМИРОВАНИЯ**

Таблица 2 – Химический состав и некоторые технологические характеристики аминомонокарбоксилатных электролитов кадмирования (t – рабочая температура электролита, i_k – катодная плотность тока, η_k – катодный выход по току)

Table 2 – Chemical compositions and some technological characteristics of aminomonocarboxylate electrolytes for cadmium electrodeposition (t - temperature of operation, i_k - cathode current density, η_k - cathode current efficiency)

№	Компоненты электролита	Концентрации компонентов, г/дм ³	pH	t, °C	i_k , А/дм ²	η_k , %	Свойства покрытия и технологические особенности электролита	Литература
1	CdO H ₂ NCH ₂ COOH NaCl CS(NH ₂) ₂ Желатин	64 150 80 2,5 5-10	7,5	18-25	0,1-2,0	95-100	Равномерное по толщине, мелкокристаллическое покрытие кадмием с высокой коррозионной стойкостью	[35]
2	CdO H ₂ NCH ₂ COOH NaCl CS(NH ₂) ₂ Столярный клей	40 10-120 55-60 2,0-2,5 1,0	7-8	20-35	0,7-1,0	97-100		[36, 37]
3	CdSO ₄ ·8/3H ₂ O H ₂ NCH ₂ COOH NH ₃	305 170 до достижения pH	9-10	комнатная	0,27-2,7		Однородное покрытие кадмием, сцепленное с основой из железа, стали, меди и её сплавов	[34]
4	CdSO ₄ ·8/3H ₂ O H ₂ NCH ₂ CH ₂ COOH NH ₃	465 320 до достижения pH	9-10	комнатная	0,27-2,7		Однородное покрытие кадмием, сцепленное с основой из железа, стали, меди и её сплавов	[34]

Таблица 3 – Химический состав и некоторые технологические характеристики аминотриацетатных электролитов кадмирования (t – рабочая температура электролита, i_k – катодная плотность тока, η_k – катодный выход по току, PC – рассеивающая способность электролита)

Table 3 – Chemical compositions and some technological characteristics of aminotriacetate electrolytes for cadmium electrodeposition (t - temperature of operation, i_k - cathode current density, η_k - cathode current efficiency, PC - throwing power)

№	Компоненты электролита	Концентрации компонентов, г/дм ³	pH	t, °C	i_k , А/дм ²	η_k , %	PC, %	Свойства покрытия и технологические особенности электролита	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Сульфат кадмия N(CH ₂ COOH) ₃ NaOH	20-26 40-45 40-45	9-12	45-50	1-3	до 95	хорошая	Мелкокристаллическое, плотное покрытие кадмием	[40]
2	CdO N(CH ₂ COOH) ₃ Декстрин Лаурилсульфат натрия Аммиак (25 %-ный раствор)	23-57 150-200 0,5-2,5 0,05-0,15 до достижения pH	7,5-8,5	комнатная	до 2				[44]
3	CdO или CdSO ₄ ·8/3H ₂ O N(CH ₂ COOH) ₃ (NH ₄) ₂ SO ₄ Желатин Диспергатор НФ Аммиак (25 %-ный раствор)	11,4-114 22,8-228 40-300 50-250 0,5-5 2-50 100-400		20-25	1-2,5	95-98	52-68	Блестящее, беспористое покрытие кадмием, хорошо сцепленное с основой. Скорость покрытия 0,6-0,9 мкм/мин. Микротвердость покрытия 275-373 МПа	[43]
4	CdO N(CH ₂ COOH) ₃ NH ₄ Cl	40 140 80	6,0	27	3,2			Блестящее покрытие кадмием с малым количеством	[41]

Продолжение таблицы 3 / Table 3 cont.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Изоникотиновая кислота Аммиак (25 %-ный раствор)	1,0 до рН 6,0						поверхностных дефектов. Скорость покрытия 0,68 мкм/мин	
5	Сульфат кадмия N(CH ₂ COOH) ₃ Гидроксид калия Полиэтиленполиамин Молочная кислота	40-50 100-110 100-110 8-10 8-10			0,5-1,5	99,1-99,6	54-61	Качественное, малопористое покрытие кадмием с высокой коррозионной стойкостью. Микротвердость покрытия 147-151 МПа	[42]

Таблица 4 – Химический состав и некоторые технологические характеристики этилендиаминтетраацетатных электролитов кадмирования (t – рабочая температура электролита, i_к – катодная плотность тока, η_к – катодный выход по току, РС – рассеивающая способность электролита)

Table 4 – Chemical compositions and some technological characteristics of ethylenediaminetetraacetate electrolytes for cadmium electrodeposition (t - temperature of operation, i_k - cathode current density, η_k - cathode current efficiency, PC - throwing power)

№	Компоненты электролита	Концентрации компонентов, г/дм ³	рН	t, °С	i _к , А/дм ²	η _к , %	РС, %	Свойства покрытия и технологические особенности электролита	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Сульфат кадмия Na ₂ H ₂ C ₁₀ H ₁₂ O ₈ N ₂ ·2H ₂ O КОН	42 75 20		комнатная	0,3-1,6			Светло-серебристое (после осветления), равномерное, мелкозернистое покрытие кадмием на стали	[45]
2	CdSO ₄ ·8/3H ₂ O Na ₂ H ₂ C ₁₀ H ₁₂ O ₈ N ₂ ·2H ₂ O КОН	75-80 120-130 35-40	6,5-7,5	18-25	1-2,5		22-26		[51]
3	Сульфат кадмия Na ₂ H ₂ C ₁₀ H ₁₂ O ₈ N ₂ ·2H ₂ O КОН	75 120 35			12,5-100			Покрытие кадмием в режиме импульсного тока. Скорость покрытия 0,8-1,0 мкм/мин	[57]
4	CdSO ₄ ·8/3H ₂ O Na ₂ H ₂ C ₁₀ H ₁₂ O ₈ N ₂ ·2H ₂ O NaOH	64 112 40	11	18-25	1-10	45-87	39-43		[36]
5	Сульфат кадмия Na ₂ H ₂ C ₁₀ H ₁₂ O ₈ N ₂ ·2H ₂ O КОН Na ₂ SO ₄	40-60 75-100 20-35 30-40		18-25	0,5-2,0				[56]
6	CdO Na ₂ H ₂ C ₁₀ H ₁₂ O ₈ N ₂ ·2H ₂ O NaOH NaCl	32 280 до достижения рН 58	11	18-25	1-10	45-87	39-43		[36]
7	Сульфат кадмия Na ₂ H ₂ C ₁₀ H ₁₂ O ₈ N ₂ ·2H ₂ O КОН	75-80 120-130 25-40		18-22	2,5-3	63-84	68-72	Светлое, плотное, мелкокристаллическое покрытие	[55]

**АМИНОАЦЕТАТНЫЕ, АМИНОДИАЦЕТАТНЫЕ, АМИНОТРИАЦЕТАТНЫЕ И
ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ КАДМИРОВАНИЯ**

Продолжение таблицы 4 / Table 4 cont.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Сульфат магния Полиакриламид	2-5 2-10						кадмием, хорошо сцепленное с основой. Скорость покрытия 0,77-1,2 мкм/мин. Микротвердость покрытия 235-506 МПа	
8	Сульфат кадмия $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NaOH или KOH Полиэтиленполиамин $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$	35-45 70-80 80-100 20-30 3-5		18-25	0,5-1,5		Высокая	Светлое, мелкокристаллическое покрытие кадмием	[49]
9	Сульфат кадмия $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NaOH $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Закрепитель ДЦУ Смачиватель «Прогресс»	40-100 45-112 15-32 15-35 100-120 1-2 0,2-0,5	3,8		0,5-2,0	81,2-99,2	59-78	Серебристо-белое, блестящее, равномерное, мелкокристаллическое покрытие кадмием	[54]
10	CdO $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Дифосфат натрия Тетраборат натрия NaCl	25-40 100-140 25-30 25-30 18-23	10-12	18-40	0,5-8	98-100	62-85	Светло-серое, мелкокристаллическое покрытие кадмием с хорошим сцеплением с основой	[58]
11	CdO $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Дифосфат натрия Тетраборат натрия NaCl	10-12 50-55 55-60 25-30 15-25	10-12	25-50	1-2			Скорость покрытия 0,50-0,60 мкм/мин	[52]
12	$\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Дифосфат калия Сульфат никеля Декстрин или диметилформамид	50 108 240 0,1-0,3 3-5 10-50	8-9	40-50	0,8-6,0	85-95		Светло-серое, мелкозернистое, равномерное по толщине, беспористое покрытие кадмием. Электролит устойчив во времени	[1]
13	CdO $\text{H}_4\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2$ $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ Лимонная кислота NH_4Cl Никотиновая кислота Октилсульфат натрия Смесь аллилсульфатов натрия	40 32 157 30 80 3 0,3 0,075	6,5	38	2,7			Однородное, блестящее, хорошо сцепленное с основой покрытие кадмием без поверхностных дефектов. Скорость покрытия 0,85 мкм/мин	[41]

**СОСТАВЫ АМИНОАЦЕТАТНЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО
КАДМИРОВАНИЯ**

Слабощелочные монолигандные аминокетатные электролиты для получения покрытий кадмием (1, 2) (табл. 2) содержат

кадмий(+2) и аминокетат-ион в мольном соотношении от 1 : 4 до 1 : 5, поэтому основными частицами в них являются комплексы $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2]$ и $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_3]^-$.

Электролиты (3, 4) (табл. 2) [34] являются щелочными билигандными аминокетатно

(или 3-аминопропионатно или 2-аминобутиратно или 2-аминоизобутиратно)-аммиакатными и содержат в основном комплексы $[Cd(NH_3)_4(H_2NCH_2COO)]^+$, $[Cd(NH_3)_2(H_2NCH_2COO)_2]$ или комплексы $[Cd(NH_3)_4(H_2NCH_2CH_2COO)]^+$, $[Cd(NH_3)_2(H_2NCH_2CH_2COO)_2]$, или комплексы $[Cd(NH_3)_4(CH_3CH_2CH(NH_2)COO)]^+$, $[Cd(NH_3)_2(CH_3CH_2CH(NH_2)COO)_2]$.

Покрывания кадмием мелкокристаллические, равномерные по толщине и стойкие к коррозии (табл. 2). Высокое качество кадмиевых покрытий в аминокетатных электролитах (1, 2) (табл. 2) обеспечивают добавки тиокарбамида и олигопептидов животного происхождения. В процессе электролиза не происходит выделение водорода и наводороживание стальной основы.

АМИНОДИАЦЕТАТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО КАДМИРОВАНИЯ

Исследованы электрохимические особенности осаждения кадмия из электролита состава: $Cd(ClO_4)_2$ 0,01 моль/дм³, $HN(CH_2COOH)_2$ 0,01-1,0 моль/дм³ (рН 6,25-8,56) [38, 39].

СОСТАВЫ АМИНОТРИАЦЕТАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО КАДМИРОВАНИЯ

Слабощелочные электролиты (2, 3) (табл. 3) являются смешаннолигандными аминотриацетатно-аммиакатными и содержат, по-видимому, в качестве основной частицы комплекс $[Cd(NH_3)_2N(CH_2COO)_3]^-$, в то время как в электролитах (1, 4, 5) (табл. 3) кадмий(+2) присутствует в основном в форме комплексов $[CdN(CH_2COO)_3]^-$ и $[Cd(N(CH_2COO)_3)_2]^{4-}$.

Из аминотриацетатных электролитов с добавками декстрина, желатина, молочной, никотиновой, изоникотиновой кислот, полиэтиленполиамин и других веществ с высоким выходом по току формируются блестящие, мелкокристаллические покрытия кадмием.

СОСТАВЫ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО КАДМИРОВАНИЯ

В табл. 4 представлены характеристики слабокислых (9, 13), нейтральных (2) и слабощелочных (1, 3, 4, 6-8, 10-12) электролитов кадмирования, содержащих анион этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА)⁴⁻ [1, 36, 37, 41, 45-58].

Электролиты (1-7) (табл. 4) содержат кадмий(+2) только в форме комплекса $[Cd(ЭДТА)]^{2-}$, электролиты (8 и 10-12) (табл. 4) являются билигандными и включают комплексы $[Cd(ЭДТА)L]$, где L = полиэтиленполиамин и дифосфат соответственно, а электролит (13) (табл. 4) является сложной композицией одно- и билигандных комплексов кадмия(+2) с анионами этилендиаминтетрауксусной, аминотриуксусной и лимонной кислот.

Представленные в табл. 4 электролиты кадмирования работают в основном при комнатной температуре, характеризуются отличной рассеивающей способностью, высоким выходом по току и обеспечивают получение светлых, мелкокристаллических покрытий кадмием.

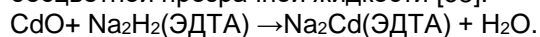
ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО КАДМИРОВАНИЯ

Для приготовления электролитов кадмирования можно использовать производимые промышленностью соединения кадмия (+2): CdO , $CdCO_3$, $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$, $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$, $Cd(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $CdBr_2 \cdot 4H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Cd(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$, $CdSiF_6 \cdot 6H_2O$, $Cd(SCN)_2$, $Cd(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Cd(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$, $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ и некоторые другие.

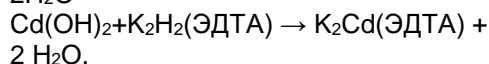
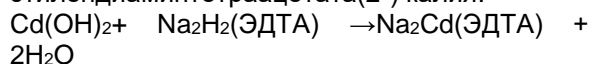
В качестве источника лиганда в этилендиаминтетраацетатных электролитах кадмирования удобно применять этилендиаминтетрауксусную кислоту $H_4C_{10}H_{12}O_8N_2$ (комплексон II) (табл. 4) и её производимые промышленностью соли: $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ (трилон Б, комплексон III) (табл. 4), $Na_4C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$, $Na_4C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 4H_2O$, $K_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$, $K_3HC_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot H_2O$.

Этилендиаминтетраацетатные электролиты кадмирования можно приготовить несколькими способами.

В нагретом водном растворе трилона Б небольшими порциями при перемешивании растворяют оксид кадмия до образования бесцветной прозрачной жидкости [58]:



Действием щелочи на раствор сульфата кадмия осаждают гидроксид кадмия и после фильтрования и промывания водой растворяют осадок в растворе трилона Б [45] или этилендиаминтетраацетата(2-) калия:



АМИНОАЦЕТАТНЫЕ, АМИНОДИАЦЕТАТНЫЕ, АМИНОТРИАЦЕТАТНЫЕ И ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ КАДМИРОВАНИЯ

Водную суспензию карбоната кадмия и этилендиаминтетрауксусной кислоты нагревают до полного растворения веществ:

$$\text{CdCO}_3 + \text{H}_4(\text{ЭДТА}) \rightarrow \text{CdH}_2(\text{ЭДТА}) + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2,$$

после чего добавляют растворы NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, NH₄OH или другие до достижения заданного значения pH:

$$\text{CdH}_2(\text{ЭДТА}) + 2 \text{CsOH} \rightarrow \text{Cs}_2\text{Cd}(\text{ЭДТА}) + 2\text{H}_2\text{O}.$$

Можно растворить в воде производимый промышленностью кристаллический комплекс Na₂Cd(ЭДТА)·4H₂O.

Этими способами готовят электролиты кадмирования, не содержащие иных анионов, кроме этилендиаминтетраацетата.

При добавлении раствора соли кадмия(+2) (сульфата, хлорида, нитрата, тетрафторобората, формиата, ацетата или другой) к водному раствору этилендиаминтетраацетата натрия (или калия) получается электролит, содержащий второй анион (хлорид, сульфат, ацетат или другой):

$$\text{CdSO}_4 + \text{Na}_4(\text{ЭДТА}) \rightarrow \text{Na}_2\text{Cd}(\text{ЭДТА}) + \text{Na}_2\text{SO}_4$$
$$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{K}_4(\text{ЭДТА}) \rightarrow \text{K}_2\text{Cd}(\text{ЭДТА}) + 2 \text{CH}_3\text{COOK}.$$

Для приготовления полилигандных электролитов кадмирования сначала растворяют CdO в нагретом растворе Na₂H₂(ЭДТА), затем полученный раствор этилендиаминтетраацетата кадмия(+2) смешивают с водным раствором K₄P₂O₇ и вводят другие необходимые компоненты [58] или добавляют раствор CdSO₄ к раствору, содержащему Na₂H₂(ЭДТА), NaOH (KOH) и полиэтиленполиамин [49].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аминокислоты и, особенно аминокислоты, не только образуют термодинамически прочные, растворимые в воде комплексы с кадмием(+2), но и эффективно адсорбируются на катоде, что приводит к формированию из амина(поли)карбоксилатных электролитов с высоким выходом по току мелкокристаллических, однородных, ровных кадмиевых покрытий, хорошо сцепленных с основой. Аминополькарбоксилатные электролиты кадмирования характеризуются высокой устойчивостью в работе, отличной рассеивающей способностью.

Кадмий(+2) в комплексах с анионами этилендиаминтетрауксусной кислоты (максимальная парциальная дентатность лиганда равна шести) чаще всего проявляет координационное число семь, поэтому для этого катиона характерно образование в водном растворе смешаннолигандных комплексов [Cd(ЭДТА)L], которые могут играть опреде-

ляющую роль в процессах адсорбирования этилендиаминтетраацетатов кадмия (+2) на катоде и последующего их электрохимического разряда с образованием кадмиевого покрытия.

Соединения кадмия(+2), в том числе соли кадмия(+2) в составе электролитов, а также продукты коррозии кадмиевых покрытий, являются весьма токсичными [59, 60]. Кадмий(+2), связанный в термодинамически прочные комплексы с малотоксичными аминополикарбоновыми кислотами, особенно с этилендиаминтетрауксусной или с диэтилен-триаминпентауксусной кислотами, значительно менее опасен для человека, животных и растений, чем аква-ионы кадмия(+2) [61–65]. Несмотря на это кадмирование, даже в комплексонатных электролитах, следует производить только в исключительных случаях, стараясь вместо кадмия использовать сплавы менее опасных металлов, которые обладают сходными защитными и эксплуатационными свойствами. В этом отношении хорошо зарекомендовали себя некоторые покрытия сплавами цинка с оловом, молибденом, кобальтом, железом, никелем, индием, бором, а также ряд других покрытий [66–70].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вахманцева Н.И. Изучение и разработка трилонатно-пирофосфатного электролита кадмирования : дис. ... канд. техн. наук. Томск, 1978. 196 с.
2. Чернявский В.Ф. Электрокристаллизация кадмия из кислых и слабокислых растворов в присутствии технических органических веществ : дис. ... канд. техн. наук. Ворошиловград, 1984. 136 с.
3. Перистая Г.А. Электроосаждение кадмия, индия и сплава индий-кадмий из виннокислых электролитов : дис. ... канд. техн. наук. Пенза, 1999. 163 с.
4. Кравченко Д.В. Разработка процесса электроосаждения кадмиевых покрытий из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии ЦКН-04 и ЦКН-04С : дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2018. 115 с.
5. Архипов Е.А. Разработка процесса электрохимического кадмирования в присутствии универсальной композиции органических добавок : дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2021. 138 с.
6. ГОСТ 9.305-84. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. Москва : Изд-во Стандартов, 2003. 104 с.
7. Афонин Е.Г. Перхлоратные электролиты кадмирования // Труды XXI Российской межведомственной научно-технической конференции «Новые информационные технологии в системах связи и управления». Калуга : Изд-во Ноосфера, 2022. С. 286–294.
8. Афонин Е.Г. Водные дифосфатные и триполифосфатные электролиты кадмирования // Труды XXI Российской межведомственной научно-

технической конференции «Новые информационные технологии в системах связи и управления». Калуга : Изд-во Ноосфера, 2022. С. 274–285.

9. Kiss T., Sóvago I., Gergely A. Critical survey of stability constants of complexes of glycine // *Pure and applied chemistry*. 1991. V. 63. № 4. P. 597–638. <http://dx.doi.org/10.1351/pac199163040597>.

10. Casale A., De Robertis A., De Stefano C., Gianguzza A., Patanè G., Rigano C., Sammartano S. Thermodynamic parameters for the formation of glycine complexes with magnesium(II), calcium(II), lead(II), manganese(II), cobalt(II), nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) at different temperatures and ionic strengths, with particular reference to natural fluid conditions // *Thermochimica acta*. 1995. V. 255. P. 109–141. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02181-M](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)02181-M).

11. Anderegg G., Arnaud-Neu F., Delgado R., Felcman J., Popov K. Critical evaluation of stability constants of metal complexes of complexones for biomedical and environmental applications (IUPAC technical report) // *Pure and applied chemistry*. 2005. V. 77. № 8. P. 1445–1495. <https://doi.org/10.1351/pac200577081445>.

12. Sharma G., Tandon J.P. Potentiometric studies of ternary complex formation: Cu(II), Ni, Zn or Cd iminodiacetic acid/amino-acid complexes // *Talanta*. 1971. V. 18. № 11. P. 1163–1167. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(71\)80229-1](https://doi.org/10.1016/0039-9140(71)80229-1).

13. Anderegg G. Critical survey of stability constants of NTA complexes // *Pure and applied chemistry*. 1982. V. 54. № 12. P. 2693–2758. <http://dx.doi.org/10.1351/pac198254122693>.

14. Tandon J.P., Sharma G. Potentiometric studies on ternary complex formation between Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), nitrilotriacetic acid and amino acid // *Journal für praktische chemie*. 1971. V. 313. № 6. P. 993–998. <https://doi.org/10.1002/prac.19713130602>.

15. Kadima W., Rabenstein D.L. Nuclear magnetic resonance studies of the solution chemistry of metal complexes. 26. Mixed ligand complexes of cadmium, nitrilotriacetic acid, glutathione, and related ligands // *Journal of inorganic biochemistry*. 1990. V. 38. № 4. P. 277–288. [https://doi.org/10.1016/0162-0134\(90\)80003-G](https://doi.org/10.1016/0162-0134(90)80003-G).

16. Shoukry M.M. Mixed ligand complexes of cadmium(II) involving nitrilotriacetic acid // *Proceedings of the Indian academy of science – Chemical sciences*. 1990. V. 102. № 1. P. 19–24. <https://doi.org/10.1007/BF02861566>.

17. Srivastava S.K., Gupta V.K., Tiwari B.B., Ali I. Electrophoretic determination of stability constants of Zn(II)- and Cd(II)-nitrilotriacetate-penicillamine mixed complexes // *Journal of chromatography A*. 1993. V. 635. № 1. P. 171–175. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(93\)83130-K](https://doi.org/10.1016/0021-9673(93)83130-K).

18. Oyama N., Matsuda H., Ohtaki H. A potentiometric study on complex formation of cadmium(II) and lead(II) ions with ethylenediaminetetraacetic acid // *Bulletin of the chemical society of Japan*. 1977. V. 50. № 2. P. 406–409. <https://doi.org/10.1246/bcsj.50.406>.

19. Jensen C.F., Deshmukh S., Jakobsen H.J., Inners R.R., Ellis P.D. Cadmium-113 nuclear magnetic resonance studies of cadmium-ethylenediaminetetraacetic acid complexes // *Journal of the American chemical society*. 1981. V. 103. № 13. P. 3659–3666. <https://doi.org/10.1021/ja00403a009>.

20. Anderegg G. Critical survey of stability constants of EDTA complexes. Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt: Pergamon press, 1977. 42 p.

21. Pureu D., Kozlovskii E., Gruzdev M., Kumeev R. Thermodynamic and NMR studies of mixed-ligand complex formation of cadmium ethylenediaminetetraacetate with diamines in an aqueous solution // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2011. V. 103. № 3. P. 1073–1077. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-1138-5>.

22. Васильев В.П., Козловский Е.В., Чистякова Г.В. Термохимия реакций этилендиаминтетраацетатов никеля, меди, цинка и кадмия с иминодиацетатом и нитрилтриацетатом в водном растворе // *Журнал неорганической химии*. 1987. Т. 32. № 6. С. 1521–1523.

23. Barrie P.J., Gyani A., Motevalli M., O'Brien P. Solid-state cadmium-113 NMR studies on cadmium complexes with glycine, l-alanine, and l-cysteine // *Inorganic chemistry*. 1993. V. 32. № 18. P. 3862–3867. <https://doi.org/10.1021/ic00070a016>.

24. Liu B.-X., Xu D.-J. A two-dimensional cadmium(II)-iminodiacetate polymer // *Acta crystallographica. Sect. E*. 2005. V. 61. № 6. P. m1218-m1220. <https://doi.org/10.1107/s1600536805015801>.

25. Polyakova I.N., Poznyak A.L., Sergienko V.S., Stopolyanskaya L.V. Crystal structure of acid ethylenediaminetetraacetates [Cd(H₂Edta)(H₂O)]·2H₂O and [Mn(H₂O)₄][Mn(HЭДТА)(H₂O)]₂·4H₂O // *Crystallography reports*. 2001. V. 46. № 1. P. 40–45. <https://doi.org/10.1134/1.1343124>.

26. Solans X., Font-Bardia M., Aguiló M., Arostegui M., Oliva J. Structures of ethylenediaminetetraacetato(3-) metal complexes. I. Complexes with Co, Mg and Cd metals // *Acta crystallographica. Sect. C*. 1987. V. 43. № 4. P. 648–651. <https://doi.org/10.1107/S0108270187094666>.

27. Soufeena P.D., Subin Kumar K., Aravindhakhan K.K. Novel thermally stable photoluminescent trinuclearcadmium(II) EDTA complex // *Materialstoday: Proceedings*. 2018. V. 5. № 5. Part 3. P. 16790–16799. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.017>.

28. Wang X.F., Wang Y.F., Wang J., Zhang Zh.H., Gao J., Liu B., Jiang Y.Ch., Zhang X.D. Synthesis and structures of seven-coordinate K₃[Cd(Dtpa)], K₂[Cd(H₂O)₄][Cd(Edta)(H₂O)]₂·2H₂O, and Na₂[Cd(H₂O)₄][Cd(Edta)(H₂O)]₂·2H₂O // *Russian journal of coordination chemistry*. 2008. V. 34. № 8. P. 555–563. <https://doi.org/10.1134/s1070328408080010>.

29. Yang E.-L., Jiang Y.-L., Wang Y.-L., Liu Q.-Y. Poly[[aqua(μ₇-ethylenediaminetetraacetato) dicadmium(II)] monohydrate] // *Acta crystallographica. Sect. C*. 2010. V. 66. № 9. P. m231-m234. <https://doi.org/10.1107/s0108270110029124>.

30. Порай-Кошиц М.А., Полюнова Т.Н. Стереохимия комплексов металлов на основе этилендиаминтетраацетатной кислоты и её диаминовых аналогов // *Координационная химия*. 1984. Т. 10. № 6. С. 725–772.

31. Solans X., Font-Altaba M., Oliva J., Herrera J. Crystal structures of ethylenediaminetetraacetato metal complexes. II. Catena-2,2,2-tetraaqua-μ₇-ethylenediaminetetraacetato-cadmiummanganese dihydrate, [Cd(C₁₀H₁₂N₂O₈)Mn(OH₂)₄]_n·2nH₂O // *Acta crystallographica. Sect. C*. 1985. V. 41. № 7. P. 1020–1022. <https://doi.org/10.1107/s0108270185006412>.

АМИНОАЦЕТАТНЫЕ, АМИНОДИАЦЕТАТНЫЕ, АМИНОТРИАЦЕТАТНЫЕ И ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ КАДМИРОВАНИЯ

32. Balmont-Sánchez J.C., Ruiz-González N., Frontera A., Matilla-Hernández A., Castiñeiras A., Niclós-Gutiérrez J. Anion-cation recognition pattern, thermal stability and DFT-calculation in the crystal structure of $H_2dap[Cd(HEDTA)(H_2O)]$ salt ($H_2dap = H_2(N_3,N_7)$ -2,6-diaminopurinium cation // *Crystals*. 2020. V. 10. № 4. 304. <https://doi.org/10.3390/cryst10040304>.
33. Дятлова Н.М., Тёмкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М. : Химия. 1988. 544 с.
34. Vlanes P.N., Strauss S.W., Brown B.F. Cadmium electroplating. U. S. Patent № 2862860. Patented 1958.
35. Кудрявцев Н.Т., Тютютина К.М., Фатх-Алла М.И., Тюрина Н.А. Способ электролитического кадмирования. Авт. свид. СССР № 166868. Оpubл. 1964.
36. Фатх-Алла М.И., Кудрявцев Н.Т., Тютютина К.М. Электролитическое кадмирование из нецианистых комплексных электролитов // *Защита металлов*. 1965. Т. 1. № 3. С. 308–313.
37. Кудрявцев Н.Т. Электрохимические покрытия металлами. Москва : Химия, 1979. 352 с.
38. Городынский А.В., Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Литовченко К.И. Массоперенос при электрохимическом выделении кадмия(II) из иминодиуксусных электролитов // *Электрохимия*. 1982. Т. 18. № 11. С. 1468–1473.
39. Nikitenko V.N., Litovchenko K.I., Kublanovsky V.S. Concentration variation in the diffusion layer accompanying reduction of cadmium(II) from the iminodiacetate electrolyte // *Russian journal of electrochemistry*. 1998. V. 34. № 5. P. 435–439. eLIBRARY ID: 27831592.EDN: <https://elibrary.ru/XLAZYL>.
40. Липин А.И., Успенский С.И., Матвеева Н.А. Электролит для осаждения металлов. Авт. свид. СССР № 177733. Оpubл. 1965.
41. Joachim T., Beckwith M.M. Method and composition for electroplating cadmium (B). U. S. Patent № 3577327. Patented 1971.
42. Егорушкина Н.Н., Сергушева В.П., Малинина И.И., Павлова Л.А., Успенский С.И., Усачева Г.П. Электролит кадмирования. Авт. свид. СССР № 918338. Оpubл. 1982.
43. Богатырев А.Б. Электролит кадмирования. Авт. свид. СССР № 1211341. Оpubл. 1986.
44. Ильин В.А. Краткий справочник гальванотехника. СПб. : Политехника, 1993.
45. Лернер М.Е., Галушко А.Д. Ванна для гальванического кадмирования. Авт. свид. СССР № 117893. Оpubл. 1958.
46. Джафаров Э.А., Мусаев А.Н. Электроосаждение кадмия из щелочных этилендиаминтетраацетатных электролитов // *Доклады АН Азербайджанской ССР*. 1966. Вып. 22. № 9. С. 3–34.
47. Сажумян А., Захарян Э. Бесцианистое кадмирование на основе трилона Б // *Промышленность Армении*. 1968. № 5. С. 70–71.
48. Напук О.С., Ложкина Т.В. Электроосаждение кадмия из трилонатного электролита // *Защита металлов*. 1972. Т. 8. № 2. С. 216–218.
49. Чебоксаров В.А., Гутман А.С., Юшкова З.А. Электролит для электролитического кадмирования. Авт. свид. СССР № 333220. Оpubл. 1972.
50. Ковязина Л.И., Буторина К.Н., Овчинникова Т.М. Исследование возможности применения трилона Б в электролите кадмирования // *Журнал прикладной химии*. 1974. Т. 47. № 5. С. 59–61.
51. Подлевских И.П., Ковязина Л.И., Овчинникова Т.М. Исследование возможности сохранения материального баланса трилонатного электролита кадмирования // *Журнал прикладной химии*. 1974. Т. 47. № 10. С. 2236–2239.
52. Попилов Л.Я. Советы заводскому технологу. Справочное пособие. Ленинград : Лениздат, 1975. 264 с.
53. Кублановский В.С., Литовченко К.И., Никитенко В.Н. Трилонатные электролиты кадмирования // *Электродные процессы при осаждении и растворении металлов*. Киев : Наукова думка, 1978. С. 6–12.
54. Лившиц А.Б., Черкасова Г.С., Лошкарев Ю.М. Электролит кадмирования. Авт. свид. СССР № 665026. Оpubл. 1979.
55. Городынский А.В., Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Литовченко К.И., Козачек В.В. Электролит кадмирования. Авт. свид. СССР № 718501. Оpubл. 1980.
56. Ильин В.А. Цинкование, кадмирование, оловянирование и свинцевание. Ленинград : Машиностроение, 1983. 87 с.
57. Кублановский В.С., Литовченко К.И., Никитенко В.Н., Стезярянский Э.А., Шваб Н.А. Выбор оптимальных параметров пульсирующего тока при электроосаждении кадмия(II) из трилонатного электролита // *Украинский химический журнал*. 1986. Т. 52. № 1. С. 32–36.
58. Олешко С.И., Войленко Ю.П., Силаева О.И. Электролит кадмирования. Авт. свид. СССР № 1675396. Оpubл. 1991.
59. Sigel A., Sigel H., Sigel R.K.O. Metal ions in life science. V. 11. Cadmium: From toxicity to essentiality. Dordrecht: Springer science+business media, 2013. 560 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-5179-8>.
60. Cadmium toxicity. New aspects in human disease, rice contamination, and cytotoxicity. Editors Himeno S. & Aoshima K. Singapore: Springer nature Singapore pte ltd., 2019. 190 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-3630-0>.
61. Scharpf L.G., Hill I.D., Wright P.L., Plank J.B., Keplinger M.L., Calandra J.C. Effect of sodium nitrilotriacetate on toxicity, teratogenicity, and tissue distribution of cadmium // *Nature*. 1972. V. 239. № 5369. P. 231–234. <https://doi.org/10.1038/239231b0>.
62. Cantilena L.R., Klaassen C.D. The effect of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and EDTA plus silylate on acute cadmium toxicity and distribution // *Toxicology and applied pharmacology*. 1980. V. 53. № 3. P. 510–514. [https://doi.org/10.1016/0041-008X\(80\)90363-4](https://doi.org/10.1016/0041-008X(80)90363-4).
63. Engström B., Norin H., Jawaid M., Ingman F. Influence of different Cd-EDTA complexes on distribution and toxicity of cadmium in mice after oral or parenteral administration // *Acta pharmacologica et toxicologica*. 1980. V. 46. № 3. P. 219–234. <https://doi.org/10.1111/j1600-0773.1980.tb02446.x>.
64. McLeese D.W., Ray S. Toxicity of $CdCl_2$, $CdEDTA$, $CuCl_2$, and $CuEDTA$ to marine invertebrates // *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. 1986. V. 36. № 1. P. 749–755. <https://doi.org/10.1007/BF01623579>.

65. Peraferrer C., Martínez M., Poch J., Villaescusa I. Toxicity of metal-ethylenediaminetetraacetic acid solution as function of chemical speciation: an approach for toxicity assessment // Archives environmental contamination and toxicology. 2012. V. 63. № 4. P. 484–494. <https://doi.org/10.1007/s00244-012-9788-x>.

66. Ganesan P., Kumaraguru S.P., Popov B.N. Development of compositionally modulated multilayer Zn-Ni deposits as replacement for cadmium // Surface and coatings technology. 2007. V. 201. № 18. P. 7896–7904. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.03.033>.

67. Conde A., Arenas M.A., de Damborenea J.J. Electrodeposition of Zn-Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel // Corrosion science. 2011. V. 53. № 4. P. 1489–1497. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.021>.

68. Agüero A., del Hoyo J.C., García de Blas J., García M., Gutiérrez M., Madueño L., Ulargui S. Aluminum slurry coatings to replace cadmium for aeronautic application // Surface and coatings technology. 2012. V. 213. P. 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.052>.

69. Таранцева К.Р., Никологов А.Д., Эмурлаева Э.Р. Электроосаждение сплава олово-цинк из стабилизированного пирофосфатного электролита как альтернатива кадмиевому покрытию // Коррозия: материалы, защита. 2014. № 3. С. 27–30. EDN: <https://elibrary.ru/RWOQNH>.

70. Stopic M.D., Friedrich B.G. Electrodeposition, characterization and corrosion investigation of galvanic zinc layers from pyrophosphate baths // Military technical courier. 2016. V. 64. № 3. P. 649–669. <https://doi:10.5937/vojtehg64-10578>.

Информация об авторе

Е. Г. Афонин – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Калужский научно-исследовательский институт телемеханических устройств.

REFERENCES

1. Vakhmantseva, N.I. Study and development of trilonate-pyrophosphate electrolyte for cadmium plating. Candidate's thesis. Tomsk, 1978. 196 p. (In Russ.).
2. Chernyavsky, V.F. Electrocrystallization of cadmium from acid and slightly acid solutions containing technical grade organic substances. Candidate's thesis. Voroshilovgrad, 1984. 136 p. (In Russ.).
3. Peristaya, G.A. Electrodeposition of cadmium, indium and indium-cadmium alloys from tartrate electrolytes. Candidate's thesis. Penza, 1999. 163 p. (In Russ.).
4. Kravchenko, D.V. Development of cadmium coatings electrodeposition process from sulfate-ammonium electrolyte with ЦКН-04 and ЦКН-04С additives. Candidate's thesis. Moscow, 2018. 115 p. (In Russ.).
5. Arkhipov, E.A. Development of cadmium electrodeposition process with universal composition of organic additives. Candidate's thesis. Moscow, 2021. 138 p. (In Russ.).
6. HOST 9.305-84. Metal and non-metal inorganic coatings. Technological process operations for coating production. Moscow: Standards publishing house, 2003. 104 p. (In Russ.).

7. Afonin, E.G. Perchlorate electrolytes for cadmium electroplating // Proceedings of the 21th Russian interdepartmental scientific and technical conference «New information technologies in communication and control systems». Kaluga, Noosfera publ., 2022. P. 286-294. (In Russ.).

8. Afonin, E.G. Aqueous diphosphate and tripolyphosphate electrolytes for cadmium electroplating // Proceedings of the 21th Russian interdepartmental scientific and technical conference «New information technologies in communication and control systems». Kaluga, Noosfera publ., 2022. P. 274-285. (In Russ.).

9. Kiss, T., Sóvágó, I. & Gergely, A. (1991). Critical survey of stability constants of complexes of glycine // Pure and applied chemistry, 63(4), 597-638. <http://dx.doi.org/10.1351/pac199163040597>.

10. Casale, A., De Robertis, A., De Stefano, C., Gianguzza, A., Patanè, G., Rigano, C. & Sammartano, S. (1995). Thermodynamic parameters for the formation of glycine complexes with magnesium(II), calcium(II), lead(II), manganese(II), cobalt(II), nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) at different temperatures and ionic strengths, with particular reference to natural fluid conditions // Thermochemica acta, 255,109-141. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02181-M](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)02181-M).

11. Andereg, G., Amaud-Neu, F., Delgado, R., Felcman, J. & Popov, K. (2005). Critical evaluation of stability constants of metal complexes of complexones for biomedical and environmental applications (IUPAC technical report) // Pure and applied chemistry, 77(8), 1445-1495. <https://doi.org/10.1351/pac200577081445>.

12. Sharma, G. & Tandon, J.P. (1971). Potentiometric studies of ternary complex formation: Cu(II), Ni, Zn or Cd iminodiacetic acid/amino-acid complexes // Talanta,18(11), 1163-1167. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(71\)80229-1](https://doi.org/10.1016/0039-9140(71)80229-1).

13. Andereg, G. (1982). Critical survey of stability constants of NTA complexes // Pure and applied chemistry, 54(12), 2693-2758. <http://dx.doi.org/10.1351/pac198254122693>.

14. Tandon, J.P. & Sharma, G. (1971). Potentiometric studies on ternary complex formation between Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), nitrilotriacetic acid and amino acid // Journal für praktische chemie, 313(6), 993-998. <https://doi.org/10.1002/prac.19713130602>.

15. Kadima, W. & Rabenstein, D.L. (1990). Nuclear magnetic resonance studies of the solution chemistry of metal complexes. 26. Mixed ligand complexes of cadmium, nitrilotriacetic acid, glutathione, and related ligands // Journal of inorganic biochemistry, 38(4), 277-288. [https://doi.org/10.1016/0162-0134\(90\)80003-G](https://doi.org/10.1016/0162-0134(90)80003-G).

16. Shoukry, M.M. (1990). Mixed ligand complexes of cadmium(II) involving nitrilotriacetic acid // Proceedings of the Indian academy of science - Chemical sciences, 102(1), 19-24. <https://doi.org/10.1007/BF02861566>.

17. Srivastava, S.K., Gupta, V.K., Tiwari, B.B. & Ali, I. (1993). Electrophoretic determination of stability constants of Zn(II)- and Cd(II)-nitrilotriacetate-penicillamine mixed complexes // Journal of chromatography A, 635(1), 171-175. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(93\)83130-K](https://doi.org/10.1016/0021-9673(93)83130-K).

18. Oyama, N., Matsuda, H. & Ohtaki, H. (1977). A potentiometric study on complex formation of cadmium(II) and lead(II) ions with ethylenediaminetetraacetic acid // Bulletin of the chemical society of Japan, 50(2), 406-409. <https://doi.org/10.1246/bcsj.50.406>.

АМИНОАЦЕТАТНЫЕ, АМИНОДИАЦЕТАТНЫЕ, АМИНОТРИАЦЕТАТНЫЕ И
ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ КАДМИРОВАНИЯ

19. Jensen, C.F., Deshmukh, S., Jakobsen, H.J., Inners, R.R. & Ellis, P.D. (1981). Cadmium-113 nuclear magnetic resonance studies of cadmium-ethylenediaminetetraacetic acid complexes // *Journal of the American chemical society*, 103(13), 3659-3666. <https://doi.org/10.1021/ja00403a009>.
20. Anderegg, G. *Critical survey of stability constants of EDTA complexes*. Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt: Pergamon press, 1977. 42 p.
21. Pureu, D., Kozlovskii, E., Gruzdev, M. & Kumeev, R. (2011). Thermodynamic and NMR studies of mixed-ligand complex formation of cadmium ethylenediaminetetraacetate with diamines in an aqueous solution // *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 103(3), 1073-1077. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-1138-5>.
22. Vasilev, V.P., Kozlovskij, E.V. & Chistyakova, G.V. (1987). Thermochemistry of reactions of nickel, copper, zinc and cadmium ethylenediaminetetraacetates with iminodiacetate and nitrilotriacetate in aqueous solutions // *Journal of inorganic chemistry*, 32(6), 1521-1523. (In Russ.).
23. Barrie, P.J., Gyani, A., Motevalli, M. & O'Brien, P. (1993). Solid-state cadmium-113 NMR studies on cadmium complexes with glycine, l-alanine, and l-cysteine // *Inorganic chemistry*, 32(18), 3862-3867. <https://doi.org/10.1021/ic00070a016>.
24. Liu, B.-X. & Xu, D.-J. (2005). A two-dimensional cadmium(II)-iminodiacetate polymer // *Acta crystallographica. Sect. E*, 61(6), m1218-m1220. <https://doi.org/10.1107/s1600536805015801>.
25. Polyakova, I.N., Poznyak, A.L., Sergienko, V.S. & Stopolyanskaya, L.V. (2001). Crystal structure of acid ethylenediaminetetraacetates $[Cd(H_2Edta)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ and $[Mn(H_2O)_4][Mn(H_2DTPA)(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$ // *Crystallography reports*, 46(1), 40-45. <https://doi.org/10.1134/1.1343124>.
26. Solans, X., Font-Bardia, M., Aguiló, M., Arostegui, M. & Oliva, J. (1987). Structures of ethylenediaminetetraacetato(3-) metal complexes. I. Complexes with Co, Mg and Cd metals // *Acta crystallographica. Sect. C*, 43(4), 648-651. <https://doi.org/10.1107/S0108270187094666>.
27. Soufeena, P.D., Subin Kumar, K. & Aravindhakhan, K.K. (2018). Novel thermally stable photoluminescent trinuclearcadmium(II) EDTA complex // *Materials today: Proceedings*, 5(5), Part 3, 16790-16799. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.017>.
28. Wang, X.F., Wang, Y.F., Wang, J., Zhang, Zh.H., Gao, J., Liu, B., Jiang, Y.Ch. & Zhang, X.D. (2008). Synthesis and structures of seven-coordinate $K_3[Cd(Dtpa)]$, $K_2[Cd(H_2O)_4][Cd(Edta)(H_2O)]_2 \cdot 2H_2O$, and $Na_2[Cd(H_2O)_4][Cd(Edta)(H_2O)]_2 \cdot 2H_2O$ // *Russian journal of coordination chemistry*, 34(8), 555-563. <https://doi.org/10.1134/s1070328408080010>.
29. Yang, E.-L., Jiang, Y.-L., Wang, Y.-L. & Liu, Q.-Y. (2010). Poly[[aqua(μ_7 -ethylenediaminetetraacetato)dicadmium(II)] monohydrate] // *Acta crystallographica. Sect. C*, 66(9), m231-m234. <https://doi.org/10.1107/s0108270110029124>.
30. Poray-Koshits, M.A. & Polynova, T.N. (1984). Stereochemistry of metal complexonates based on ethylenediaminetetraacetic acid and its diamine analogues // *Coordination chemistry*, 10(6), 725-772. (In Russ.).
31. Solans, X., Font-Altaba, M., Oliva, J. & Herrera, J. (1985). Crystal structures of ethylenediaminetetraacetato-metal complexes. II. Catena-2,2,2,2-tetraaqua- μ -ethylenediaminetetraacetato-cadmiummanganese dihydrate, $[Cd(C_{10}H_{12}N_2O_8)Mn(OH_2)_4]_n \cdot 2nH_2O$ // *Acta crystallographica. Sect. C*, 41(7), 1020-1022. <https://doi.org/10.1107/s0108270185006412>.
32. Balmont-Sánchez, J.C., Ruiz-González, N., Frontera, A., Matilla-Hernández, A., Castiñeiras, A. & Nicolás-Gutiérrez, J. (2020). Anion-cation recognition pattern, thermal stability and DFT-calculation in the crystal structure of $H_2dap[Cd(HEdta)(H_2O)]$ salt ($H_2dap = H_2(N_3,N_7)$ -2,6-diaminopurinium cation // *Crystals*, 10(4), 304. <https://doi.org/10.3390/cryst10040304>.
33. Dyatlova, N.M., Temkina, V.Ya. & Popov, K.I. (1988). *Complexones and metals complexonates*. Moscow: Chemistry publ. 544 p. (In Russ.).
34. Vlannes, P.N., Strauss, S.W. & Brown, B.F. Cadmium electroplating. U. S. Patent № 2862860. Patented 1958.
35. Kudryavtsev, N.T., Tyutina, K.M., Fatkh-Alla, M.I. & Tyurina, N.A. Method for electrolytic cadmium plating. USSR author's certificate № 166868. Published 1964. (In Russ.).
36. Fatkh-Alla, M.I., Kudryavtsev, N.T. & Tyutina, K.M. (1965). Cadmium electrolytic plating from noncyanide complex electrolytes // *Protection of metals*, 1(3), 308-313. (In Russ.).
37. Kudryavtsev, N.T. (1979). *Electrochemical metal coatings*. Moscow: Chemistry publ. 352 p. (In Russ.).
38. Gorodiskiy, A.V., Kublanovskiy, V.S., Nikitenko, V.N., Litovchenko, K.I. (1982). Mass transfer in electrochemical separation of cadmium(II) from iminodiacetic electrolytes // *Electrochemistry*, 18(11), 1468-1473. (In Russ.).
39. Nikitenko, V.N., Litovchenko, K.I. & Kublanovskiy, V.S. (1998). Concentration variation in the diffusion layer accompanying reduction of cadmium(II) from the iminodiacetate electrolyte // *Russian journal of electrochemistry*, 34(5), 435-439. eLIBRARY ID: 27831592. EDN: <https://elibrary.ru/XLAZYL>.
40. Lipin, A.I., Uspenskiy, S.I. & Matveeva, N.A. Electrolyte for metals deposition. USSR author's certificate № 177733. Published 1965. (In Russ.).
41. Joachim, T. & Beckwith, M.M. Method and composition for electroplating cadmium (B).U. S. Patent № 3577327. Patented 1971.
42. Egorushkina, N.N., Sergusheva, V.P., Malinina, I.I., Pavlova, L.A., Uspenskiy, S.I. & Usacheva, G.P. Cadmium plating bath. USSR author's certificate № 918338. Published 1982. (In Russ.).
43. Bogatyrev, A.B. Cadmium plating bath. USSR author's certificate № 1211341. Published 1986. (In Russ.).
44. Ilin, V.A. (1993). The brief guide for electroplater. Saint Petersburg: Polytechnics publ.
45. Lerner, M.E. & Galushko, A.D. Bath for cadmium plating. USSR author's certificate № 117893. Published 1958. (In Russ.).
46. Dzhaferov, E.A. & Musaev, A.N. (1966). Cadmium electrodeposition from alkaline ethylenediaminetetraacetate electrolyte // *Doklady akademii nauk azerbaydzhanskoy SSR*, 22(9), 32-34. (In Russ.).
47. Sazhurnyan, A. & Zakharyan, E. (1968). Noncyanide cadmium plating on the base of trilon B // *Industry of Armenia*, (5), 70-71.
48. Napukh, O.S. & Lozhkina, T.V. (1972). Cadmium electrodeposition from ethylenediaminetetraacetate electrolyte // *Protection of metals*, 8(2), 216-218. (In Russ.).

49. Chebokсарov, V.A., Gutman, A.S. & Yushkova, Z.A. Electrolyte for cadmium electrolytic plating. USSR author's certificate № 333220. Published 1972. (In Russ.).
50. Kovyazina, L.I., Butorina, K.N. & Ovchinnikova, T.M. (1974). Study of applicability of trilon B in the cadmium plating electrolyte // Journal of applied chemistry, 47(5), 59-61. (In Russ.).
51. Podlevskikh, I.P., Kovyazina, L.I. & Ovchinnikova, T.M. (1974). Study of possibility of material balance in the cadmium plating electrolyte // Journal of applied chemistry, 47(10), 2236-2239. (In Russ.).
52. Popilov, L.Y. Advices for factory technologist. Reference book. Leningrad: Lenizdat publ., 1975. 264 p. (In Russ.).
53. Kublanovskiy, V.S., Litovchenko, K.I. & Nikitenko, V.N. (1978). Trilonate electrolytes for cadmium plating // Electrode processes by deposition and dissolution of metals. Kiev: Naukova dumka, P. 6-12. (In Russ.).
54. Livshits, A.B., Cherkasova, G.S. & Loshkarev, Yu.M. Electrolyte for cadmium plating. USSR author's certificate № 665026. Published 1979. (In Russ.).
55. Gorodiskiy, A.V., Kublanovskiy, V.S., Nikitenko, V.N., Litovchenko, K.I. & Kozachek, V.V. Electrolyte for cadmium plating. USSR author's certificate № 718501. Published 1980. (In Russ.).
56. Ilin, V.A. (1983). Zinc, cadmium, tin, and lead plating. Leningrad: Mechanical engineering publ. 87 p. (In Russ.).
57. Kublanovskiy, V.S., Litovchenko, K.I., Nikitenko, V.N., Stezeryanskiy, E.A. & Shvab, N.A. (1986). The choice of the optimum parameters of a pulsed current in the electrodeposition of cadmium(II) from a trilonate electrolyte // Ukrainian chemistry journal, 52(1), 32-36. (In Russ.).
58. Oleshko, S.I., Voylenko, Yu.P. & Silaeva, O.I. Electrolyte for cadmium plating. USSR author's certificate № 1675396. Published 1991. (In Russ.).
59. Sigel, A., Sigel, H. & Sigel, R.K.O. (2013). Metal ions in life science. V. 11. Cadmium: From toxicity to essentiality. Dordrecht: Springer science+business media. 560 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-5179-8>.
60. Cadmium toxicity. New aspects in human disease, rice contamination, and cytotoxicity. (2019). Editors Himeno S. & Aoshima K. Singapore: Springer nature Singapore pte ltd. 190 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-3630-0>.
61. Scharpf, L.G., Hill, I.D., Wright, P.L., Plank, J.B., Keplinger, M.L. & Calandra, J.C. (1972). Effect of sodium nitrilotriacetate on toxicity, teratogenicity, and tissue distribution of cadmium // Nature, 239(5369), 231-234. <https://doi.org/10.1038/239231b0>.
62. Cantilena, L.R., Klaassen, C.D. (1980). The effect of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and EDTA plus salicylate on acute cadmium toxicity and distribution // Toxicology and applied pharmacology, 53(3), 510-514. [https://doi.org/10.1016/0041-008X\(80\)90363-4](https://doi.org/10.1016/0041-008X(80)90363-4).
63. Engström, B., Norin, H., Jawaid, M. & Ingman, F. (1980). Influence of different Cd-EDTA complexes on distribution and toxicity of cadmium in mice after oral or parental administration // Acta pharmacologica et toxicologica, 46(3), 219-234. <https://doi.org/10.1111/j1600-0773.1980.tb02446.x>.
64. McLeese, D.W. & Ray, S. (1986). Toxicity of CdCl₂, CdEDTA, CuCl₂, and CuEDTA to marine invertebrates // Bulletin of environmental contamination and toxicology, 36(1), 749-755. <https://doi.org/10.1007/BF01623579>.
65. Peraferrer, C., Martínez, M., Poch, J. & Villaescusa, I. (2012). Toxicity of metal-ethylenediaminetetraacetic acid solution as function of chemical speciation: an approach for toxicity assessment // Archives environmental contamination and toxicology, 63(4), 484-494. <https://doi.org/10.1007/s00244-012-9788-x>.
66. Ganesan, P., Kumaraguru, S.P., Popov, B.N. (2007). Development of compositionally modulated multi-layer Zn-Ni deposits as replacement for cadmium // Surface and coatings technology, 201(18), 7896-7904. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.03.033>.
67. Conde, A., Arenas, M.A. & de Damborenea, J.J. (2011). Electrodeposition of Zn-Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel // Corrosion science, 53(4), 1489-1497. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.021>.
68. Agüero, A., del Hoyo, J.C., García de Blas, J., García, M., Gutiérrez, M., Madueño, L. & Ulargui, S. (2012). Aluminum slurry coatings to replace cadmium for aeronautic application // Surface and coatings technology, 213, 229-238. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.052>.
69. Tarantseva, K.R., Nikolotov, A.D. & Emurlaeva, E.P. (2014). Electrodeposition of zinc-tin alloy from stabilized pyrophosphate electrolyte as alternative of cadmium coating // Corrosion: materials, protection, (3), 27-30. (In Russ.). EDN: <https://elibrary.ru/RWOQNH>.
70. Stopic, M.D. & Friedrich, B.G. (2016). Electrodeposition, characterization and corrosion investigation of galvanic tin-zinc layers from pyrophosphate baths // Military technical courier, 64(3), 649-669. <https://doi:10.5937/vojtehg64-10578>.

Information about the author

E.G. Afonin – senior researcher, Kaluga research institute of telemechanical devices.

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

Статья поступила в редакцию 15 сентября 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 15 Sep 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.



Научная статья

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)

УДК 66.074.2:665.644

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.019



ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УЛАВЛИВАНИЯ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ КАТАЛИЗАТОРА СЕПАРАЦИОННЫМ УСТРОЙСТВОМ С ДУГООБРАЗНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Эльмира Ильгизьяровна Салахова¹, Вадим Эдуардович Зинуров²,
Азалия Айратовна Абдуллина³, Оксана Сергеевна Дмитриева⁴
Мадышев Ильнур Наилевич⁵, Вячеслав Владимирович Титенков⁶

^{1, 4, 5} Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

^{2, 3, 6} Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия

¹ salahova.elmira@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2915-1980>

² vadd_93@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1380-4433>

³ azalkaabdullina69826@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4047-4919>

⁴ ja_deva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6221-0167>

⁵ ilnyr_91@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9513-894X>

⁶ vyacheslavT90@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-7314-2194>

Аннотация. Механическое разрушение частиц катализатора в псевдооживленном слое значительно сокращает срок их службы и увеличивает эксплуатационные расходы. Процессы дробления и истирания частиц катализатора зависят от множества факторов и приводят к образованию мелкодисперсной пыли, которая будет вынесена из реактора газовым потоком. Главной проблемой на производстве является недостаточная высокая степень очистки выбросов газов от катализаторной пыли с помощью циклонов. В работе авторским коллективом предложена конструкция сепарационного устройства с дугообразными элементами и решеткой, состоящих из множества пластин. Представлена трехмерная модель устройства. Описан механизм улавливания мелкодисперсных частиц в нем. Отмечено конструктивное расположение дугообразных элементов в рядах друг относительно друга. Исследование улавливания твердых частиц пыли сепарационным устройством с дугообразными элементами проводилось численным путем в программном комплексе Ansys-Fluent. В ходе исследований было изучено влияние расходных характеристик потока газа, размер частиц пыли, толщина дугообразных элементов на эффективность работы устройства. Получено, что при меньших толщинах дугообразных элементов (2–3 мм) достигается наибольшая эффективность сепарационного устройства, т.к. волнообразная структура потока близка к идеальной. Наиболее оптимальной скоростью газопылевого потока на входе в сепарационное устройство является 0,5–1 м/с. Эффективность аппарата в среднем составляет 86,5 %. Обработку опытных данных произвели в критериях подобия, построив зависимость $E_u = f(Re)$. Установлено, что во время абразивного истирания частиц в качестве аппарата улавливания можно использовать сепарационное устройство с дугообразными элементами, высокая эффективность при низком перепаде давления достигается за счет создания упорядоченной волнообразной структуры газопылевого потока, на основе которой возникают центробежные силы высоких значений при относительно низких скоростях газа на входе в устройство.

Ключевые слова: сепарационное устройство, улавливание частиц, мелкодисперсные частицы катализатора, сепарация частиц из газа, центробежный пылеуловитель, циклон, центробежное разделение, инерционный пылеуловитель, численное моделирование движения частиц.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам СП–3577.2022.1.

Для цитирования: Численное моделирование улавливания мелкодисперсных частиц катализатора сепарационным устройством с дугообразными элементами / Э. И. Салахова [и др.] // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 161–168. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.019. EDN: <https://elibrary.ru/PGCJVK>.

Original article

NUMERICAL SIMULATION OF THE CAPTURE OF FINE PARTICLES OF A CATALYST BY A SEPARATION DEVICE WITH ARCU-SHAPED ELEMENTS

Elmira I. Salakhova¹, Vadim E. Zinurov², Azaliya A. Abdullina³,
Oksana S. Dmitrieva⁴, Ilnur N. Madyshev⁵, Vyacheslav V. Titenkov⁶

^{1, 4, 5} Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

^{2, 3, 6} Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

¹ salakhova.elmira@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2915-1980>

² vadd_93@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1380-4433>

³ azalkaabdullina69826@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4047-4919>

⁴ ja_deva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6221-0167>

⁵ ilnyr_91@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9513-894X>

⁶ vyacheslavT90@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-7314-2194>

Abstract. Mechanical destruction of catalyst particles in the fluidized bed significantly shortens their service life and increases operating costs. The processes of crushing and abrasion of catalyst particles depend on many factors and lead to the formation of fine dust, which will be carried out of the reactor by the gas stream. The main problem in production is an insufficiently high degree of purification of flue gas emissions from catalyst dust using cyclones. In the work, the team of authors proposed the design of a separation device with arc-shaped elements and a lattice consisting of many plates. A three-dimensional model of the device is presented. The mechanism of capturing fine particles in it is described. The constructive arrangement of arc-shaped elements in rows relative to each other is noted. The study of the capture of solid dust particles by a separation device with arc-different elements was carried out numerically in the Ansys Fluent software package. During the research, the influence of the flow characteristics of the gas flow, the size of dust particles, the thickness of the arc-shaped elements on the efficiency of the device was studied. It is found that with smaller thicknesses of arc-shaped elements (2-3 mm), the greatest efficiency of the separation device is achieved, since the wave-like structure of the flow is close to ideal. The most optimal velocity of the gas-dust flow at the entrance to the separation device is 0.5-1 m / s. The efficiency of the apparatus is on average 86.5%. The experimental data were processed in similarity criteria, constructing the dependence $Eu = f(Re)$. It is established that during the abrasive abrasion of particles in the quality of the capture apparatus, a separation device with arc-shaped elements can be used, high efficiency with a low pressure drop is achieved by creating an ordered wave-like structure of the gas-dust flow, on the basis of which centrifugal forces of high values arise at relatively low gas velocities at the inlet to the device.

Keywords: separation device, particle trapping, fine catalyst particles, separation of particles from gas, centrifugal dust collector, cyclone, centrifugal separation, inertial dust collector, numerical simulation of particle motion.

Acknowledgements: the study was carried out with the financial support of the scholarship of the President of the Russian Federation to young scientists and postgraduate's SP – 3577.2022.1.

For citation: Salakhova, E.I., Zinurov, V.E., Abdullina, A.A., Dmitrieva, O.S., Madyshev, I.N. & Titenkov, V.V. (2024). Numerical simulation of the capture of fine particles of a catalyst by a separation device with arc-shaped elements. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 161-168. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.019. EDN: <https://elibrary.ru/PGCJVK>.

ВВЕДЕНИЕ

Реакторы с кипящим слоем используются для широкого класса каталитических реакций в системах газ–твёрдое тело в химической и нефтеперерабатывающей промышленности. Важную роль при эксплуатации процесса играет катализатор, который в псевдооживленном слое обычно циркулирует между реакторами и поэтому неизбежно механически повреждается [1, 2].

Основные механизмы, объясняющие разрушение частиц при перемешивании: истирание, фрагментация и декрепитация [3, 4]. Стоит отметить два основных фактора, определяющих скорость истирания материалов: условия процесса (давление, температура, скорость газа и твёрдого тела, время пребывания твёрдого вещества, тип химической реакции, конструкция аппарата) и свойства материала (текстура катализатора, механическая прочность, форма, размер, шероховатость поверхности, твёрдость и микротрещины) [5]. Что касается влияния размера частиц на их истирание, то наиболее важным фактором является удельная площадь поверхности, однако в нескольких работах показано, что при одинаковой скорости псевдооживления мелкие частицы истираются сильнее, чем более крупные [6].

Частицы, образующиеся при разрушении, обычно имеют небольшой размер и выносятся из системы газовым потоком, что приводит к уменьшению запаса катализатора. В этом случае в реактор с циркулирующим псевдооживленным слоем необходимо подавать свежий катализатор, чтобы обеспечить нормальное функционирование процесса и его активность. При этом затраты промышленности на замену катализатора и остановку процесса могут быть очень высоки. Предметом серьезного беспокойства является не только стабильность катализатора, но и экологические проблемы, связанные с попаданием катализаторной пыли в атмосферу [7].

В верхней части реактора имеются циклоны для улавливания пыли катализатора [8, 9]. В циклонах также происходит истирание частиц при их столкновении друг с другом и о стенки, что приводит к раскалыванию шероховатой поверхности с образованием более мелких частиц с узким распределением по размерам [6, 7]. Большая часть грязной мелочи, образующейся во время абразивного истирания, размером ≤ 20 мкм проходит через циклон, что существенно снижает степень

очистки выбросов дымовых газов от катализаторной пыли в атмосферу.

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Для улучшения степени очистки от твёрдых частиц катализаторной пыли в реакторе с псевдооживленным слоем вместо циклона предлагается использовать сепарационное устройство с дугообразными элементами (рис. 1). Основой конструкции являются несколько ряды дугообразных элементов 2 и сепарационная решетка 4, заключенные в корпус 3. Сепарационная решетка 4 состоит из продольных 5 и поперечных V-образных 6 пластин. В нижней части устройства располагается бункер 7.

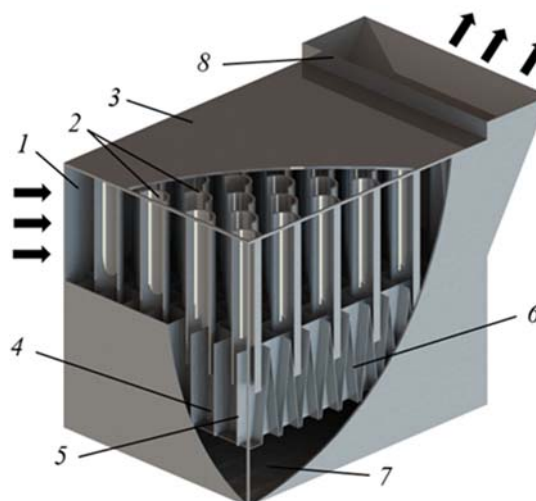


Рисунок 1 – 3D модель сепарационного устройства с дугообразными элементами (вид с разрезом): 1 – входной патрубок; 2 – дугообразные элементы; 3 – корпус; 4 – сепарационная решетка; 5 – продольные пластины; 6 – поперечные V-образные пластины; 7 – бункер; 8 – выходной патрубок

Figure 1 – 3D model of a separation device with arc-shaped elements (split view): 1 - inlet pipe; 2 - arc-shaped elements; 3 - housing; 4 - separation grate; 5 - longitudinal plates; 6 - transverse V-shaped plates; 7 - hopper; 8 - outlet pipe

Улавливание частиц в сепарационном устройстве осуществляется за счет инерционных, центробежных и гравитационных сил [10–12]. Запыленный газ входит в устройство через входной патрубок 1 и набегае на дугообразные элементы 2, которые расположены относительно направления движения газа вогнутой стороной. В ходе огибания запыленным газом дугообразных элементов возникают центробежные силы, действующие на частицы, что приводит к их выбиванию из структурированного движущегося потока к поверх-

ности элементов 2 [13, 14]. Так, за счет геометрической формы дугообразных элементов 2 внутри них и непосредственно за ними образуются слабовыраженные завихрения, которые создают застойные зоны. Таким образом, большинство частиц после контакта с дугообразными элементами 2 отскакивает в застойные зоны и постепенно, находясь в них под действием сил гравитации, оседают в бункер 7. Наиболее крупные частицы не успевают двигаться в сепарационном устройстве по искривленным линиям тока газа и за счет сил инерции выбиваются из запыленного потока. Очищенный газ от частиц покидает сепарационное устройство через выходной патрубок 8 в верхней его части (рис. 1).

Важным конструктивным элементом предлагаемого устройства является сепарационная решетка 4. Во-первых, ее продольные пластины 5 играют роль ребер жесткости для закрепления дугообразных элементов 2 в нижней части с помощью имеющихся прорезей в них. Во-вторых, сепарационная решетка 4 позволяет минимизировать количество восходящих потоков газа, которые возвращают уловленные частицы из нижней части устройства обратно в волнообразную структуру газа. В частности, V-образные пластины решетки 6 расположены относительно друг друга таким образом, что в нижней части образуются щели небольших размеров до 10 мм, предназначенные для ссыпания уловленных частиц в бункер. При этом обратное течение газа, т.е. образование восходящих потоков, сведено к минимуму при данном конструктивном исполнении.

Расстояние между рядами дугообразных элементов l , м определяется по формуле:

$$l = \sqrt{0,75d}, \quad (1)$$

где d – диаметр линии, проходящей через середину стенки дугообразных элементов, м (рис. 2).

Необходимо отметить, что выбор параметра d обусловлен возможностью исключения учета толщины дугообразных элементов δ в формуле (1).

Расстояние между соседними дугообразными элементами в каждом ряду соответствует диаметру d . Элементы в соседних рядах располагаются таким образом, что находятся посередине между двумя дугообразными элементами переднего и заднего рядов, образуя шахматную компоновку элементов в корпусе устройства (рис. 2).

Расстояние между рядами дугообразных элементов l , которое вычисляется по формуле (1), было получено на основании общеиз-

вестной формулы для прямоугольного треугольника $\triangle FCE$. Видно, что расстояние l соответствует длинам отрезков AB и FC . В свою очередь длина отрезка FE соответствует $d/2$, длина отрезка EC соответствует диаметру большей окружности и, соответственно, диаметру дугообразного элемента d (рис. 2).

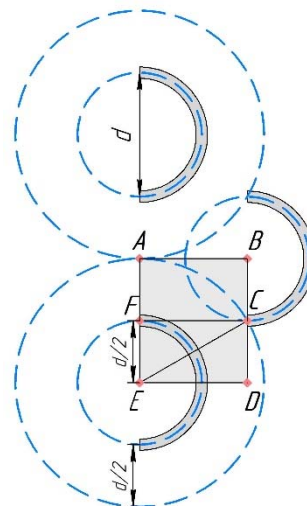


Рисунок 2 – Концепция расположения дугообразных элементов относительно друг друга (вид сверху)

Figure 2 – The concept of the arrangement of arc-shaped elements relative to each other (topview)

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Целью работы является исследование разработанного сепарационного устройства для очистки газов от катализаторной пыли. Задачи исследования заключаются в проведении численного исследования улавливания мелкодисперсных частиц в сепарационном устройстве с дугообразными элементами, изучении влияния расходных характеристик потока, размера частиц на эффективность работы устройства.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Численное моделирование выполнялось в программном продукте Ansys Fluent. На первом этапе была создана трехмерная твердотельная модель сепарационного устройства. Далее в ней был выделен проточный объем, на основе которого была сгенерирована расчетная сетка, состоящая из элементов полиэдрической формы.

При моделировании газодинамики в программном комплексе решалось уравнение Навье-Стокса, которое дополнялось уравне-

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УЛАВЛИВАНИЯ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ КАТАЛИЗАТОРА СЕПАРАЦИОННЫМ УСТРОЙСТВОМ С ДУГООБРАЗНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

нием неразрывности потока. В качестве модели турбулентности была выбрана $k-\omega$ SST.

Основные размеры твердотельной модели сепарационного устройства: диаметр и высота дугообразных элементов – 30 и 250 мм соответственно, высота и длина сепарационного устройства – 480 и 440 мм соответственно, высота сепарационной решетки – 250 мм, размеры входного патрубка – 148×315 мм, размеры выходного патрубка – 25×315 мм, угол наклона выходного патрубка – 10°, расстояние от нижней части сепарационной решетки до бункера – 100 мм.

При численном моделировании на дне устройства задавалось условие прилипания, на всех остальных стенках задавалось условие отпрыгивания частиц. Учитывая, что геометрия по ширине устройства не изменяется, для упрощения расчетов использовалось условие симметрии. Также варьировались некоторые параметры: входная скорость газопылевого потока W от 0,5 до 5 м/с, размер частиц от 10 до 170 мкм и толщина дугообразных элементов δ от 2 до 4,5 мм. На выходе из сепарационного устройства задавалось атмосферное давление p_a , равное 101325 Па, плотность частиц составляла 3400 кг/м³, плотность воздуха принималась равной 1,204 кг/м³, коэффициент кинематической вязкости воздуха ν составлял $15,06 \cdot 10^{-6}$ м²/с.

Эффективность улавливания мелкодисперсных частиц сепарационным устройством с дугообразными элементами E рассчитывалась по формуле:

$$E = \frac{n_p}{n}, \quad (2)$$

где n_p – количество частиц, которые были уловлены сепарационным устройством; n – количество частиц, которые были запущены в сепарационное устройство.

Для определения гидравлического сопротивления рассчитывался критерий Эйлера Eu , характеризующий соотношение сил давления и сил инерции:

$$Eu = \frac{\Delta p}{\rho W_h^2}, \quad (3)$$

где Δp – потери давления в сепарационном устройстве с дугообразными элементами, Па; W_h – скорость в сужении между дугообразными элементами, м/с.

Потери давления Δp в устройстве рассчитывались по выражению:

$$\Delta p = p - p_a, \quad (4)$$

где p – давление на входе в сепарационное устройство с дугообразными элементами, Па.

Скорость в сужении между дугообразными элементами W_h рассчитывалась по выражению:

$$W_h = 2W, \quad (5)$$

которое было получено на основе уравнения неразрывности:

$$\rho WF = \text{const}, \quad (6)$$

где F – площадь сечения, через которое протекает газопылевой поток, м².

В расчетах использовался критерий Рейнольдса, характеризующий отношение сил инерции к силам трения:

$$Re = \frac{W_h d}{\nu}. \quad (7)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований показали, что сепарационное устройство с дугообразными элементами способно улавливать частицы 20 мкм и более с достаточно большой эффективностью (рис. 3–5).

Основным фактором, который нужно учитывать при расчете сепарационного устройства, является скорость газового потока. Она должна быть невысокой и равной 0,5–1 м/с, причем стоит помнить, что скорость потока должна быть ниже скорости уноса осевшей в бункер пыли для предотвращения ее возврата в основной поток. Для частиц пыли размером 20–25 мкм достигается степень улавливания 80 % при скорости движения потока 0,5 м/с (рис. 3).

Изучено влияние толщины дугообразных элементов на эффективность работы устройства по очистке газового потока от мелкодисперсных твердых частиц, результаты представлены графически на рис. 3–5. В среднем эффективность сепарационного устройства при улавливании частиц размером от 10 до 170 мкм при толщине дугообразных элементов 2, 3 и 4,5 мм составляет 86,7, 88,9 и 83,8 % соответственно. Видно, что при меньших толщинах дугообразных элементов (2–3 мм) достигается наибольшая эффективность сепарации частиц из запыленного газа. Это объясняется тем, что при данных толщинах структура потока близка к идеальной. При увеличении толщины дугообразных элементов, начиная с определенного размера, она начинает влиять на структуру потока. Появляются дополнительные точки вихреобразования, которые отрицательно влияют на сепарацию частиц из газового потока.

Отличительной особенностью сепарационного устройства является низкое гидравлическое сопротивление. Характер движения потока преимущественно турбулентный. При

входной скорости газопылевого потока 0,5 – 1 м/с гидравлическое сопротивление устройства составляет от 14 до 100 Па при различных вариантах изготовления толщины дугообразных элементов.

Эффективность сепарационного устройства при улавливании частиц от 10 до 170 мкм при входной скорости запыленного газа 0,5, 1, 3 и 5 м/с составляет в среднем 90,2, 83,8, 85,3 и 87,4 % соответственно при толщине дугообразных элементов 2 мм. При скорости 0,5 м/с частицы размером более 25 мкм улавливаются с эффективностью близкой к 100 % (рис. 3).

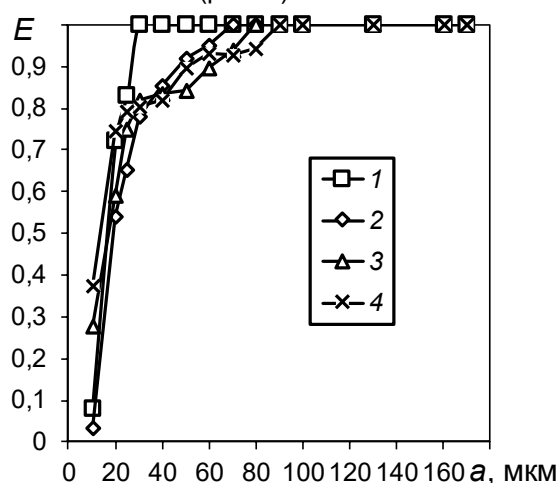


Рисунок 3 – Зависимость эффективности улавливания мелкодисперсных частиц сепарационным устройством от их диаметра при различной входной скорости запыленного газа W , м/с: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5. Толщина дугообразных элементов 2 мм

Figure 3 – Dependence of efficiency of catching fine particles by separation device on their diameter at different input velocity of dusty gas W , m/s: 1 - 0,5; 2 - 1; 3 - 3; 4 - 5. Thickness of arc-shaped elements 2 mm

При увеличении толщины дугообразных элементов до 3 мм эффективность сепарационного устройства составляет в среднем 89,2, 84,7, 91,3 и 90,7 % при скорости 0,5, 1, 3 и 5 м/с соответственно. По мере увеличения скорости повышается эффективность улавливания частиц размером до 25 мкм, т.к. центробежные силы увеличиваются. Однако эффективность улавливания более крупных частиц может снижаться, т.к. вероятность их отскока от стенок дугообразных элементов обратно в поток увеличивается (рис. 4).

Эффективность сепарационного устройства при улавливании частиц от 10 до 170 мкм при входной скорости запыленного газа 0,5, 1, 3 и 5 м/с составляет в среднем 87,9, 85,1, 80,7 и 81,4 % соответственно при толщине дугообразных элементов 4,5 мм.

При этом эффективность улавливания частиц размером до 25 мкм составляет в среднем 22,5, 18,2, 37,3 и 48,4 при входной скорости газа 0,5, 1, 3 и 5 м/с соответственно (рис. 5).

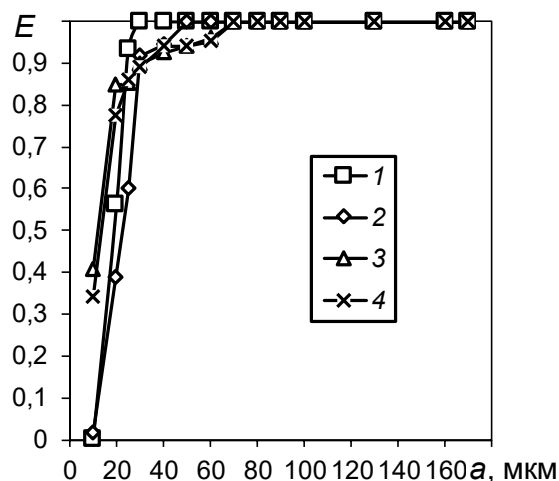


Рисунок 4 – Зависимость эффективности улавливания мелкодисперсных частиц сепарационным устройством от их диаметра при различной входной скорости запыленного газа W , м/с: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5. Толщина дугообразных элементов 3 мм

Figure 4 – Dependence of efficiency of catching fine particles by separation device on their diameter at different input velocity of dusty gas W , m/s: 1 - 0,5; 2 - 1; 3 - 3; 4 - 5. Thickness of arc-shaped elements 3 mm

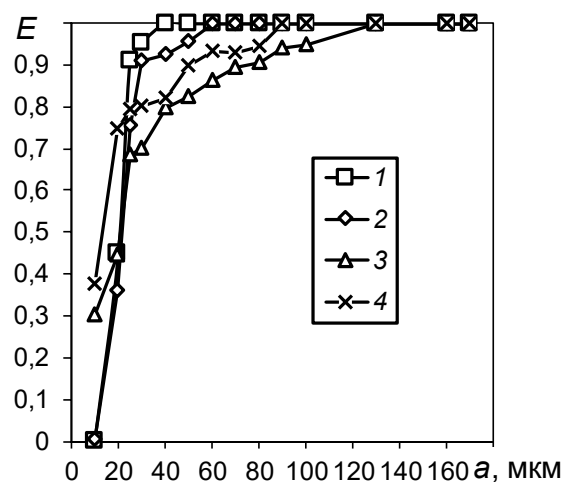


Рисунок 5 – Зависимость эффективности улавливания мелкодисперсных частиц сепарационным устройством от их диаметра при различной входной скорости запыленного газа W , м/с: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5. Толщина дугообразных элементов 4,5 мм

Figure 5 – Dependence of efficiency of catching fine particles by separation device on their diameter at different input velocity of dusty gas W , m/s: 1 - 0,5; 2 - 1; 3 - 3; 4 - 5. Thickness of arc-shaped elements 4,5 mm

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УЛАВЛИВАНИЯ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ КАТАЛИЗАТОРА СЕПАРАЦИОННЫМ УСТРОЙСТВОМ С ДУГООБРАЗНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Подтверждением того, что при увеличении толщины дугообразных элементов волнообразная структура запыленного газового потока в устройстве претерпевает изменение, приводящее к появлению дополнительных точек вихреобразований, является рост коэффициента давления (критерия Эйлера). Так, при увеличении толщины дугообразных элементов от 2 до 4,5 мм числовое значение критерия Эйлера изменяется от 11,5 до 20,4. При этом числовое значение критерия Рейнольдса варьируется от 1693,2 до 18592,3 (рис. 6).

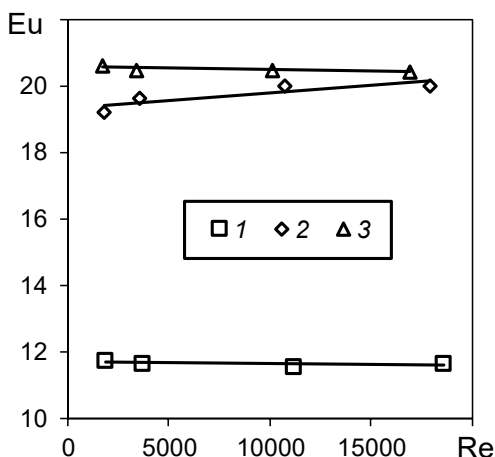


Рисунок 6 – Зависимость критерия Эйлера от критерия Рейнольдса при различной толщине дугообразных элементов δ, мм: 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4,5

Figure 6 – Dependence of the Euler criterion on the Reynolds criterion for different thicknesses of arcuate elements δ, mm: 1 - 2; 2 - 3; 3 - 4,5

Таким образом, использование сепарационного устройства с дугообразными элементами является целесообразным в качестве альтернативы использования циклонов для очистки газа или же после них для повышения общей эффективности работы, что позволит уменьшить эксплуатационные расходы на загрузку свежего катализатора и останов процесса эксплуатационный срок службы, а также снизить абразивный износ поверхности используемого оборудования.

ВЫВОДЫ

1. Сепарационная решетка из множества пластин способствуют повышению эффективности улавливания частиц в аппарате путем удерживания уловленных частиц в бункере, что предотвращает возврат частиц обратно в несущий поток.

2. При меньших толщинах дугообразных элементов (2–3 мм) достигается наибольшая эффективность сепарационного устройства,

т.к. волнообразная структура потока близка к идеальной.

3. Наиболее оптимальной скоростью газопылевого потока на входе в сепарационное устройство является 0,5–1 м/с. Эффективность аппарата в среднем составляет 86,5 %.

4. Коэффициент давления (критерий Эйлера) изменяется от 11,5 до 20,4 при толщине дугообразных элементов от 2 до 4,5 мм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хрисониди В.А., Басманова В.Р. Современные методы регенерации катализаторов, используемых в нефтегазовом синтезе // TheScientificHeritage. 2020. № 50-3. С. 41–44.

2. Collision characteristics and breakage evolution of particles in fluidizing processes / L. Yang [et al.] // Fuel Processing Technology. 2023. V. 243. P. 107654. DOI10.1016/j.fuproc.2023.107654.

3. Scala F., Chirone R., Salatino P. 6 - Attrition phenomena relevant to fluidized bed combustion and gasification systems : In Woodhead Publishing Series in Energy, Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasification. Abington : Woodhead Publishing, 2013. P. 254–315. DOI 10.1533/9780857098801.1.254.

4. Плотникова Н.В. Влияние фрагментации и репликации частиц на молекулярно-массовые характеристики 1,4-транс-полиизопрена при кратковременной полимеризации на титан-магниево катализаторе // Известия Уфимского научного центра РАН. 2020. № 2. С. 35–40. DOI 10.31040/2222-8349-2020-0-2-35-40.

5. Математическое моделирование изменения фракционного состава катализаторов дегидрирования в реакторе с кипящим слоем / А.Н. Катаев [и др.] // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 3. С. 60–66. DOI 10.18412/1816-0387-2015-3-60-66.

6. Attrition characteristics of limestone in gas-solid fluidized beds / P. Asiedu-Boateng [et al.] // Powder Technology. 2023. V. 419. P. 118342. DOI 10.1016/j.powtec.2023.118342.

7. Reppenhagen J., Werther J. Catalyst attrition in cyclones // Powder Technology. 2000. V. 113. № 1–2. P. 55–69. DOI 10.1016/S0032-5910(99)00290-9.

8. Асламов А.А., Асламова В.С., Мартинюк В.В. Замена противоточных циклонов на циклоны ПЦПО в блоке каталитического крекинга установки ГК-3 // Вестник Ангарского государственного технического университета. 2016. № 10. С. 83–86.

9. Хмелев В.Н., Шалунов А.В., Шалунова К.В. Усовершенствованная конструкция циклона для очистки промышленных газов от дисперсных примесей // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 104–106.

10. Влияние конструктивного оформления элементов прямоугольного сепаратора на эффективность очистки газа от твердых частиц / А.В. Дмитриев [и др.] // Вестник технологического университета. 2018. Т. 21. № 9. С. 58–61.

11. Dmitriev A.V., Zinurov V.E., Dmitrieva O.S. Collecting of finely dispersed particles by means of a separator with the arc-shaped elements // E3S Web of Conferences. 2019. V. 126. P. 00007. DOI 10.1051/e3sconf/201912600007.

12. Салахова Э.И., Дмитриев А.В., Зинуров В.Э. Исследование структуры газового потока в сепарационном устройстве с дугообразными элементами // Вестник технологического университета. 2022. Т. 25. № 5. С. 60–64. DOI 10.55421/1998-7072_2022_25_5_60.

13. Пылеулавливающее устройство для блоков дегидрирования парафиновых углеводородов с кипящим

слоем катализатора / Э.И. Салахова [и др.] // Катализ в промышленности. 2022. Т. 22. № 2. С. 57–64. DOI 10.18412/1816-0387-2022-2-57-64.

14. Numerical simulation of collection efficiency in separator with inclined double-T elements / V.E. Zinurov [et al.] // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2022. V. 981(4). P. 042024. DOI 10.1088/1755-1315/981/4/042024.

Информация об авторах

Э. И. Салахова – старший преподаватель кафедры «Процессы и аппараты химических технологий» НХТИ Казанского национального исследовательского технологического университета.

В. Э. Зинуров – кандидат технических наук, доцент кафедры «Инженерная графика» Казанского государственного энергетического университета.

А. А. Абдуллина – студент кафедры «Экономика и организация производства» Казанского государственного энергетического университета.

О. С. Дмитриева – кандидат технических наук, доцент кафедры «Оборудование пищевых производств» Казанского национального исследовательского технологического университета.

И. Н. Мадышев – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры «Оборудование пищевых производств» Казанского национального исследовательского технологического университета.

В. В. Титенков – студент кафедры «Атомные и тепловые электрические станции» Казанского государственного энергетического университета.

REFERENCES

1. Khrononidi, V.A. & Basmanova, V.R. (2020). Modern methods of regeneration of catalysts used in oil and gas synthesis. *The Scientific Heritage*, 50(3), 41-44. (In Russ.).
2. Yang, L., Song, C., Ai, L., Liu, F., Li, C., Zhu, D. & Guo, C. (2023). Collision characteristics and breakage evolution of particles in fluidizing processes. *Fuel Processing Technology*, 243, 107654. DOI 10.1016/j.fuproc.2023.107654.
3. Scala, F., Chirone, R. & Salatino, P. (2013). *6 - Attrition phenomena relevant to fluidized bed combustion and gasification systems*. Abington: Woodhead Publishing. DOI 10.1533/9780857098801.1.254.
4. Plotnikova, N.V. (2020). Influence of particle fragmentation and replication on molecular mass characteristics of 1,4-transpolyisoprene in short-term polymerization on a titanium-magnesium catalyst. *News of the Ufa Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2, 35-40. (In Russ.). DOI 10.31040/2222-8349-2020-0-2-35-40.
5. Kataev, A.N., Egorov, A.G., Egorova, S.R. & Lamberov, A.A. (2015). Mathematical Modeling of Changes in Particle Size Distribution of Dehydrogenation Catalysts in a Fluidized Bed Reactor. *Catalysis in industry*, 15(3), 60-66. (In Russ.). DOI 10.18412/1816-0387-2015-3-60-66.
6. Asiedu-Boateng, P., Asiedu, N.Y., Zivkovic, V. & Patience, G.S. (2023). Attrition characteristics of limestone in gas-

solid fluidized beds. *Powder Technology*, 419, 118342. DOI 10.1016/j.powtec.2023.118342.

7. Reppenhagen, J. & Werther, J. (2000). Catalyst attrition in cyclones. *Powder Technology*, 113(1-2), 55-69. DOI 10.1016/S0032-5910(99)00290-9.

8. Aslamov, A.A., Aslamova, V.S. & Martinyuk, V.V. (2016). Replacing the cyclones countercurrent cyclone PTSP block catalytic cracker GK-3. *Bulletin of the Angara State Technical University*, 10, 83-86. (In Russ.).

9. Khmelev, V.N., Shalunov, A.V. & Shalunova, K.V. (2009). Advanced cyclone design for cleaning industrial gases from dispersed impurities. *Polzunovskiy vestnik*, 3, 104-106. (In Russ.).

10. Dmitriev, A.V., Zinurov, V.E. & Dmitrieva, O.S. (2018). The influence of the design of rectangular separator elements on the efficiency of gas purification from solid particles. *Bulletin of the Technological University*, 21(9), 58-61. (In Russ.).

11. Dmitriev, A.V., Zinurov, V.E. & Dmitrieva, O.S. (2019). Collecting of finely dispersed particles by means of a separator with the arc-shaped elements. *E3S Web of Conferences*, 126, 00007. DOI 10.1051/e3sconf/201912600007.

12. Salakhova, E.I., Dmitriev, A.V. & Zinurov, V.E. (2022). Investigation of the structure of the gas flow in a separation device with arc-shaped elements. *Bulletin of the Technological University*, 25(5), 60-64. (In Russ.). DOI 10.55421/1998-7072_2022_25_5_60.

13. Salakhova, E.I., Dmitriev, A.V., Zinurov, V.E., Nabiullin, I.R. & Salakhov, I.I. (2022). A dust-collecting device for dehydrogenation of paraffin hydrocarbons with a fluidized catalyst bed. *Catalysis in industry*, 22(2), 57-64. (In Russ.). DOI 10.18412/1816-0387-2022-2-57-64.

14. Zinurov, V.E., Kharkov, V.V., Salakhova, E.I., Vakhitov, M.R. & Kuznetsov, M.G. (2022). Numerical simulation of collection efficiency in separator with inclined double-T elements. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 981(4), 042024. DOI 10.1088/1755-1315/981/4/042024.

Information about the authors

E.I. Salakhova - senior lecturer of the Department "Processes and Apparatuses of Chemical Technologies", NCTI of Kazan National Research Technological University.

V.E. Zinurov - candidate of technical Sciences, Assistant Professor of the Department "Engineering graphics" of Kazan State Power Engineering University.

A.A. Abdullina - student of the Department "Economics and organization of production" of Kazan State Power Engineering University.

O.S. Dmitrieva - candidate of technical Sciences, Assistant Professor of the Department "Equipment for food industry" of Kazan National Research Technological University.

I.N. Madyshev - candidate of technical Sciences, senior researcher of the Department "Equipment for food industry" of Kazan National Research Technological University.

V.V. Titenkov - student of the Department "Nuclear and thermal power plants" of Kazan State Power Engineering University.

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

Статья поступила в редакцию 26 мая 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 26 May 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.



Научная статья
2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)
УДК 628.3

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.020

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

ПРОЕКТ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ШАХТНЫХ ВОД УГОЛЬНОГО РАЗРЕЗА

Евгений Николаевич Неверов ¹, Алёна Константиновна Горелкина ²,
Екатерина Сергеевна Михайлова ³, Ирина Вадимовна Тимощук ⁴,
Роман Юрьевич Схаплок ⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

¹ neverov42@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3542-786X>

² alengora@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3782-2521>

³ e_s_mihaylova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0673-0747>

⁴ irina_90978@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1349-2812>

⁵ sibur-roma@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9019-5002>

Аннотация. С каждым годом все острее и острее становится проблема утилизации угольных отходов, что связано с ужесточением экологических стандартов и наращиванием темпов добычи в угольной промышленности. В связи с этим для эффективного управления угольными отходами требуются инновационные разработки и их внедрение в технологии и методы, направленные на обработку, очистку и утилизацию в угольной промышленности. В статье представлена классификация методов обработки сточных вод. Предложен проект установки для очистки шахтных вод угольного разреза с основными техническими элементами, схемой взаимодействия элементов, реализуемыми технологическими решениями и вариантами работы установки. Реализация предложенной установки в угольной промышленности позволяет оценить не только процессы очистки шахтных вод, но и меры, направленные на оптимизацию затраченных ресурсов и снижение негативного воздействия на окружающую среду. Результаты исследований и технические характеристики предложенной установки обсуждаются в контексте ее применения и выгоды для промышленных предприятий в сфере угольной промышленности. Проект установки очистки шахтных вод угольного разреза может служить основой для реализации экологически устойчивых решений в области обработки вод и повышения экономической эффективности в угольной промышленности.

Ключевые слова: угольные отходы, шахтные воды, экология, водоочистные сооружения, уголь, фильтрация, угольный разрез.

Благодарности: Исследование выполнено в рамках комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла «Разработка и внедрение комплекса технологий в областях разведки и добычи 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», утвержденной Распоряжением Правительства Российской Федерации от 11.05.2022 г. №1144-р, при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, № соглашения 075-15-2022- 1201 от 30.09.2022 г.

Для цитирования: Проект установки для очистки шахтных вод угольного разреза / Е.Н. Неверов [и др.]. Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 169–178. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.020. EDN: <https://elibrary.ru/VGLWWM>.

Original article

PROJECT OF A COAL MINE WATER TREATMENT PLANT

Evgeny N. Neverov¹, Alyona K. Gorelkina², Ekaterina S. Mikhaylova³,
Irina V. Timoshchuk⁴, Roman Yu. Skhaplok⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Kemerovo State University, Kemerovo, Russia

¹ neverov42@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3542-786X>

² alengora@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3782-2521>

³ e_s_mihaylova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0673-0747>

⁴ irina_90978@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1349-2812>

⁵ sibur-roma@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9019-5002>

Abstract. Every year, the problem of coal waste disposal becomes more and more acute, which is associated with stricter environmental standards and an increase in production rates in the coal industry. In this regard, effective management of coal waste requires innovative developments and their implementation in technologies and methods aimed at processing, cleaning and disposal in the coal industry. The article presents a classification of wastewater treatment methods. A draft installation for the treatment of mine waters of a coal mine is proposed with the main technical elements, a scheme of interaction of elements, implemented technological solutions and options for the operation of the installation. The implementation of the proposed installation in the coal industry makes it possible to evaluate not only the processes of mine water purification, but also measures aimed at optimizing the resources spent and reducing the negative impact on the environment. The research results and technical characteristics of the proposed installation are discussed in the context of its application and benefits for industrial enterprises in the field of coal industry. The coal mine water treatment plant project can serve as a basis for implementing environmentally sustainable solutions in the field of water treatment and increasing economic efficiency in the coal industry.

Keywords: Coal waste, mine water, ecology, water treatment plants, coal, filtration, coal mine.

Acknowledgements The research was carried out within the framework of a comprehensive scientific and technical program of a full innovation cycle "Development and implementation of a complex of technologies in the fields of exploration and extraction of minerals, industrial safety, bioremediation, creation of new products of deep processing from coal raw materials with a consistent reduction of the environmental burden on the environment and risks to the life of the population", approved by the Decree of the Government of the Russian Federation dated 05/11/2022 No.1144-r, with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, Agreement No. 075-15-2022-1201 dated 30.09.2022.

For citation: Neverov E.N., Gorelkina A. K., Mikhaylova E. S. Timoshchuk I. V., Skhaplok R. Yu. (2024). Project of a coal mine water treatment plant. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 169-178. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.020. EDN: <https://elibrary.ru/VGLWWM>.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема управления угольными отходами становится все более актуальной в свете растущего спроса на энергию и ужесточения экологического законодательства, а также с введением в 2023 г. в РФ новых правил управления отходами. Эффективное управление угольными отходами требует разработки и внедрения инновационных технологий и методов, направленных на их обработку, очистку и утилизацию [1].

В рассматриваемом контексте особое внимание уделяется проблеме очистки карьерных вод, в силу их потенциального содержания разнообразных загрязнителей, таких как

суспендированные твердые частицы, нефтепродукты, тяжелые металлы и прочие вещества, которые представляют угрозу, как для экосистем, так и для человеческого здоровья в случае попадания в окружающую среду.

Процесс очистки таких водных ресурсов становится сложным ввиду необычного состава загрязняющих веществ, которые могут иметь как более высокую, так и более низкую плотность по сравнению с водой [2].

На сегодняшний день одним из распространенных методов очистки воды является ее отстаивание в специальных прудах-отстойниках. Процесс отстаивания в спокойной воде обычно ведет к медленному очищению и

осветлению, однако часто не достигает требуемых стандартов очистки [3].

Степень очистки карьерных вод определяется в соответствии с их предполагаемым назначением. В одних случаях требуется приближение характеристик качества воды к стандартам питьевой, тогда как в других случаях, например, для использования в транспортировке породы, требования к качеству могут быть менее строгими.

Особенно высокие стандарты устанавливаются для воды, используемой в системах пылеподавления, поскольку она не должна содержать взвешенных веществ, а образующиеся в результате этого процесса аэрозольные смеси не должны быть токсичными [4].

Согласно действующим стандартам и санитарным нормам, шахтные и карьерные воды не могут рекомендоваться в качестве источника питьевой или бытовой воды. В угольной промышленности расход воды на технические нужды может составлять от 15 % до 30 % от общего объема попутно забираемых вод, а остаток используется на смежных предприятиях других отраслей или сбрасывается в гидрографическую сеть. Обогащительные фабрики, шахты и разрезы являются основными потребителями карьерных вод. Их свойства и состав обычно схожи, что расширяет область их возможного использования.

После соответствующей подготовки карьерные и шахтные воды могут быть также направлены в естественные водоемы. Список загрязнений в шахтных водах определяет методы, приемы и технологические процессы, используемые при их очистке [5].

Целью работы является анализ методов обработки сточных вод и разработка проекта установки для очистки шахтных вод угольного разреза, а также методики опытно-промышленных испытаний различных технологий очистки шахтных вод в условиях угольного разреза.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Методы обработки сточных вод зависят от их физико-химических свойств, технических особенностей и климатических условий месторождения. В большинстве случаев применение одного метода очистки недостаточно эффективно, поэтому в технологической схеме обработки воды часто используются комбинации различных методов - механические, физико-химические, химические и другие. Только таким образом можно добиться высокой степени очистки. Выбор определенной схемы обработки должен предшествовать технико-экономическому анализу нескольких альтернатив

с учетом охраны окружающей среды и экологической экспертизы проекта. Классификация методов обработки сточных вод представлена на рисунке 1 [6].

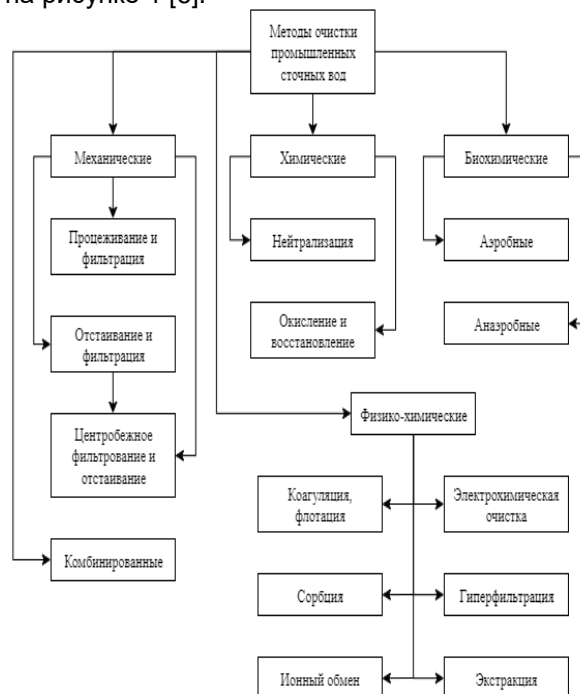


Рисунок 1 – Классификация методов очистки воды

Figure 1 – Classification of water purification methods

Как правило, для очистки вод обогащительных фабрик обычно применяют механические, химические, физические и биологические методы, при чем, данные методы, как правило, комбинируют [7].

К механическим методам относится:

- Процеживание и фильтрация;
- Отстаивание и фильтрация;
- Центробежное фильтрование и отстаивание;

К комбинированным:

К химическим методам:

- Нейтрализация;
- Окисление и восстановление

К биохимическим методам:

- Аэробные;
- Анаэробные:

К физико-химическим:

- Коагуляция и флотация;
- Электрохимическая очистка;
- Сорбция;
- Гиперфильтрация;
- Ионный обмен;
- Экстракция.

Процеживание и фильтрация представляют собой механические методы разделения смесей на основе различий в размерах частиц. Процеживание используется для разделения твердых частиц от жидкости или других твердых частиц посредством сетки или перфорированного материала, где крупные частицы задерживаются, а жидкость или мелкие частицы проходят через отверстия [8].

Отстаивание является методом, основанном на различии в плотности компонентов смеси. При отстаивании смесь оставляют в покое на определенный период времени, позволяя более тяжелым частицам или компонентам осесть на дно сосуда. Затем чистую фазу (жидкость или газ) снимают, оставляя осадок [9].

Центробежное фильтрование и отстаивание основаны на использовании центробежных сил для ускорения процесса разделения. При центробежном фильтровании смесь помещается в центрифугу, где под воздействием высоких скоростей вращения происходит разделение компонентов. Тяжелые частицы оседают на стенках центрифуги, а чистая фаза отделяется и выводится [9,10].

Комбинированные методы включают в себя сочетание нескольких механических методов разделения для повышения эффективности и точности процесса. Например, можно сочетать процеживание с фильтрацией для удаления как крупных, так и мелких частиц из смеси. Или же можно применять отстаивание перед фильтрацией для предварительной очистки смеси от крупных осадков, что улучшает производительность фильтрации. Эти комбинированные методы находят широкое применение в различных отраслях, где требуется высокая степень разделения смесей [10].

Нейтрализация является химическим методом обработки, направленным на изменение pH или химического состава реагентов для достижения нейтрального или стабильного состояния. Этот процесс часто применяется для обработки отходов, в которых присутствуют кислоты или щелочи, путем добавления реагентов, способных нейтрализовать опасные вещества и сделать отходы безопасными для дальнейшей обработки или выгрузки.

Окисление и восстановление представляют собой химические методы, основанные на изменении окислительного состояния атомов веществ. Окисление включает передачу электронов от одного вещества к другому, что приводит к увеличению степени окисления одного вещества и уменьшению другого. Восстановление, наоборот, включает передачу электронов веществом с низкой степенью окисле-

ния, что приводит к уменьшению степени окисления этого вещества [11].

Аэробные биохимические методы основаны на использовании кислорода в процессах разложения органических веществ микроорганизмами.

Анаэробные биохимические методы, напротив, происходят в отсутствие кислорода и включают разложение органических веществ микроорганизмами с образованием метана и углекислого газа [11].

Коагуляция и флотация - это физико-химические методы обработки, применяемые для удаления взвешенных частиц из жидкости. Процесс коагуляции включает добавление коагулянтов, которые способствуют слипанию мелких частиц в большие агрегаты, облегчая их отделение от жидкости. Флотация, с другой стороны, основана на применении пузырьков газа, обычно воздуха, чтобы прикрепиться к частицам загрязнителя и поднять их на поверхность жидкости, где они могут быть удалены [12].

Электрохимическая очистка - это метод, включающий использование электрического тока для удаления загрязнений из жидкости или газа. Этот процесс может включать электролиз, электрокоагуляцию или электрофлотацию, где электрические поля приводят к разложению загрязнителей или изменению их физико-химических свойств, облегчая их удаление [13].

Сорбция - это процесс, при котором загрязнители адсорбируются на поверхности твердого материала, называемого сорбентом [14].

Гиперфильтрация - это метод фильтрации, основанный на использовании мембран, которые позволяют проходить только определенным частицам или молекулам. Гиперфильтрация обеспечивает высокую степень очистки жидкостей за счет выборочного разделения компонентов на основе их размеров или химических свойств.

Ионный обмен - это процесс, в котором ионы в растворе заменяются ионами сорбента. Этот метод используется для удаления ионов из растворов и очистки воды от различных загрязнителей, включая металлы и другие ионы [15].

Экстракция - это метод, при котором целевые компоненты переносятся из одной фазы в другую с использованием специальных растворителей или экстрагентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На следующем этапе работы, с учетом современных методов очистки воды разработаны технологические схемы опытно-промышленной установки очистки шахтных вод, они разделены на 4 секции и представлены на рисунках 2 - 5.

ПРОЕКТ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ШАХТНЫХ ВОД УГОЛЬНОГО РАЗРЕЗА

В первой секции исходная вода подается из пруда-накопителя с помощью погружного насоса поз. ПН, проходит через гидроциклон поз. ГД, который производит механическую очистку от примесей, далее через дисковый фильтр поз. ФД, вода поступает в емкость с электромешалкой поз. Е1, откуда насосом поз. Н1 подается на блок реагентной обработки.

На стадии реагентной обработки из исходной воды удаляются взвешенные вещества и, частично, тяжелые металлы, находящиеся как в коллоидной, так и в растворимой формах.

Технология реагентного осветления предполагает последовательное введение в поток очищаемой воды коагулянта на основе оксида алюминия, что приводит к выпадению из коллоидного раствора осадка, гидроксида натрия

до $pH=8,0-8,5$ для интенсификации процесса коагуляции и флокулянта для ускорения хлопьеобразования и улучшения седиментационных свойств образующегося осадка.

В первой секции предлагаемой схемы предусмотрен подогрев части потока исходной воды (10-20 % от номинальной производительности). Подогрев воды осуществляется в проточном электроводонагревателе поз. ЭВН.

В трубопровод подогретой части потока впрыскивающим насосом поз. Нд1 дозируется 6 % (по Al_2O_3). С целью увеличения времени и площади контакта воды с раствором коагулянта после точки впрыска на трубопроводе смонтирован статический смеситель поз. 1СТ1. Приготовление рабочего раствора коагулянта осуществляется в емкость с мешалкой поз. Ед1.

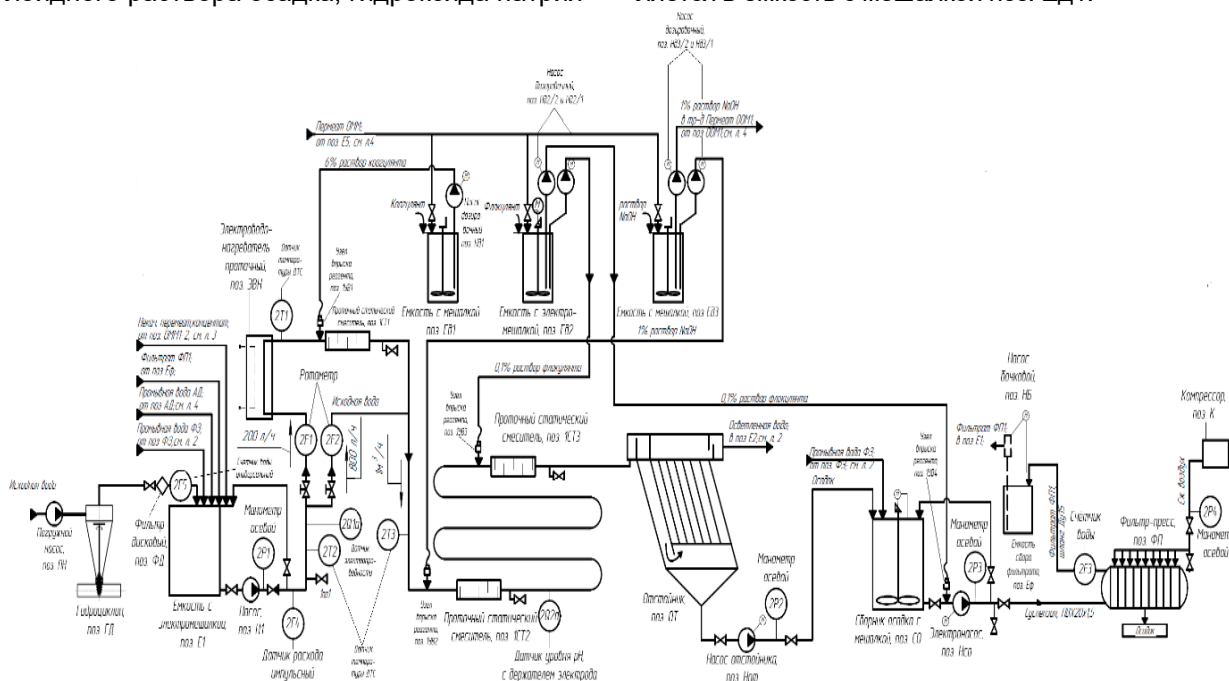


Рисунок 2 – Первая секция схемы установки для очистки шахтных вод угольного разреза

Figure 2 – The first section of the scheme of the installation for the treatment of mine waters of a coal mine

Дозирование 1 % раствора гидроксида натрия осуществляется впрыскивающим насосом поз. Нд3/1 в поток перед трубчатым флокулятором. После точки впрыска на трубопроводе смонтирован статический смеситель поз. 1СТ2. Приготовление рабочего раствора гидроксида натрия осуществляется в емкости с мешалкой, поз. Ед3. Дозирование осуществляется пропорционально показаниям датчика pH.

Ввод 0,1 % раствора флокулянта осуществляется дозирующим насосом в поток перед входом в отстойник. После точки впрыска на трубопроводе смонтирован статический смеситель поз. 1СТ3. Приготовление рабочего раствора флокулянта осуществляется в емкости с электромешалкой поз. Ед2.

Обработанная реагентами вода поступает в тонкослойный отстойник поз. ОТ, где происходит окончательное формирование хлопьев осадка и их осаждение.

Периодически образовавшийся осадок из отстойника перекачивается в сборник осадка поз. СО, с помощью насоса поз. Нот. В сборник осадка также направляется промывная вода с зернистого фильтра.

В первой секции схемы изображенной на рисунке 2, можно наблюдать, что суспензия из сборника осадка с помощью электронасоса поз. Нсо направляется на камерно-мембранный фильтр-пресс поз. ФП1. Предварительно на всасывание электронасоса поз. Нсо подается раствор флокулянта из емкости поз. Ед2

дозировующим насосом поз. Нд2/2 для интенсификации процесса обезвоживания суспензии в фильтр-прессе.

Фильтрат (осветленная вода) после фильтр-пресса поз. ФП, направляется в емкость исходной воды поз. Е1, а обезвоженный осадок на утилизацию.

Далее на рисунке 3 показана вторая секция схемы установки по очистке шахтных вод из которой следует, что осветленная вода после отстойника собирается в накопительной емкости поз. Е2 и далее насосом поз. Н2 подается на зернистый фильтр поз. Ф3. В зернистом фильтре применяется двухслойная загрузка из гидроантрацита и кварцевого песка.

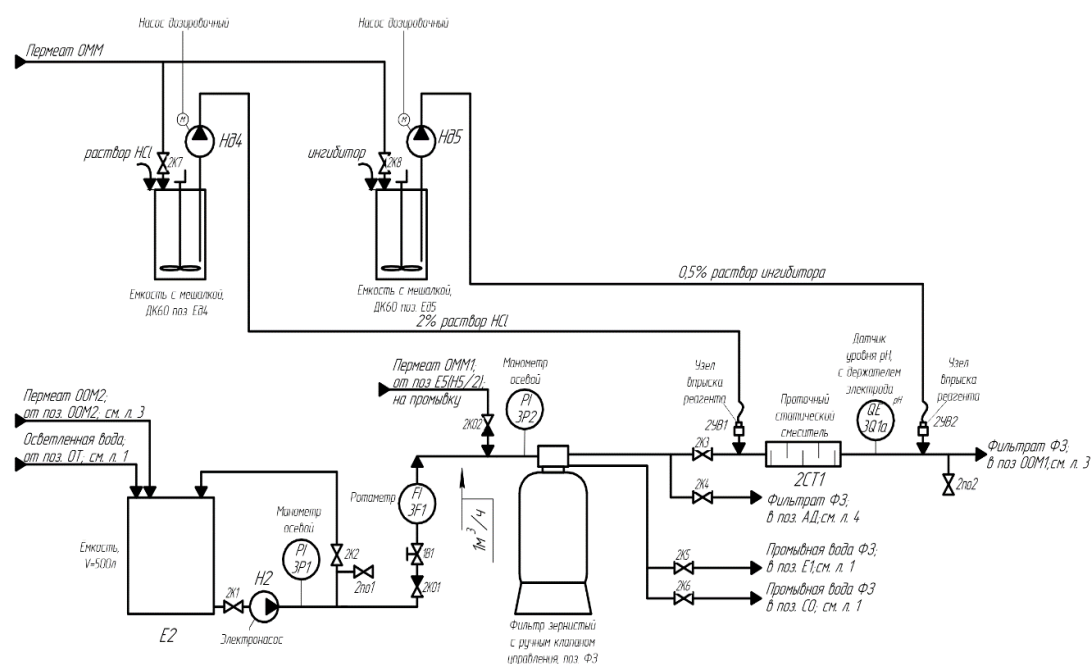


Рисунок 3 – Вторая секция схемы установки для очистки шахтных вод угольного разреза

Figure 3 – The second section of the scheme of the installation for the treatment of mine waters of a coal mine

Убывающая крупность зерен двухслойной загрузки обеспечивает увеличение грязеемкости фильтра и, соответственно, снижение расходов промывной воды на собственные нужды.

После окончания рабочего цикла проводится регенерация зернистого фильтра. Регенерация фильтрующей загрузки производится обратноточной промывкой обессоленной водой с помощью насоса поз. Н5/2, который изображен на рисунке 5.

Предусмотрено деление потока загрязненной промывной воды после зернистого фильтра по времени. Первая порция промывной воды (1/3), несущая основное количество загрязнений, направляется в сборник осадка поз. СО. Оставшаяся часть промывной воды (2/3) направляется в емкость исходной воды поз. Е1.

На рисунке 4, показана третья секция схемы установки, на ней изображена следующая часть схемы очистки воды, в которой очищенная от механических примесей вода после зернистого фильтра подается на блок обрат-

ного осмоса 1-й ступени. В процессе обратного осмоса происходит очистка воды от растворенных солей, при этом исходный поток делится на две части: пермеат (обессоленную воду) и концентрат – поток, обогащенный солями и загрязнениями.

Перед обратным осмосом в воду дозируются 2 % соляная кислота насосом поз. Нд4 до рН 6,0-7,0 и 0,5 % раствор ингибитора насосом поз. Нд5. После точки впрыска кислоты на трубопроводе смонтирован статический смеситель поз. 2СТ1. Приготовление рабочего раствора соляной кислоты осуществляется в емкости поз. Ед4. Дозирование осуществляется пропорционально показаниям датчика рН. Приготовление рабочего раствора ингибитора осуществляется в емкости поз. Ед5.

Установка обратного осмоса 1-й ступени поз. ООМ1 включает в себя:

- фильтр барьерный поз. ФБ1 с рейтингом фильтрации 5 мкм для тонкой очистки от взвешенных частиц;
- высоконапорный центробежный насос

ПРОЕКТ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ШАХТНЫХ ВОД УГОЛЬНОГО РАЗРЕЗА

поз. НЗ/1 для создания необходимого рабочего давления в мембранных аппаратах;

- аппараты мембранные поз. А1/1-А1/4, в каждом из которых размещается один обратноосмотический мембранный элемент.

Пермеат 1-й ступени обратного осмоса с расходом 750 л/ч поступает в накопительную

емкость поз. Е5.

Концентрат 1-й ступени с расходом 250 л/ч поступает в емкость поз. Е4 и далее насосом поз. Н4 подается на 2-ю ступень обратного осмоса для доконцентрирования (снижения объема).

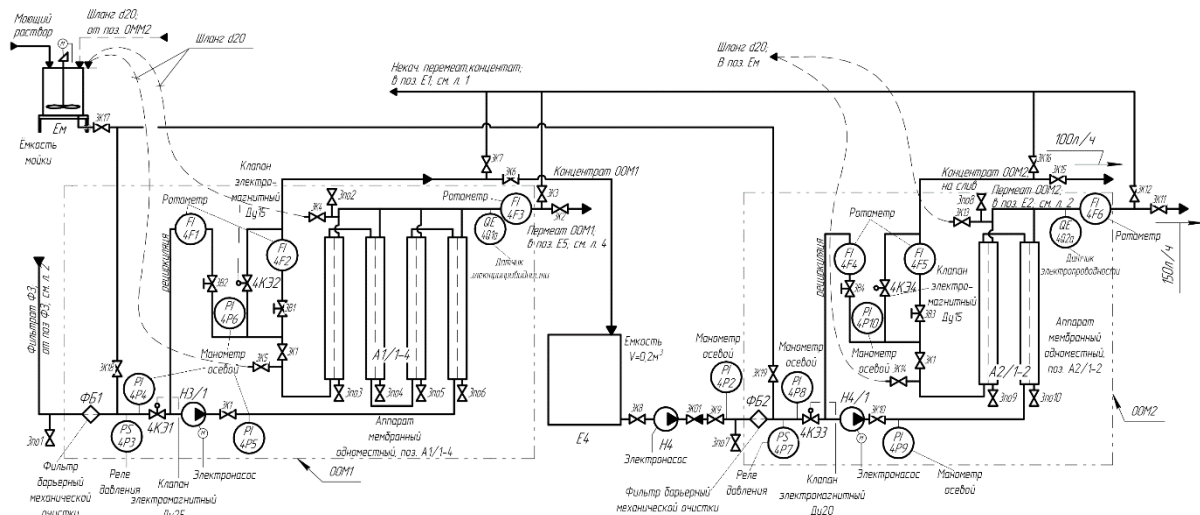


Рисунок 4 – Третья секция схемы установки для очистки шахтных вод угольного разреза

Figure 4 – The third section of the scheme of the installation for the treatment of mine waters of a coal mine

Установка обратного осмоса 2-й ступени поз. ООМ2 включает в себя:

- фильтр барьерный поз. ФБ2 с рейтингом фильтрации 5 мкм для тонкой очистки от взвешенных частиц;

- высоконапорный центробежный насос поз. Н4/1 для создания необходимого рабочего давления в мембранных аппаратах;

- аппараты мембранные поз. А2/1, А2/2, в каждом из которых размещается один обратноосмотический мембранный элемент.

Пермеат 2-й ступени обратного осмоса с расходом 150 л/ч поступает в накопительную емкость поз. Е2.

Концентрат 2-й ступени с расходом 100 л/ч направляется на слив в канализацию.

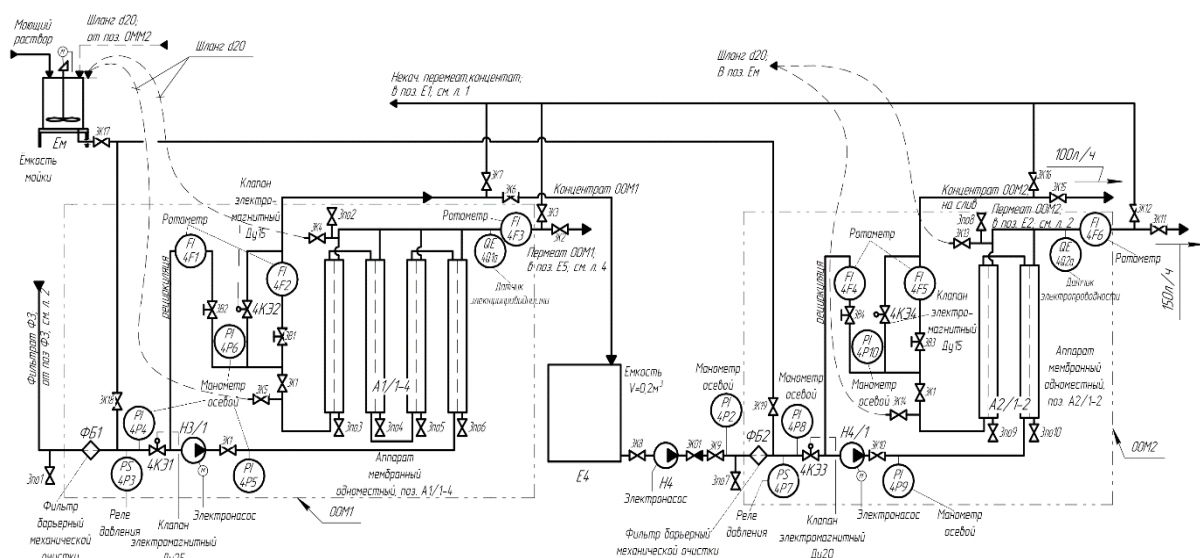


Рисунок 5 – Четвёртая секция схемы установки для очистки шахтных вод угольного разреза

Figure 5 – The fourth section of the scheme of the installation for the treatment of mine waters of a coal mine

В заключительной четвёртой секции, изображённой на рисунке 5, в поток пермеата 1-й ступени обратного осмоса перед накопительной емкостью поз. Е5 дозируется 1 % раствор гидроксида натрия с целью корректировки рН до 6,0-8,0.

Обессоленная вода из емкости поз. Е5 с помощью насоса поз. Н5/1 подается на фильтр адсорбер поз. АД1. Вода подается через нижний штуцер в нижнюю часть корпуса адсорбера, откуда восходящим потоком поднимаются вверх. Гранулы адсорбента подаются из загрузочного бункера, через лопастную питатель. Очищенная вода собирается в кольцевом приёмнике и отводится из адсорбера через верхний патрубок.

Очищенная вода на выходе установки проходит через ультрафиолетовый стерилизатор поз. УФС, где происходит ее финишное обеззараживание.

На рисунке 6 представлена часть оборудования установки для очистки сточных вод и проведения исследований на экспериментальной площадке предприятий открытой добычи угля для апробации следующих ступеней очистки: реагентная обработка, отстаивание, напорная фильтрация, обработка и обезвоживание осадка, адсорбция, мембранная очистка, безреагентное обеззараживание воды с получением очищенной воды, соответствующей требованиям на сброс в водоем рыбохозяйственного назначения.



Рисунок 6 – Оборудование установки для очистки шахтных вод, установленное в блок-контейнере

Figure 6 – Equipment of the mine water treatment plant installed in a block container

ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлена классификация и сделан анализ методов обработки сточных вод, часть предложенных методов нашла применение в

проекте установки для очистки шахтных вод угольного разреза. В проект установки для очистки шахтных вод угольного разреза включена технологическая схема с основными техническими элементами, схемой взаимодействия элементов, реализуемыми технологическими решениями и вариантами работы установки. Мобильность и гибкость работы установки, с возможностью изменения схемы и последовательности очистки шахтных вод, способствует ее адаптации к разнообразным условиям и требованиям. Для дальнейшего совершенствования процесса очистки и расширения области ее применения рекомендуется более детальное изучение установки и проведение экспериментов на различных предприятиях угольной промышленности, включающих не только очистку шахтных вод, но и применение в тех сферах, где очистка воды является актуальной проблемой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Неверов, Е. Н. Анализ современных методов и технологий промышленной водоочистки / Е. Н. Неверов, А. К. Горелкина, Р. Ю. Схаплок // Ползуновский вестник. 2023. № 3. С. 215-225. DOI 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.03.30.
2. Исследование динамики адсорбции трихлорэтилена (ТХЭ) на активных углях / А. К. Горелкина, Т. А. Краснова, И. В. Тимощук [и др.]. // Экология и промышленность России. 2019. Т. 23, № 9. С. 30-35. DOI 10.18412/1816-0395-2019-9-30-35. EDN ZHAXSD.
3. Очистка сточных вод угледобывающих предприятий / А. К. Горелкина, Е. С. Михайлова, И. В. Тимощук [и др.] // Уголь. 2023. № S12(1175). С. 63-66. DOI 10.18796/0041-5790-2023-S12-63-66.
4. Оценка эффективности очистки сточных вод угледобывающего предприятия и ее влияние на загрязнение малых рек / Л. А. Иванова, Н. С. Голубева, И. В. Тимощук [и др.] // Экология и промышленность России. 2023. Т. 27, № 1. С. 60-65. DOI 10.18412/1816-0395-2023-1-60-65.
5. Просеков, А. Ю. К вопросу об использовании отходов от водообессоливающих ионообменных установок электростанций / А. Ю. Просеков, И. В. Тимощук, А. К. Горелкина // Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 4. С. 127-132. DOI 10.25750/1995-4301-2021-4-127-132.
6. Михайлова, Е. С. Методология построения патентных ландшафтов на примере очистки сточных вод угледобывающих предприятий / Е. С. Михайлова, И. В. Тимощук, А. К. Горелкина // Уголь. 2023. № 10(1172). С. 28-35. DOI 10.18796/0041-5790-2023-10-28-35.
7. Сравнительная оценка содержания загрязняющих примесей в карьерных сточных водах угольных предприятий Кузбасса / А. Ю. Просеков, И. В. Тимощук, А. К. Горелкина [и др.] // Уголь. 2023. № 4(1166). С. 69-73. DOI 10.18796/0041-5790-2023-4-69-73.

8. Техногенная нагрузка на водные ресурсы угледобывающих регионов / А. К. Горелкина, Е. С. Михайлова, И. В. Тимошук [и др.] // Безопасность труда в промышленности. 2023. № 8. С. 26-32. DOI 10.24000/0409-2961-2023-8-26-32.

9. Способы снижения воздействия горнодобывающей отрасли на водные экосистемы / А. К. Горелкина, И. В. Тимошук, Н. С. Голубева [и др.] // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2023. № 7. С. 64-75. DOI 10.25018/0236_1493_2023_7_0_64.

10. Анализ процесса выщелачивания вскрышных пород как дополнительного источника поступления некоторых ионов в карьерные сточные воды / О. В. Беляева, Н. В. Гора, А. К. Горелкина [и др.] // Экология промышленного производства. 2023. № 3(123). С. 33-36. DOI 10.52190/2073-2589_2023_3_33.

11. Когановский А.М., Кульский Л.А., Сотникова Е.В. Очистка промышленных сточных вод / Под ред. В.Л. Шмарук. М.: Техника, 1974. С. 257.

12. Очистка хозяйственно-бытовых сточных вод на компактных установках / Ф.А. Афанасьева, А.П. Иванов, А.Е. Ловцов // Водоснабжение и санитарная техника. 2003. № 11. С. 34–39

13. Бузин И.С. "Современные методы очистки сточных вод" // MSULab. URL : <https://www.msulab.ru/knowledge/water/sovremennye-metody-ochistki-stochnykh-vod/> (дата обращения: 26.03.2023).

14. Major Wastewater Pollutants in Coal Mining / L. A. Ivanova, O. V. Salishcheva, I. V. Timoshchuk [et al.] // Coke and Chemistry. 2023. Vol. 66, No. 4. P. 227-231. DOI 10.3103/S1068364X23700722.

15. Influence of the Properties and Concentration of Pollutants in Wastewater on the Choice of Methods and Technologies of Industrial Water Treatment: A Systematic Review / E. Neverov, A. Gorelkina, I. Korotkiy, R. Skhaplok // Advancements in Life Sciences. 2023. Vol. 10, No. 3. P. 341-349.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Е. Н. Неверов – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой техносферной безопасности Кемеровского государственного университета.

А. К. Горелкина – доктор технических наук, профессор кафедры техносферной безопасности Кемеровского государственного университета.

Е. С. Михайлова – кандидат химических наук, доцент кафедры техносферной безопасности, начальник управления по реализации КНТП, зав. лабораторией "Молодежная лаборатория фундаментальных исследований физико-химических методов очистки воды" Кемеровского государственного университета.

И. В. Тимошук – доктор технических

наук, профессор кафедры техносферной безопасности Кемеровского государственного университета.

Р. Ю. Схаплок – магистрант, лаборант-исследователь "Молодежной лаборатории фундаментальных исследований физико-химических методов очистки воды" Кемеровского государственного университета.

REFERENCES

1. Neverov, E.N., Gorelkina, A.K., & Skhaplok, R.Yu. (2023). Analysis of modern methods and technologies of industrial water treatment. *Polzunovskiy vestnik*, (3), 215-225. (In Russ.). DOI 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.03.30.

2. Gorelkina, A.K., Krasnova, T.A., Tymoshchuk, I.V., Gora, N.V., & Golubeva, N.S. (2019). Study of the Dynamics of the Adsorption of Trichloroethylene (TCE) on Active Carbons. *Ecology and Industry of Russia*, 23(9). 30-35. (In Russ.). DOI 10.18412/1816-0395-2019-9-30-35. – EDN ZHAXSD.

3. Gorelkina, A.K., Mikhaylova, E.S., Tymoshchuk, I.V., Ivanova, L.A., & Neverov, E.N. (2023). Wastewater treatment of coal mining enterprises. *Ugol*, S12(1175). 63-66 (In Russ.). DOI 10.18796/0041-5790-2023-S12-63-66.

4. Ivanova, L.A., Golubeva, N.S., Tymoshchuk, I.V., Gorelkina, A.K., Prosekov, A.Yu., Sapurin, Z.P., & Medvedev, A.V. (2023). Evaluation of the Efficiency of Wastewater Treatment of a Coal Mining Enterprise and its Impact on the Pollution of Small Rivers. *Ecology and Industry of Russia*, 27(1). 60-65. (In Russ.). DOI 10.18412/1816-0395-2023-1-60-65.

5. Prosekov, A.Yu., Tymoshchuk, I.V., & Gorelkina, A.K. (2021) On the issue of the use of waste from water desalting ion exchange units of power plants. *Theoretical and Applied Ecology*, (4). 127-132. (In Russ.). DOI 10.25750/1995-4301-2021-4-127-132.

6. Mikhaylova, E.S., Tymoshchuk, I.V., & Gorelkina, A.K. (2023). Methodology for constructing patent landscapes on the example of wastewater treatment of coal mining enterprises. *Ugol*, 10(1172). 28-35. (In Russ.). DOI 10.18796/0041-5790-2023-10-28-35.

7. Prosekov, A.Yu., Tymoshchuk, I.V. Gorelkina, A.K., Mikhaylova, E.S., Golubeva, N.S., & Ivanova, L.A. (2023). Comparative assessment of the content of pollutants in quarry wastewater of Kuzbass coal enterprises. *Ugol*, 4(1166). 69-73. (In Russ.). DOI 10.18796/0041-5790-2023-4-69-73.

8. Gorelkina, A.K., Mikhaylova, E.S., Tymoshchuk, I.V., Ivanova, L.A., & Utrobina, T.A. (2023). Technogenic load on water resources of coal-mining regions. *Occupational safety in industry*, (8). 26-32. (In Russ.). DOI 10.24000/0409-2961-2023-8-26-32.

9. Gorelkina, A.K., Tymoshchuk, I.V., Golubeva, N.S., Belyaeva, O.V., & Mikhaylova, E.S., (2023). Reduction of impact of mining on water ecosystems. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* (7). 64-75. (In Russ.). DOI 10.25018/0236_1493_2023_7_0_64.

10. Belyaeva, O.V., Gora, N.V., Gorelkina, A.K., Golubeva, N.S., & Ivanova, L.A. (2023). Analysis of the leaching process of overburden rocks as an additional

source of some ions entering quarry wastewater. *Ecology of industrial production*. 3(123), 33-36. (In Russ.). DOI 10.52190/2073-2589_2023_3_33.

11. Afanasieva, A.F., Ivanov, A.P., & Lovtsov, A.E. (2003). Purification of domestic wastewater in compact installations. *Water supply and sanitary engineering*. (11), 34-39 (In Russ.).

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

E. N. Neverov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Technosphere Safety of Kemerovo State University.

A. K. Gorelkina – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Technosphere Safety of Kemerovo State University.

E. S. Mikhaylova – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Technosphere Safety, Head of the Department for the implementation of the CSTP, Head of the laboratory "Youth Laboratory of Fundamental research of physico-chemical methods of water purification" of Kemerovo State University.

I. V. Timoshchuk – is a Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Technosphere Safety at Kemerovo State University.

R. Yu. Skhaplok – Master's student, laboratory researcher at the Youth Laboratory for Fundamental Research of Physical and Chemical Methods of Water Purification at Kemerovo State University.

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

Статья поступила в редакцию 26 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 26 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.



Научная статья

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)
УДК 544.7

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.021

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

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД

Юлия Алексеевна Тунакова ¹, Всеволод Сергеевич Валиев ²,
Гульнара Наилевна Габдрахманова ³

^{1, 3} Казанский национальный исследовательский технический университет имени А.Н. Туполева-КАИ, Казань, Россия

¹ juliaprof@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8826-8639>

² Институт проблем экологии и недропользования АН РТ, Казань, Россия, podrost@mail.ru

³ g.n.gabdrakhmanova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0735-5181>

Аннотация. Рассмотрены особенности строения цеолитов и их физико-химические свойства. Определены основные параметры адсорбции ионов металлов из водных растворов с применением природного модифицированного цеолита Татарского-Шатрашанского месторождения. Проведены экспериментальные исследования по извлечению ионов Zn(II), Pb(II), Cu(II) и Mn(II) из модельных растворов цеолитом. Изучен процесс адсорбции ионов металлов из растворов химически модифицированным цеолитом при оценке влияния различных факторов. Степень извлечения ионов металлов увеличивается на 30 % и достигает 98 %; сорбционная емкость по цинку увеличивается в 1,78 раза, по меди – в 5,7 раза, по свинцу – в 5,7 раза, по марганцу – в 3 раза. Разработаны рекомендации по получению модифицированного цеолита и сорбционной очистке вод от ионов металлов с его применением.

Ключевые слова: адсорбция, ионы металлов, цеолит, изотермы сорбции, модели адсорбции, коэффициент аппроксимации.

Благодарности: Научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках исполнения обязательств по Соглашению номер № 075-03-2023-032 от 16.01.2023 г. (номер темы FZSU-2023-0005).

Для цитирования: Тунакова Ю. А., Валиев В. С., Габдрахманова Г. Н. Использование природного цеолита для очистки вод // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 179–185. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.021. EDN: <https://elibrary.ru/WMDRRR>.

Original article

USING NATURAL ZEOLITE FOR WATERTREATMENT

Yulia A. Tunakova ¹, Vsevolod S. Valiev ², Gulnara N. Gabdrakhmanova ³

^{1, 3} Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev-KAI, Kazan, Russia

¹ juliaprof@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8826-8639>

² Institute of Problems of Ecology and Subsoil Use of the Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Kazan, Russia, podrost@mail.ru

³ g.n.gabdrakhmanova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0735-5181>

Abstract. The structural features of zeolites and their physicochemical properties are considered. The main parameters of the adsorption of metal ions from aqueous solutions were determined using natural modified zeolite from the Tatarskoye-Shatrashanskoye deposit. Experimental studies have been carried out on the extraction of Zn(II), Pb(II), Cu(II) and Mn(II) ions from model solutions by zeolite. The process of adsorption of metal ions from solutions by chemically modified zeolite was studied by evaluating the influence of various factors. The degree of extraction of metal ions increases by 30 % and reaches 98 %; the sorption capacity for zinc increases 1,78 times, for copper - 5,7 times, for

© Тунакова Ю. А., Валиев В. С., Габдрахманова Г. Н., 2024

lead - 5,7 times, for manganese - 3 times. Recommendations have been developed for obtaining a modified zeolite and sorption purification of solutions from metal ions with its use.

Keywords: adsorption, heavy metal ions, zeolite, sorption isotherms, adsorption models, approximation coefficient.

Acknowledgements: Scientific research was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation as part of the fulfillment of obligations under Agreement No. 075-03-2023-032 dated 01/16/2023 (topic number FZSU-2023-0005).

Forcitation: Tunakova, Yu.A., Valiev, V.S. & Gabdrakhmanova, G.N. (2024). Using natural zeolite for water treatment. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 179-185. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.021. EDN: <https://elibrary.ru/WMDRRR>.

ВВЕДЕНИЕ

Водоочистка является одним из распространенных технологических процессов, реализуемых для питьевой, технической и сточных вод. В настоящее время применяются различные методы очистки водных растворов от ионов металлов, такие как физические, химические, физико-химические и биохимические, среди которых наибольшее распространение получили осаждение, коагуляция-флокуляция, электрокоагуляция, ионный обмен, электродиализ, мембранная и ультрамембранная фильтрация, обратный осмос и адсорбция [1, 2].

Сорбционная очистка применяется при водоподготовке природных вод для использования в технологических циклах предприятий, для вторичного использования сточных вод, что обеспечивается применением чаще всего синтетических материалов. Использование природных сорбционных материалов имеет преимущества ввиду широкой распространенности, более низкой стоимости очистки, высокой механической прочности и значительного сродства к катионам металлов, что позволяет их рассматривать в качестве потенциальных сорбентов-ионообменников в технологиях водоподготовки [3]. Такими способностями обладают природные цеолиты, которые представляют собой нанопористые кристаллические алюмосиликаты с адсорбционными и ионообменными свойствами. Цеолиты Татарско-Шатрашанского месторождения представляют собой сложную поликомпонентную систему переменного состава [4]. Основными элементами составов цеолита [5] являются: SiO_2 (44–80 %), CaO (8–18 %), Al_2O_3 (4–13 %), Fe_2O_3 (1,5– 4,3 %), K_2O ~ 2,6 %, Na_2O ~ 0,4 %.

Исследования последних лет по использованию природных материалов в качестве сорбентов для очистки вод от металлов показали, что цеолит характеризуется достаточно высокой сорбционной емкостью по отношению к металлам. Исследования авторов подтверждают эффективность использования модифициро-

ванных сорбентов, полученных на основе природных материалов, что позволяет разрешить ряд проблем водоочистки [6–13].

Ранее нами были проведены исследования цеолита Татарско-Шатрашанского месторождения [14, 15] после проведения многоэтапной модификации, что влияло на увеличение стоимости конечного продукта, поэтому было принято решение упростить стадии производства сорбента для снижения стоимости водоочистки без потери эффективности очистки вод.

МЕТОДЫ

Для экспериментальных исследований был взят образец цеолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения размером фракции 0,2 мм. Взвешенную навеску массой 3 г выдержали, перемешивая в 100 мл дистиллированной воды, в течение 60 минут. Затем отфильтровали, промыли на фильтре дистиллированной водой и оставили сушить при комнатной температуре в течение 48 часов.

Основные технологические операции следующие.

Для анализа отобрали 1 г подготовленного образца. Объем модельного раствора составлял 100 мл. Концентрация ионов Zn(II) , Pb(II) , Cu(II) , Mn(II) , Cr(VI) в модельных растворах изменялась от 0,5 до 5 мг/л. Первый этап эксперимента осуществлялся путем перемешивания модельного раствора с сорбентом. Время контакта раствора с сорбентом – 120 минут. С шагом 20 минут производился отбор проб раствора объемом 15 мл. Анализ концентраций проводился на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS-400.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Получены следующие результаты экспериментальных исследований.

Исходная концентрация ионов Zn(II) в модельном растворе по результатам измерения составляла 1,066 мг/л. После контакта цеолита с раствором спустя 20 минут концентрация ионов Zn(II) уменьшилась до 0,019 мг/л.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД

Исходная концентрация ионов Pb(II) в модельном растворе составляла 0,788 мг/л. После контакта цеолита с раствором спустя 20 минут концентрация Pb(II) была ниже предела обнаружения (< 0,003 мг/л).

Исходная концентрация ионов Cu(II) в модельном растворе составляла 0,714 мг/л. После контакта цеолита с раствором спустя 20 минут концентрация ионов Cu(II) снизилась до 0,055 мг/л.

Исходная концентрация ионов Mn(II) в модельном растворе составляла 0,750 мг/л. После контакта цеолита с раствором спустя 20 минут концентрация ионов Mn(II) уменьшилась до 0,058 мг/л.

Исходная концентрация ионов Cr(VI) в модельном растворе составляла 0,747 мг/л. В отобранных пробах после контакта цеолита с раствором содержание ионов Cr(VI) не изменилось.

ОБСУЖДЕНИЕ

При сорбционной очистке на цеолите в

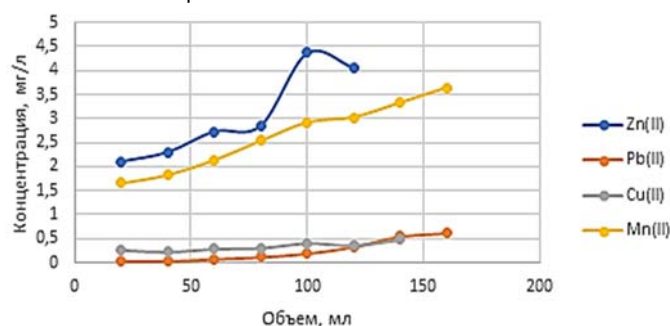


Рисунок 1 – Зависимость концентрации ионов металлов от пропущенного объема

Figure 1 – Dependence of the concentration of metal ions on the passed volume

При контакте цеолита с модельными растворами процесс сорбции наблюдался в виде прямой пропорциональной зависимости между объемом и количеством поглощенных ионов. Для катионов Zn(II) после 20 мл пропущенного объема эффективность очистки достигала 63 %, сорбционное равновесие наступило после 80 мл пропущенного объема с эффективностью очистки около 51 %. Для ионов Pb(II) после 20 мл пропущенного объема эффективность очистки достигла 99 %, а сорбционное равновесие наступило после 100 мл пропущенного объема с эффективностью очистки порядка 92 %. Для ионов Cu(II) после 20 мл пропущенного объема эффективность очистки достигала 93 % и после 100 мл пропущенного объема наступило сорбционное равновесие с эффективностью очистки около 89 %. Для ионов Mn(II) после 20 мл пропущенного объема эффективность очистки достигла 63 %, сорбционное равно-

течение первых 20 минут контакта эффективность сорбции ионов Zn(II) составила около 98 %, сорбция ионов Pb(II) составила практически 100 % эффективности, эффективность сорбции ионов Cu(II) и Mn(II) достигла значений 92 %.

Достигнутая эффективность сорбции Zn(II), Pb(II), Cu(II) и Mn(II) сохранялась в течение всего эксперимента (120 минут). В то же время сорбции ионов Cr(VI) на цеолите не наблюдалось.

На втором этапе эксперимента для анализа была отобрана навеска подготовленного цеолита весом 0,5 г. В этом случае модельный раствор пропускали через цеолит, помещенный на бумажный фильтр. Отбор проб осуществлялся каждые 20 мл пропущенного через сорбент раствора. Анализ концентраций проводился на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS-400.

Полученные результаты представлены на рисунке 1.

весие наступило после 100 мл пропущенного объема со снижением эффективности очистки до 36 %.

Адсорбционная емкость цеолита рассчитывалась по формуле:

$$A = (C_1 - C_{равн}) \frac{V}{m},$$

где V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г; C_1 – исходная концентрация ионов в растворе, $C_{равн}$ – равновесная концентрация ионов в растворе после сорбции, мг/л.

Полученные результаты представлены на рисунке 2.

Исходя из анализа полученных изотерм сорбции на цеолите можно сделать следующий вывод.

Изотермы сорбции Zn(II) и Pb(II) на цеолите относятся к изотермам II типа (по классификации БЭТ). Данный тип изотерм связан с образованием при адсорбции многих слоев, с полимолекулярной адсорбцией. Изотермы сорбции ионов Mn(II) принадлежат к изотер-

мам I типа, с мономолекулярной адсорбцией. Изотермы сорбции Cu(II) на цеолите принадлежат к изотермам V типа, которые характерны для пористых твердых тел с формированием конечной адсорбции.

Для определения механизма все полученные изотермы сорбции обрабатывались с помо-

щью моделей Ленгмюра, Френдлиха, Дубинина-Радушкевича и Темкина путем линейаризации в координатах: $1/A=f(1/C)$ (рис. 3), $\log A=f(\log C)$ (рис. 4), $\ln A=f(\ln(C_1/C_{равн})^2)$ (рис. 5), $A=f(\ln C)$ (рис. 6).

Результаты обработки изотерм сорбции на цеолите представлены в таблице 1.

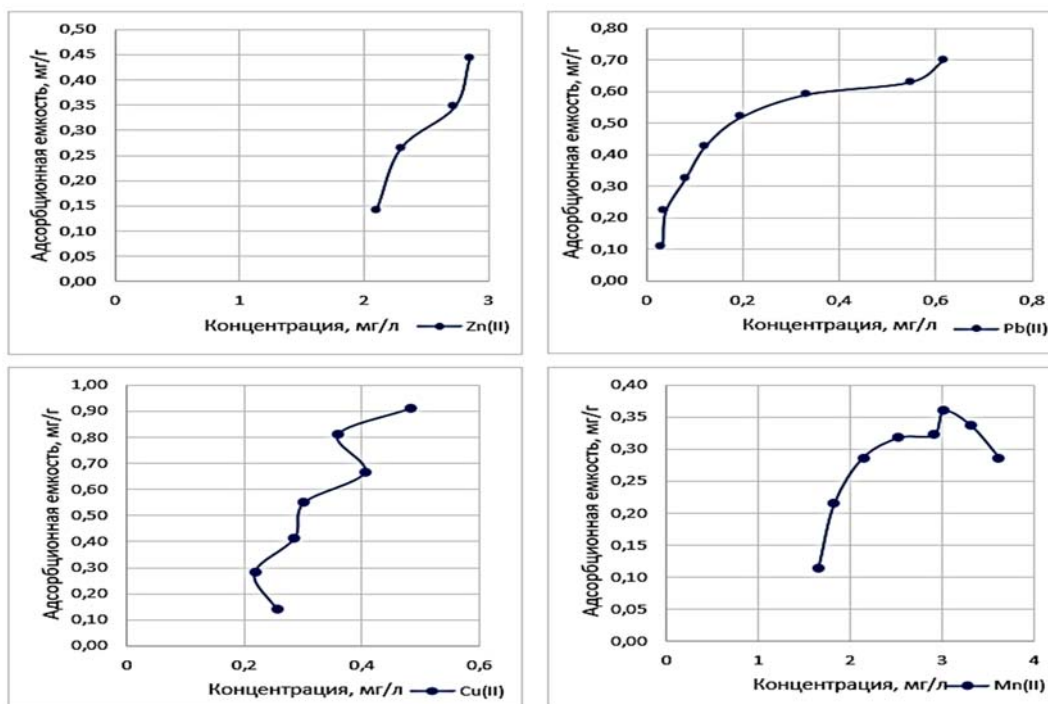


Рисунок 2 – Изотерма сорбции на цеолите

Figure 2 – Sorption isotherm on zeolite

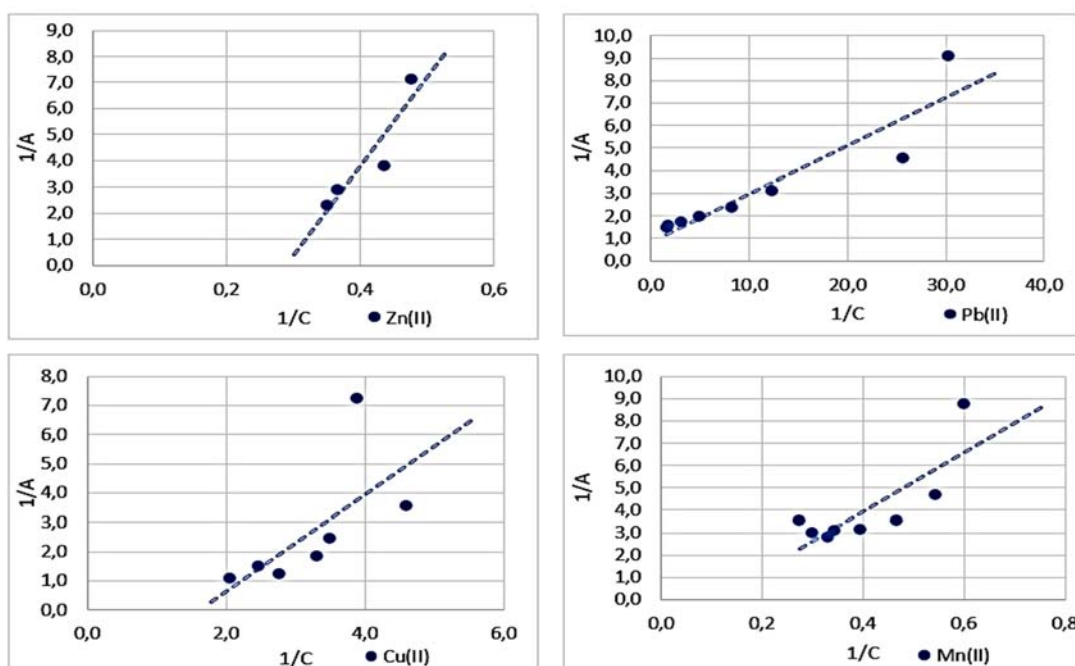


Рисунок 3 – Линейная форма изотермы адсорбции Ленгмюра

Figure 3 – Linear form of the Langmuir adsorption isotherm

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД

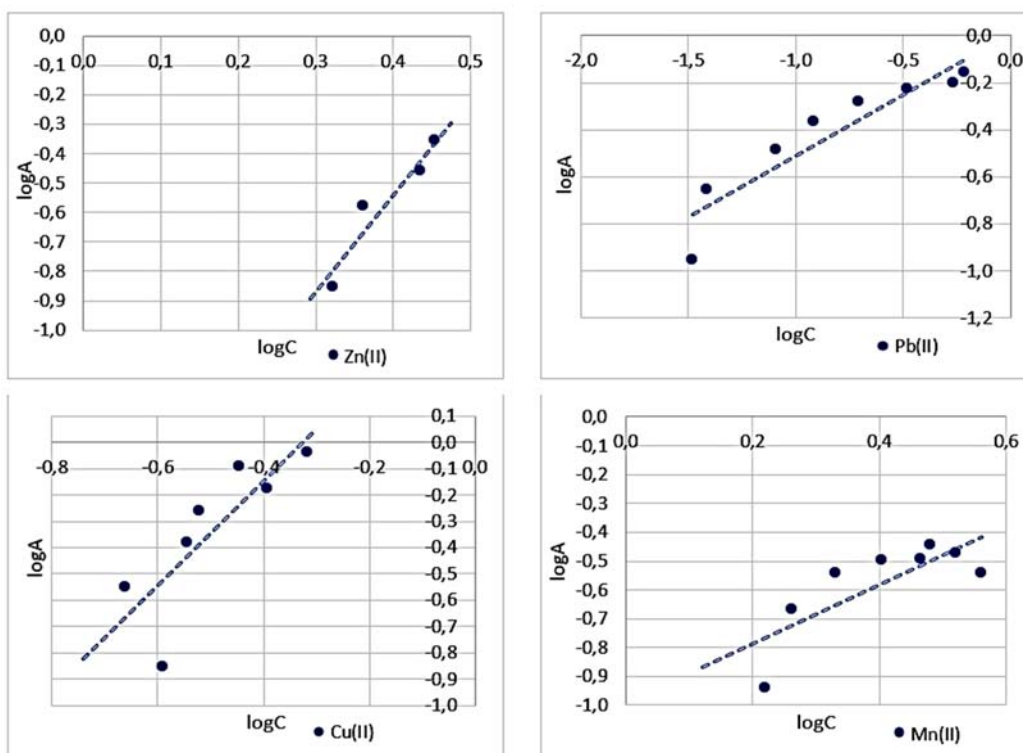


Рисунок 4 – Линейная форма изотермы адсорбции Френдлиха

Figure 4 – Linear form of the Freundlich adsorption isotherm

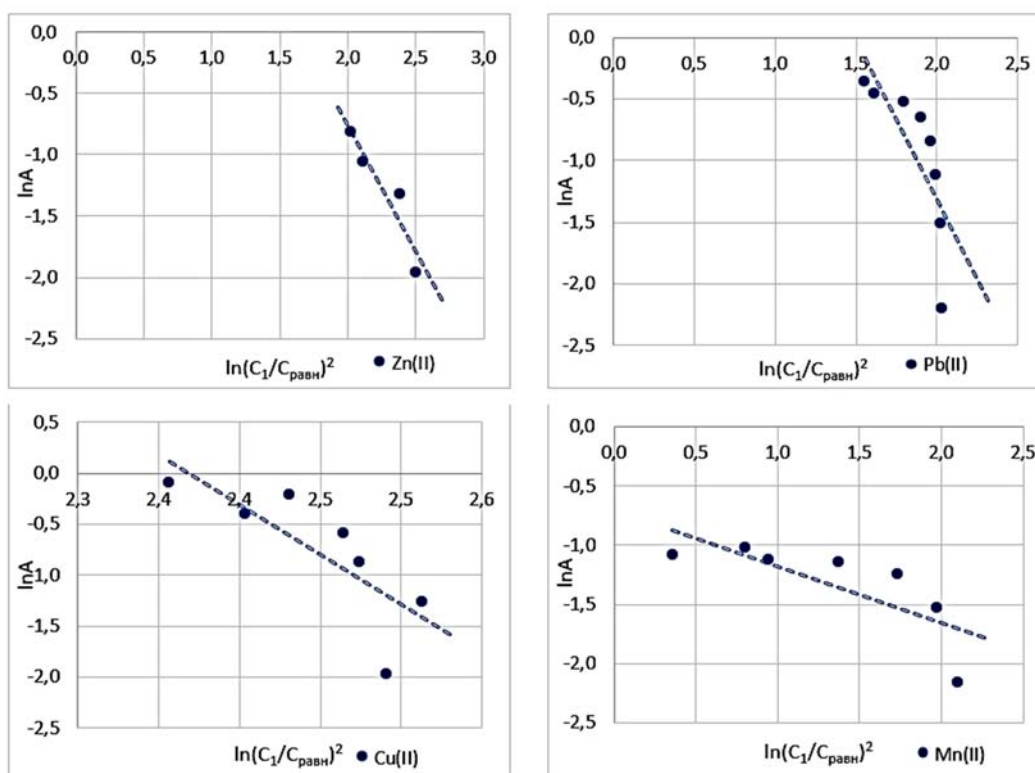


Рисунок 5 – Линейная форма изотермы адсорбции Дубинина-Радушкевича

Figure 5 – Linear form of the Dubinin-Radushkevich adsorption isotherm

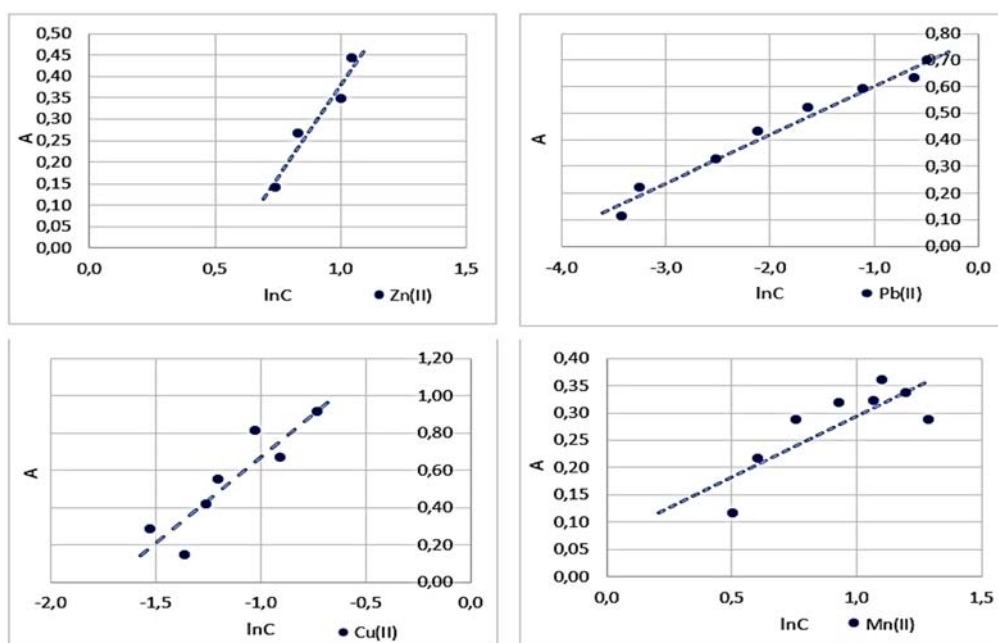


Рисунок 6 – Линейная форма изотермы адсорбции Темкина

Figure 6 – Linear form of the Temkin adsorption isotherm

Таблица 1 – Обработка изотерм сорбции на цеолите

Table 1 – Processing of sorption isotherms on zeolite

Модель	Ионы			
	Zn(II)	Pb(II)	Cu(II)	Mn(II)
Ленгмюра	$y = 34,164x - 9,8845$ $R^2 = 0,8504$	$y = 0,214x + 0,8503$ $R^2 = 0,8565$	$y = 1,6539x - 2,6506$ $R^2 = 0,4393$	$y = 13,256x - 1,3501$ $R^2 = 0,6379$
Френдлиха	$y = 3,2856x - 1,8558$ $R^2 = 0,9059$	$y = 0,5189x + 0,0074$ $R^2 = 0,8639$	$y = 1,971x + 0,6389$ $R^2 = 0,6631$	$y = 1,0298x - 0,9933$ $R^2 = 0,6115$
Дубинина-Радужкевича	$y = -2,0486x + 3,3404$ $R^2 = 0,8818$	$y = -2,5924x + 3,8709$ $R^2 = 0,5855$	$y = -9,7071x + 22,986$ $R^2 = 0,6322$	$y = -0,477x - 0,7$ $R^2 = 0,5917$
Темкина	$y = 0,8642x - 0,4858$ $R^2 = 0,9383$	$y = 0,1817x + 0,7827$ $R^2 = 0,976$	$y = 0,9205x + 1,5881$ $R^2 = 0,8138$	$y = 0,2251x + 0,0693$ $R^2 = 0,6453$

Также получены уравнения регрессии (табл. 1). Рассчитанный коэффициент детерминации позволяет определить соответствие изотермы сорбции исследуемого процесса классической модели. Чем ближе данный коэффициент к 1, тем более достоверно модель сорбции согласуется с исследуемым процессом.

Из таблицы 1 видно, что для цеолита изотермы адсорбции ионов Zn(II), Pb(II), Cu(II) и Mn(II) лучше всего описываются уравнением Темкина, которое характеризует адсорбат-адсорбат межмолекулярное взаимодействие. Вследствие взаимного отталкивания ионов Zn(II), Pb(II), Cu(II) и Mn(II) теплота адсорбции всех молекул в слое линейно уменьшается в ходе заполнения слоя. Адсорбция идет с одно-

родным распределением максимальной энергии связывания.

Наибольшей адсорбционной активностью исследованный цеолит обладает по отношению к ионам Zn(II) и Pb(II). Следует отметить, что цеолит не обладает высокой адсорбционной активностью по отношению к ионам Cu(II), как описывается в литературных данных. А по отношению к ионам Mn(II) цеолит показал еще более низкие результаты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье приведены теоретические и экспериментальные исследования по изучению механизмов сорбции ионов металлов Zn(II), Pb(II), Cu(II) и Mn(II). Для исследований в качестве сорбентов был выбран цеолит.

При использовании монорастворов, содержащих только ионы Zn(II), или ионы Pb(II), или Cu(II), или Mn(II), сорбция данных ионов имеет схожую кинетику. Однако при различных комбинациях ионов тяжелых металлов и концентраций описание процесса сорбции на цеолите может меняться в связи с конкуренцией металлов между собой за сорбционные активные центры, поэтому требуется подбирать объем воды, массу цеолита и условия подготовки с учетом состава и содержания ионов тяжелых металлов в промышленных сточных водах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khan T.A., Chaudhry S.A., Ali I. Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution // *Journal of Molecular Liquids*. 2015. № 202. P. 165–175. DOI: 10.1016/j.molliq.2014.12.021
2. Никифорова Т.Е., Вокурова Д.А. Сорбция ионов тяжелых металлов целлюлозным сорбентом из водных растворов // *От химии к технологии: шаг за шагом*. 2022. Т. 3. В.1. С. 8–20.
3. Кроик А.А., Шрамко О.Н., Белоус Н.В. Очистка сточных вод с применением природных сорбентов // *Химия и технология воды*. 1999. 21. № 3. 310 с.
4. Тюрин А.Н. Минералого-литологическая характеристика цеолитсодержащих пород Татарско-Шатрашанского месторождения, автореферат дис. ... по специальности 25.00.06 // *Казань*. 2003. 208 с.
5. Валиева И.Р., Нефедов В.А. Физико-химические свойства цеолитовых и цеолит монтмориллонитовых пород среднего Палеозоя Приполярного Урала // *Цеолиты Приполярного и Полярного Урала, Наука и современность-2011* : материалы IX Международной научно-практической конференции: в 2 ч. Ч. 1. Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2011. 69 с.
6. Шачнева Е.Ю., Султанова З.А., Магомедова М.Э. Физико-химические условия сорбции ряда тяжелых металлов сорбентом на основе природного минерального сырья // *Естественные науки*. 2015. № 2 (51). С. 69–76.
7. Максимов А.Ф., Вагапова А.И., Кутырев Г.А. Сорбция ионов Cu(II) и Co(II) гибридным адсорбентом на основе цеолита и гиперразветвленного полиэфира // *Вестник Технологического университета*. 2022. Т. 25. № 3. С. 40–45.
8. Шачнева Е.Ю. Получение сорбентов на основе природного минерального сырья // *Журнал Белорусского государственного университета. Экология*. 2022. № 2. С. 66–74.
9. Дремичева Е.С. Изучение механизмов сорбции ионов тяжелых металлов при их индивидуальном и совместном присутствии в модельных растворах // *Химическая безопасность*. 2022. Т. 6. № 1. С. 47–62.
10. Арутюнян Р.С., Арутюнян Л.Р., Петросян И.А., Бадалян Г.Г., Саргсян А.О., Кузнецова Т.Ф., Иванец А.И.

Сорбция ионов железа (III) из вин цеолитами, обработанными кислотой // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2017. Т. 7. № 1 (20). С. 111–117.

11. Мишагин К.А., Ямалеева Е.С., Готлиб Е.М., Хацринов А.И. Влияние кислотной активации на сорбционные характеристики цеолит содержащей кремнистой породы // *Вестник технологического университета*. 2022. Т. 25. № 6. С. 73–80.

12. Саримсакова Н.С., Файзуллаев Н.И., Бакиева Х.А. Изучение физико-химических характеристик клиноптилотита в процессе его модификации // *Universum: технические науки*. 2022. № 1–3 (94). С. 21–26.

13. Каратаев О.Р., Новиков В.Ф., Шамсутдинова З.Р. Очистка сточных вод цеолитсодержащими породами // *Вестник Казанского технологического университета*, 2014. Т. 17. № 15. С. 169–174.

14. Тунакова Ю.А., Валиев В.С., Габдрахманова Г.Н., Кузнецова О.Н. Использование модифицированного цеолита в качестве фильтроматериала для доочистки питьевых вод // *Вестник Технологического университета*. 2022. Т. 25. № 11. С. 113–116.

15. Тунакова Ю.А., Мингазетдинов И.Х., Габдрахманова Г.Н., Валиев В.С., Кузнецова О.Н. Технология доочистки и минерализации питьевых вод для обеспечения химической безопасности и физиологической полноценности в конечной точке потребления // *Вестник Технологического университета*. 2019. Т. 22. № 6. С. 88–92.

Информация об авторах

Ю. А. Тунакова – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии и экологии Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева – КАИ.

В. С. Валиев – старший научный сотрудник лаборатории биогеохимии Института проблем экологии и недропользования АН РТ, РФ.

Г. Н. Габдрахманова – кандидат химических наук, ассистент кафедры общей химии и экологии Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева – КАИ.

Information about the authors

Yu.A. Tunakova - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of General Chemistry and Ecology, Kazan National Research Technical University named after I.I. A.N. Tupolev - KAI.

V.S. Valiev - Senior Researcher, Laboratory of Biogeochemistry, Institute of Problems of Ecology and Subsoil Use, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, RF.

G.N. Gabdrakhmanova - Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor, Department of General Chemistry and Ecology, Kazan National Research Technical University named after V.I. A.N. Tupolev - KAI.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 16 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 16 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.



Научная статья

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)
УДК628.16

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.022

 EDN: WAVKKG

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВОДОПОДГОТОВКИ НА ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЯХ

Артем Александрович Кандрушин ¹, Лариса Федоровна Комарова ²,
Владимир Александрович Сомин ³

^{1, 2, 3} Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

¹ akandrushin.main@gmail.com

² htie@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9321-5729>

³ vladimir_somin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3276-5174>

Аннотация. Разработка эффективной системы водоподготовки на ТЭЦ основана на реализации обработки воды в несколько ступеней, на первой осуществляется удаление взвесей и коллоидных примесей, частичная дезинфекция и обесцвечивание. На второй ступени происходит более тонкая очистка от растворенных примесей мембранными, ионообменными, методами, магнитной обработкой и другими. Выбор конкретного метода водоподготовки основывается на специфике производства и предъявляемым к нему требованиям.

Рассматривается схема обессоливания котловой воды коксохимического предприятия, где в настоящее время используется ионный обмен. На стадии предварительной очистки вода осветляется с применением коагулянта и известкового молока, после чего фильтруется через угольные фильтры. Далее вода подается на установку обессоливания ионным обменом на H-катионитовые и ОН-анионитовые фильтры, между которыми расположен декарбонизатор для удаления углекислого газа.

Предложено заменить первую ступень ионообменных фильтров на мембранную установку нанофильтрации, которая позволит выводить из воды растворенную углекислоту, как следствие – исключить из схемы декарбонизатор. Использование нанофильтрации с последующей доочисткой ионным обменом увеличивает фильтроцикл ионного обмена второй ступени, что сокращает расход реагентов на регенерацию ионита, количество промывных вод и уменьшает затраты на реагентное хозяйство.

Ключевые слова: технология водоподготовки на предприятиях теплоэнергетики, мембранная нанофильтрация, комбинированная мембранно-ионообменная установка.

Для цитирования: Кандрушин А. А., Комарова Л. Ф., Сомин В. А. Совершенствование технологии водоподготовки на тепловых электростанциях // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 186–190. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.022. EDN: <https://elibrary.ru/WAVKKG>.

Original article

IMPROVEMENT OF WATER TREATMENT TECHNOLOGY IN THERMAL POWER PLANTS

Artyom A. Kandrushin ¹, Larisa F. Komarova ², Vladimir A. Somin ³

^{1, 2, 3} Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

¹ akandrushin.main@gmail.com

² htie@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9321-5729>

³ vladimir_somin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3276-5174>

© Кандрушин А. А., Комарова Л. Ф., Сомин В. А., 2024

Abstract. *The development of an effective water treatment system at a CHP plant is based on the implementation of water treatment in several stages, the first stage is the removal of suspensions and colloidal impurities, partial disinfection and discoloration. At the second stage, a more subtle purification from dissolved impurities occurs by membrane, ion exchange, methods, magnetic treatment and others. The choice of a specific pre-preparation method is based on the specifics of production and the requirements imposed on it.*

The scheme of desalination of boiler water of a coke-chemical enterprise, where ion exchange is currently used, is considered. At the pre-purification stage, the water is clarified using coagulant and lime milk, after which it is filtered through carbon filters. Next, the water is supplied to the desalination plant by ion exchange to N-cationite and OH-anionite filters, between which a decarbonizer is located to remove carbon dioxide.

It is proposed to replace the first stage of ion exchange filters with a membrane nanofiltration unit, which will allow the removal of dissolved carbon dioxide from the water, as a consequence, to exclude the decarbonizer from the scheme. The use of nanofiltration followed by ion exchange aftertreatment increases the ion exchange filter cycle of the second stage, which reduces the consumption of reagents for ionite regeneration, the amount of washing water and reduces the cost of reagent farming.

Keywords: *water treatment technology at thermal power plants, membrane nanofiltration, combined membrane ion exchange plant.*

For citation: Kandrushin, A.A., Komarova, L.F. & Somin, V.A. (2024). Improvement of water treatment technology in thermal power plants. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 186-190. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.022. EDN: <https://elibrary.ru/WAVKKG>.

ВВЕДЕНИЕ

Водоподготовка для ТЭЦ подразумевает несколько ступеней обработки, первой из которых является предочистка, обеспечивающая удаление взвешенных и коллоидных примесей, частичную дезинфекцию и обесцвечивание. Чем эффективнее предочистка, тем меньше ресурсов необходимо на следующих этапах обработки воды. Предварительная очистка индивидуальна для каждого предприятия и зависит прежде всего от происхождения исходной воды и ее состава. Используются в основном методы отстаивания и фильтрования в сочетании с коагуляцией-флокуляцией и флотацией.

Вторая ступень очистки – тонкая. Она позволяет улучшить теплопроводность воды в результате исчезновения накипи на внутренних стенках труб и отопительного оборудования, добиться более долгосрочной эксплуатации оборудования ввиду уменьшения коррозии. В настоящее время предприятия теплоэнергетики в качестве тонкой очистки используют ионный обмен, мембранные методы, магнитную обработку и некоторые другие.

Наиболее распространенным до сих пор является ионный обмен, позволяющий получить глубоко обессоленную воду. Однако технологические схемы ионного обмена громоздки, процесс связан с регенерацией ионообменных смол, что требует большого объема кислых и щелочных регенерационных растворов и сложного реагентного хозяйства. Кроме того, при нейтрализации стоков обра-

зуются концентрированные отходы. Всё указанное приводит к высоким капитальным и эксплуатационным затратам.

Магнитная обработка представляет собой воздействие на воду постоянным магнитным полем, при котором растворенные в воде ионы кальция, магния, кремния теряют способность к солеобразованию (накипи), а уже существующие на поверхностях отложения разрыхляются и легко удаляются. Однако метод до сих пор не нашел широкого распространения из-за использования магнитов высокой мощности и ослабления свойств их элементов, изготовленных на основе редкоземельных химических элементов (например, неодим). Со временем на поверхности труб образуется защитная оксидная пленка, которая защищает от коррозии. Магнитная обработка воды является перспективным направлением в водоподготовке, но до сих пор не получила широкого распространения [1].

В XX веке начал набирать популярность метод обессоливания воды по принципу обратного осмоса, который заключается в продавливании растворителя (воды) под давлением через полупроницаемую перегородку (мембрану). Но из-за технических сложностей данный метод не получил быстрого развития, уступив место ионообменной фильтрации [2].

Основным методом, используемым в настоящее время для обессоливания воды на предприятиях теплоэнергетики, является ионный обмен, который обеспечивает получение глубоко обессоленной воды. Однако ужесточение экологических требований к сто-

кам водоподготовительных установок, с одной стороны, ухудшение качества обрабатываемой воды – с другой, а также удорожание ионитов и реагентов, высокие эксплуатационные затраты привели к необходимости совершенствования традиционных технологий [3].

Наиболее перспективными технологиями обработки вод невысокой минерализации с повышенным содержанием органических примесей оказались противоточное ионирование и обессоливание на основе мембранных методов, которые в последнее время получили достаточно широкое развитие.

Применение ультрафильтрационной обработки воды позволяет не только извлечь механические примеси, но и удалить значительное количество органики (до 60 %), а также кремневую кислоту. Использование обратного осмоса дает возможность извлекать на одной ступени очистки до (96–98) % солей, что близко к эффективности ступени ионного обмена. Применение указанных методов дает возможность создать почти безреагентную систему водоподготовки. Дальнейшее доведение качества воды до нормативов котловой производится ионообменным или электродиализным методами [4].

Комбинированная мембранно-ионообменная установка работает следующим образом. После деаэрации исходная вода проходит механический фильтр, затем в нее вводятся реагенты, она выдерживается в буферной емкости и поступает на модуль фильтрации, где происходит ее разделение на пермеат и концентрат, который выводится в дренаж. Пермеат насосом высокого давления подается на модуль обратного осмоса, в котором и происходит выделение из воды основной массы растворенных солей. Частично обессоленный пермеат после декарбонизации поступает для доочистки на ионообменную установку. Обратный осмос может осуществляться в одну или две ступени.

Комбинированные мембранно-ионообменные схемы имеют высокую степень экономической эффективности и надежности, рекомендуются при реконструкции существующих водоподготовительных установок, работающих на базе ионообменных фильтров. При этом значительно уменьшается количество регенерационных растворов для катионитов и анионитов, чем при чисто ионообменной схеме, возможно их разбавление концентратом мембранных установок [4]. Снижается количество промывных вод, затраты, связанные с реагентным хозяйством.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На существующей схеме обессоливания котловой воды на АО «Алтай-Кокс» используется ионный обмен. Вода проходит предварительную очистку путем осветления с предварительной подачей коагулянта и известкового молока, фильтрования на механическом фильтре, загруженном гидроантрацитом. Далее вода проходит фильтр обезмасливания, заполненный кокосовым орехом.

Осветленная вода поступает на установку обессоливания ионным обменом в две ступени на Н-катионитовых и ОН-анионитовых фильтрах, между которыми расположен декарбонизатор для удаления углекислого газа.

Как показывает практика, значительная доля причин, вызывающих ненадежную и малоэффективную работу котельного оборудования и трубопроводов тепловых сетей, лежит в области водоподготовки и водных химических режимов. Необходимо искать пути повышения эффективности очистки воды от различных примесей, в том числе использование новых технологических процессов.

Предложено усовершенствование существующей схемы путем замены ионитовых фильтров первой ступени на нанофильтрационные. Осветленная вода поступает на установку обессоливания, состоящую из «цепочки» нанофильтрационных и ионообменных фильтров. Первая стадия обработки происходит на нанофильтрационной установке с мембранными модулями CSMNE 8040-90 [6].

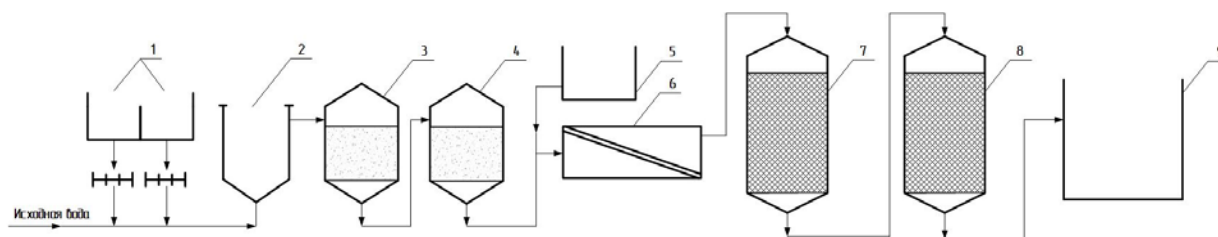
Для извлечения растворенных ионов солей из подземных вод с невысокой их концентрацией лучше использовать нанофильтрацию, а не обратный осмос, при этом рабочее давление не превышает 20 атм., что позволяет проводить процесс в энергосберегающем режиме, а новые типы композитных мембран – обеспечивать высокую проницаемость [5].

Расчет количества таких модулей произведен по [7], для водоподготовки производительностью 276 м³/ч оно составит 550, а число аппаратов – 92.

Для предотвращения отложений различной природы и снижения концентрационной поляризации у поверхности мембран в исходный раствор дозируется антискалант, в качестве которого выбран AQUALIGHT1 [8]. Он состоит из органических и минеральных кислот и специальных диспергаторов. Определена доза и расход антискаланта за год.

Технологическая схема водоподготовки на ТЭЦ АО «Алтай-Кокс» после модернизации приведена на рисунке 1.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВОДОПОДГОТОВКИ НА ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЯХ



1 – баки растворов коагулянта и извести; 2 – осветлитель со слоем взвешенного осадка; 3 – напорный механический фильтр; 4 – фильтр обезмасливания; 5 – бак раствора антискаланта; 6 – нанофильтрационная установка; 7 – Н-катионитовый фильтр II ступени; 8 – ОН-анионитовый фильтр II ступени; 9 – емкость обессоленной воды

Рисунок 1 – Технологическая схема водоподготовки на ТЭЦ АО «Алтай-Кокс» после модернизации

1 - tanks of coagulant and lime solutions, 2 - clarifier with a layer of suspended sediment, 3 - pressure mechanical filter, 4 - deoiling filter, 5 - tank of antiscalant solution, 6 - nanofiltration unit, 7 - N-cationite filter of the II stage, 8 - OH-anionite filter of the II stage, 9 - desalinated tank water

Figure 1 – Technological scheme of water treatment at the CHP of Altai-Koks JSC after modernization

В исходную воду из баков 1 дозируются растворы соответственно коагулянта и извести, далее она поступает в осветлитель со слоем взвешенного осадка 2 для удаления труднооседающих примесей. Мелкодисперсные взвеси извлекаются на напорном механическом фильтре 3, всплывающие – на фильтре обезмасливания 4.

Промывка обоих фильтров осуществляется отстоенной в осветлителе водой. Отмывочные воды после механического фильтра собираются в баки и возвращаются в трубопровод исходной воды осветлителя. Промывные воды фильтра обезмасливания поступают в систему шламового хозяйства предприятия.

Далее профильтрованная вода направляется на мембранную установку нанофильтрации 6 с элементами рулонного типа, предварительно в воду добавляется антискалант из бака 5.

После мембранного обессоливания пермеат проходит вторую ступень ионного обмена на Н-катионитовом фильтре 7, который служит для поглощения остаточных катионов жесткости, и ОН-анионитовом фильтре 8, на котором улавливаются анионы слабых кислот, обессоленная вода накапливается в емкости 9. Регенерация катионитовых фильтров осуществляется раствором серной кислоты, анионитовых – раствором щелочи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе водоподготовки на ТЭЦ предложена замена первой стадии ионного обмена на установку нанофильтрации, которая позволит частично обессолить исходную воду с удалением растворенной углекислоты, что исключает из технологической схемы декарбонизатор.

POLZUNOVSKIY VESTNIK № 1 2024

Фильтрацикль ионного обмена второй ступени увеличится, при этом уменьшаются расход реагентов на регенерацию ионов, количество промывных вод и расходы, связанные с реагентным хозяйством.

Реализация указанных мероприятий позволит снизить негативное воздействие на окружающую среду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Магнитная очистка воды // Система очистки воды для дома. URL: https://sistemyochistkivody.ru/magnitnaya-obrabotka_vodyi.html - (дата обращения 02.04.2023).
2. Рябчиков Б.Е. Современная водоподготовка. М.: Изд-во Дели плюс, 2013. 680 с.
3. Ларин Б.М., Коротков А.М., Опарин М.Ю. [и др.]. Опыт освоения новых технологий обработки воды на ТЭС // Теплоэнергетика. 2010. № 8. С 8–13.
4. Пантелеев А.А., Рябчиков Б.Е., Жадан А.В. Проектные решения водоподготовительных установок на основе мембранных технологий [Очистные сооружения на основе мембранных методов]. Теплоэнергетика. 2012. №7, С. 30–36.
5. Комарова Л.Ф., Сомин В.А. Инженерные методы защиты гидросферы. Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2020. 281с.
6. Мембрана CSMNE 8040-90 [Электронный ресурс]; оф. сайт: WaterfilterURL: https://waterfilter.ru/catalog/membrane_CSM_ne_8040_90 (дата обращения 04.06.2023).
7. Свитцов А.А. Основы проектирования производств, использующих мембранное разделение. Москва: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. 219 с.
8. Антискаланты [Электронный ресурс]: ООО «НПО АКВАТЕХ». Производство оборудования водоподготовки. Установки обратного осмоса. URL: https://sib_filtr/ru/p_21197849-antiskalant-dlya-obratnogo.html (дата обращения 14.06.2023).

189

Информация об авторах

Л. Ф. Комарова – доктор технических наук, профессор кафедры химической техники и инженерной экологии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

В. А. Сомин – доктор технических наук, зав. кафедрой химической техники инженерной экологии института биотехнологий, пищевой и химической инженерии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

А. А. Кандрушин – студент гр. 8ЭРПХ-01 Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

[Treatment facilities based on membrane methods]. Thermal power Engineering. (7), 30-36. (In Russ.).

5. Komarova, L.F. & Somin, V.A. (2020). Engineering methods of hydrosphere protection. Barnaul: publishing house of AltSTU. (In Russ.).

6. Membrane CSM NE 8040-90 (2023). [electronic resource]: of. The Waterfilter website Retrieved from : https://water-filter.ru/catalog/membrane_CSM_ne_8040_90. (In Russ.).

7. Swittsov, A.A. (2013). Fundamentals of designing industries using membrane separation. Moscow : Publishing House of the D.I. Mendeleev Russian Technical University. (In Russ.).

8. Anti-scalants. (2023). NPO AQUATECH LLC. Production of water treatment equipment. Reverse osmosis installations. Retrieved from https://sib_filtr/en/p21197849-antiskalant-dlya-obratnogo.html. (In Russ.).

REFERENCES

1. Magnetic water purification (2023). Water Purification System for Home Retrieved from: https://sistemyochistKivody.ru/magnitnaya-obrabotka_vodyi.html. (In Russ.).

2. Ryabchikov, B.E. (2013). Modernwater supply. M. : publishing house of Delhi plus. (In Russ.).

3. Larin, B.M., Korotkov, A.M., Oparin, M.Yu. & etc. (2010). Experience in the development of new technologies for water treatment at thermal power plants. Teploenergetika. (8). 8-13. (In Russ.).

4. Panteleev, A.A., Ryabchikov, B.E. & Zhadan, A.V. (2012). Design solutions for water treatment plants based on membrane technologies

Information about the authors

L.F. Komarova - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Chemical Engineering and Environmental Engineering of the Polzunov Altai State Technical University.

V.A. Somin - Doctor of Technical Sciences, Head of the Department of Chemical Engineering of Engineering Ecology and the Institute of Biotechnologies, Food and Chemical Engineering of the Polzunov Altai State Technical University.

A.A. Kandrushin - student gr. 8ERPH-01, 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 15 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 15 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.



Научная статья

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)

УДК 628.16

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.023

 EDN: GYRGSR

РАЗРАБОТКА ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО СТЕНДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ УДАРНО-ВОЛНОВОГО ДАВЛЕНИЯ КАК НЕЗАВИСИМОГО ФАКТОРА УЛЬТРАЗВУКОВОГО КАВИТАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Роман Николаевич Голых ¹, Вячеслав Дмитриевич Минаков ²

^{1, 2} Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», Бийск, Россия

¹ romangl90@gmail.com

² slava2926@mail.ru

Аннотация. На сегодняшний день широко известно интенсифицирующее влияние ультразвукового кавитационного воздействия на физико-химические процессы. Многократно установлено, что кавитационные и сопутствующие нелинейные явления (ударные волны, акустические потоки, нагрев среды) ускоряют физико-химические процессы. Однако современные исследования влияния кавитации либо основаны на теоретических подходах, которые, как правило, рассматривают ударно-волновое давление в отдельности без учёта других факторов, либо на экспериментальных исследованиях, которые определяют конечную эффективность процесса (критерий эффективности зависит от вида процесса) под действием совокупности факторов кавитации. В то же время для обеспечения максимальной эффективности процесса необходимо выявить действие каждого фактора в отдельности, чтобы подобрать режимы и условия воздействия (а, возможно, и способы модуляции ультразвуковых колебаний), которые усиливают фактор, который наиболее влияет на скорость процесса и ослабляют паразитные факторы. Для развития направления экспериментальных исследований влияния отдельных факторов кавитации разработан стенд, который позволяет осуществить воздействие на среду с аналогичным изменением температуры, как и при ультразвуковом воздействии, но без ударно-волнового давления, образуемого при схлопывании кавитационных пузырьков.

Ключевые слова: стенд, ультразвук, кавитация, температура, ударные волны.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-12-00278, <https://rscf.ru/project/23-12-00278>.

Для цитирования: Голых Р. Н., Минаков В. Д. Разработка исследовательского стенда для изучения влияния ударно-волнового давления как независимого фактора ультразвукового кавитационного воздействия // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 191–196. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.023. EDN: <https://elibrary.ru/GYRGSR>.

Original article

DEVELOPMENT OF A RESEARCH STAND FOR STUDYING THE INFLUENCE OF SHOCK-WAVE PRESSURE AS AN INDEPENDENT FACTOR OF ULTRASONIC CAVITATION IMPACT

Roman N. Golykh ¹, Vyacheslav D. Minakov ²

^{1, 2} Biysk Technological Institute (branch) of Polzunov Altai State Technical University, Biysk, Russia

¹ romangl90@gmail.com

² slava2926@mail.ru

© Голых Р. Н., Минаков В. Д., 2024

Abstract. *To date, the intensifying effect of ultrasonic cavitation on physicochemical processes is widely known. It has been repeatedly established that cavitation and related nonlinear phenomena (shock waves, acoustic flows, heating of the medium) accelerate physicochemical processes. However, modern studies of cavitation influence are either based on theoretical approaches, which as a rule consider shock-wave pressure separately without taking into account other factors, or on experimental studies, which determine the final efficiency of the process (the efficiency criterion depends on the type of process) under the action of a set of cavitation factors. While to ensure maximum process efficiency it is necessary to identify the effect of each factor separately to select modes and conditions of action (and, perhaps, and ways to modulate ultrasonic oscillations), which strengthen the factor that most influences the speed of the process, and weaken parasitic factors. In order to develop the direction of experimental studies of the influence of individual cavitation factors, a stand was developed, which makes it possible to influence the medium with an analogous change in temperature, as in the case of ultrasonic influence, but without shock-wave pressure formed by the collapse of cavitation bubbles.*

Keywords: 8-10 words and phrases, reflect the specifics of the topic, the object and the results of the study.

Acknowledgements: *The research was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-12-00278, <https://rscf.ru/project/23-12-00278/>.*

For citation: Golykh, R.N. & Minakov, V.D. (2024). Development of a research stand for studying the influence of shock-wave pressure as an independent factor of ultrasonic cavitation impact. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 191-196. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.023. EDN: <https://elibrary.ru/GYRGSR>.

ВВЕДЕНИЕ

Один из возможных способов интенсификации и / или инициации физико-химических процессов (массообменные процессы в системах «газ-жидкость» или «жидкость-жидкость», химические реакции в гомогенных или гетерогенных системах со сплошной жидкой фазой) – кавитационное воздействие при излучении ультразвуковых колебаний в жидкие и твердые среды. Процесс кавитации сопровождается образованием пузырьков газа или пара в жидкости или на поверхности твердого материала, которые затем коллапсируют под действием давления волны, создавая местные точки нагрузки и высокие температуры.

Фактически ультразвуковая кавитация – это процесс образования и разрушения пузырьков газа или пара в жидкости под воздействием ультразвуковой волны с частотой выше 20 кГц. В процессе кавитации происходят многократно повторяющиеся циклы сжатия-расширения, которые приводят к возникновению дополнительных точек нагрузки на поверхности и внутри жидкости. При достаточной интенсивности ультразвука на поверхности и внутри жидкости образуются пузырьки газа или пара, размер которых может варьироваться от микроскопических до нескольких миллиметров в диаметре [1]. Пузырьки растут в размерах благодаря повышению давлению газа внутри пузырька, диффузии газа или пара из окружающей жидкости, а затем коллапсируют под действием давления волн сжатия [2]. Этот процесс

называется кавитационным коллапсом. Кавитационный коллапс приводит к изменению структуры межфазной поверхности или молекулярной структуры жидкости в объёме [3–5]. Кроме того, кавитационный коллапс сопровождается выделением энергии, которая может быть использована для различных целей. Например, при генерации ультразвуковых волн в жидкости возникают достаточно высокие температуры и давления, что позволяет проводить химические реакции при более низких температурах и давлениях, чем это требуется без ультразвука. Это может быть использовано для ускорения диффузионных процессов, синтеза различных химических соединений, обработки продуктов и отходов, очистки воды и т. д. [6–7].

Однако современные исследования влияния кавитации либо основаны на теоретических подходах, которые, как правило, рассматривают ударно-волновое давление в отдельности без учёта других факторов, либо на экспериментальных исследованиях, которые определяют конечную эффективность процесса (критерий эффективности зависит от вида процесса) под действием совокупности факторов кавитации.

В то время как температурный фактор оказывает существенное влияние на физико-химические процессы, связанные со значительным содержанием газа в жидкости, и / или в случаях, когда реологические параметры сплошной жидкой фазы зависят от температуры. Механизмы влияния температуры определяются следующим:

- при быстро меняющемся радиусе пу-

РАЗРАБОТКА ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО СТЕНДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ УДАРНО-ВОЛНОВОГО ДАВЛЕНИЯ КАК НЕЗАВИСИМОГО ФАКТОРА УЛЬТРАЗВУКОВОГО КАВИТАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

зырька, малом по сравнению с характерным временем теплопереноса, радиус пузырька меняется обратно пропорционально температуре со степенью от 0,5 (для одноатомного газа) до 1 (для многоатомного газа);

- изменение реологических свойств жидкости при изменении температуры определяет диапазон интенсивности, необходимой для возникновения кавитации в среде.

Поэтому для обеспечения максимальной эффективности процесса необходимо выявить действие каждого фактора в отдельности, чтобы подобрать режимы и условия воздействия (а, возможно, и способы модуляции ультразвуковых колебаний), которые усиливают фактор, наиболее влияющий на скорость процесса и ослабляющий паразитные факторы.

Для исследования влияния отдельного фактора кавитации на процессы в жидкости (в статье рассмотрено ударно-волновое давление) разработан стенд, который описан далее.

МЕТОДЫ

Стенд состоит из нескольких модулей различной функциональности (рис. 1).

Первый и основной модуль представляет собой объём с озвучиваемой средой. Цель проведения экспериментальных исследований, которую позволяет реализовать разработанный стенд, реализовать изменение температуры среды с течением времени по закону, по которому меняется температура при действии ультразвука.

Для ультразвукового воздействия на среду в озвучиваемом объёме использовался прибор Волна-М модели УЗТА-1/22-ОМ разработки ООО «Центр ультразвуковых технологий АлтГТУ» частота воздействия аппарата – 22 ± 1 кГц, акустическая мощность воздействия составляет до 200 Вт и более.

С целью реализации температурного воздействия без ударных волн объём оснащён резистивным нагревателем и температурным датчиком.

Для управления нагревателем при температурном воздействии и регистрации изменения температуры под действием ультразвука использовался модуль Arduino Mega 2560 с внедрённым программным обеспечением, разработанным авторами.

Нагреватель управляется с помощью исполнительного модуля (транзисторный ключ + низковольтное реле + высоковольтное реле), который принимает слаботочный сигнал с модуля Arduino Mega и коммутирует силовой ток, проходящий через резистивный нагреватель.

При этом модуль Arduino Mega принимает

ет решения об управляющем воздействии на основании показаний температурного датчика, связанного непосредственно с модулем по интерфейсу One-Wire (датчик DS18B20).

Этот же модуль регистрирует изменение температуры с течением времени при действии ультразвука и выключенном нагревателе.

Принятие решений об управляющем воздействии осуществляется на основании алгоритма ПИД-регулирования в предположении, что нагреватель является интегрирующим звеном от модуля величины функции воздействия (охлаждение осуществляется за счёт отвода тепла в окружающую среду).

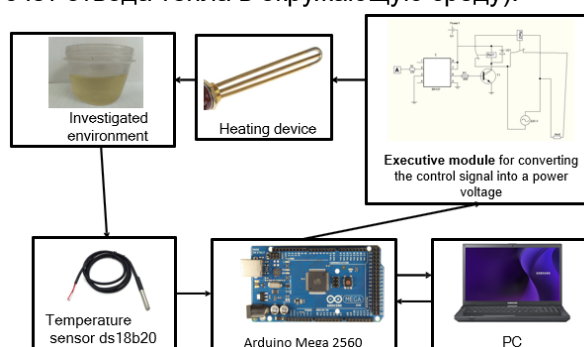


Рисунок 1 – Структурная схема аппаратного обеспечения стенда

Figure 1 – Structural diagram of the stand hardware

С помощью разработанного стенда эксперимент проводился по следующему алгоритму:

- ультразвуковое кавитационное воздействие на жидкость с измерением температуры в различные моменты времени (с шагом не более 1 с). Результаты измерений сохраняются в виде массива $T[i]$;

- воспроизведение температуры с помощью исполнительного модуля, управляющего нагревателем, по аналогичному закону, по которому температура жидкости меняется при ультразвуковом кавитационном воздействии (на этом шаге ультразвуковое воздействие не накладывается).

При проведении эксперимента для выявления зависимости температуры от нагрева при ультразвуковой кавитации запускалась программа, которая считывала значения температуры с датчика по интерфейсу One-Wire и сохраняла в отдельный файл формата txt, располагаемый на персональном компьютере. После этого записанный файл становился целевым для проведения эксперимента при помощи нагревательного элемента, располагаемого на месте излучателя.

Далее описаны полученные результаты

тестирования стенда.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Эксперименты с ультразвуковым воздействием (потребляемая активная мощность УЗ аппарата составляла 280 Вт) в течение 6 минут для измерения зависимости температуры от времени и исследования влияния двух факто-

ров (температура + ударно-волновое давление) на озвучиваемую среду.

Далее проводился эксперимент, в котором изменяется только температура, но по аналогичному закону, по которому температура меняется при кавитационном воздействии.

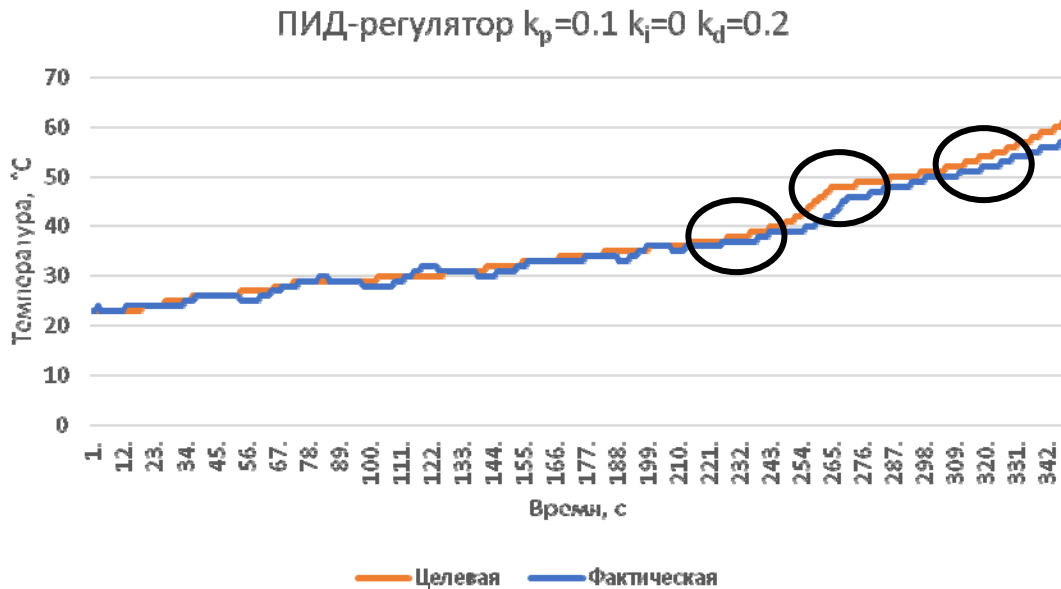


Рисунок 2 – Зависимости целевой и фактической температуры среды при эксперименте без ударно-волнового давления (k_p – коэффициент при пропорциональной составляющей дискретного ПИД-регулятора, k_i – при интегральной составляющей, k_d – при дифференциальной составляющей)

Figure 2 – Dependences of target and real medium temperature in the experiment without shock-wave pressure (k_p - coefficient at the proportional component of the discrete PID controller, k_i - at the integral component, k_d - at the differential component)

Из представленных зависимостей следует, что зависимость температуры среды от времени при эксперименте без ударно-волнового давления наиболее близка к целевой при нулевой интегральной составляющей ПИД-регулятора и ненулевых пропорциональной и дифференциальной составляющих. По всей видимости, это связано с тем, что дифференциальная составляющая обеспечивает затухание ошибки регулирования.

Полученная зависимость температуры, создаваемой регулятором + нагревателем, воспроизводит основные перегибы изменения температуры, реализуемые при ультра-

звуковом воздействии (на рис. 2 обведены линией черного цвета).

Это даёт возможность проводить сравнительные эксперименты по ультразвуковому воздействию на жидкость при сохранении температуры и наличии / отсутствии других факторов, связанных с ударно-волновым давлением.

При этом использование отличных коэффициентов или двухступенчатого регулятора приводит к появлению новых перегибов, связанных с тепловой инерционностью среды и не характерных для ультразвукового воздействия (рис. 3, 4).

**РАЗРАБОТКА ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО СТЕНДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ
УДАРНО-ВОЛНОВОГО ДАВЛЕНИЯ КАК НЕЗАВИСИМОГО ФАКТОРА УЛЬТРАЗВУКОВОГО
КАВИТАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

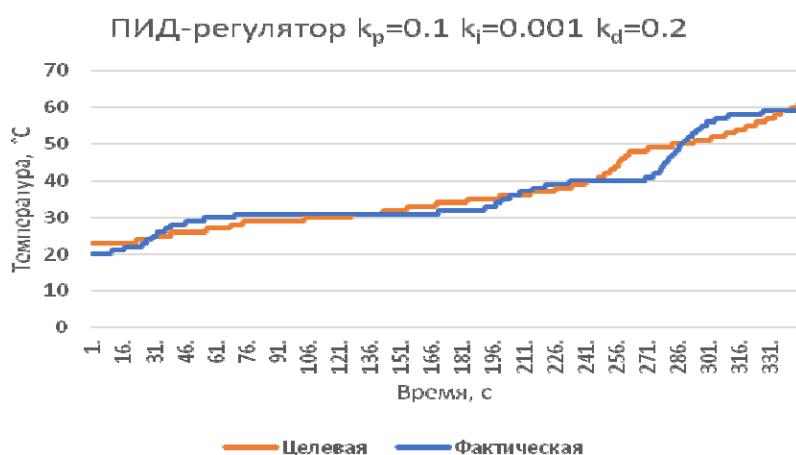


Рисунок 3 – Зависимости целевой и фактической температуры среды при эксперименте без ударно-волнового давления при неоптимальных параметрах ПИД-регулятора

Figure 3 – Dependences of target and real medium temperature in the experiment without shock-wave pressure at not optimal PID controller parameters

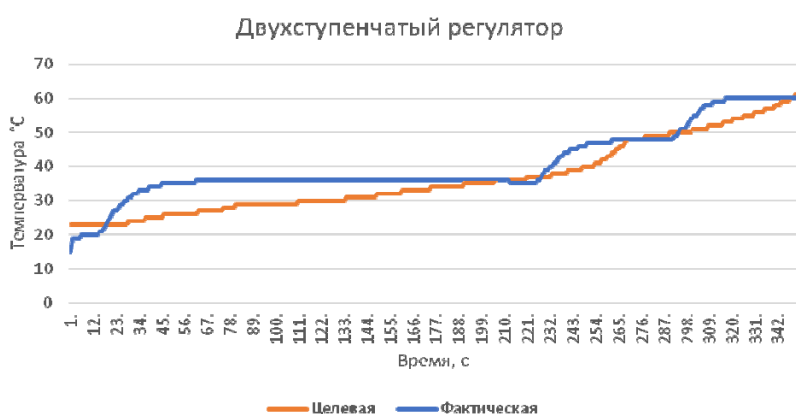


Рисунок 4 – Зависимости целевой и фактической температуры среды при эксперименте без ударно-волнового давления в двухступенчатом регуляторе

Figure 4 – Dependences of target and real medium temperature in the experiment without shock-wave pressure at not two-step controller

При данных параметрах разработанный стенд позволит осуществлять сравнительные исследования изменения структуры среды и / или скорости физико-химических процессов при наличии только температуры как отдельного фактора кавитации и при наличии температуры + ударно-волнового давления. Таким образом, будет исследование влияния ударно-волнового давления на скорость физико-химических процессов как независимого фактора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан стенд, который позволит осуществлять сравнительные исследования изменения структуры среды и физико-химических процессов в ней при наличии только температуры как отдельного фактора кавитации и при наличии температу-

ры + ударно-волнового давления. Таким образом, разработанный стенд позволит получить новые фундаментальные знания о влиянии ультразвуковой кавитации на протекание процессов в жидкостях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nor Saadah M. Yusof. A correlation between cavitation bubble temperature, sonoluminescence and interfacial chemistry / Nor Saadah M. Yusof, Sambandam Anandan, Palani Sivashanmugam, Erico M.M. Flores, Muthupandian Ashokkumar / Ultrasonics Sonochemistry. 2022. 85. P. 1–10.
2. Красильников В.А. Введение в физическую акустику / В.А. Красильников, В.В. Крылов. М. : Наука, 1984. 403 с.
3. Голых, Р.Н. Повышение эффективности воздействия ультразвуковыми колебаниями на процессы в системах с жидкой фазой / Р.Н. Голых : автореф. дис. ... канд. техн. наук. Бийск, 2020. 437 с.

4. B. Naidji. Influence of pressure on ultrasonic cavitation activity in room temperature ionic liquids: An electrochemical study / B. Naidji, L. Hallez, A. Et Taouil, M. Rebetez, J.-Y. Hihn // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2019. 54. P. 129–134.

5. Mamvura T.A. Energy changes during use of high-power ultrasound on food grade surfaces / T.A. Mamvura, S.E. Iyuke, A.E. Paterson // *South African Journal of Chemical Engineering*. 2018. 25. P. 62–73.

6. S Zhao. Acoustic cavitation and ultrasound-assisted nitration process in ultrasonic microreactors: The effects of channel dimension, solvent properties and temperature / S. Zhao, C. Yao, Q. Zhang, G. Chen, Q. Yuan // *Chemical Engineering Journal*. 2019. 374. P. 68–78.

7. Wong Ging King. Application of hybrid ultrasonic cavitation / adsorption and coagulation for treatment of palm oil mill effluent / Wong Ging King; Lee Man Jun; Augustine Chioma Affam; Wong Chee Chung; Ir. Wong Chee Swee; Johnson Olufemi Adebayo // *Nucleation and Atmospheric Aerosols*. 2019. P. 1–12.

Информация об авторах

Р. Н. Голых – доктор технических наук, профессор кафедры «Методов и средств измерений и автоматизации» Бийского технологического института (филиала) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова».

В. Д. Минаков – аспирант Бийского технологического института (филиала) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова».

REFERENCES

1. Yusof, N.S.M., Anandan, S., Sivashanmugam, P., Flores, E.M.M. & Ashokkumar, M. (2019). A

correlation between cavitation bubble temperature, sonoluminescence and interfacial chemistry. *Ultrasonics Sonochemistry*, 85, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.105988>.

2. Krasil'nikov, V.A. & Krylov, V.V. (1984). Introduction to physical acoustics. Nauka. 403 с. (In Russ.).

3. Golykh, R.N. (2020). Increasing the efficiency of ultrasonic oscillations on the processes in systems with liquid phase autoref. dis. ... kand. tehn. nauk. (In Russ.).

4. Naidji, B., Hallez, L., Taouil, A.E., Rebetez, M. & Hihn, J.-Y. (2017). Influence of pressure on ultrasonic cavitation activity in room temperature ionic liquids: An electrochemical study. *Ultrasonics Sonochemistry*, 54, 129-134. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.02.007>.

5. Mamvura, T.A., Iyuke, S.E. & Paterson, A.E. (2020). Energy changes during use of high-power ultrasound on food grade surfaces. *South African Journal of Chemical Engineering*, 62-73. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.12.001>.

6. Zhao, S., Yao, C., Zhang, Q., Chen, G. & Yuan, Q. (2019). Acoustic cavitation and ultrasound-assisted nitration process in ultrasonic microreactors: The effects of channel dimension, solvent properties and temperature. *Chemical Engineering Journal*, 374, 68-78. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.157>.

7. King, W.G., Lee, M.D., Affam, A.C., Chung, W.C., Swee, I.W.C. & Adebayo, J.O. (2019). Application of hybrid ultrasonic cavitation / adsorption and coagulation for treatment of palm oil mill effluent. *Nucleation and Atmospheric Aerosols*. <https://doi.org/10.1063/1.5117068>.

Information about the authors

R.N. Golykh - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of «Methods and instruments of measurement and automation» of the Biysk Technological Institute(branch) of the Polzunov Altai State Technical University.

V.D. Minakov - Ph.D. student 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 16 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 16 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.



Научная статья

2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов
УДК628.16

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.024



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БОРПОЛИМЕРА НА СВОЙСТВА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Сахаяна Николаевна Данилова ¹, Елена Софроновна Ефимова ²,
Надежда Николаевна Лазарева ³, Айталипа Алексеевна Охлопкова ⁴,
Алексей Геннадьевич Туисов ⁵

^{1, 3, 4} Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск, Россия

¹ dsn.sakhayana@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5901-6387>

³ lazareva-nadia92@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5090-0793>

⁴ okhlopkova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0691-7066>

² Городская Классическая Гимназия, г. Якутск, Россия

² kraura4@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8144-5583>

⁵ Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН», г. Якутск, Россия

⁵ tuisovag@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6819-1937>

Аннотация. В работе рассмотрено влияние борполимера в вязкотекучем состоянии на физико-механические, триботехнические и термодинамические свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Полученные результаты обосновываются и дополняются исследованиями структуры композитов методом ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Борполимер перевели в вязкотекучее состояние с помощью органического растворителя на основе эпоксиангидридного связующего. Методом ИК-спектроскопии установили, что растворитель в основном содержит эпоксидные, формальдегидные, альдегидные и гидроксильные группы. Порошок полимера и навеску вязкого борполимера смешивали в лопастном смесителе, далее полученные смеси перерабатывали методом горячего прессования с последующим получением образцов. Результаты исследований свойств образцов свидетельствуют о том, что введение вязкотекучего борполимера приводит к повышению их механических свойств. Отмечено, что композиты, содержащие борполимер, характеризуются повышением прочности при растяжении на 44 % и модуля упругости на 62 % относительно исходного сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Полученные результаты объяснили структурными исследованиями. Надмолекулярная структура образцов при меньшем содержании борполимера характеризуется формированием сферолитной структуры, а с увеличением концентрации происходит разрыхление и разупорядочивание структуры («аморфизация»). Это подтверждается результатами исследования методом дифференциально-сканирующей калориметрии, с помощью которой отмечено снижение степени кристалличности на 7–12 % и энthalпии плавления на 6–12 % относительно полимерной матрицы. Трибологические испытания показывают снижение коэффициента трения на 21 %, что обусловлено влиянием борполимера как смазочного материала в процессах трения, облегчая скольжение материала по поверхности стального контртела. Морфология поверхности трения и их ИК-спектры подтверждают полученные результаты. Показано, что борполимер активно участвует в трибохимических процессах и формирует вторичную структуру на поверхности трения композита.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, борполимер, полимер-полимерные композиционные материалы.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект №FSRG-2024-0004).

Для цитирования: Исследование влияния борполимера на свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена / С. Н. Данилова [и др.] // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 197–204. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.024. EDN: <https://elibrary.ru/OQEZLU>.

Original article

A STUDY OF THE INFLUENCE OF BORPOLYMER ON THE PROPERTIES OF ULTRA-HIGH MOLECULAR POLYETHYLENE

Sakhayana N. Danilova ¹, Elene S. Efimova ², Nadezhda N. Lazareva ³,
Aitalina A. Okhlopko ⁴, Aleksei G. Tuisov ⁴

^{1, 3, 4} North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia

¹ dsn.sakhayana@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5901-6387>

³ lazareva-nadia92@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5090-0793>

⁴ okhlopko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0691-7066>

² City Classical Gymnasium, Yakutsk, Russia

² kraura4@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8144-5583>

⁵ The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the RAS, Yakutsk, Russia

⁵ tuisovag@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6819-1937>

Abstract. This paper examines the properties and structure of polymer-polymer composites based on ultra-high molecular weight polyethylene and borpolymer in a viscous flow state. The borpolymer was dissolved using an organic solvent based on an epoxy anhydride binder. Analysis using IR spectroscopy showed that the solvent mainly contains epoxy, formaldehyde, aldehyde, and hydroxyl groups. The polymer powder and the weighed portion of the borpolymer were mixed. The composition mixtures were processed by hot pressing to obtain composites. The results of studying the properties of samples indicate that the outline of borpolymer leads to an increase in mechanical properties. It is noted that composites are characterized by an increase in tensile strength by 44% and in elasticity modulus by 62% relative to the original polymer. The obtained data from the results of mechanical studies are confirmed by the formation of a spherulitic structure of the composite at a lower content of borpolymer. The formation of spherulitic structures in ultra-high molecular weight polyethylene indicates its structuration and ordering, due to which the strength indicators increase. The formation of a loose and disordered structure of the polymer composite material at high borpolymer contents was recorded. This is confirmed by studies using differential scanning calorimetry, in which a decrease in the degree of crystallinity by 7-12% and a decrease in the enthalpy of melting by 6-12% relative to the polymer matrix was noted. Tribological tests show a decrease in the coefficient of friction by 21%, which is due to the influence of borpolymer as a lubricant in friction processes, facilitating the sliding of the material over the surface of the steel counterbody. The study of the friction surface by scanning electron microscopy indicates the active participation of borpolymer in tribochemical processes. As a result, the formation of a more wear-resistant layer, the so-called "secondary structures", is observed on the friction surface of composites containing borpolymer. IR spectra of the friction surface are characterized by the presence of peaks corresponding to oxygen-containing compounds - hydroxyl- and carboxy-groups. This confirms the occurrence of tribochemical reactions during friction.

Keywords: ultra-high molecular weight polyethylene, borpolymer, polymer-polymer composite materials.

Acknowledgements: The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FSRG-2024-0004).

For citation: Danilova, S.N., Efimova, E.S., Lazareva, N.N., Okhlopko, A.A. & Tuisov, A.G. (2024). A study of the influence of borpolymer on the properties of ultra-high molecular polyethylene. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 197-204. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.024. EDN: <https://elibrary.ru/OQEZLU>.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие возрастает интерес по освоению природных ресурсов Арктики, Сибири и Дальнего Востока, что подтверждается стратегическим направлением развития Российской Федерации, постановление которой действует до 2035 г. (Указ Президента Российской Федерации от 26.10.2020 г. № 645). Известно, что в этих регионах из-за суровых климатических

условий добыча полезных ископаемых сталкивается с проблемами, которые обусловлены непригодностью технологического оборудования. Больше всего к поломке подвержены детали и запчасти горнодобывающего оборудования из полимерных материалов, которые не всегда отвечают показателям по износостойкости и морозостойчивости. Поэтому необходимо разработать новый класс материалов, которые

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БОРПОЛИМЕРА НА СВОЙСТВА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

будут обладать повышенными эксплуатационными характеристиками. Преимуществом полимерных композиционных материалов (ПКМ) является возможность регулирования его свойств за счет подбора полимерной матрицы, вводимых наполнителей и технологии их модифицирования. Одним из перспективных полимерных матриц для изготовления морозо- и износостойких материалов выступает сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Известно, что температурный интервал эксплуатации СВМПЭ может достигать от -120 до $+80-100$ °С из-за высокой молекулярной массы. Благодаря этому СВМПЭ может сохранять свои основные качества, как ударостойкость и высокую ударную вязкость при низких температурах [1].

В настоящее время отмечается рост исследований по разработке полимер-полимерных композиционных материалов (ППК), в котором в качестве модифицирующей добавки используют полимер, отличный по свойствам от связующего [2]. В частности, используют полиэфир, свойства которых зависят от химического состава, молекулярной массы и наличия функциональных групп.

Благодаря особенностям синтеза нового класса – бор-кислородсодержащих полимеров, содержащих связи В–О, которые расширили его практическое применение. Полиметилен-п-трифениловый эфир борной кислоты (борполимер, БП) относится к классу борорганических соединений, который широко применяется в различных областях химической технологии, в том числе в материаловедении: с целью повышения огнестойкости изделий [3], изготовления пористых конструкций [4] и в качестве модифицирующей добавки к полимерам [5–6]. Известны работы, посвященные исследованию БП в качестве добавки в эпоксидные и резиновые матрицы [7–9]. Анализ литературных данных показал, что борорганические соединения в качестве наполнителя для СВМПЭ практически не изучены. В ранних работах авторов была показана эффективность использования борполимера в качестве модифицирующей добавки для СВМПЭ, повышающей износостойкость ПКМ [10]. В этой работе [10] твердый борполимер измельчали механически и вводили непосредственно в СВМПЭ. Сложностью данной технологии является регулирование размеров измельченных частиц БП и его равномерное распределение в матрице.

Целью настоящей работы является разработка и исследование полимер-полимерных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве полимерной матрицы использовали СВМПЭ марки GUR-4022 (Celanese, Китай) с молекулярной массой 5 млн г/моль. В качестве наполнителя выступает БП (ООО «Боропласт», Россия), представляющий собой продукт поликонденсации трифенилового эфира борной кислоты и формальдегида, с молекулярно-массовым распределением основного вещества ≥ 99 %. Для улучшения совмещения с полимерной матрицей борполимер предварительно растворили в компонентах эпоксиангидридного связующего, представленной в работе [11]. Смешение компонентов ППК проводили в лопастном смесителе при скорости вращения ротора 2400 об/мин. Композиты изготавливали методом горячего прессования при температуре 175 °С и давлении 10 Мпа с выдержкой 20 мин.

Физико-механические свойства исследовали на машине Autograph Shimadzu AGS-J по ГОСТ 11262 при скорости движения подвижных захватов – 50 мм/мин. Напряжение при сжатии определяли согласно ГОСТ 4651-2014. Износостойкость ППК определяли на трибометре UMT-3 (CETR, США) по схеме трения «палец-диск» в течение 3 ч при скорости вращения 0,5 м/с и нагрузке 160 Н.

Структуру композита в объеме и на поверхности трения исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-7800F (Jeol, Япония). Анализ борполимера проводили с применением ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием марки Varian 7000 FT-IR (Varian, США) и на рентгеноструктурном анализаторе (PCA) ARL X'Tra (Thermo Fisher Scientific, Швейцария).

Термодинамические свойства ППК исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204F1 Phoenix (NETZSCH, Германия) при скорости нагрева 20 °С/мин и с массой навески образцов $18 \pm 0,9$ мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

На рисунке 1 приведена рентгенограмма борполимера, полученная с помощью рентгеновского дифрактометра.

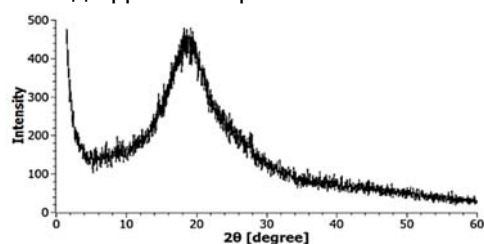


Рисунок 1 – Рентгенограмма БП

Figure 1 – X-ray of BP

Из результатов РСА выявлено, что исходный борполимер является аморфным соединением, и для него характерен широкий пик с малой интенсивностью в области ($2\theta=10-30^\circ$). В исследуемом образце БП других пиков в области исследования $2\theta = 1,5-60^\circ$ не зарегистрировано.

Для качественного анализа состава БП, провели исследование его в твердом и в растворенном виде с помощью метода ИК-спектроскопии (рис. 2).

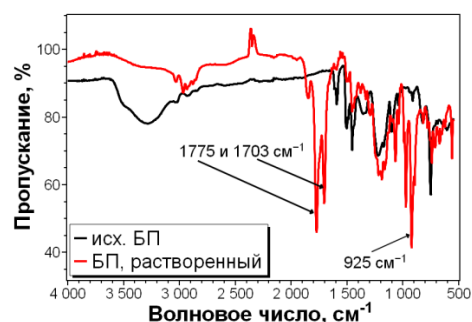


Рисунок 2 – ИК-спектры БП в твердом (черный) и вязкотекучем (красный) состоянии, полученного растворением

Figure 2 – IR-spectra of BP in the solid (black) and viscous-flowing (red) state obtained by dissolution

На ИК-спектрах БП зарегистрированы характеристические пики бензольных колец: 1045 и 1095 см^{-1} , соответствующие колебаниям С-Н связи (метил) в плоскости бензольного кольца и пик 750 см^{-1} , вызванный колебанием вне плоскости бензольного кольца С-Н связи. Обнаружены интенсивные пики в области поглощения при $1590-1455\text{ см}^{-1}$, которые вызваны колебаниями кратной связи (С=С) ароматического кольца. Наблюдаемая широкая полоса поглощения в области 3290 см^{-1} относится к колебаниям С-Н связей бензольного кольца [12], а пик при 1350 см^{-1} относится к деформационным колебаниям связи В-О. Асимметричные валентные колебания связи В-С в трифенилборах относятся к пику поглощения при 1220 см^{-1} . В то время как симметричные колебания связи В-С характеризуются появлением пика при 825 см^{-1} [13].

ИК-спектр растворенного БП отличается появлением новых пиков, характерных для кислородсодержащих групп. Так, зафиксированы пики поглощения при 1775 и 1703 см^{-1} , относящиеся к колебаниям $-\text{COOH}$ и $-\text{COX}$ функциональных групп. Широкая полоса поглощения в области $3020-3600\text{ см}^{-1}$ является характерной для гидроксигруппы и указывает на наличие водородных связей [12]. Интенсивный пик при 920 см^{-1} соответствует колебаниям эпоксидной

группы С-О-С [14]. Установлено, что зафиксированные ИК-спектры соответствуют БП и использованному растворителю.

Результаты исследования ПКМ при растяжении и при сжатии в зависимости от содержания БП представлены на рис. 3.

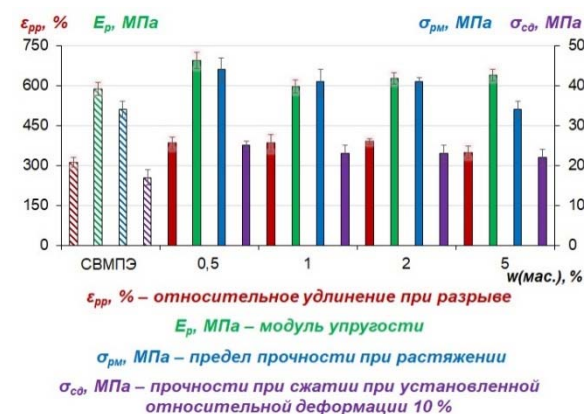


Рисунок 3 – Зависимость физико-механических свойств ПКМ от содержания БП
Figure 3 – Dependence of mechanical properties of PCM on BP content

Результаты исследований свидетельствуют, что максимальное повышение прочностных показателей ППК достигают при введении $0,5\text{ мас.}\%$ БП. Так, зафиксировано повышение прочности при растяжении на 29% , прочности при сжатии при установленной деформации 10% – на 47% и прочности при сжатии при установленной деформации 25% – на 20% по сравнению с ненаполненным СВМПЭ. Дальнейшее увеличение содержания БП не ухудшает прочностные свойства ППК. Установлено, что максимальное увеличение относительного удлинения наблюдается у ППК, содержащего $2\text{ мас.}\%$ БП, которое отличается повышением на 25% относительно исходного СВМПЭ. Кроме того, зафиксировано некоторое повышение модуля упругости во всем концентрационном интервале содержания БП. Так, максимальное увеличение показателя достигает 695 МПа при содержании $0,5\text{ мас.}\%$ БП. Наблюдаемое повышение деформационно-прочностных свойств ППК может быть обусловлено взаимодействием БП со СВМПЭ в пределах аморфной фазы.

Надмолекулярная структура СВМПЭ и ППК на его основе в зависимости от содержания БП приведена на рисунке 4.

Из рисунка 4 видно, что композиты характеризуются формированием сферолитоподобных структур. Исследование распределения наполнителя в объеме СВМПЭ показало, что наполнитель распределен хаотично, что при-

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БОРПОЛИМЕРА НА СВОЙСТВА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

водит к образованию разнообразных надмолекулярных структурных (дефектные области и сферолитные структуры) элементов. С увеличением содержания наполнителя структура ППК становится менее упорядоченной.

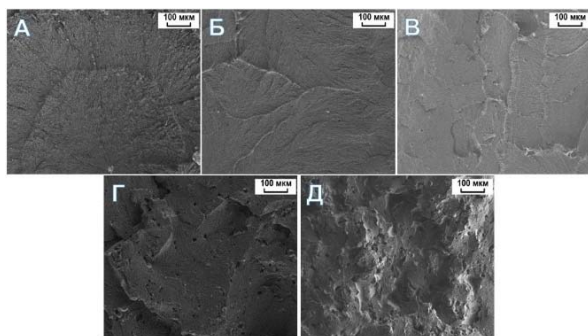


Рисунок 4 – Надмолекулярная структура СВМПЭ (а) и ПКМ в зависимости от содержания БП: б) 0,5 %; в) 1 %; г) 2 %; д) 5 %

Figure 4 – Microphotograph of the surface of UHMWPE (a) and PCM depending on the concentration of BP: б) 0,5%, в) 1%, г) 2%, д) 5%

В таблице 1 приведены результаты исследования методом ДСК. Как видно из табл. 1, температура плавления композитов во всем концентрационном интервале наполнения борполимером СВМПЭ изменяется незначительно. При увеличении содержания БП в СВМПЭ зафиксировано снижение степени кристалличности от 4 до 12 %. Данное явление может быть объяснено «аморфизацией» самого СВМПЭ при введении вязкотекучего БП, что приводит к разрушению структуры композита. Так, на рисунке 3 наблюдается образование агломератов, которые ограничивают скорость кристаллизации полимера. Следовательно, наполнитель влияет на рост и форму кристаллитов в процессе структурирования композита, что приводит к некоторой деформации кристаллических областей.

Таблица 1 – Результаты исследований композитов методом ДСК

Table 1 – Results of studies of composites using the DSC method

Содержание БП, мас. %	Значение		
	$T_{пл.}, ^\circ C$	$\Delta H_{пл.}, Дж/г$	$\alpha, \%$
0	127,6	171,0	57,9
0,5	126,0	160,0	55,6
1,0	126,6	155,2	53,3
2,0	126,5	153,4	51,9
5,0	125,6	151,9	50,8

Примечания: $T_{пл.}, ^\circ C$ – температура плавления; $\Delta H_{пл.}, Дж/г$ – энтальпия плавления; $\alpha, \%$ – степень кристалличности.

Установлено, что с увеличением концентрации БП в композите энтальпия плавления постепенно уменьшается от 6 до 11 % по сравнению с исходным СВМПЭ. При этом уменьшение значений энтальпии плавления и степени кристалличности не приводит к снижению механических параметров материала. Это обусловлено тем, что за счет эффекта связывания проходных цепей аморфной фазы СВМПЭ вносится вклад на ударную вязкость материала [15].

Результаты исследований трибологических свойств ППК приведены на рис. 5.

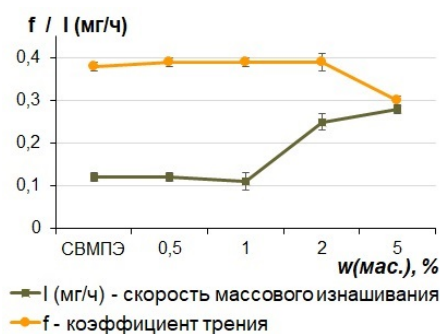


Рисунок 5 – Зависимость трибологических результатов ППК от содержания БП

Figure 5 – Dependence of tribological results of PPC on BP content

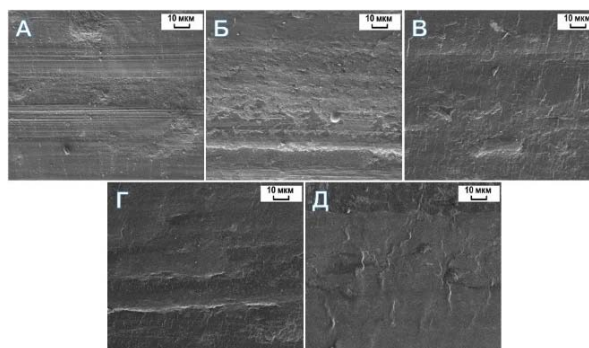


Рисунок 6 – Морфология поверхностей трения СВМПЭ (а) и ПКМ в зависимости от содержания БП: б) 0,5 %; в) 1 %; г) 2 %; д) 5 %

Figure 6 – Micrographs of friction surfaces of UHMWPE (a) and PCM depending on the content of BP: б) 0,5%, в) 1%, г) 2%, д) 5%

Результаты исследования трибологических свойств ППК показывают, что введение 0,5 и 1,0 мас. % концентрации БП в СВМПЭ не приводят к изменению значений скорости массового изнашивания относительно исходного полимера. Выявлено, что увеличение концентрации БП в СВМПЭ до 5,0 мас. % сопровождается увеличением скорости массового изнашивания в ~2 раза. Тем не менее, коэффициент трения ППК, содержащего 5,0 мас. % БП, снижается на 21 %. Коэффици-

циенты трения остальных композитов не меняются.

Для объяснения изменения трибологических свойств ППК провели исследования поверхностей трения композитов методами ИК-спектроскопии и СЭМ. На рисунке 6 приведены микрофотографии поверхностей трения СВМПЭ и ПКМ.

Из рисунка 6 видно, что поверхность трения исходного СВМПЭ характеризуется наличием бороздок, ориентированных вдоль направления трения. При содержании наполнителя 0,5–2 мас.% на поверхности трения ПКМ заметны частицы износа, а также дискретное формирование вторичных структур. Следует учитывать, что мягкий наполнитель также может выходить на поверхность трения и участвовать в трибохимических процессах. Участие БП в трибохимических процессах можно доказать с помощью ИК-спектров поверхностей трения ППК (рис. 7).

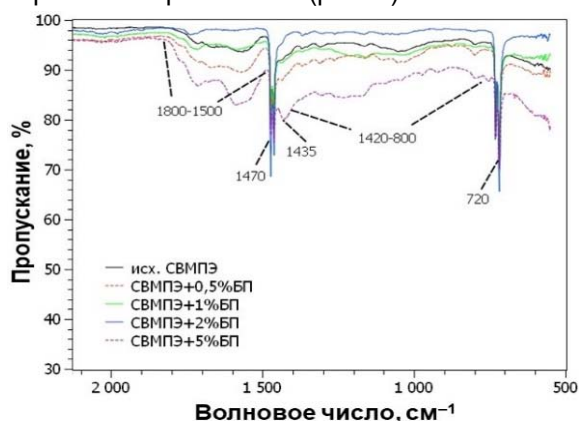


Рисунок 7 – ИК-спектры поверхностей трения СВМПЭ и композитов

Figure 7 – IR-spectra of friction surfaces of UHMWPE and composites

На ИК-спектрах (рис. 7) зафиксировано наличие основных пиков поглощения СВМПЭ, таких как пики при 1470 и 1365 cm^{-1} характерны для валентных и деформационных колебаний – CH_2 связи, а также пик при 720 cm^{-1} , вызванный маятниковыми колебаниями полимерной цепи. ИК-спектры ППК после трения отличаются появлением новых пиков при 1800–1500 cm^{-1} , обусловленных колебаниями карбокси- и карбонильных групп. Появление этих пиков свидетельствует о протекании трибоокислительных процессов при изнашивании материала. При этом зафиксировано увеличение интенсивности пиков кислородсодержащих групп по мере увеличения содержания БП в композитах. Видно, что интенсификация окислительных процессов с увеличением содержания БП сопровождается расширением полосы поглощения в

области 1420–800 cm^{-1} , которая относится к колебаниям связи С-О [12]. Это свидетельствует о том, что трение ПКМ сопровождается образованием большого количества эфирных связей на поверхности трения, что, возможно, обусловлено наличием растворителя БП – эпоксиангидридного связующего.

Известно [10], что при изнашивании ПКМ происходит перестройка поверхностных слоев материала, которая иногда сопровождается формированием более износостойкого вторичного слоя. В этом случае следует предполагать, что жидкий БП, находящийся внутри каркаса полимерной цепи СВМПЭ, может вытекать в зону трения и активно окисляться в ней. При этом БП может играть роль смазочного материала, снижая адгезионную составляющую трения и облегчая процессы скольжения, и наблюдается снижение коэффициента трения ППК. Однако такой процесс сопровождается снижением массы образца.

Таким образом, в результате исследования поверхности трения зафиксировано формирование вторичных структур на поверхности трения ППК, обусловленных протеканием трибоокислительных процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов проведенных исследований установлено, что борполимер в вязкотекучем состоянии является эффективным модификатором СВМПЭ даже при малых концентрациях (при 0,5 мас. %). Показано, что введение БП приводит к повышению прочности при растяжении на 29 %, прочности при сжатии при установленной относительной деформации 10 и 25 % на 47 % и на 20 % соответственно по сравнению с исходным СВМПЭ. Исследование термодинамических параметров показало, что БП способствует к общему снижению степени кристалличности и энтальпии плавления СВМПЭ на 12 %. На основании трибологических исследований установлено, что введение 5 мас.% БП в матрицу способствует снижению коэффициента трения на 21 %. Исследование морфологии поверхности трения ППК выявило формирование более износостойкой вторичной структуры, что указывает об участии БП в структурно-фазовых процессах, протекающих при трении. Помимо этого, борполимер может облегчать процессы скольжения при трении, т.е. играет роль смазочного материала в паре трения «полимер-стальное контртело».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разработка износостойких полимер-полимерных композиционных материалов на основе СВМПЭ / С.Н. Данилова [и др.] // Природные

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БОРПОЛИМЕРА НА СВОЙСТВА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

ресурсы Арктики и Субарктики. 2020. Т. 25, № 3. С. 130–142. doi 10.31242/2618-9712-2020-25-3-X.

2. Самоармированные полимерные композиты – классификация, получение, механические свойства и применение (обзор) / Д.В. Севастьянов [и др.] // Труды ВИАМ. 2017. № 4 (52). С. 104–118. doi 10.18577/2307-6046-2017-0-4-12-12.

3. Abdalla M.O., Ludwick A., Mitchell T. Boron-Modified Phenolic Resins for High Performance Applications // *Polymer*. 2003. Vol. 44, № 24. P. 7353–7359. doi 10.1016/j.polymer.2003.09.019.

4. Recent Advances in Boron-Containing Conjugated Porous Polymers / F. Qiu [et al.] // *Polymers*. 2016. Vol. 8, № 5. P. 191. doi 10.3390/polym8050191.

5. Kurt R., Mengeloglu F., Meric H. The Effects of Boron Compounds Synergists with Ammonium Polyphosphate on Mechanical Properties and Burning Rates of Wood-HDPE Polymer Composites // *European Journal of Wood and Wood Products*. 2012. Vol. 70, № 1–3. P. 177–182. doi 10.1007/s00107-011-0534-2.

6. Synthesis and Properties of Graphene Oxide-Boron-Modified Phenolic Resin Composites / X. Yi [et al.] // *High Performance Polymers*. 2016. Vol. 28, № 5. P. 505–517. doi 10.1177/0954008315587953.

7. Wang D.C., Chang G.W., Chen Y. Preparation and Thermal Stability of Boron-Containing Phenolic Resin/Clay Nanocomposites // *Polymer Degradation and Stability*. 2008. Vol. 93, № 1. P. 125–133. doi 10.1016/j.polymerdegradstab.2007.10.021.

8. A Study of the Modifying Effect of Additions of Boric Acid Polymethylene-p-Triphenyl Ester in Rubber-Based Polymer Composites. Part 3 / D.V. Korabel'nikov [et al.] // *International Polymer Science and Technology*. 2016. Vol. 43, № 2. P. 11–14. doi 10.1177/0307174X160430020.

9. Androshchuk A.A., Lenskii M.A., Belousov A.M. The Interaction of Polyesters and Polymethylene Esters of Phenols and Boric Acid with Epoxy Resin // *International Polymer Science and Technology*. 2011. Vol. 38, № 1. P. 33–36. doi 10.1177/0307174X1103800107.

10. Tribological Properties of Composites Based on a UHMWPE Modified Boropolymer / A.A. Okhlopko [et al.] // *Journal of Friction and Wear*. 2022. Vol. 43, № 1. P. 27–34. doi 10.3103/S1068366622010081.

11. Исследование процесса растворения борполимера в эпоксиангидридном связующем / А.Г. Туисов [и др.] // *Ползуновский вестник*. 2020. № 4. С. 117–120. doi 10.25712/ASTU.2072-8921.2020.04.022.

12. Nandiyanto A.B.D., Oktiani R., Ragadhita R. How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material // *Indonesian Journal of Science and Technology*. 2019. Vol. 4, № 1. P. 97–118. doi 10.17509/ijost.v4i1.15806.

13. Shurvell H.F., Faniran J.A. Infrared Spectra of Triphenylboron and Triphenylborate // *Canadian Journal of Chemistry*. 1968. Vol. 46, № 12. P. 2081–2087.

14. Multifold interface and multilevel crack propagation mechanisms of graphene oxide/ polyurethane/epoxy membranes interlaminar-toughened carbon fiber-reinforced polymer composites / Li B. [et al.]

// *Journal of Materials Science*. 2018. Vol. 53. P. 15939–15951. doi 10.1007/s10853-018-2753-y.

15. Peacock A.J. Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications. Boca Raton: CRCpress, 2000. 544 p.

Информация об авторах

С. Н. Данилова – младший научный сотрудник лаборатории «Полимерные композиты для Севера», Институт естественных наук, ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова».

Е. С. Ефимова – ученица 11 класса, МОБУ «Городская классическая гимназия».

Н. Н. Лазарева – к.т.н., в.н.с.-зав.лаб. УНТЛ «Технологии полимерных нанокompозитов им. С.А. Слепцовой» Института естественных наук ФГАОУ ВО «СВФУ им. М.К. Аммосова».

А. А. Охлопкова – д.т.н., главный научный сотрудник – руководитель лаборатории УНТЛ «Технологии полимерных нанокompозитов им. С.А. Слепцовой», Институт естественных наук, ФГАОУ ВО «Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова».

А. Г. Туисов – к.т.н., руководитель «Лаборатории композитных материалов Арктики и Субарктики» Федерального исследовательского центра ЯНЦ СО РАН».

REFERENCES

1. Danilova, S.N., Yarusova, S.B., Okhlopko, A.A., Gordienko, P.S., Sleptsova, S.A., Buravlev, I.YU., Wang, L. & Czyao, Y. (2020). The development of wear-resistant polymer-polymer composite materials based on UHMWPE. *Arctic and Subarctic natural resources*, 25 (3), 130-142. (In Russ.). DOI: 10.31242/2618-9712-2020-25-3-X.

2. Sevast'yanov, D.V., Doriomedov, M.S., Daskovskij, M.I. & Skripachev, S.YU. (2017). Single-polymer composites - classification, synthesis, mechanical properties and application (review). *Proceedings of VIAM*, 4 (52), 104-118. (In Russ.). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-4-12-12.

3. Abdalla, M.O., Ludwick, A. & Mitchell, T. (2003). Boron-Modified Phenolic Resins for High Performance Applications. *Polymer*, 44 (24), 7353-7359. DOI: 10.1016/j.polymer.2003.09.019.

4. Qiu, F., Zhao, W., Han, S., Zhuang, X., Lin, H. & Zhang, F. (2016). Recent Advances in Boron-Containing Conjugated Porous Polymers. *Polymers*, 8(5), 191. DOI: 10.3390/polym8050191.

5. Kurt, R., Mengeloglu, F. & Meric, H. (2012). The Effects of Boron Compounds Synergists with Ammonium Polyphosphate on Mechanical Properties and Burning Rates of Wood-HDPE Polymer Composites. *European Journal of Wood and Wood Products*, 70 (1-3), 177-182. DOI: 10.1007/s00107-011-0534-2.

6. Yi, X., Feng, A., Shao, W. & Xiao, Z. (2016). Synthesis and properties of graphene oxide-boron-modified phenolic resin composites. *High Performance Polymers*, 28 (5), 505-517. DOI: 10.1177/0954008315587953.

7. Wang, D.C., Chang, G.W. & Chen, Y. (2008). Preparation and thermal stability of boron-containing phenolic resin/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 93 (1), 125-133. doi 10.1016/j.polymdegradstab.2007.10.021.

8. Korabel'nikov, D.V., Lenskii, M.A., Ozhogin, A.V., Nartov, A.S. & Anan'eva, E.S. (2016). A study of the modifying effect of additions of boric acid polymethylene-p-triphenyl ester in rubber-based polymer composites. Part 3. *International polymer science and technology*, 43(2), 11-14. DOI: 10.1177/0307174X160430020.

9. Androshchuk, A.A., Lenskii, M.A. & Belousov, A.M. (2011). The interaction of polyesters and polymethylene esters of phenols and boric acid with epoxy resin. *International Polymer Science and Technology*, 38(1), 33-36. DOI: 10.1177/0307174X1103800107.

10. Tribological Properties of Composites Based on a UHMWPE Modified Boropolymer / A.A. Okhlopova [et al.] // *Journal of Friction and Wear*. 2022. Vol. 43. № 1. P. 27-34. doi 10.3103/S1068366622010081.

11. Tuisov, A.G., Kychkin, A.A., Anan'eva, E.S. & Maksimova, E.M. (2020). Investigation of the process of boropolymer dissolution in epoxyanhydride binder. *Polzunovskiy vestnik*, (4), 117-120. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2020.04.022.

12. Nandiyanto, A.B.D., Oktiani, R. & Ragadhita, R. (2019). How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material. *Indonesian Journal of Science and Technology*, 4(1), 97-118. doi 10.17509/ijost.v4i1.15806.

13. Shurvell, H.F. & Faniran, J.A. (1968). Infra-red spectra of triphenylboron and triphenylborate.

Canadian Journal of Chemistry, 46(12), 2081-2087.

14. Li, B., Liu, D., Li, G. & Yang, X. (2018). Multi-fold interface and multilevel crack propagation mechanisms of graphene oxide/polyurethane/epoxy membranes interlaminar-toughened carbon fiber-reinforced polymer composites. *Journal of Materials Science*, 53, 15939-15951. DOI: 10.1007/s10853-018-2753-y.

15. Peacock, A.J. (2000). *Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications*. Boca Raton: CRCpress, 544 p.

Information about the authors

S.N. Danilova - Junior Researcher of the Laboratory "Polymer Composites for the North", Institute of Natural Sciences, NEFU.

E.S. Efimova - 11th grade student of the "City Classical Gymnasium".

N.N. Lazareva - Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher-Head of the educational, scientific and technological laboratory "Technologies of polymer nanocomposites named after S.A. Sleptsova", Institute of Natural Sciences, NEFU.

A.A. Okhlopova - Doctor of Technical Sciences, professor, Chief Researcher-Head of the educational, scientific and technological laboratory "Technologies of polymer nanocomposites named after S.A. Sleptsova", Institute of Natural Sciences, NEFU.

A.G. Tuisov - Candidate of Technical Sciences, Head Researcher of the Federal Research Centre "The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the RAS".

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

Статья поступила в редакцию 1 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 1 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.



Научная статья

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)

УДК666.9.022.3

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.025

 EDN: DABGYQ

РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННЫЙ АППАРАТ ДЛЯ «МОКРОГО» ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Михаил Степанович Василишин¹, Олег Сергеевич Иванов²,
Анатолий Геннадьевич Карпов³, Сергей Сергеевич Титов⁴

^{1, 2, 3, 4} Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск, Россия
osi85@mail.ru

Аннотация. Приводится описание конструкции и принципа работы роторно-пульсационного аппарата (РПА), предназначенного для тонкого измельчения дисперсных пожаро- и взрывоопасных веществ в жидкой инертной среде. Для повышения эффективности обработки устройство ввода суспензии в рабочую камеру аппарата выполнено в виде насадка с цилиндрическим сопловым каналом. Насадок имеет коноидальную форму входа. Центральная часть ротора снабжена плоской отбойной пластиной с насечкой. Расстояние от среза соплового насадка до поверхности отбойной пластины составляет от 3 до 5 диаметров отверстия соплового насадка. Конструкция РПА исключает забивку рабочей камеры измельчаемым материалом. Отмечается, что аппарат обеспечивает эффективное измельчение дисперсных материалов, имеющих твердость до 5 единиц по шкале Мооса. При этом концентрация суспензии не должна превышать 15 % масс. Работоспособность аппарата, имеющего радиальный зазор между ротором и статором $0,1 \cdot 10^{-3}$ м, подтверждена при обработке водной суспензии сибунита с концентрацией твердой фазы 13,5 % масс. Установлено, что основная фракция измельченных частиц имеет размер $(3-10) \cdot 10^{-6}$ м. Приводится микрофотография частиц после обработки в РПА. Отмечается, что полученный продукт имеет однородный дисперсный состав и может быть использован в качестве носителя для катализаторов гидрирования.

Ключевые слова: роторно-пульсационный аппарат, «мокрое» измельчение, сибунит, конструкция рабочей камеры, коноидальный насадок, отбойная пластина.

Для цитирования: Роторно-пульсационный аппарат для «мокрого» измельчения дисперсных материалов / М. С. Василишин [и др.] // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 205–208. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.025. EDN: <https://elibrary.ru/DABGYQ>.

Original article

ROTOR-STATOR SYSTEM FOR «WET» GRINDING OF DISPERSE MATERIALS

Mikhail S. Vasilishin¹, Oleg S. Ivanov²,
Anatoly G. Karpov³, Sergey S. Titov⁴

^{1, 2, 3, 4} Institute for Problems Chemical and Energetic Technologies SB RAS, Biysk, Russia
osi85@mail.ru

Abstract. The description of a construction and work principle of rotor-stator system (RSS) intended for thin grinding of disperse fire- and explosive materials in a liquid inert medium is resulted. For raise of processing efficiency the suspension input equipment in the working chamber of the apparatus is executed in an aspect a nozzle with the cylindrical canal. Nozzle has conoed the entry form. The central part of a rotor is supplied by the flat bumper plate with a notch. From a shearing the nozzle to a bumper plate surface makes distance from 3 till 5 diameters of an aperture of nozzle. Design of RSS expels lodgment the working chamber a comminuted material. It is noted, that the apparatus pro-

© Василишин М. С., Иванов О. С., Карпов А. Г., Титов С. С., 2024

vides effective grinding of the disperse materials having hardness to 5 units on Moose's scale. Thus concentration of suspension should not exceed 15% of weights. Working capacity of the apparatus having a radial clearance between a rotor and the stator $0,1 \cdot 10^{-3}m$, is confirmed at processing of water suspension of sibunit with concentration of a solid phase of 13,5% of weights. It is established, that the basic fraction of the grinding particles has a size $(3-10) \cdot 10^{-6}m$. The microphotography of particles after processing in RSS is resulted. It is noted, that the gained product has homogeneous disperse composition and can be used in the capacity of the carrying agent for hydrogenation catalysts.

Keywords: rotor-stator system, "wet" grinding, sibunit, design of the working chamber, canoed nozzle, bumper plate.

For citation: Vasilishin, M.S., Ivanov, O.S., Karpov, A.G. & Titov, S.S. (2024). Rotor-stator system for «Wet» grinding of disperse materials // *Polzunovskiy vestnik*. 2024. (1), 205-208. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.025. EDN: <https://elibrary.ru/DABGYQ>.

ВВЕДЕНИЕ

Субмикронные дисперсные материалы обладают комплексом полезных физико-химических, электрических и механических свойств [1], определяющих их широкое применение в различных областях современной техники. В результате операции тонкого измельчения достигаются большие значения удельной площади поверхности и значительно увеличивается поверхностная энергия частиц, что позволяет получать изделия на их основе с уникальными эксплуатационными характеристиками.

Промышленная реализация таких процессов, в частности, тонкого измельчения пожаро- и взрывоопасных веществ, выдвигает ряд требований к аппаратно-технологическому оформлению. Вследствие высокой чувствительности к трению и удару, их измельчение связано с определённым риском и по соображениям безопасности должно проводиться в дисперсионной среде, которая является по отношению к обрабатываемому материалу флегматизатором. При этом концентрация твёрдой фазы суспензии не должна превышать определённого безопасного уровня.

Операцию измельчения следует проводить по возможности в непрерывном режиме, чем обеспечивается устойчивое поддержание необходимых параметров обработки материала. Кроме того, применяемое оборудование должно быть малогабаритным и энергоэффективным, а также соответствовать требованиям безопасности.

Указанным условиям в определённой степени удовлетворяет процесс «мокрого» измельчения пожаро- и взрывоопасных материалов [2, 3], проводимый в водной среде в коллоидных мельницах различной конструкции. В таких устройствах суспензия многократно проходит через рабочую камеру мельницы и подвергается комплексному ударно-сдвиговому воздействию со стороны пере-

мешиваемой шаровой насадки. При обработке удаётся получать узкие фракции частиц материалов в диапазоне $(1-10) \cdot 10^{-6}m$.

Однако операция измельчения характеризуется большой продолжительностью (до 2-х часов) и при этом велика вероятность накопления обрабатываемого материала в рабочей камере мельницы, что снижает уровень безопасности процесса в целом.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Нами разработана конструкция многорядного роторно-пульсационного аппарата (РПА) проточного типа, предназначенного для «мокрого» измельчения дисперсных материалов [4]. Его устройство поясняет рисунок 1.

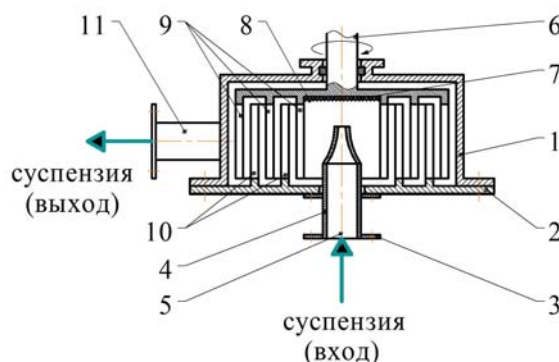


Рисунок 1 – Устройство роторно-пульсационного аппарата

Figure 1 – The device of the rotary pulsating apparatus

Аппарат включает в себя цилиндрическую рабочую камеру 1, снабжённую крышкой 2 с размещённым на ней устройством ввода обрабатываемой суспензии 3. Устройство выполнено в виде насадки 4 с цилиндрическим сопловым каналом 5, имеющим коноидальную форму входа.

В камере 1 аппарата расположен многорядный сменный ротор 6, вращение которого производится непосредственно от электродвигателя (на рисунке 1 не показан). В централь-

РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННЫЙ АППАРАТ ДЛЯ «МОКРОГО» ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

ной части ротора установлена плоская отбойная пластина 7 с нанесённой на её рабочую поверхность насечкой 8. В периферийной части ротора расположены три коаксиальных цилиндра 9, имеющих радиальные прямоугольные каналы для прохода суспензии.

На крышке РПА, концентрично по отношению к цилиндрам 9 ротора, размещены два цилиндра 10 статора, также имеющие радиальные прямоугольные каналы. Вывод суспензии из аппарата производится через патрубок 11 в обечайке его рабочей камеры. Аппарат снабжён комплектом сменных роторов, позволяющих получать три фиксированных значения радиального зазора между цилиндрами ротора и статора, равными $0,1 \cdot 10^{-3}$, $0,5 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ м соответственно. Привод РПА позволяет осуществлять плавное регулирование числа оборотов ротора в диапазоне 0–50 с⁻¹.

Разработанная конструкция позволяет проводить «мокрое» измельчение дисперсных материалов, имеющих твёрдость по шкале Мооса [5] до 5 единиц, при этом максимальная концентрация твёрдой фазы суспензии не должна превышать 15 % масс.

Работа аппарата происходит следующим образом. Обрабатываемая суспензия под избыточным давлением через устройство ввода 3, установленное на крышке 2, поступает в рабочую камеру 1 РПА. Формирование струи, определяющее её динамические характеристики, происходит при прохождении через насадок 4 с цилиндрическим выходным каналом 5. Коноидальная форма входной части соплового канала позволяет минимизировать потери

энергии струёй [6] и исключает забивку твёрдыми частицами. Технологический эффект измельчения дисперсного материала обеспечивается тем, что расстояние от среза соплового насадка до поверхности отбойной пластины находится в диапазоне от 3 до 5 диаметров отверстия насадка.

Выходя из насадка, затопленная струя расширяется и ударяет в рабочую поверхность отбойной пластины 7 с насечкой 8. Насечка имеет выступы высотой $(0,2-0,3) \cdot 10^{-3}$ м и шагом между ними $1 \cdot 10^{-3}$ м. Наличие насечки увеличивает площадь контакта твёрдой фазы с преградой в момент удара и делает его более эффективным. В результате ударов в частицах возникают центры понижения прочности [7, 8], приводящие в дальнейшем к их разрушению.

Далее, под действием центробежных сил, частицы суспензии проходят через периодически перекрывающиеся каналы в цилиндрах 9 ротора и 10 статора. Под действием ударных нагрузок со стороны рабочих органов РПА и знакопеременного давления дисперсионной среды частицы окончательно измельчаются, а суспензия выводится из аппарата через патрубок 11.

Эффективность работы РПА подтверждена его испытаниями в составе опытной установки [9] при «мокром» измельчении сибирского углеродного носителя (сибунита). Сибунит является синтетическим углеродным материалом, широко применяемым в качестве носителя в производстве, например, катализаторов гидрирования [10].

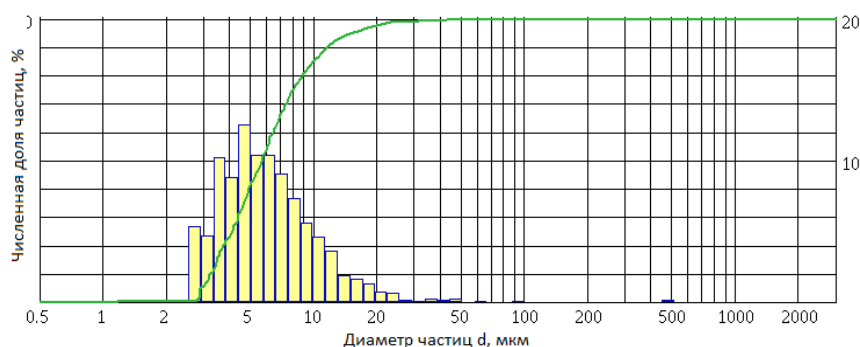


Рисунок 2 – Распределение частиц измельченного сибунита по размерам
Figure 2 – Particle size distribution of crushed sibunite

Традиционная технология подготовки носителя предполагает получение фракции частиц с эквивалентным размером $d = (10-50) \cdot 10^{-6}$ м путём «сухого» измельчения исходного материала. Операция проводится с применением дезинтеграторного оборудования и считается потенциально опасной вследствие возможности взрыва образующейся пылевоздушной смеси.

В результате обработки в РПА водной суспензии сибунита с концентрацией твёрдой фазы 13,5 % (масс.) получены образцы измельченного носителя. Эксперименты проводили в периодическом режиме при числе оборотов ротора РПА $n = 50$ с⁻¹ и величине радиального зазора между цилиндрами ротора и статора $\delta = 0,1 \cdot 10^{-3}$ м. Дисперсный состав материала определялся микроскопическим

методом с использованием оптического анализатора размеров частиц РР9.1.

На рисунке 2 представлены данные по распределению частиц измельчённого сибунита по размерам после обработки в течение 600 с, что соответствует приблизительно 16 циклам циркуляции суспензии через рабочую камеру РПА. При этом основная фракция сибунита представлена частицами размером $d=(3-10) \cdot 10^{-6}$ м.

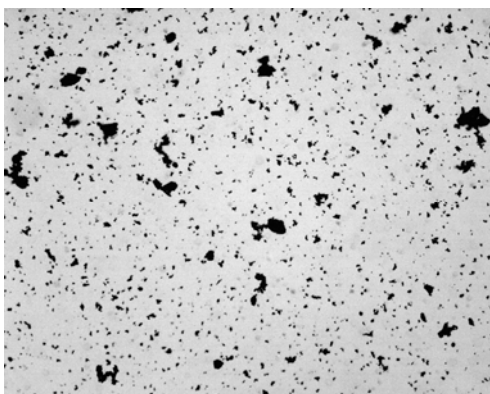


Рисунок 3 – Микрофотография измельчённых частиц сибунита (x120)

Figure 3 – Micrography crushed sibunit particles (x120)

На рисунке 3 представлена микрофотография измельчённых частиц сибунита (при увеличении x120). Полученный продукт отличается достаточно однородным дисперсным составом и может быть использован в качестве носителя для катализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработанная конструкция роторно-пульсационного аппарата обеспечивает эффективное (без забивки рабочей камеры обрабатываемым материалом) и безопасное измельчение пожаро- и взрывоопасных дисперсных веществ в среде инертной жидкости.

Работа выполнена с использованием оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник по технологии наночастиц / Пер. с англ.; научн. ред. Ярославцев А.Б., Максимовский С.Н. М. : Научный мир, 2013, 730 с.

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

Статья поступила в редакцию 14 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 14 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.

2. Gerber P., Zilly B., Teipel U. Feinzerkleinerung von Explosivstoffen // Proc. 29th Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 1998. s. 71 (1–12).

3. Mikonsaari J., Teipel U. Zerkleinerung Energetischer Materialien in wasrigen Suspensionen // Proc. 32nd Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2001, s. 53 (1–12).

4. Пат. №2792356 РФ. МПК В01F25/72, В01F23/50, В01F27/40, В01F27/80. Роторно-пульсационный аппарат для диспергирования преимущественно в системах «жидкость-твёрдое» / Василишин М.С., Кухленко А.А., Иванов О.С. [и др.], опубл. 21.03.2023, бюлл. № 9.

5. Сиденко П.М. Измельчение в химической промышленности. М. : Химия, 1977, 368 с.

6. Пажи Д., Галустов В. Распылители жидкостей. М. : Химия, 1979, 216 с.

7. Ходаков Г.С. Физика измельчения. М. : Наука, 1972, 307 с.

8. Rumpf H., Faulhaber F., Schonert K. u.a. Zerkleinern // 1967. v. 57. s. 85.

9. Василишин М.С., Карпов А.Г., Кухленко А.А. [и др.] Установка с аппаратом роторно-пульсационного типа для обработки суспензий // Южно-сибирский научный вестник. 2022. № 6(46). С. 264–267.

10. Семиколенов В.А. Конструирование высокодисперсных палладиевых катализаторов на углеродных носителях // Журнал прикладной химии. 1997. Т. 70. Вып. 5. С. 785–796.

Информация об авторах

М. С. Василишин – доктор технических наук, доцент, главный научный сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН.

О. С. Иванов – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН.

А. Г. Карпов – научный сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН.

С. С. Титов – кандидат технических наук, заведующий лабораторией Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН.

Information about the authors

M.S. Vasilishin - doctor of technical sciences, associate professor, main research scientist of the Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of SB RAS.

O.S. Ivanov - candidate of technical sciences, senior research scientist of the Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of SB RAS.

A.G. Karpov - research scientist of the Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of SB RAS.

S.S. Titov - candidate of technical sciences, laboratory chief of the Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of SB RAS.



Научная статья
2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)
УДК666.9.022.3

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.026

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

К ВОПРОСУ ПОВЫШЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СУСПЕНЗИИ ПРИ ЕЁ ОБРАБОТКЕ В РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННОМ АППАРАТЕ

Михаил Степанович Василишин ¹, Олег Сергеевич Иванов ²,
Анатолий Геннадьевич Карпов ³, Александра Александровна Антонникова ⁴

^{1, 2, 3, 4} Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск, Россия
osi85@mail.ru

Аннотация. Представлены результаты экспериментального исследования повышения температуры модельных водных суспензий гексахлорэтана (ГХЭ) при их обработке в установке с многоцилиндровым роторно-пульсационным аппаратом (РПА). Приводится описание лабораторной установки, РПА и методики проведения исследований по оценке нагрева 1 и 4%-ных водных суспензий ГХЭ при их гидромеханической обработке. Для двух значений чисел оборотов ротора РПА (33,3 и 45,8с⁻¹), а также для двух значений радиального зазора между цилиндрами ротора и статора (0,1·10⁻³ и 1·10⁻³м) получены экспериментальные данные по увеличению температуры модельных суспензий. В предположении, что вся подводимая к обрабатываемой среде механическая энергия переходит в тепловую и теплообмен с окружающей средой отсутствует, выполнена расчётная оценка нагрева суспензии. Показано, что при увеличении числа оборотов ротора РПА и концентрации суспензии, темп её нагрева возрастает. Уменьшение величины радиального зазора между цилиндрами ротора и статора способствует значительному разогреву суспензии. Отмечена удовлетворительная сходимость расчётных и экспериментальных данных по нагреву суспензий. Полученные сведения могут быть полезными при проектировании оборудования для обработки систем «жидкость–твёрдое».

Ключевые слова: роторно-пульсационный аппарат, нагрев суспензии при обработке, оценка влияния режимов измельчения.

Для цитирования: К вопросу повышения температуры суспензии при её обработке в роторно-пульсационном аппарате / М. С. Василишин [и др.] // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 209–213. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.026. EDN: <https://elibrary.ru/ESZHUG>.

Original article

TO A QUASTION OF AN INCREASE OF SUSPENSION TEMPERATURE AT IT'S PROCESSING IN ROTOR-STATOR SYSTEM

Mikhail S. Vasilishin ¹, Oleg S. Ivanov ², Anatoly G. Karpov ³,
Alexandra A. Antonnikova ⁴

^{1, 2, 3, 4} Institute for Problems Chemical and Energetic Technologies SB RAS, Biysk, Russia
osi85@mail.ru

Abstract. Results of an experimental research of a temperature increase of model water suspensions of hexachlorineethane (HCE) at their processing in setup with multicylinder rotor-stator system (RSS) are presented. The laboratory-scale setup description, RSS and conducting techniques of researches according to heating 1 and 4% water suspensions of HCE is resulted at their hydromechanical processing. For two values of corrected speeds of RSS rotor (33,3 and 45,8s⁻¹), and also for two values of a radial clearance between rotor and stator cylinders (0,1·10⁻³ and 1·10⁻³m) experimental data on increase in temperature of modeling suspensions are gained. In the assumption, that all mechanical energy brought to the processed medium passes in thermal and heat exchange with a cir-

© Василишин М. С., Иванов О. С., Карпов А. Г., Антонникова А. А., 2024

cumambient is absent, the settlement estimation of suspension heating is executed. It is shown, that at increase in a corrected speed of RSS rotor and concentration of suspension, rate of its heating increases. Decrease of magnitude of a radial clearance between rotor and stator cylinders promotes a considerable warming up of suspension. Satisfactory convergence settlement and experimental data on heating of suspensions is noted. The gained data can be useful at designing of the equipment for processing of systems "liquid-solid".

Keywords: rotor-stator system, suspension heating at processing, estimation of agency of grinding regimes.

For citation: Vasilishin, M.S., Ivanov, O.S., Karpov, A.G. & Antonnikova, A.A. (2024). To a question of an increase of suspension temperature at it's processing in rotor-stator system. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 209-213. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.026. EDN: <https://elibrary.ru/ESZHUG>.

ВВЕДЕНИЕ

Роторно-пульсационные аппараты (РПА) являются многофункциональным видом технологической аппаратуры, используемой для интенсификации большого числа гидромеханических и массообменных процессов в различных отраслях промышленности. В основу работы такого оборудования положен принцип многократной циркуляции обрабатываемой жидкой среды через гидродинамически активные зоны аппарата. При этом движение может быть организовано как по внутренней схеме, когда погружной РПА устанавливается непосредственно в ёмкости с обрабатываемой средой, так и по внешней, когда проточный аппарат встраивается в выносной циркуляционный контур установки. Схема с внешней циркуляцией характеризуется повышенной технологической эффективностью и широко применяется, например, в пищевых и фармацевтических производствах для получения стойких эмульсий, тонкого измельчения твёрдых веществ и в других целях [1–3].

Типовой проточный РПА состоит из быстровращающегося ротора и статора, размещённых в корпусе и выполненных в виде коаксиальных цилиндров, имеющих радиальные щелевые каналы (прорези) для прохода обрабатываемой среды. Цилиндры ротора и статора образуют между собой один или несколько радиальных зазоров, величина которых в значительной степени влияет на эффективность проводимых в аппарате технологических процессов.

В рабочей камере аппарата со стороны его рабочих органов реализуется комплекс мощных энергетических воздействий на обрабатываемую среду. В результате в ней возникают колебания широкого диапазона частот, знакопеременное давление, сочетающиеся с механическим воздействием на частицы дисперсной фазы и вызывающие их измельчение.

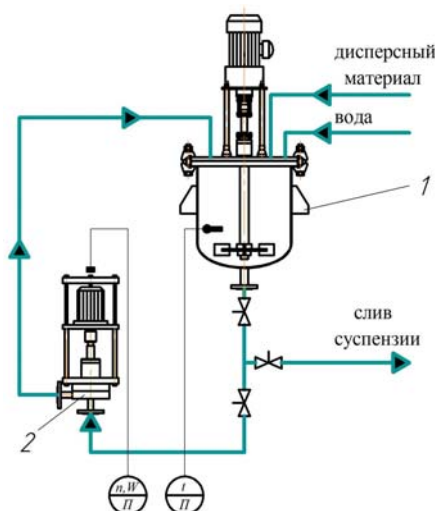
В ряде работ [4, 5] отмечается, что диссипация подводимой энергии происходит

преимущественно в радиальных зазорах между цилиндрами ротора и статора РПА, величина которых в промышленных образцах находится в пределах $\delta = (0,1-1,0) \cdot 10^{-3}$ м. При этом в обрабатываемой жидкой среде возникают значительные сдвиговые напряжения, вызывающие её нагрев. Сообщается [6], что повышение температуры может составлять десятки градусов и оказывать отрицательное влияние на ход технологических процессов и их безопасность.

Тонкое измельчение некоторых твёрдых дисперсных материалов [7–9] можно проводить с использованием РПА. В этой связи вопрос нагрева суспензии при её обработке становится чрезвычайно важным.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Целью настоящей работы является экспериментальная и теоретическая оценки нагрева водной суспензии дисперсного материала при обработке в многоцилиндровом РПА.



1 – аппарат с турбинным перемешивающим устройством; 2 – роторно-пульсационный аппарат

Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки

Figure 1 – Diagram of the experimental installation

К ВОПРОСУ ПОВЫШЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СУСПЕНЗИИ ПРИ ЕЁ ОБРАБОТКЕ В РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННОМ АППАРАТЕ

Эксперименты по оценке величины нагрева суспензии проводили на установке, схема которой показана на рисунке 1.

В состав установки входит аппарат 1 с турбинным перемешивающим устройством и РПА 2, соединённые друг с другом трубопроводами, образующими единый циркуляционный контур. С целью минимизации тепловых потерь в окружающую среду аппарат 1 и трубопроводы теплоизолированы.

Установка укомплектована запорной арматурой и приборами контроля параметров процесса. Регулирование числа оборотов ротора РПА проводили частотным преобразователем ВЕСПЕР. Температуру суспензии в аппарате 1 контролировали термометром с ценой деления 0,1 °С.

В экспериментах использовался лабораторный многоцилиндровый РПА проточного типа, выполненный по схеме с вертикальным валом. Конструкция и основные технические характеристики аппарата представлены в [10]. На рис. 2 а, б показаны внешний вид лабораторного РПА (крышка снята) и сменный ротор аппарата.



а



б

Рисунок 2 – Устройство роторно-пульсационного аппарата

Figure 2 – The device of the rotary pulsating apparatus

В качестве дисперсной фазы суспензии использовался гексахлорэтан (ГХЭ), выпускаемый по ГОСТ 9991-74. Удельная площадь поверхности частиц исходного продукта, измеренная при помощи оптического анализатора размеров частиц РИР 9.1, составляла $S_{уд} = 0,1 \text{ м}^2/\text{см}^3$. Сплошной фазой являлась дистиллированная вода. Модельные суспензии готовили из расчёта 0,05 и 0,2 кг ГХЭ на $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ воды. Эксперименты проводили при числе оборотов ротора РПА $n = 33,3$ и $45,8 \text{ с}^{-1}$, при этом число оборотов вала турбинной мешалки в аппарате 1 составляло $n_d = 5,8 \text{ с}^{-1}$. Использовались сменные роторы, обеспечивающие два значения радиального зазора $\delta = 0,1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

Навеску исходного ГХЭ загружали в аппарат 1, после чего в течение времени $t = 3600 \text{ с}$ проводилась обработка суспензии, циркулирующей через РПА 2. В ходе опытов фиксировали величину нагрева суспензии $\Delta\Theta$.

Наряду с экспериментальным определением $\Delta\Theta$ выполнена её расчётная оценка. Полагали, что вся подводимая к обрабатываемой системе механическая энергия диссипирует в тепловую, а теплообмен с окружающей средой отсутствует.

Время пребывания суспензии в единичном радиальном зазоре аппарата определяли по зависимости [1]:

$$t_3 = \pi \cdot D \cdot \delta \cdot b_1 / Q, \quad (1)$$

где D – средний диаметр единичного кольцевого зазора пары «ротор–статор», м; b_1 – высота цилиндра ротора, м; Q – объёмный расход обрабатываемой среды, $\text{м}^3/\text{с}$.

Величина Q определялась экспериментально при тарировке расхода суспензии через РПА. Значение b_1 для лабораторного образца составляло 0,008 м.

Повышение температуры обрабатываемой среды оценивали по зависимости [1, 11]:

$$\Delta\Theta = \mu \cdot (V_0 / \delta)^2 \cdot t_3 / (\rho_c \cdot c_p), \quad (2)$$

где μ – коэффициент динамической вязкости, Па·с; V_0 – окружная скорость единичного цилиндра ротора РПА, м/с; ρ_c – плотность обрабатываемой среды, $\text{кг}/\text{м}^3$; c_p – теплоёмкость среды, Дж/кг·К.

Результаты экспериментальной и расчётной оценок нагрева модельных систем при их обработке в многоцилиндровом РПА представлены в таблице 1.

Анализ полученных данных показывает, что при обработке модельных водных суспензий ГХЭ увеличение числа оборотов ротора РПА вызывает повышение температуры обрабатываемой среды. Следует отметить, что для устройств, имеющих различную ве-

личину радиального зазора, изменение температуры отличается.

В случае обработки 1%-ной суспензии и использовании РПА с зазором $\delta = 1 \cdot 10^{-3}$ м, при увеличении числа оборотов ротора разница в величинах нагрева среды составляет 0,3 °С. Увеличение концентрации суспензии в 4 раза способствует её повышению до 0,6 °С, что объясняется более высокой вязкостью суспензии и возрастанием потерь на трение в потоке.

Для РПА с зазором $\delta = 0,1 \cdot 10^{-3}$ м диссипация подводимой энергии более значительна. Так, при обработке 1%-ной суспензии в

том же диапазоне чисел оборотов ротора, разница в величинах нагрева среды составляет уже 4,7 °С, а в случае использования 4%-ной суспензии она увеличивается до 8,7 °С.

Необходимо отметить и значительное возрастание абсолютных значений $\Delta\theta$ при обработке модельных сред в РПА с зазором $\delta = 0,1 \cdot 10^{-3}$ м. Повышенное тепловыделение в этом случае объясняется большими значениями скоростей сдвига, развиваемыми в зазоре и достигающими значений $(9,5-12,0) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$, что сравнимо со скоростями сдвига, характерными для коллоидных мельниц [12].

Таблица 1 – Влияние режима обработки, конструктивных особенностей РПА и характеристик суспензии на температурные показатели процесса измельчения

Table 1 – Influence of the processing mode, design features of the RPA and the characteristics of the suspension on the temperature parameters of the grinding process

Число оборотов ротора $n, \text{с}^{-1}$	Радиальный зазор $\delta \cdot 10^3, \text{м}$	Вязкость суспензии $\mu \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с}$	Расход суспензии $Q \cdot 10^6, \text{м}^3/\text{с}$	Время пребывания в зазоре $t_z \cdot 10^2, \text{с}$		Повышение температуры суспензии $\Delta\theta, \text{°С}$	
				расч.	расч.	расч.	эксп.
Суспензия ГХЭ – вода, конц. 1% масс.							
33,3	1,0	1,186	340,0	2,1	1,2	0,9	
45,8			475,0	1,5	1,5	1,2	
33,3	1,0	1,910	330,0	2,1	1,9	1,5	
45,8			465,0	1,5	2,5	2,1	
Суспензия ГХЭ – вода, конц. 4% масс.							
33,3	0,1	1,186	255,0	0,3	15,1	12,9	
45,8			350,0	0,2	20,7	17,6	
33,3	0,1	1,910	245,0	0,3	25,0	20,6	
45,8			340,0	0,2	34,1	29,3	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, обработка суспензий в РПА связана с их нагревом, что вызывает необходимость применения дополнительных устройств, обеспечивающих гарантированный отвод тепла из рабочей камеры аппарата.

Расчётные значения $\Delta\theta$, полученные с использованием зависимостей (1) и (2), с достаточной для инженерных расчётов точностью описывают экспериментальные данные. Некоторое завышение расчётных значений над экспериментальными объясняется тем, что часть выделяющейся в процессе обработки тепловой энергии отводится в окружающую среду через корпус РПА, который в лабораторной установке не полностью теплоизолирован.

Полученная информация может быть полезна при проектировании технологий обработки систем «жидкость–твёрдое» с использованием аппаратуры роторно-пульсационного типа.

Работа выполнена с использованием оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балабудкин М.А. Роторно-пульсационные аппараты в химико-фармацевтической промышленности. М. : Медицина, 1983.
2. Промтов М.А. Машины и аппараты с импульсными энергетическими воздействиями на обрабатываемые вещества. М. : Машиностроение, 2004.
3. Балабышко А.М., Зимин А.И., Ружичкий В.П. Гидромеханическое диспергирование. М. : Наука, 1998.
4. Накорчевский А.И., Басок Б.И. Гидродинамика и тепломассоперенос в гетерогенных системах и пульсирующих потоках. Киев : Наукова думка, 2001.
5. Басок Б.И., Накорчевский А.И., Рыжкова Т.С., Пироженко И.А. Экспериментальные исследования гидравлических и тепловых характеристик потока в роторно-пульсационных аппаратах //

К ВОПРОСУ ПОВЫШЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СУСПЕНЗИИ
ПРИ ЕЁ ОБРАБОТКЕ В РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННОМ АППАРАТЕ

Промышленная теплотехника. 2001. Т. 23. № 6. С. 73–76.

6. Ходыркер М.М., Кремнев В.О. Повышение эффективности и надёжности работы роторно-пульсационного аппарата путём охлаждения статора // Промышленная теплотехника. 1984. Т. 6. № 3. С. 64–67.

7. Gerber P., Zilly B., Teipel U. Feinzerkleinerung von Explosivstoffen // Proc. 29th Int. Annual Conference of ICT. Karlsruhe. 1998. s. 71(1–12).

8. Mikonsaari J., Teipel U. Zerkleinerung Energetischer Materialien in Wasrigen Suspensionen // Proc. 32th Int. Annual Conference of ICT. Karlsruhe. 2001. s. 53(1–12).

9. Патент РФ № 2792356, МПКВ01F 25/72, B01F 23/50, B01F 27/40, B01F 27/80. Роторно-пульсационный аппарат для диспергирования преимущественно в системах «жидкость–твёрдое» // Васишлин М.С., Кухленко А.А., Иванов О.С., Карпов А.Г., Титов С.С. Бюлл. № 9. 2023.

10. Кухленко А.А., Васишлин М.С., Карпов А.Г., Бычин Н.В. Исследование закономерностей эмульгирования в роторно-пульсационном аппарате // Химическая промышленность сегодня. 2008. № 1. С. 36–40.

11. Turner H.E., McCarthy H.E. A Fundamental Analysis of Slurry Grinding // A.I.Ch.E. Journal. 1966. Vol. 12. № 4. p. 784–789.

12. Fanselov S., Emamjomeh S.E., Wirth K.-E., Schmidt J. u.a. Production of spherical wax and polyolefin microparticles by melt emulsification for additive manufacturing // Chemical Engineering Science. 2016. № 141. p. 282–292.

Информация об авторах

М. С. Васишлин – доктор технических

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

Статья поступила в редакцию 1 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 1 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.

наук, доцент, главный научный сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН.

О. С. Иванов – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН.

А. Г. Карпов – научный сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН.

А. А. Антонникова – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН.

Information about the authors

M.S. Vasilishin - doctor of technical sciences, associate professor, main research scientist of the Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of SB RAS.

O.S. Ivanov - candidate of technical sciences, senior research scientist of the Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of SB RAS.

A.G. Karpov - research scientist of the Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of SB RAS.

A.A. Antonnikova - candidate of physical-mathematical sciences, research scientist of the Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of SB RAS.



Научная статья

2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)

2.6.17 – Материаловедение (технические науки)

УДК 620.22-419.8:678.046

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.027

 EDN: MPFQOD

АНТИФРИКЦИОННЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, НАПОЛНЕННЫЕ СИЛИКАТАМИ НА ОСНОВЕ ИСКОПАЕМОГО, РАСТИТЕЛЬНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Елена Михайловна Готлиб ¹, Екатерина Сергеевна Ямалеева ²,
Алина Равилевна Валеева ³, Илья Дмитриевич Твердов ⁴,
Александр Давидович Поволоцкий ⁵

^{1, 2, 4} Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

³ Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ, Казань, Россия

⁵ Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия

¹ egotlib@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2318-7333>

² curls888@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5754-205X>

³ alina.valeeva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9159-7863>

⁴ idtverdov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7524-3088>

⁵ adp1956@mail.ru

Аннотация. В статье рассматривается применение силикатов кальция и магния в качестве наполнителей эпоксидных материалов. Исследуются наполнители, которые получены на основе природного (волластонит марки Миволл 10-97), растительного (золы рисовой шелухи) и техногенного (отхода черной металлургии) сырья.

Исследуемые наполнители повышают твердость на 50–70 %, износостойкость эпоксидных полимеров – на 37 %, прочность при изгибе – до 55 % и адгезию к стали – до 50 %, при этом снижая коэффициент статического трения на 62 %.

В работе также рассматривается зависимость физико-механических свойств эпоксидных материалов от концентрации в них наполнителя. Экспериментально доказано, что оптимальным является соотношение компонентов от 5 до 15 мас. ч. наполнителя на 100 мас. ч. эпоксидиановой смолы.

Наполнитель техногенного происхождения – металлургический шлак в большей степени увеличивает твердость, адгезионную прочность к стали и способствует большему снижению коэффициента статического трения по сравнению с другими изученными наполнителями.

Характер модифицирующего действия силикатных наполнителей практически не зависит от их фазового состава, который влияет только на величину конкретных эксплуатационных показателей.

Ключевые слова: металлургический шлак, рисовая шелуха, волластонит, силикат кальция и магния, коэффициент трения, износостойкость, твердость.

Для цитирования: Антифрикционные эпоксидные материалы, наполненные силикатами на основе ископаемого, растительного и техногенного сырья / Е. М. Готлиб [и др.] // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 214–223. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.027. EDN: <https://elibrary.ru/MPFQOD>.

Original article

ANTIFRICTION EPOXY COATINGS FILLED WITH SILICATES BASED ON FOSSIL, VEGETABLE AND TECHNOGENIC ORIGIN RAW MATERIALS

Elena M. Gotlib ¹, Ekaterina S. Yamaleeva ², Alina R. Valeeva ³,
Ilya D. Tverdov ⁴, Alexander D. Povolotskiy ⁵

^{1,2,4} Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

³ Kazan National Research Technical University. A.N. Tupolev - KAI, Kazan, Russia

⁵ South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, Russia

¹ egotlib@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2318-7333>

² curls888@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5754-205X>

³ alina.valeevaa@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9159-7863>

⁴ idtverdov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7524-3088>

⁵ adp1956@mail.ru

Abstract. The article discusses the use of calcium and magnesium silicates as fillers of epoxy materials. Fillers that are obtained based on natural (wollastonite of the Mivoll 10-97 brand), vegetable (rice husk ash) and manufactured (ferrous metallurgy waste) raw materials are investigated.

The studied fillers increase hardness by 50-70%, wear resistance of epoxy polymers by 37%, bending strength up to 55% and adhesion to steel up to 50%, while reducing the coefficient of static friction by 62%.

The paper also considers the dependence of the physical and mechanical properties of epoxy materials on the concentration of filler in them. It has been experimentally proved that the optimal ratio of components is from 5 to 15 wt. h. of filler per 100 wt.h. of epoxy resin.

The filler of technogenic origin - metallurgical slag increases the hardness, adhesive strength to steel largely and contributes to a greater reduction in the coefficient of static friction compared to other studied fillers.

The nature of the modifying effect of silicate fillers practically does not depend on their phase composition, which affects only the value of specific performance indicators.

Keywords: metallurgical slag, rice husk, wollastonite, diopside calcium silicate, friction coefficient, wear resistance, hardness adhesion.

For citation: Gotlib, E.M., Yamaleeva, E.S., Valeeva, A.R., Tverdov, I.D. & Povolotskiy, A.D. (2024). Antifriction epoxy coatings filled with silicates based on fossil, vegetable and technogenic origin raw materials. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 214-223. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.027. EDN: <https://elibrary.ru/MPFQOD>.

ВВЕДЕНИЕ

Графит, дисульфид молибдена и окислы металлов – наиболее широко применяемые наполнители антифрикционных полимерных материалов [1, 2]. Определенный интерес для композиций такого назначения могут представлять кальций магниевые силикаты, например, волластонит и диопсид, содержащие наполнители, имеющие высокую твердость и способные оказывать упрочняющий эффект [3, 4].

В настоящее время разработка месторождений волластонит- и диопсидсодержащих пород в России крайне ограничена. В связи с этим получение синтетических волластонита и диопсида с использованием побочных продуктов растительного и техногенного происхо-

ждения, запасы которых имеются в нашей стране в достаточном количестве, представляют большой практический интерес исходя из экономических и экологических соображений [3, 4].

Одним из видов перспективного сырья для синтеза таких силикатов является рисовая шелуха, которая содержит порядка 18–20% аморфного реакционноспособного диоксида кремния [5, 6] и образуется в больших количествах при переработке зерна в крупу [7, 8].

Другим интересным компонентом для получения силикатов кальция и магния являются отходы производства чугуна, в состав которых входят окислы различных металлов и диоксид кремния [9, 10].

На предприятиях черной металлургии в

России ежегодно образуется около 80 млн. тонн шлаков, а их общее количество, накопленное в отвалах, достигает 500 млн. тонн [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эпоксидные полимеры получали на основе диановой смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), в качестве отвердителя применялся аминоалкилфенол АФ-2 (ТУ 2494-052-00205423-2004) при комнатной температуре в течение 7 суток.

Исследуемые наполнители:

- природный волластонит марки Миволл 10-97 (ПВ, SiO₂ – 50,1 % мас., CaO – 46,8 %) (ТУ 5777-006-40705684-2003);

- синтетический волластонит (СВ), синтезированный при T = 900 °С в течение 3 часов [11, 12] на основе оксидов кальция и кремния, полученных из известняка при 900 °С и из золы рисовой шелухи (ЗРШ, сожженной при 800 °С), при соотношении этих компонентов 1,2:1;

- синтетический диопсид (СД), полученный при T = 1100 °С в течение 3 часов путем спекания ЗРШ, сожженной при 500 °С и доломита при соотношении их 38:57 % мас. (5% мас. – борная кислота, применяемая в качестве плавня для снижения температуры синтеза);

- металлургический шлака (МШ) – продукт переработки шлаков черной металлургии состава, %: CaO – 40, SiO₂ – 37, MgO – 11, Al₂O₃ – 11.

Рентгенографический анализ проводился на многофункциональном дифрактометре Rigaku Smart Lab (И НСОММИ № 44 МС ФГУП «ВИМС» ТПИ 2.44.Ф.1995, Руководство по эксплуатации к рентгеновскому дифрактометру Rigaku Smart Lab).

pH-метрия водных суспензий наполнителей проводилась с помощью комбинированного измерителя марки Seven Multi (ГОСТ 21119.3-91).

Твердость определялась при вдавливании с помощью дюрометра (метод Шора ГОСТ 24621-91).

Адгезионная прочность к стали опреде-

лялась методом отрыва (ГОСТ 32299-2013).

Прочность при изгибе определяли на приборе Градиент-техно (ГОСТ 6806-73).

Жизнеспособность композиций определяли по времени гелеобразования (ГОСТ 27271-2014).

Площадь удельной поверхности по методу БЭТ, объем пор и среднего диаметра пор по методу ВЖН определяли на приборе «Nova 1200e» (ISO 15901-2:2006).

Электронно-микроскопический анализ образцов наполнителей проводили на растровом микроскопе Jeol JSM7001F с использованием для определения элементного состава энергодисперсионного детектора Oxford INCA X-max 80.

Проведение комплексного дифференциального термического анализа (ТГ-ДТГ, ДТА) осуществлялось на синхронном термоанализаторе STA 6000 Perkin Elmer по ГОСТ 33403-2015 в интервале температур 30–600 °С со скоростью нагрева 10 град/мин, в инертной среде азота.

Коэффициент трения определялся на автоматизированной машине трения «Tribo-meter, CSM Instruments». Линейная скорость при испытании составляла 8,94 см/сек, частота выборки – 10 Гц, температура – 25 °С, влажность – 20 % (ASTM G99–959, DIN50324 и ISO 20808).

Износостойкость определялась на вертикальном оптиметре ИЗВ-1, в качестве контртела использовали бруски из инструментальной стали ХВГ, закаленной до твердости HRC 60–64 (удельное давление контртела на испытываемую поверхность образца P = 1 МПа, скорость скольжения V_{ск} = 1 м/сек, без смазки).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ фазового состава показал, что синтетический и природный силикаты кальция содержат примерно одинаковое количество длинноигльчатого волластонита (табл. 1) и отличаются только типом примесей (псевдоволластонит и ларнит).

Таблица 1 – Фазовый состав силикатных наполнителей, по результатам РКФА

Table 1 – Phase composition of silicate fillers (Q-PXRD spectrum)

Тип наполнителя	Фазовый состав	Содержание, %мас.
ПВ	Волластонит	80
	Псевдоволластонит	20
СВ	Волластонит	75
	Ларнит	25
МШ	Акерманит	81
	Диопсид	19
СД	Диопсид	97
	Тридимит	2
	Кристобалит	1

АНТИФРИКЦИОННЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, НАПОЛНЕННЫЕ СИЛИКАТАМИ НА ОСНОВЕ ИСКОПАЕМОГО, РАСТИТЕЛЬНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Наполнитель на основе техногенных отходов и ЗРШ и доломита содержат значительно отличающееся (более чем в 4 раза) количество активного компонента – диопсида и также различный тип примесей: СД – не-

большое количество кристаллического диоксида кремния – тридимита, МШ – преимущественно акерманит – островной мелилит, в состав которого входят оксиды кальция, кремния и магния.

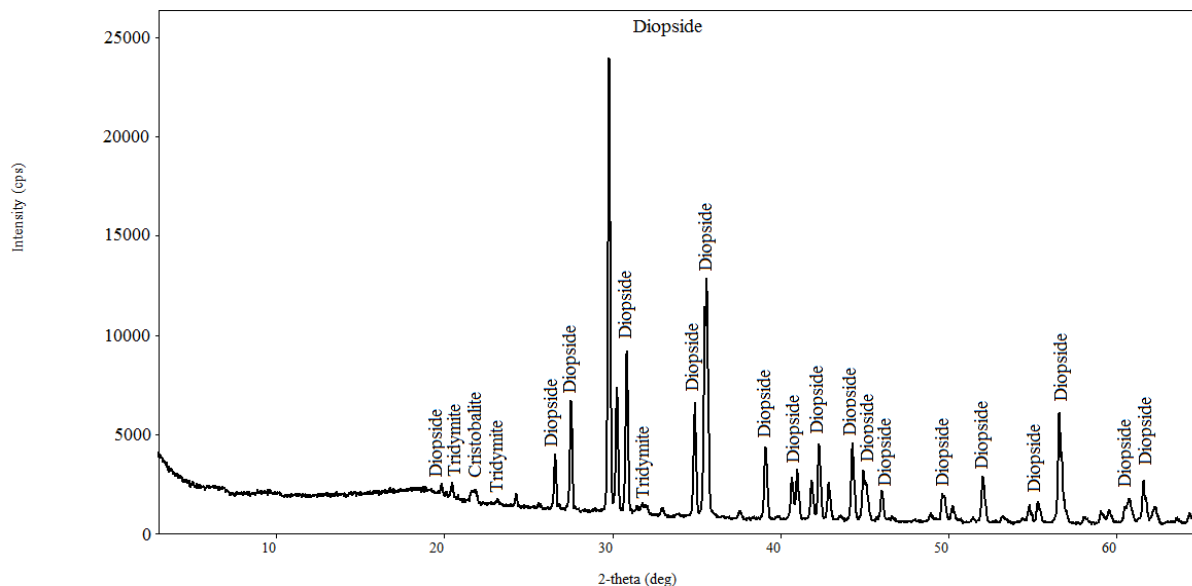


Рисунок 1 – Спектр РКФА диопсида / Figure 1 – Q-PXRD spectrum of diopside

Микроструктура природного волластонита характеризуется наличием щепкообразных кристаллов, пластинок с расщепленными краями и отдельных иголок.

Структура СВ зернистая, пористая и содержит меньше игольчатых частиц, по сравнению с природным силикатом кальция.

Структура МШ не является однородной, имеются кристаллы игольчатой формы и сферобразные частицы разных размеров. Она ближе к структуре синтетического, чем природного волластонита (рис. 2).

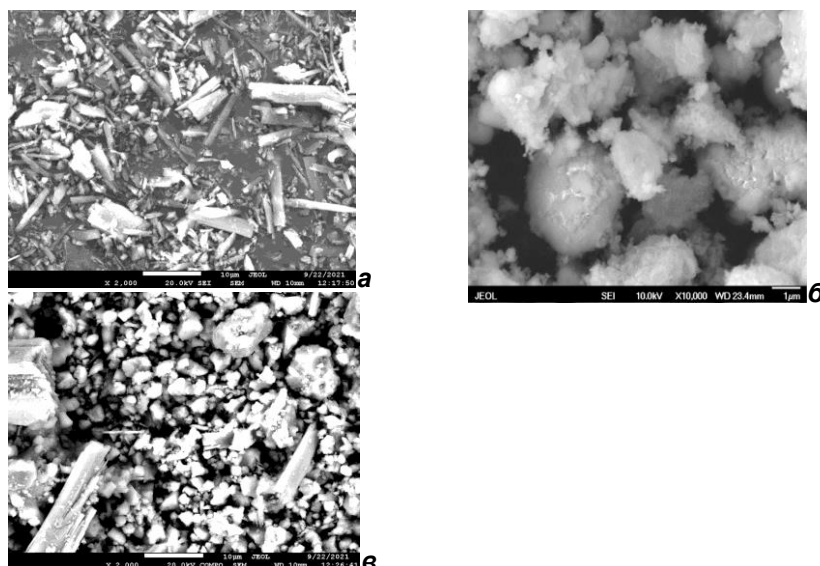


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки природного волластонита (а), синтетического волластонита (б) и металлургического шлака (в)

Figure 2 – Electron microscopic images of natural wollastonite (a), synthetic wollastonite (b) and metallurgical slag (c)

Сравнительное исследование модифицирующего действия в эпоксидных композициях образцов силикатных наполнителей, полученных на основе разных видов сырья, показало (табл. 2–4, рис.3), аналогичное изменение физико-механических свойств эпоксидных полимеров.

Все рассматриваемые виды наполнителей повышают твердость эпоксидных композиций.

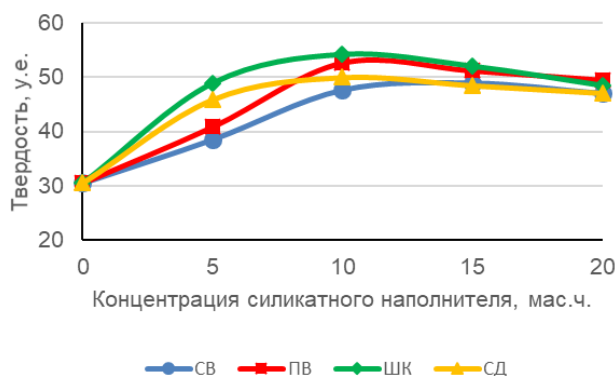


Рисунок 3 – Изменение твердости эпоксидных полимеров в зависимости от концентрации силикатных наполнителей

Figure 3 – Change in the hardness of epoxy polymers depending on the concentration of silicate fillers

Зависимости твердости от концентрации этих добавок носят экстремальный характер с максимумом в области 10–15 мас.ч. наполнителей на 100 мас. ч. эпоксиолигомера (рис. 3). При этом фазовый состав силикатного наполнителя не оказывает значимого влияния на максимальную величину этого показателя. Однако меньший рост твердости обеспечивает наполнение природным волластонитом, а больший – кальций магниевым

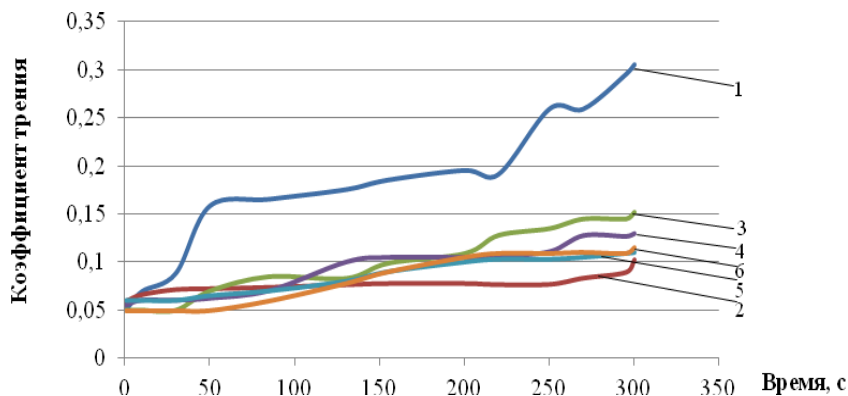


Рисунок 5 – Зависимость коэффициента статического трения эпоксидных полимеров с различной концентрацией наполнителя (МШ): 1–0; 2–5; 3–10; 4–15; 5–20; 6–25 мас.ч. в зависимости от времени

Figure 5 – Dependence of the coefficient of friction of epoxy polymers with different filler concentrations (MS): 1-0, 2-5, 3-10, 4-15, 5-20, 6-25 wt.h. depending on the time

силикатом на основе отходов производства чугуна.

Износостойкость эпоксидных полимеров снижается с ростом концентрации силикатных наполнителей, полученных на основе сырья техногенного, природного и растительного происхождения во всем исследованном интервале соотношения компонентов (рис. 4, табл. 2).

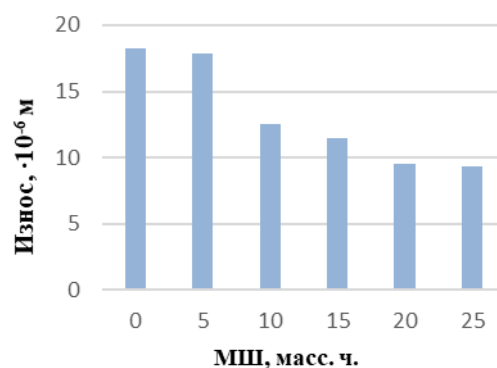


Рисунок 4 – Изменение износостойкости эпоксидных полимеров от концентрации металлургического шлака

Figure 4 – Change in the wear resistance of epoxy polymers from the concentration of metallurgical slag

Повышение износостойкости можно объяснить тем [14], что частицы наполнителя, концентрируясь на поверхности трения, играют роль защитного экрана, локализирующего в своем объеме деформации сдвига и предохраняющие поверхностный слой эпоксидного материала от разрушения. Фазовый состав силикатных наполнителей также не влияет на величину описываемого показателя.

АНТИФРИКЦИОННЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, НАПОЛНЕННЫЕ СИЛИКАТАМИ НА ОСНОВЕ ИСКОПАЕМОГО, РАСТИТЕЛЬНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Коэффициент статического трения эпоксидных покрытий при введении всех рассматриваемых силикатных наполнителей снижается, достигая минимальных значений при содержании их в композиции 5–15 мас. ч. (рис. 5, табл. 2).

Таким образом, при наполнении силикатами кальция и магния имеет место улучшение антифрикционных свойств эпоксидных композиций.

Таблица 2 – Коэффициент трения и износостойкость эпоксидных полимеров с силикатными наполнителями*

Table 2 – Coefficient of friction and wear resistance of epoxy polymers with silicate fillers

Трибологические свойства	Наполнитель				
	Без наполнителя	СВ	МШ	ПВ	СД
Коэф. трения	0,39	0,21	0,13	0,23	0,19
Износ, 10 ⁻⁶ м	18,2	11,3	11,5	11,7	11,3

*концентрация силикатного наполнителя: 15 мас.ч. на 100 мас.ч. эпоксидиановой смолы (ЭД-20)

Это можно связать, вероятно, с большим содержанием оксидов магния в их составе, которые обладают более высокой теплопроводностью, чем диоксид кремния, т.е. способны более эффективно отводить тепло от зоны трения [15].

Положительное действие окислов металлов на антифрикционные свойства объясняют [16] также образованием на трущихся поверхностях соединений с высокой износостойкостью.

Адгезионная прочность при отрыве к стали и прочность при изгибе экстремально зави-

В то же время диоксидсодержащие наполнители на основе растительного (СД) и техногенного сырья (МШ) обеспечивают лучшие трибологические характеристики как по сравнению с применением Миволл 10-97, так и синтетического волластонита на основе золы рисовой шелухи (табл. 2).

сят от содержания в эпоксидных композициях всех исследованных образцов силикатов кальция и магния. Наибольшие значения этих показателей наблюдаются при оптимальном содержании силикатных наполнителей 10–15 мас.ч.

Адгезионная прочность покрытий в большей степени увеличивается при применении наполнителя, получаемого переработкой металлургического шлака, по сравнению с силикатами кальция и магния на основе золы рисовой шелухи и ПВ (табл. 3).

Таблица 3 – Адгезионная прочность при отрыве и прочность при изгибе эпоксидных покрытий, наполненных силикатами кальция на основе разных видов сырья*

Table 3 – Adhesive tear strength and bending strength of epoxy coatings filled with calcium silicates based on different types of raw materials

Прочностные характеристики	Наполнитель				
	Без наполнителя	СВ	МШ	ПВ	СД
Прочность при изгибе, МПа	64,5	101,0	99,1	91,2	97,6
Прочность при отрыве (адгезия к стали), МПа	3,1	3,4	4,7	3,5	3,5

*концентрация силикатного наполнителя: 10 мас.ч. на 100 мас.ч. эпоксидиановой смолы (ЭД-20)

Анализ экспериментальных данных показал, что прочность при изгибе у наполненных силикатами кальция и магния эпоксидных материалов также значительно выше, чем у ненаполненных, и растет немного больше в случае введения в их рецептуру силикатного наполнителя на основе сырья техногенного происхождения (МШ) и СВ, полученного с применением золы рисовой шелухи (табл. 3, рис. 6).

Все исследованные силикаты кальция и магния изменяют жизнеспособность (табл. 4) эпоксидных композиций. Это связано с влияни-

ем наполнителей на формирование пространственной структуры эпоксидных полимеров [17, 18] за счет селективного взаимодействия наполнителя с компонентами связующего в процессе отверждения. При этом вследствие избирательной адсорбции вблизи поверхности наполнителя может образоваться граничный слой с избытком или недостатком отвердителя. В зависимости от этого силикатный наполнитель может либо замедлять, либо ускорять реакцию отверждения. Так, применение волластонит и диоксидсодержащих наполнителей на

основе природного и растительного сырья оказывает ингибирующий эффект, а металлургического шлака – каталитический (рис. 7)

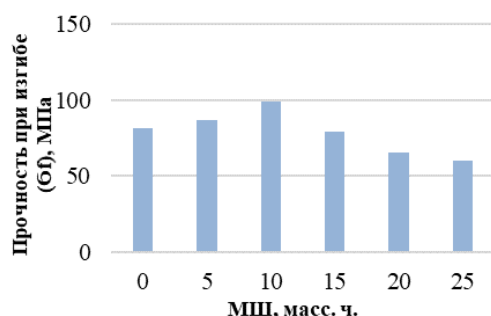


Рисунок 6 – Зависимость прочности на изгиб эпоксидных полимеров от концентрации металлургического шлака

Figure 6 – Dependence of the flexural strength of epoxy polymer on the concentration of metallurgical slag

Возможно, это связано с тем, что МШ имеет самую меньшую пористость из всех исследованных силикатов (табл. 4), что должно влиять на характер межфазного взаимодействия.

Таблица 4 – Характеристики пористости wollastonite- и диопсидсодержащих наполнителей

Table 4 – Porosity characteristics of wollastonite and diopside-containing fillers

Тип наполнителя	Удельная поверхность пор, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
ПВ	3,868	0,017	3,491
СВ	17,895	0,081	4,120
МШ	0,475	–	–
СД	0,614	0,001	4,113

Изученные силикатные наполнители имеют щелочную природу поверхности (табл. 5). Меньшее значение pH водных дисперсий имеет синтетический диопсид (СД). По-видимому, это связано с тем, что, при его получении применяется борная кислота, в качестве плавня для снижения температуры силикатообразования [19]. Это тоже может внести определенный вклад в характер межфазных взаимодействий.

Общая потеря массы эпоксидных материалов уменьшается при наполнении металлургическим шлаком по сравнению с базовым составом. При этом термостабильность экстремально зависит от содержания этого наполнителя. Она достигает максимума при 5–10 масс. ч. МШ на 100 масс. ч. эпоксидного полимера, а затем снижается (рис. 8).

имодействия. Определенный вклад может вносить и гранулометрический состав наполнителя, то есть удельная поверхность его частиц, определяющая протяженность межфазной границы.

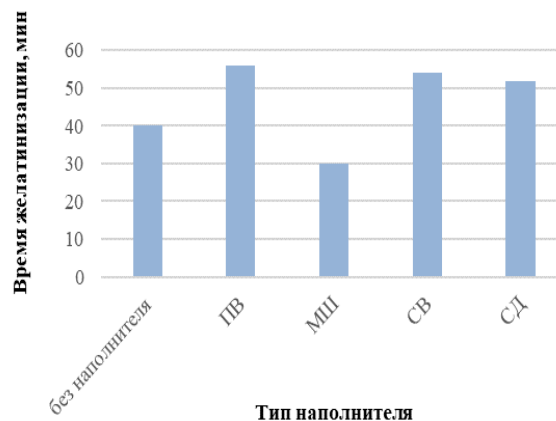


Рисунок 7 – Время желатинизации эпоксидных композиций

Figure 7 – Working life of epoxy compositions

Таблица 5 – Кислотно-основные характеристики поверхности силикатов кальция

Table 5 – Acid-base properties of calcium silicate surface

Тип наполнителя	pH водной суспензии при 20 °С
МШ	10,5
СВ	11,8
ПВ	10,7
СД	9,1

На рисунке 8 наблюдается определенный термостабилизирующий эффект при применении этого кальций-магниевого силиката.

АНТИФРИКЦИОННЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, НАПОЛНЕННЫЕ СИЛИКАТАМИ НА ОСНОВЕ ИСКОПАЕМОГО, РАСТИТЕЛЬНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

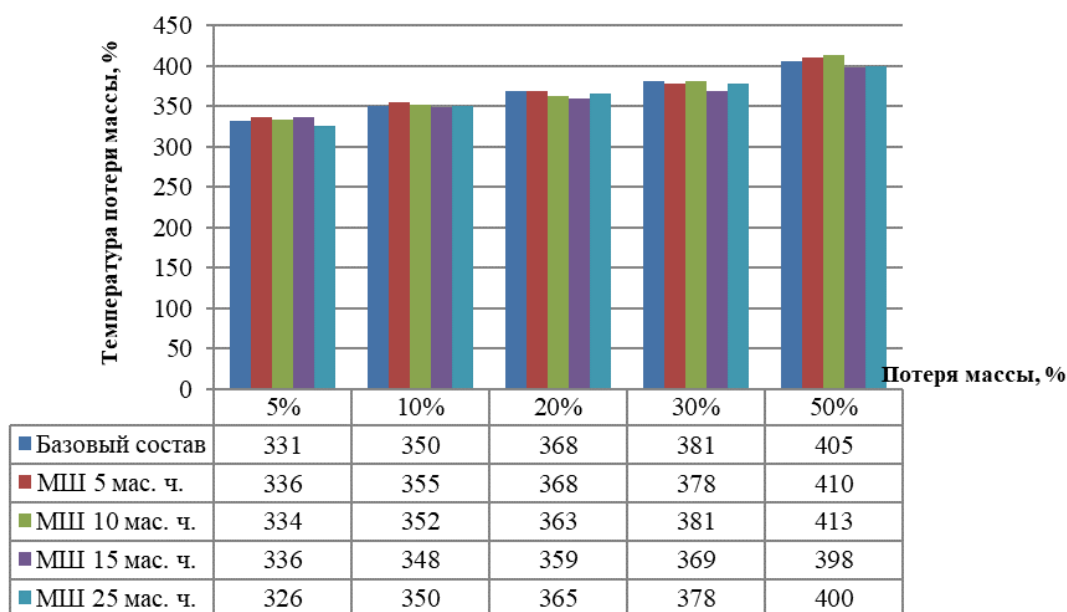


Рисунок 8 – Термостабильность эпоксидных материалов в зависимости от концентрации металлургического шлака

Figure 8 – Thermal stability of epoxy materials, depending on the concentration of metallurgical slag

Таблица 6 – Температуры начала ($T_{нач}$) и 50 % потери массы ($T_{50\%}$) наполненных эпоксидных полимеров*

Table 6 – Starting temperatures ($T_{нач}$) and 50% mass loss ($T_{50\%}$) of filled epoxy polymers

Тип наполнителя	$T_{нач}, ^\circ\text{C}$	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$
Без наполнителя	331	405
ПВ	340	415
СВ	350	420
МШ	334	413

*концентрация силикатного наполнителя: 10 мас.ч. на 100 мас.ч. эпоксидиановой смолы (ЭД-20)

Термостабильность эпоксидных материалов с wollastonitсодержащими наполнителями несколько выше, чем с диоксид содержащими (рис. 9). Возможно, это связано с наличием у них большей доли частиц, имеющих игольчатую форму (рис. 2), обеспечивающую микроармирующий эффект наполнителя.

Таким образом, все исследованные силикаты кальция и магния являются эффективными наполнителями эпоксидных полимеров, повышающими их твердость, износостойкость, термостабильность, адгезионные и прочностные свойства и снижающими коэффициент трения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изученные наполнители эпоксидных полимеров – силикаты кальция и магния на ос-

нове природного, растительного и техногенного сырья эффективны для получения износостойких антифрикционных покрытий с высоким уровнем твердости, адгезионных и прочностных характеристик, повышенной термостабильностью. При этом характер модифицирующего действия силикатных наполнителей практически не зависит от их фазового состава, который влияет только на величину конкретных эксплуатационных показателей.

Различное влияние исследованные наполнители оказывают только на жизнеспособность наполненных ими композиций, что связано с особенностями силикатообразования при изотермической выдержке отходов производства чугуна.

В зависимости от областей конкретного практического применения можно рекомендовать использование того или иного силиката. Так, для создания антифрикционных эпоксидных покрытий и клеевых составов более перспективно применение наполнителя на основе техногенного сырья. В тоже время композиции, наполненные продуктом переработки металлургического шлака, являются менее технологичными из-за меньшей жизнеспособности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ciullo P.A., Robinson S. Wollastonite – versatile functional filler // Paint and Coatings Industry. 2009. № 11. P. 50.

2. Biomineralization, antibacterial activity and mechanical properties of biowaste derived diopside nanpowders / R Choudhary [et al.] // *Adv Powder Technol.* 2019. № 30. P. 1950–1964.

3. Получение и применение синтетического волластонита из природного и техногенного сырья / В.Д. Гладун [и др.] // *Химическая технология.* 2004. № 9. С. 4–11.

4. Islamova G.G., Lygina T.Z., Gubajdullina A.M. Researches of kinetics and mechanism of solid-phase synthesis of calcium silicates // XVII International Conference Thermodynamics in Russia. Kazan, 2009. P. 391.

5. Пути утилизации побочных продуктов при получении диоксида кремния из рисовой шелухи / Е.М. Готлиб [и др.] // *Бутлеровские сообщения.* 2020. Т. 62. № 5. С. 72–77. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/20-62-5-72.

6. Влияние наполнителей, полученных на основе отходов переработки зерна, на химическую стойкость эпоксидных материалов / Е.М. Готлиб [и др.] // *Ползуновский вестник.* 2022. № 3. С. 222–229.

7. Sarangi M., Bhattacharyya S., Beher R.C. Effect of temperature on morphology and phase transformations of nanocrystalline silica obtained from rice husk // *Phase Transitions: A Multinational Journal.* 2009. Vol. 82. № 5. P. 377–386.

8. Agricultural By-Products as Advanced Raw Materials for Obtaining Modifiers and Fillers for Epoxy Materials / E. Gotlib [et al.] // *Key Engineering Materials.* 2019. Vol. 822. P. 343–349.

9. Русина В.В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов : учеб. пособие. Братск : ГОУ ВПО «БрГУ», 2007. 224 с.

10. Вопросы утилизации рафинировочных шлаков сталеплавильного производства : монография / О.Ю. Шешуков [и др]. Нижний Тагил : НТИ (филиал) УрФУ, 2017. 208 с.

11. Готлиб Е.М., Ха Т.Н.Ф. Получение синтетического волластонита на основе рисовой шелухи // *Вестник технологического университета.* 2019. Т. 22. № 7. С. 42–46.

12. Исследование природного отечественного сырья для получения силикатных наполнителей / Е.М. Готлиб [и др.] // *Южно-Сибирский научный вестник.* 2022. Т. 43. № 3. С. 67–73.

13. Кочергин Ю.С., Золотарева В.В., Григоренко Т.И. Износостойкость композиционных материалов на основе эпоксидно-каучуковых полимеров // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова.* 2017. № 4. С. 10–19.

14. Охлопкова А.А., Стручкова Т.С., Васильев А.П. Исследование влияния оксида алюминия на структуру и свойства ПТФЭ // *Фундаментальные исследования.* 2014. № 12. С. 2557–2562.

15. Мостовой А.С., Нуртазина А.С., Кадыкова Ю.А. Эпоксидные композиты с повышенными эксплуатационными характеристиками, наполненные дисперсными минеральными наполнителями // *Вестник ВГУИТ.* 2018. Т. 80. № 3. С. 330–335. doi: 10.20914/2310-1202-2018-3-330.

16. Dangsheng X. Friction and wear properties of UHMWPE composites reinforced with carbon fiber

// *Materials Letters.* 2005. Vol. 59, Issue 2–3. P. 175–179.

17. Сравнение модифицирующего действия в эпоксидных полимерах природного и синтетического волластонита / Е.М. Готлиб [и др.] // *Вестник Томского государственного университета. Химия.* 2019. № 13. С. 13–19.

18. Изучение влияния высокодисперсных и наноразмерных неорганических добавок на структурно-физические характеристики эпоксидных матриц и свойства триболопластиков / В.К. Крыжановский [и др.] // *Вопросы материаловедения.* 2009. Т. 57. № 1. С. 66–76.

19. Меньшикова В.К., Демина Л.Н. Модификация керамических составов сырьевыми материалами Сибирского региона // *Вестник Евразийской науки.* 2020. № 4. С. 18–26.

Информация об авторах

Е. М. Готлиб – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры Технологии синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета.

Е. С. Ямалеева – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры Медицинской инженерии, Казанского национального исследовательского технологического университета.

А. Р. Валеева – ассистент кафедры Материаловедения, сварки и производственной безопасности, аспирант 2-го курса кафедры Материаловедения, сварки и производственной безопасности, Казанского национального исследовательского технологического университета им. А.Н. Туполева – КАИ.

И. Д. Твердов – инженер 1 категории, Комплексная лаборатория «Наноаналитика», Казанского национального исследовательского технологического университета.

А. Д. Поволоцкий – кандидат технических наук, директор центра – Научно-образовательный центр «Металлургия» Южно-Уральского государственного университета.

REFERENCES

1. Ciullo, P.A., Robinson, S. (2009). Wollastonite - versatile functional filler. *Paint and Coatings Industry*, (11), 50.

2. Choudhary, R., Venkatraman, S.K., Chatterjee, A. (2019). Biomineralization, antibacterial activity and mechanical properties of biowaste derived diopside nanpowders. *Adv Powder Technol.* (30), 1950–1964.

3. Gladun, V.D., Akat'eva, L.V., Andreeva, N.N., Hol'kin, A.I. (2004). Obtaining and application of synthetic wollastonite from naturally occurring and man-made raw materials. *Chemical Technology*, (9), 4–11. (In Russ.).

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1 2024

АНТИФРИКЦИОННЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, НАПОЛНЕННЫЕ СИЛИКАТАМИ НА ОСНОВЕ ИСКОПАЕМОГО, РАСТИТЕЛЬНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

4. Islamova, G.G., Lygina, T.Z., Gubajdullina, A.M. / Researches of kinetics and mechanism of solid-phase synthesis of calcium silicates. *XVII International Conference Thermodynamics in Russia*. Kazan. (In Russ.).
5. Gotlib, E.M., Ha, T.N.P., Shil'nikova, N.V. (2020). The ways of utilizing by-products at obtaining silicon dioxide from rice husk. *Butlerov's notes*, (5), 72-77. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/20-62-5-72. (In Russ.).
6. Gotlib, E.M., Yamaleeva, E.S., Valeeva, A.R., Gimranova, A.R., Ncumu, R.S. (2022). Influence of fillers obtained on the basis of grain processing wastes on the chemical resistance of epoxy materials. *Polzunovskiy vestnik*, (3), 222-229. (In Russ.).
7. Sarangi, M., Bhattacharyya, S., Beher, R.C. (2009). Effect of temperature on morphology and phase transformations of nanocrystalline silica obtained from rice husk. *Phase Transitions: A Multinational Journal*, (5), 377-386.
8. Gotlib, E.M., Ha, T.N.F., Nguyen, T.L.A., Sokolova, A.G., Yamaleeva, E.S., Musin, I.N. (2019). Agricultural By-Products as Advanced Raw Materials for Obtaining Modifiers and Fillers for Epoxy Materials. *Key Engineering Materials*, (822), 343-349. (In Russ.).
9. Rusina, V.V. (2007). *Mineral binders on the base of large-tonnage industrial wastes: educational resource*. Bratsk: GOU VPO "Bratsk State University". (In Russ.).
10. Sheshukov, O.Y., Miheenkov, M.A., Nekrasov, I.V., Egiazar'yan, D.K., Metelkin, A.A., Shevchenko, O.I. (2017). *The issues of utilizing refinery slags of steelmaking industry: monograph*; Nizhniy Taghil: HTI (branch) UrFU. (In Russ.).
11. Gotlib, E.M., Ha, T.N.P. (2019). Obtaining of synthetic wollastonite on the base of rice husk. *Bulletin of Technological university*, (7), 42-46. (In Russ.).
12. Mishagin, K.A., Tverdov, I.D., Gotlib, E.M., Yamaleeva, E.S., Khacrinov, A.I. (2022). Study of natural domestic raw materials for obtaining silicate fillers. *South-siberian scientific bulletin*, (3), 67-73. (In Russ.).
13. Kochergin, Yu.S., Zolotareva, V.V., Grigorenko, T.I. (2017). Abrasion resistance of composite materials on the base of epoxy-resin polymers. *Bulletin of Belgorod State Technic University by Shukhov*, (4), 10-19. (In Russ.).
14. Okhlopkova, A.A., Struchkova, T.S., Vailyev, A.P. (2014). The study of the impact of aluminum oxide on the structure and properties of PTPhE. *Fundamental Research*. (12), 2557-2562. (In Russ.).
15. Mostovoj, A.S., Nurtazina, A.S., Kadykova, YU.A. (2018). Epoxy composites with enhanced performance, filled with dispersed mineral fillers. *Bulletin of VSUIT*, (3), 330-335. (In Russ.).
16. Dangsheng, X. (2005). Friction and wear properties of UHMWPE composites reinforced with carbon fiber *Materials Letters*. (2-3), 175-179.
17. Gotlib, E.M., Ha, T.N.P., Hasanova, A.R., Galimov, E.R. (2019). Comparison of modifying effect of natural and synthetic wollastonite in epoxy polymers. *Bulletin of Tomsk State University. Chemistry*, (13), 13-19. (In Russ.).
18. Kryzhanovsky, V.K. (2009). The study of impact of highly disperse and nanosized nonorganic additives on structural physical characteristics of epoxy matrices and properties of triboplastics. *The issues of Material science*, (1), 66-76. (In Russ.).
19. Men'shikova, V.K., Demina, L.N. (2020). Modification of ceramic compositions with raw materials of the Siberian region, *Bulletin of the Eurasian Science*, (4), 18-26. (In Russ.).

Information about the authors

E.M. Gotlib - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Synthetic Rubber Technology, Kazan National Research Technological University.

E.S. Yamaleeva - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Medical Engineering, Kazan National Research Technological University.

A.R. Valeeva - Assistant of the Department of Materials Science, Welding and Industrial Safety, 1st year postgraduate student of the Department of Materials Science, Welding and Industrial Safety, Kazan National Research Technological University named after A.N. Tupolev - KAI.

I.D. Tverdov - engineer of the 1st category, Nanoanalytics Complex Laboratory, Kazan National Research Technological University.

A.D. Povolotskiy - Candidate of Technical Sciences, director of the center - Scientific and educational center "Metallurgy" of the South Ural State University.

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

Статья поступила в редакцию 15 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 15 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.



Научная статья

2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)

2.6.17 – Материаловедение (технические науки)

УДК678

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.028

 EDN: ALGZIK

ДИАГНОСТИКА СТЕКЛОПЛАСТИКОВОГО КОМПОЗИТА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОРПУСА ГЕОФИЗИЧЕСКОГО ПРИБОРА ПО НЕУПРУГОСТИ Инна Алексеевна Дудкевич ¹, Елена Сергеевна Ананьева ²

¹ ООО «Авиаэксперт», Москва, Россия

² Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

¹ i-dudkevich@mail.ru

² eleana2004@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5768-3912>

Аннотация. Повышение точности получаемых данных, стабильности результатов исследования скважин, улучшение прочностных свойств радиопрозрачного корпуса, и как следствие, повышение ресурса геофизического прибора невозможно без диагностики свойств материала корпуса и оценки уровней нагрузок, способных привести материал к потере несущей способности. Исследовано влияние разных схем циклического нагружения на форму и размеры петли неупругости при испытаниях кольцевых образцов из стеклопластика (0 °–90 °), изготовленных методом косослойно-продольно-поперечной намотки стеклянного волокна на основе алюмоборосиликатного и магнийалюмоборосиликатного стекла. В результате исследования влияния схем нагружения было показано изменение формы и петли неупругости и переход от релаксационного типа неупругости к неупругости гистерезисного типа из-за накопления остаточных деформаций при изменении угла нагружения с 30 ° на 45 ° и увеличении амплитуды нагрузки. Результаты разрушения образцов при схемах нагружения аналогичны условиям нагружения в эксплуатации и могут быть использованы для оценки процесса разрушения.

Ключевые слова: стеклопластик, схема нагружения, петля неупругости, остаточная деформация, выносливость, жесткость, кривая регрессии, локальная пластическая деформация.

Для цитирования: Дудкевич И. А., Ананьева Е. С. Диагностика стеклопластикового композита, используемого для изготовления корпуса геофизического прибора по неупругости // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 224–228. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.028. EDN: <https://elibrary.ru/ALGZIK>.

Original article

DIAGNOSTICS OF THE FIBERGLASS COMPOSITE USED TO MANUFACTURE THE BODY OF A GEOPHYSICAL INSTRUMENT BY INELASTICITY

Inna A. Dudkevich ¹, Elena S. Anan'eva ²

¹ Aviaexpert LLC, Moscow, Russia

² Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

³ Novosibirsk National Research State University, Novosibirsk, Russia

¹ i-dudkevich@mail.ru

^{2,3} eleana2004@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5768-3912>

© Дудкевич И. А., Ананьева Е. С., 2024

ДИАГНОСТИКА СТЕКЛОПЛАСТИКОВОГО КОМПОЗИТА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОРПУСА ГЕОФИЗИЧЕСКОГО ПРИБОРА ПО НЕУПРУГОСТИ

Abstract. Increasing the accuracy of the data obtained, the stability of well exploration results, improving the strength properties of the radio-transparent body, and as a result, increasing the service life of the geophysical instrument is impossible without diagnosing the properties of the body material and assessing load levels that can lead to the loss of the material's load-bearing capacity. The influence of different cyclic loading schemes on the shape and dimensions of the inelastic loop was studied when testing ring-shaped fiberglass samples (0° - 90°) made by obliquely longitudinally winding glass fiber based on aluminoborosilicate and magnesium aluminoborosilicate glass. As a result of studying the influence of loading schemes, a change in the shape and loop of inelasticity and a transition from the relaxation type of inelasticity to the hysteresis type of inelasticity due to the accumulation of residual deformations when changing the loading angle from 30° to 45° and increasing the load amplitude were shown. The results of sample destruction under loading schemes are similar to the loading conditions in operation and can be used to evaluate the destruction process.

Keywords: fiberglass, loading scheme, inelastic loop, residual deformation, endurance, rigidity, regression curve, local plastic deformation.

For citation: Dudkevich, I.A. & Anan'eva, E.S. (2024). Diagnostics of the fiberglass composite used for the manufacture of the body of a geophysical instrument based on inelasticity. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 224-228. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.028. EDN: <https://elibrary.ru/ALGZIK>.

ВВЕДЕНИЕ

Учет возросших требований к качеству высокочастотного электромагнитного каротажа в области геофизических исследований скважин объясняет активное использование волокнистых композиционных материалов на основе высокопрочных волокон и полимерной матрицы. В процессе эксплуатации геофизический корпус подвергается воздействию окружающей агрессивной среды (температуры до 150°C , сероводорода до 0,1 %, соляной кислоты до 10 %, циклических динамических осевых нагрузок, изгибающего момента, высокого внешнего давления (до 100 Мпа), из-за чего в структуре материала появляются окружные и продольные растрескивания и трещины под углом 45° от внутренней поверхности материала. Это происходит из-за того, что значительную часть перепада давлений из-за проницаемости внешней части воспринимает внутренняя часть. В результате происходит разрушение материала из-за потери устойчивости КМ при сдвиге и прекращении работоспособности электронного блока внутри модуля.

Целью данной работы являлось исследование выносливости образцов ориентированного стеклопластика в зависимости от направления нагружения и формы петли неупругости.

МЕТОДЫ

Предлагается методика определения выносливости образцов, которая позволит спрогнозировать ход разрушения композиционного материала, оценить степень поврежденности материала после внешних

воздействий и осуществить подбор уровней нагрузок, приводящих композит к разрушению от циклических испытаний.

Исследовали образцы корпуса, имеющие вид толстостенной трубы, изготовленной методом косослойно-продольно-поперечной намотки (КППН). Используются армирующие материалы на основе стекла алюмоборосиликатного и магнийалюмоборосиликатного составов. Стенка трубы имеет толщину 13 мм при наружном диаметре 75 мм, внутреннем – 49 мм, содержит 2 слоя, намотанные и полимеризованные двухстадийно. Вид установленного на испытательную машину образца приведен на рисунке 1.



Рисунок 1 – Вид кольцевого образца, установленного в захватах испытательной машины BiSS UTM-100 kN

Figure 1 – View of the annular sample installed in the grips of the BiSS UTM-100 kN test machine

Для более точной регистрации перемещений на испытательную машину установлен датчик перемещений фирмы MTS с диапазоном хода ± 4 мм, дающий при оцифровке перемещений подвижного захвата машины погрешность $\pm 1,5\text{--}2$ мкм. Образец нагружался начальной нагрузкой несколько десятков килограмм, чтобы выйти на участок с большей жесткостью образца. Затем осуществлялся переход в режим управления по перемещению и ступенчато задавались циклические приращения относительных перемещений от нуля до ΔS_{\max} . Максимальные значения приращения перемещений ΔS_{\max} составляли от $-0,1$ до $-0,6$ мм с шагом $-0,1$ мм. Время нагружения или разгрузки равнялось десяти секундам при постоянной скорости перемещений dS/dt . На каждой ступени нагружения выполнялось по три цикла перемещений. Программа нагружения приведена на рисунке 2.

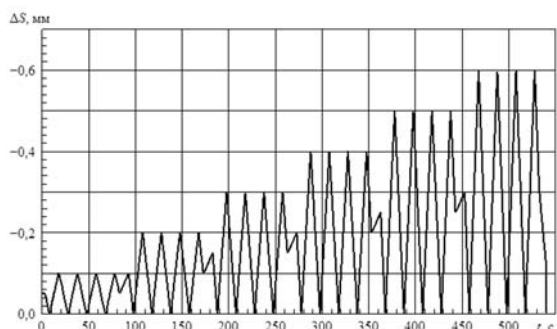


Рисунок 2 – Программа нагружения по относительному перемещению ΔS , предназначенная для диагностики кольцевых образцов по неупругости

Figure 2 – The program of loading by relative displacement ΔS , intended for the diagnosis of annular inelasticity

В зависимости от индивидуальных свойств и ориентировки образца усилие на кольце составляло от -700 до -900 кгс при максимальном приращении перемещения $0,6$ мм. Образец А.1 нагружали в трех направлениях, сдвинутых друг от друга на угол 120° . Таким образом, области максимальных напряжений были смещены относительно друг друга при смене направления нагружения на угол 30° . Это позволяло, с одной стороны, иметь статистику свойств материала одного образца в разных местах, с другой – влияние образующихся повреждений от нагружения в одном направлении на свойства материала, нагруженного в другом направлении.

Амплитудные зависимости раскрытия неупругости петли для образца А.1 приве-

дены на рис. 3 и 4. Обычно первый цикл нагружения имеет большее раскрытие петли неупругости. При небольших амплитудах нагружения этот эффект незначителен, но при больших – явно выражен.

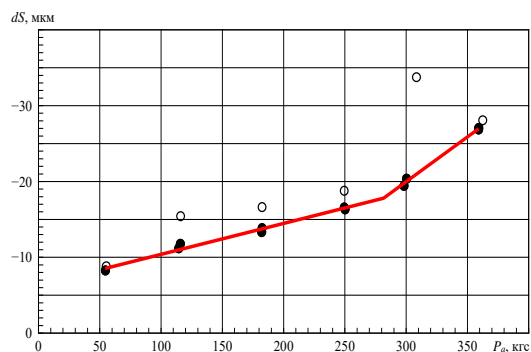


Рисунок 3 – Пример амплитудной зависимости максимума раскрытия петли неупругости при диагностировании образца А.1 (первое нагружение в условном направлении 0°) по тестирующей программе

Figure 3 – Is an example of the amplitude dependence of the maximum opening of the inelasticity loop when diagnosing sample A.1 (first loading in the conditional direction 0°) according to the testing program

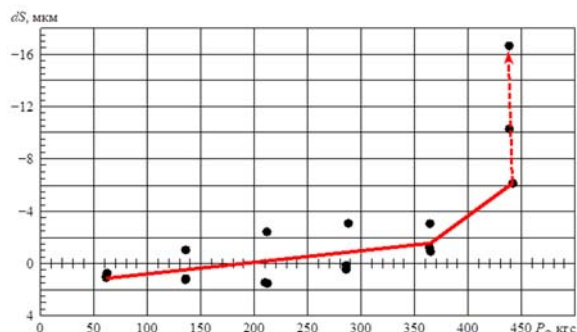


Рисунок 4 – Амплитудная зависимость максимума раскрытия петли неупругости образца А.1 (третье нагружение в условном направлении 240°)

Figure 4 – Amplitude dependence of the maximum opening of the inelasticity loop of the sample A.1 (third loading in the conditional direction 240°)

Образец А.2 диагностировался в двух направлениях – 0° и 45° . Это сдвигает максимумы сжимающих и растягивающих напряжений не на 30° , а на 45° , что уменьшает влияние направления нагружения на результаты диагностики. Результаты неупругого поведения образцов приведены на рисунках 5, 6.

ДИАГНОСТИКА СТЕКЛОПЛАСТИКОВОГО КОМПОЗИТА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОРПУСА ГЕОФИЗИЧЕСКОГО ПРИБОРА ПО НЕУПРУГОСТИ

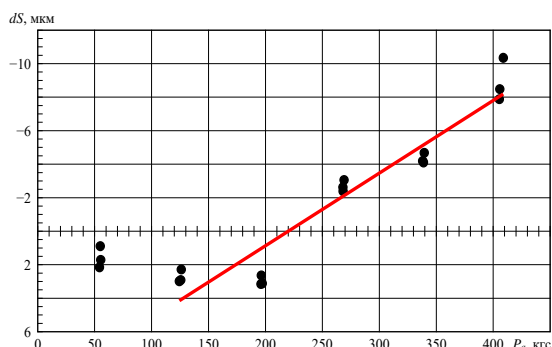


Рисунок 5 – Амплитудная зависимость максимума раскрытия петли неупругости образца А.2 (повторное нагружение в условном направлении 0°)

Figure 5 – Amplitude dependence of the maximum opening of the inelasticity loop of the sample A.2 (repeated loading in the conditional direction 0°)

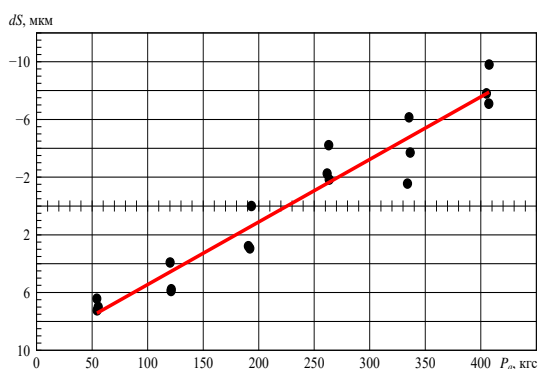


Рисунок 6 – Амплитудная зависимость максимума раскрытия петли неупругости образца А.2 (третье нагружение в условном направлении 45°)

Figure 6 – Amplitude dependence of the maximum opening of the inelasticity loop of the sample A.2 (third loading in the conditional direction 45°)

РЕЗУЛЬТАТЫ

Амплитудная зависимость раскрытия петли неупругости имеет характерный вид. Ее начальный участок линейно зависит от амплитуды нагружения и выходит из начала координат, что соответствует релаксационному типу неупругости (образец А1., запаздыванию деформации относительно приложенных напряжений), свойственному любому материалу. Разброс величины раскрытия петли между отдельными циклами нагружения на этом участке находится в пределах погрешностей регистрации перемещений. С увеличением амплитуды наблюдаются отклонения от этой зависимости, свидетельствующие об увеличении неупругих деформаций за счет появления локальных пла-

стических деформаций – неупругости гистерезисного типа. В металлах и сплавах это связывают с дислокационным механизмом рассеяния энергии. Однако аналогичное поведение свойственно и аморфным полимерам, и композитам. Для первого нагружения образца А.1. подобные отклонения в амплитудной зависимости неупругости появились при амплитуде нагружения больше 350 кгс. На последней ступени нагружения здесь появилось значительное увеличение раскрытия петли в первом цикле нагружения с его стабилизацией в последующих двух циклах. Это говорит о появлении процессов локального пластического деформирования и связанного с ними усталостного разрушения. Разрушение, по сути, есть релаксационный процесс, приводящий на первых его стадиях к снижению внутренних напряжений. Раскрытие петли уменьшилось с одновременным уменьшением амплитуды силы, поскольку с целью снижения погрешностей измерения деформаций нагружение осуществлялось по перемещению.

Для подбора уровня нагрузок, приводящих образцы к разрушению от циклического изменения напряжений, были проведены испытания образцов А.1, А.2 после диагностических измерений неупругости при нескольких значениях максимума силы. Минимальное значение нагрузки во всех опытах составляло –100 кгс. Образец А.1, наиболее разрушенный в ходе диагностики, испытывался сначала при нагрузке $P_{max} = -800$ кгс и выдержал без видимых признаков разрушения 100000 циклов нагружения. При этом форма петли неупругости в начале испытаний и при последних циклах нагружения несколько изменилась, а ее раскрытие увеличилось. Этот же образец, получивший некоторые повреждения на малых нагрузках, был испытан при максимальном усилии $P_{max} = -1200$ кгс, находящимся в середине диапазона монотонного нагружения, при котором жесткость образца начинает уменьшаться. Образец А.2 был испытан при меньших нагрузках. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Выносливость образцов при различных значениях максимальной нагрузки цикла (частота 1 Гц, 278 К, синусоидальный цикл при $P_{min} = -100$ кгс)

Table 1 – Endurance of samples at various values of the maximum cycle load (frequency 1 Hz, 278 K, sinusoidal cycle at $P_{min} = -100$ kgf)

Образцы	A.1	A.2
P_{max} , кгс	–800	–1000
N , цикл	100000*)	7362
Примечание: *) без признаков разрушения		

ОБСУЖДЕНИЕ

Проведены исследования влияния условий нагружения на деформационные и прочностные свойства ориентированного стеклопластика (0°–90°). Установлено, что первые циклы нагружения характеризуются большим раскрытием петли неупругости, чем последующие. Каждый образец при каждом направлении приложения сил ведет себя как индивидуальная конструкция. Это объясняется неизбежной неоднородностью материала, вызванной технологическими причинами.

ВЫВОДЫ

Просматривается общая тенденция – повторные нагружения образцов по той же программе на малых амплитудах показывают обратный знак раскрытия петли неупругости. В этом случае композит в полной мере ведет себя как конструкция, упрочняясь по мере выравнивания распределения напряжений. Этот эффект был обнаружен при продольном изгибе стеклопластиковых стержней. Разрушение композита начинается с отслоения волокна от матрицы, причину которого следует искать в различии неупругих свойств фазовых материалов композиционного материала. Разрушение перегруженных волокон в конструкции стеклопластика и должно приводить к снижению неупругих деформаций и превращению его в материал, более близкий к идеально упругому. Пример «классического» поведения показал образец А.1 при первом нагружении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Регель В.Р., Лексовский А.М., Кириенко О.Ф. К вопросу о температурно-силовой зависимости прочности адгезионных контактов металл–полимер // Механика полимеров. 1977. № 3. С. 544–547.
2. Регель В.Р., Габараева А.Д., Филиппов Н.Н., Лексовский А.М. Измерение методом инфракрасной спектроскопии напряжений на волокнах в нагруженных композиционных материалах // Механика полимеров. 1977. № 5. С. 832–837.
3. Петров М.Г. Анализ прочности и долго-

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

Статья поступила в редакцию 15 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 15 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.

вечности однонаправленного стеклопластика с позиций кинетической концепции разрушения // Механика композиционных материалов и конструкций. 2003. Т. 9, № 3. С. 376–397.

4. Тимошенко С.П., Гудьер Дж. Теория упругости : пер. с англ. М. : Наука, 1979. 560 с.

5. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков / Гуртовник И.Г., Соколов В.И., Трофимов Н.Н., Шалгунов С.Г. М. : Мир, 2002. 368 с., ил.

6. Корелина О.В. Результаты анализа разрушений стеклопластиковых оболочек / О.В. Корелина // Результаты из СибНИА. 2011. 6 с.

7. ГОСТ 25.604-82. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания на изгиб при нормальной, повышенной и пониженной температуре: Введ. постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 22 октября 1982. № 4035.

8. АО НПП ГА «ЛУЧ» [Электронный ресурс]. (<http://www.looch.ru/>).

9. Еремин В.Н. Разработка аппаратуры электромагнитного каротажа в процессе бурения с корпусом из полимерного композиционного материала : дисс. ... канд. техн. наук : 25.00.10: защищена 14.03.06. Новосибирск, 2006.

10. Степанов В.А. Прочность и релаксационные явления в твердых телах / В.А. Степанов, Н.Н. Песчанская, В.В. Шпейзман. Л. : Наука, 1984. 248 с.

Информация об авторах

И. А. Дудкевич – эксперт-аудитор Росавиации (инженерная специализация – металлические и неметаллические материалы, испытания материалов), ООО «Авиаэксперт».

Е. С. Ананьева – доцент кафедры современных специальных материалов, к.т.н., АлтГТУ им. И.И. Ползунова

Information about the authors

I.A. Dudkevich - expert-auditor of the Federal Air Transport Agency (engineering specialization - metallic and non-metallic materials, materials testing), Aviaexpert LLC.

E.S. Anan'eva - Associate Professor of the Department of Modern Special Materials, Ph.D., Polzunov Altai State Technical University.



Научная статья
2.6.17 – Материаловедение (технические науки)
УДК539.23

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.029

 EDN: CBGBPZ

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО МЕДЬЮ, ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕМРИСТОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПАМЯТИ

Артур Еркынович Уразбеков¹, Павел Ефимович Троян²,
Юрий Владимирович Сахаров³

^{1, 2, 3} Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, Россия

¹ tpe@tusur.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7349-0536>

² artur.urazbekov@mail.ru

³ iurii.v.sakharov@tusur.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7044-6900>

Аннотация. С каждым годом в мире количество цифровой информации нелинейно возрастает. Эта тенденция делает необходимым поиск новых современных элементов памяти, для чего требуется решение задач материаловедения, в частности отработки технологии осаждения тонких пленок диэлектриков, обладающих принципиально новыми свойствами, обусловленными электромиграцией в них кислородных вакансий или атомов металла. В статье представлены результаты разработки процесса осаждения и исследования пленок диоксида титана модифицированного (легированного) медью для создания на этой базе запоминающих устройств (мемристоров). Построены вольт-амперные зависимости. Показан эффект резистивного переключения. Обнаружено, что из предложенных способов получения диоксида титана приводит к существенному улучшению основных мемристорных характеристик в сравнении запоминающими устройствами на основе диоксида титана без модификации медью. В частности, показано, что использование данных пленок в структуре мемристора позволяет увеличить отношение сопротивления с высоким электрическим сопротивлением к сопротивлению с низким электрическим сопротивлением более чем в 10^2 раз.

Ключевые слова: эффект резистивного переключения, влияние меди, диоксид титана, тонкие пленки.

Благодарности: Работа выполнена коллективом научной лаборатории интегральной оптики и радиофотоники при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках проекта FEWM 2024-0004, а также в рамках программы «Приоритет 2030».

Для цитирования: Уразбеков А. Е., Троян П. Е., Сахаров Ю. В. Разработка способа получения диоксида титана, легированного медью, для создания мемристорных элементов памяти // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 229–233. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.029. EDN: <https://elibrary.ru/CBGBPZ>.

Original article

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR PRODUCING TITANIUM DIOXIDE ALLOYED WITH COPPER TO CREATE MEMRISTOR MEMORY ELEMENTS

Arthur E. Urazbekov¹, Pavel E. Troyan², Yuri V. Sakharov³

^{1, 2, 3} Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, Russia

¹ tpe@tusur.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7349-0536>

² artur.urazbekov@mail.ru

³ iurii.v.sakharov@tusur.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7044-6900>

© Уразбеков А. Е., Троян П. Е., Сахаров Ю. В. 2024

Abstract. Every year, the amount of digital information in the world increases nonlinearly. This trend makes it necessary to search for new modern memory elements, which requires solving problems of materials science, in particular, the development of technology for deposition of thin dielectric films with fundamentally new properties due to electromigration of oxygen vacancies or metal atoms in them. The paper presents the results of development of deposition process and research of titanium dioxide films modified (doped) with copper for creation of memristor structures on their basis. Their volt-ampere characteristics and resistive switching effect are studied. It is found that the proposed method of titanium dioxide preparation leads to a significant improvement of the basic memristive characteristics in comparison with memristive devices based on titanium dioxide without copper modification. In particular, it is demonstrated that the use of these films in the structure of the memristive memory element allows increasing the ratio of the state with high electrical resistance to the state with low electrical resistance by more than 10^2 times.

Keywords: the effect of resistive switching, copper influence, titanium dioxide, thin films.

Acknowledgements: The work was carried out by the staff of the Scientific laboratory of Integrated Optics and Radiophotonics with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under the project number FEWM 2024-0004, as well as under the program "Priority 2030".

For citation: Urazbekov, A.E., Troyan, P.E. & Sakharov, Y.V. (2024). Development of a method for producing titanium dioxide alloyed with copper to create memristor memory elements. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 229-233. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.029. EDN: <https://elibrary.ru/CBGBPZ>.

ВВЕДЕНИЕ

Резистивная память с произвольным доступом (Resistive Random-Access Memory – ReRAM) имеет все шансы одновременно сочетать в себе ключевые для современной электроники свойства: высокую скорость работы устройства, способность сохранять информацию после отключения от питания, большое число итераций циклов переключения, а также работоспособность длительное время при различных условиях внешней среды [1–3, 8, 10]. Это обстоятельство говорит о том, что исследования в области мемристорной памяти являются в настоящий момент актуальными, которые непрерывно ведутся как среди отечественных научных групп, так и среди зарубежных.

Интерпретация эффекта резистивного переключения в тонкопленочных структурах главным образом базируется на том, что изменение электрического сопротивления мемристора обусловлено процессами движения вакансий кислорода в объеме диэлектрической прослойки, а также катионов металлов, поступающих из области электрода либо имплантированных в слой диэлектрика во время осаждения [4–6]. Когда напряженность электрического поля достигает некоторого значения, то в диэлектрическом слое возникают проводящие каналы, которые уменьшают электрическое сопротивление, а при смене полярности они разрушаются, тем самым увеличивая сопротивление мемристора. В настоящий момент список материалов, ко-

торым предписывают эффект резистивного переключения, достаточно велик, включающий в себя неорганические [1–3, 7] и органические материалы [4–9], однако исследования диоксида титана являются преобладающими.

Целью данной работы является решение задач материаловедения, касающихся обработки технологии осаждения тонких пленок диоксида титана, чтобы на базе полученных знаний создавать новый тип запоминающих устройств (мемристоров). Впервые продемонстрирован способ изготовления мемристора, разработанный методом формирования активного слоя мемристора посредством магнетронного напыления компонентной мишени из титана с медными включениями в атмосфере воздуха.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

На рисунке 1 показан массив исследуемых трехслойных образцов, где верхний и нижний электроды был выполнен из алюминия, полученного с помощью термического испарения в вакууме (толщиной порядка 70 нм). Для формирования диэлектрического слоя мемристора использовался метод магнетронного напыления. Катод распылительной установки был выполнен из титана с медными включениями (рис. 2). Явления, происходящие в плазме тлеющего магнетронного разряда, определяют состав и свойства, осажденной пленки.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО МЕДЬЮ, ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕМРИСТОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПАМЯТИ

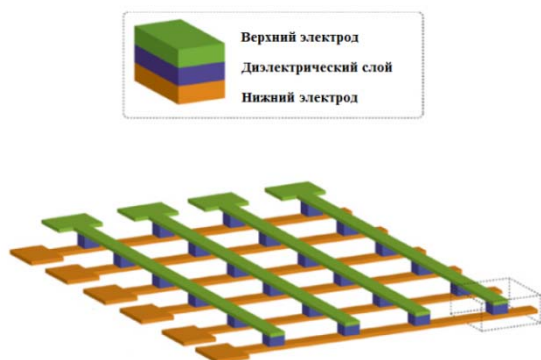


Рисунок 1 – Иллюстрация массива исследуемых трехслойных образцов

Figure 1 – Illustration of an array of three-layer samples under study

Площадь медных включений на титановой подложке относились к площади зоны распыления как один к семи. Осаждение происходило в атмосфере воздуха. Давление в камере составляло $6 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. при токе разряда 150 мА.

Сравнительный анализ тонкопленочных структур, обладающих свойством резистивного переключения, где слой диэлектрика был модифицирован медью, осуществлялся с подобными мемристорными структурами без использования меди при осаждении диэлектрика. Далее на постоянном напряжении проводилось измерение вольт-амперных характеристик.

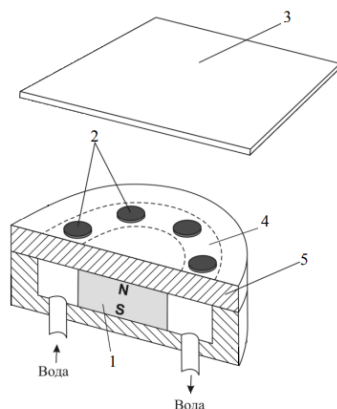


Рисунок 2 – Изображение системы магнетронного напыления: 1 – постоянный магнит; 2 – включения Cu; 3 – подложка; 4 – область распыления; 5 – компонентная мишень

Figure 2 - Magnetron sputtering schematic illustration: 1 - permanent magnet, 2 - Cu inclusions, 3 - substrate, 4 - Spray area, 5 - composite target

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 3 показана характерная вольт-амперная зависимость мемристора на

основе оксида титана в отсутствии медной компоненты, где толщина диэлектрического слоя составляла порядка 60 нм. Можно установить, что от -5 В до 5 В отношение высокоомного состояния МДМ-структуры к низкоомному составляло от 3 до 4. Стоит также обозначить, что эффект резистивного переключения данных МДМ-структур проявляется при толщине активного слоя в диапазоне от примерно 30–40 нм до 90–100 нм.

Вольт-амперная характеристика МДМ-структуры, которая была получена с помощью распыления компонентной мишени, представлена на рисунке 4. Можно заметить, что при значении напряжения ~ 9 В в положительной области структура скачком переходит в состояние с низким электрическим сопротивлением, увеличиваясь примерно в 10^2 раз (рис. 4, в). Такая же ситуация наблюдается в отрицательной области, где при напряжении порядка -5 В также происходит скачкообразное увеличение сопротивления в 10^3 раз (рис. 4, а, б). Важно упомянуть о пробое, который имеет место при достижении напряжения порядка 12 В для данных структур. Это явление ограничивало диапазон снятия вольт-амперных зависимостей.

Еще одним немаловажным обстоятельством является то, что скорость осаждения активного слоя мемристора методом магнетронного напыления титановой мишени с медными включениями при токе разряда 150 мА составляла порядка 16 нм/мин, что превышает скорость напыления пленок диоксида титана без медных дисков на титановой мишени при том же режиме осаждения примерно в 5 раз. Толщина диэлектрика, при котором наблюдается эффект резистивного переключения данных тонкопленочных мемристоров, лежит в диапазоне от ~ 90 нм до ~ 400 нм. Для мемристора с толщиной активного слоя около 350 нм вольт-амперная характеристика показана на рисунке 4.

Состав диэлектрического слоя, полученного магнетронным напылением с компонентной титановой мишени с медными включениями на подложку из нелегированного кремния, был исследован с помощью сканирующего электронного микроскопа. Спектр, показанный на рисунке 5, показал, что кислорода в пленке оказалось ~ 26 %, титана ~ 10 % и меди около 64 %. Сопоставляя результат с атомной массой каждого из элементов, можно сказать, что избыточное содержание оксида меди в активном слое мемристора в сочетании с нестехиометрическим составом диэлектрика может указывать на дефекты типа кислородных вакансий.

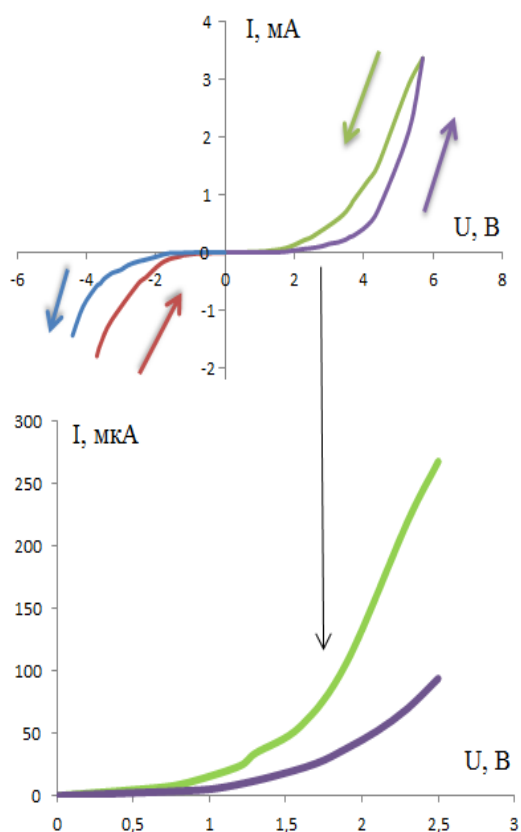


Рисунок 3 – Вольт-амперная характеристика МДМ-структуры на основе слоя из оксида титана

Figure 3 – Volt-ampere characteristic of an MDM structure based on a titanium oxide layer

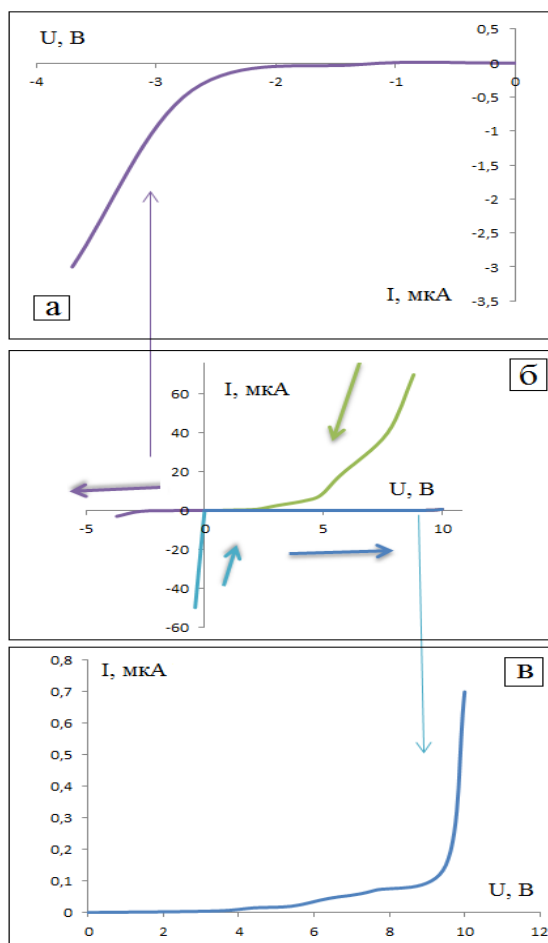


Рисунок 4 – Вольт-амперная характеристика МДМ-структуры на основе слоя из оксида титана с примесью оксида меди

Figure 4 – Volt-ampere characteristic of an MDM structure based on a layer of titanium oxide with an admixture of copper oxide

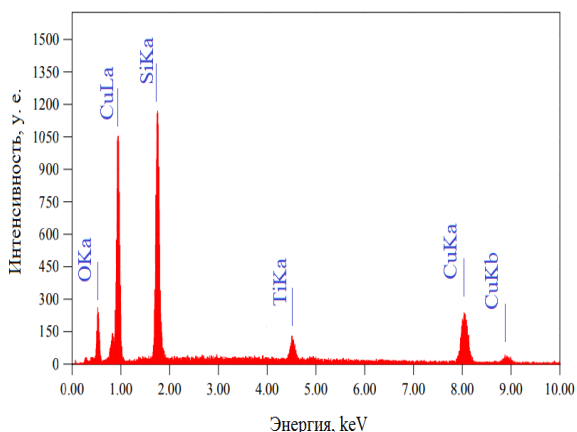


Рисунок 5 – Спектр диэлектрического слоя, осажденного на подложку из нелегированного Si, полученный с помощью СЭМ

Figure 5 – Spectrum of dielectric layer deposited on unalloyed Si substrate obtained by SEM

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена методика осаждения пленок оксида титана с примесями оксида меди, с помощью магнетронного напыления компонентной мишени. Установлено, что данные пленки проявляют эффект резистивного переключения, где отношения состояния мемристора с высоким электрическим сопротивлением к состоянию с низким сопротивлением превосходит 10^2 в сравнении с МДМ-структурами с теми же параметрами осаждения, но с отсутствием медных включений на распылительной титановой мишени.

Результаты, описанные в настоящей статье, демонстрируют обоснованность использования показанной методики формирования диэлектрика для изготовления мемристорных элементов памяти.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО МЕДЬЮ, ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕМРИСТОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПАМЯТИ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Strukov D.B. [et al.]. The missing memristor found // Nature 2008. T. 453. № 7191. С. 80–83. DOI: 10.1038/nature06932.
2. Yang J.J., Strukov D.B., Stewart D.R. Memristive devices for computing // Nature nanotechnology. 2013. T. 8. № 1. С. 13–24. DOI:10.1038/nnano.2012.240.
3. Yang R. Review of resistive switching mechanisms for memristive neuromorphic devices // Chinese Physics B. 2020. T. 29. № 9. С. 097305. DOI: 10.1088/1674-1056/aba9c7.
4. Matsukatova A.N. [et al.]. Memristors based on poly (p-xylylene) with embedded silver nanoparticles // Technical Physics Letters 2020T. 46. С. 73–76. DOI: 10.1134/S1063785020010277.
5. Privezentsev V.V. [et al.]. Study of Memristors Based on Silicon-Oxide Films Implanted with Zinc // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2022. T. 16. № 3. С. 402–407. DOI: 10.1134/S1027451022030314.
6. Li W. [et al.]. Design of high-performance memristor cell using W-implanted SiO₂ films // Applied Physics Letters. 2016. T. 108. № 15. DOI:10.1063/1.4945982.
7. Ismail M. [et al.]. Enhancement of resistive switching performance by introducing a thin non-stoichiometric CeO_{2-x} switching layer in TiO₂-based resistive random access memory // Applied Physics Letters. 2019. T. 114. № 1. DOI: 10.1063/1.5066586.
8. Miao F. [et al.]. Anatomy of a nanoscale conduction channel reveals the mechanism of a high-performance memristor // Advanced materials. 2011. T. 23. № 47. С. 5633–5640. DOI: 10.1002/adma.201103379.
9. Stewart D.R. [et al.]. Molecule-independent electrical switching in Pt/organic monolayer/Ti devices // Nano Letters. 2004. T. 4. № 1. С. 133–136. DOI:10.1021/nl034795u.
10. Chua L. Memristor-the missing circuit element // IEEE Transactions on circuit theory. 1971. T. 18. № 5. С. 507–519. DOI: 10.1109/TCT.1971.1083337.

Информация об авторах

А. Е. Уразбеков – аспирант кафедры «Физической электроники» Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники.

П. Е. Троян – доктор технических наук, профессор кафедры «Физической электроники» Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники.

Ю. В. Сахаров – доктор технических наук, профессор кафедры «Физической электроники» Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники.

REFERENCES

1. Strukov, D.B., Snider, G.S., Stewart, D.R. & Williams, R.S. (2008). The missing memristor found. nature, 453(7191), 80-83. DOI:10.1038/nature06932.

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

Статья поступила в редакцию 15 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 15 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.

2. Yang, J.J., Strukov, D.B. & Stewart, D.R. (2013). Memristive devices for computing. Nature nanotechnology, 8(1), 13-24. DOI:10.1038/nnano.2012.240.

3. Yang, R. (2020). Review of resistive switching mechanisms for memristive neuromorphic devices. Chinese Physics B, 29(9), 097305. DOI:10.1038/nnano.2012.240.

4. Matsukatova, A.N., Emelyanov, A.V., Minnekhanov, A.A., Sakharutov, D.A., Vdovichenko, A.Y., Kamyshinskii, R.A. & Kashkarov, P.K. (2020). Memristors based on poly (p-xylylene) with embedded silver nanoparticles. Technical Physics Letters, 46, 73-76. DOI: 10.1134/S1063785020010277.

5. Privezentsev, V.V., Kulikauskas, V.S., Zatekin, V.V., Kiselev, D.A. & Voronova, M.I. (2022). Study of Memristors Based on Silicon-Oxide Films Implanted with Zinc. Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 16(3), 402-407. DOI: 10.1134/S1027451022030314.

6. Li, W., Liu, X., Wang, Y., Dai, Z., Wu, W., Cheng, L. & Jiang, C. (2016). Design of high-performance memristor cell using W-implanted SiO₂ films. Applied Physics Letters, 108(15). DOI:10.1063/1.4945982.

7. Ismail, M., Nisa, S.U., Rana, A.M., Akbar, T., Lee, J. & Kim, S. (2019). Enhancement of resistive switching performance by introducing a thin non-stoichiometric CeO_{2-x} switching layer in TiO₂-based resistive random access memory. Applied Physics Letters, 114(1). DOI: 10.1063/1.5066586.

8. Miao, F., Strachan, J.P., Yang, J.J., Zhang, M.X., Goldfarb, I., Torrezan, A.C. & Williams, R.S. (2011). Anatomy of a nanoscale conduction channel reveals the mechanism of a high-performance memristor. Advanced materials, 23(47), 5633-5640. DOI: 10.1002/adma.201103379.

9. Stewart, D.R., Ohlberg, D.A.A., Beck, P.A., Chen, Y., Williams, R.S., Jeppesen, J.O. & Stoddart, J.F. (2004). Molecule-independent electrical switching in Pt/organic monolayer/Ti devices. Nano Letters, 4(1), 133-136. DOI: 10.1021/nl034795u.

10. Chua, L. (1971). Memristor-the missing circuit element. IEEE Transactions on circuit theory, 18(5), 507-519. DOI: 10.1109/TCT.1971.1083337.

Information about the authors

A.E. Urazbekov - Postgraduate student of the Department of Physical Electronics at Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics.

P.E. Troyan - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Physical Electronics, Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics.

Y.V. Sakharov - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Physical Electronics, Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics.



Научная статья
2.6.17 – Материаловедение (технические науки)
УДК 538.12

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.030

 EDN: MKOVON

ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЁМА ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННОЙ ВОДЫ КАК РЕЗУЛЬТАТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ. ВЛИЯНИЕ ПРЕДЫСТОРИИ ВОДЫ

Борис Павлович Шипунов ¹, Юлия Владимировна Терентьева ²,

^{1,2,3} Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия

¹ sbp@mc.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8204-0000>

² zyv1985@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5328-1841>

Аннотация. Изучен процесс кристаллизации воды, подвергшейся влиянию высокочастотным электромагнитным полем частотой 30–200 МГц. В качестве объекта воздействия была выбрана талая вода, полученная расплавлением льда, в качестве предмета отклика – размер ледяного зерна при кристаллизации воды. Дополнительным фактором было использовано время выдержки воды после полевого воздействия, которое варьировалось от 0 до 21 суток. Проведено сопоставление эффективности полевого воздействия с ранее полученными результатами, где в качестве объекта воздействия использовалась дистиллированная вода. Сопоставление результатов выявило существенное отличие в восприятии высокочастотного поля водой различного происхождения. Максимальное совпадение зависимостей наблюдается для частот 200 и 60 МГц. Наибольшее расхождение – для всех остальных частот 30, 90, 110, 140 и 170 МГц. Для частоты 170 МГц наблюдается существенная дифференциация изменений размеров зерна: для малых времён существенны изменения для дистиллированной воды, для максимальных – для талой. Примерно такая же зависимость наблюдается и в случае частоты 90 МГц. Тогда как для частоты 140 МГц наблюдаются слабые изменения при малых временах выдержки после полевого воздействия, и очень существенные при максимально исследованном времени – 21 сутки. Для частоты 110 МГц талая вода проявила очень слабый отклик на полевое воздействие, по сравнению с дистиллированной. Столь существенная дифференциация результатов полевого воздействия для талой воды и дистиллата, по-видимому, является следствием сложной внутренней организации как дистиллированной, так и талой воды. Предложено объяснение наблюдаемым зависимостям, которое базируется на современном представлении о полиморфном представлении о структурной организации воды и специфическом восприятии каждой структурной организации полевого воздействия.

Ключевые слова: электромагнитное поле, структурная организация воды, кристаллизация воды, влияние предыстории воды на величину отклика при полевом воздействии.

Для цитирования: Шипунов Б. П., Терентьева Ю. В. Изменение объёма закристаллизованной воды как результат воздействия электромагнитного поля. Влияние предыстории воды // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 234–239. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.030. EDN: <https://elibrary.ru/MKOVON>.

Original article

CHANGE IN VOLUME OF WATER CRYSTALLIZATION AS A RESULT OF EXPOSURE TO A ELECTROMAGNETIC FIELD. INFLUENCE OF WATER PREHISTORY

Boris P. Shipunov ¹, Yulia V. Terentieva ²

^{1,2} Altai State University, Barnaul, Russia

¹ sbp@mc.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8204-0000>

² zyv1985@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5328-1841>

© Шипунов Б. П., Терентьева Ю. В., 2024

ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЁМА ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННОЙ ВОДЫ КАК РЕЗУЛЬТАТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ. ВЛИЯНИЕ ПРЕДЫСТОРИИ ВОДЫ

Abstract. *The process of crystallization of water subjected to the influence of a high-frequency electromagnetic field with a frequency of 30-200 MHz has been studied. Melt water obtained by melting ice was chosen as the object of influence, and the size of the ice core during water crystallization was chosen as the object of response. An additional factor was the water holding time after field exposure, which ranged from 0 to 21 days. A comparison of the effectiveness of the field impact with the previously obtained results, where distilled water was used as the object of impact, was carried out. Comparison of the results revealed a significant difference in the perception of the high-frequency field by water of different origin. The maximum coincidence of dependences is observed for frequencies of 200 and 60 MHz. The largest discrepancy is for all other frequencies 30, 90, 110, 140 and 170 MHz. For a frequency of 170 MHz, there is a significant differentiation in changes in the core size: for short times, changes are significant for distilled water, for maximum times, for melted water. Approximately the same dependence is observed in the case of a frequency of 90 MHz. While for a frequency of 140 MHz, slight changes are observed at short exposure times after field exposure and very significant changes at the maximum period - 21 days. For a frequency of 110 MHz, melt water showed a very weak response to field exposure, compared to distilled water. Such a significant differentiation of the results of field exposure for melt water and distillate, apparently, is a consequence of the complex internal organization of both distilled and melt water. An explanation of the observed dependences is proposed, which is based on the modern understanding of the polymorphic idea of the structural organization of water and the specific perception of each structural organization of the field impact.*

Keywords: *electromagnetic field, structural organization of water, water crystallization, influence of water prehistory on the magnitude of the response under field exposure.*

For citation: Shipunov, B.P., Terentieva, Yu.V. (2024). Influence of a High Frequency Electromagnetic Field on the Change in the Volume of Ice During Crystallization. Influence of the Prehistory of Water. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 234-239. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.030. EDN: <https://elibrary.ru/MKOVON>.

ВВЕДЕНИЕ

Воздействие различных физических полей на воду и водосодержащие системы представляет интерес не только с академических позиций, но и поскольку вода является частью соединений земной поверхности и входит в состав живых объектов. Интерес к жидкой воде, которой присуще наличие внутренней структурной организации, обусловлен не только наличием физических аномалий, но и её большой ролью в физико-химических и биологических процессах. Среди факторов воздействия на свойства воды и водных растворов превалирует магнитное, механическое (ультразвуковое), электрическое и электромагнитное поля. Учитывая разнообразный частотный и энергетический диапазон, напряжённость и интенсивность полей возникает значительная вариабельность их воздействия. Наиболее часто в литературе приводятся результаты воздействия магнитного поля на свойства воды и водных растворов [1, с. 94; 2, с. 63; 3, с. 16; 4, с. 20]. Одним из важных вопросов является объяснение характера изменений структурной организации воды и растворов в результате полевого воздействия: происходит ли упрочнение (возможно – уплотнение) структурной организации водной сетки или её разрыхление. Некоторые модели предполагают наличие мономолекулярной воды и полимолекулярных об-

разований, что было высказано ещё много лет назад Самойловым, а затем и другими исследователями [5, с. 26]. Для ответа на вопрос об укреплении или разрыхлении структурной организации воды рядом авторов проводилось изучение процессов кристаллизации при наложении магнитного поля [6, с. 50, 7, с. 63]. О.М. Розенталь и сотрудники исследовали кинетику зарождения и роста кристаллов льда. Было установлено, что в постоянном магнитном поле напряжённостью 3 кЭ возрастает доля мелкокристаллического льда, при этом одновременно уменьшается дисперсия распределения их размеров [6, с. 50]. О.М. Розенталь полагал, подобно В.С. Духанину [3, с. 16], что действие магнитного поля разрыхляет структуру воды, способствует образованию ажурной, а не плотно упакованной структуры льда. В работе [8, с. 100] было показано, что под воздействием магнитного поля объём льда увеличивается примерно на 1,4 %.

Электромагнитные поля оказывают влияние на свойства воды и водных растворов весьма существенно. Это проявляется в скорости образования кристаллов [9, с. 19], изменяет реакционную способность веществ и термодинамику кристаллогидратов [10, с. 86; 11, с. 203].

Хотя термин «структура воды» применительно к жидкости критикуют и, пожалуй, заслуженно, многие свойства жидкой воды можно объяснить только наличием внутрен-

ней структурной организации. Д. Эйзенберг и В. Кауцман не сочли спорным термин «структура воды», включив его в название своей монографии [12, с. 45]. С ними солидарна Зацепина [13, с. 32], также используя термин «структура». Однако к динамическим системам, к которым следует отнести жидкую воду, этот термин применим с натяжкой. Большинство авторов, описывая структурную организацию жидкой воды, обращается для этого к структуре льда, что отмечено и в более поздних работах [14, с. 26.]. При этом все модели в той или иной степени упоминают о неидеальности структура и льда, и воды. В связи с чем можно ожидать, что дефекты в структурной организации жидкой воды будут влиять на процесс её кристаллизации и отражаться на свойствах льда. Методов исследования структурной организации жидкой воды достаточно много: ИК, УФ, ЯМР спектроскопия, диэлькометрия и т.д. Однако именно структуру воды можно достоверно изучать напрямую или косвенно, переведя воду в кристаллическое состояние.

Естественно, представлял интерес вопрос: как электромагнитное высокочастотное поле влияет на процесс кристаллизации воды и объём льда для ответа на вопрос о том, укрепляется или разрушается структура воды в результате воздействия высокочастотного электромагнитного поля.

Авторами ранее были проведены исследования, позволяющие оценить ряд факторов воздействия на воду перед её кристаллизацией [15, с. 58]. Было показано, что изменение объёма льда связано не только с частотой полевого воздействия, но и со временем выдержки воды после облучения до начала кристаллизации. При этом наблюдалось как

увеличение, так и уменьшение размеров ледяного зерна по сравнению с контролем. Это позволило сделать предположение о том, происходит ли укрепление или разрушение структуры воды под действием электромагнитного поля перед началом её кристаллизации.

Однако по прошествии некоторого времени возникло предложение, которое могло бы более отчётливо ответить на вопрос об изменении структурной организации воды. Некоторые авторы одной из моделей структурной организации воды рассматривают квазикристаллическую модель [12, с. 259]. Суть модели заключается в уподоблении жидкой воды, особенно при не очень высоких температурах, структуре льда, которая частично разрушена тепловым движением. В связи с чем, если использовать для экспериментов не дистиллированную воду с максимально нарушенной структурной организацией, а талую, можно ожидать существенного отличия в результате полевого воздействия.

МЕТОДИКА

В целом методика эксперимента повторяла предыдущее исследование [15, с. 55]. Отличие заключалось в том, что дистиллированную воду медленно замораживали в пластиковой ёмкости, затем вытаскивали мутную часть, оставляя прозрачный Kern, оттаивали его в стеклянной ёмкости и использовали для экспериментов. Результат полевого воздействия – изменение размеров ледяного зерна – сравнивали с ледяным зерном, полученным при облучении перед замораживанием дистиллированной воды. Эти данные приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Зависимость изменения высоты столбика льда от частоты облучения и времени выдержки для дистиллированной воды по данным работы [15, с. 58]

Table 1 – Dependence of the change in the height of the ice column on the irradiation frequency and exposure time for distilled water according to the data of [15, p. 58]

Частота, МГц	Изменение размеров зерна, мм						
	Время выдержки, сутки						
	0	1	3	6	9	11	21
0	3,0 мм ± 0,1						
30	3,6± 0,3	3,5± 0,2	3,5±0,3	1,0 ± 0,2	3,2 ± 0,3	3,1 ±0,3	1,0 ± 0,1
60	3,1± 0,2	4,7± 0,1	1,5 ±0,2	3,9 ± 0,4	1,0 ± 0,2	2,7 ±0,2	1,6 ±0,4
90	1,2± 0,2	3,1± 0,2	1,1 ±0,1	3,5 ± 0,3	1,6 ± 0,2	-2,0± 0,1	-1,7±0,1
110	1,0± 0,1	2,7 ±0,3	1,1 ±0,1	3,3 ± 0,3	1,0 ± 0,2	-2,0± 0,1	2,1 ±0,3
140	3,3± 0,3	2,8± 0,3	3,4 ±0,3	2,1 ± 0,3	3,1 ± 0,3	2,6 ±0,4	-2,3± 0,1
170	2,7± 0,3	2,5± 0,3	3,7± 0,3	3,9 ± 0,4	2,5 ± 0,3	2,1 ±0,2	2,3 ± 0,2
200	4,8± 0,4	5,9 ±0,5	4,4 ±0,2	5,6 ± 0,5	4,7 ± 0,4	2,9 ± 0,4	2,7 ± 0,3

ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЁМА ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННОЙ ВОДЫ КАК РЕЗУЛЬТАТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ. ВЛИЯНИЕ ПРЕДЫСТОРИИ ВОДЫ

Таблица 2 – Зависимость изменения высоты столбика льда от частоты облучения и времени выдержки для талой воды

Table 2 – Dependence of the change in the height of the ice column on the frequency of irradiation and exposure time for melt water

Частота, МГц	Изменение размеров зерна, мм						
	время выдержки, сутки						
	0	1	3	6	9	11	21
0	2,9 ± 0,1						
30	2,5 ± 0,2	1,9 ± 0,1	2,7 ± 0,3	2,1 ± 0,1	3,6 ± 0,2	2,8 ± 0,2	3,1 ± 0,3
60	3,4 ± 0,3	3,9 ± 0,2	1,5 ± 0,2	3,9 ± 0,4	1,9 ± 0,2	2,3 ± 0,2	2,5 ± 0,3
90	2,7 ± 0,1	0,7 ± 0,2	2,1 ± 0,2	2,5 ± 0,3	2,7 ± 0,4	2,9 ± 0,4	1,8 ± 0,2
110	2,4 ± 0,2	2,3 ± 0,3	2,5 ± 0,2	2,4 ± 0,3	2,3 ± 0,3	2,4 ± 0,2	2,7 ± 0,3
140	2,7 ± 0,3	2,1 ± 0,1	2,6 ± 0,3	2,7 ± 0,2	2,7 ± 0,3	2,5 ± 0,1	0,9 ± 0,1
170	1,7 ± 0,2	3,2 ± 0,2	2,4 ± 0,2	3,1 ± 0,3	2,9 ± 0,2	2,9 ± 0,1	3,1 ± 0,3
200	4,1 ± 0,4	4,8 ± 0,4	3,9 ± 0,3	5,1 ± 0,4	4,3 ± 0,3	3,2 ± 0,3	3,5 ± 0,3

Анализируя данные таблиц, следует отметить, что изменился размер зерна без полевого воздействия для талой воды по сравнению с дистиллированной водой. Хотя это изменение не носит существенный характер, и не очень значительно, но оно наблюдается.

Далее на рисунках представлено визуальное сопоставление изменений размеров зерна для талой воды по сравнению с дистиллированной при различных временах выдержки после полевой обработки.

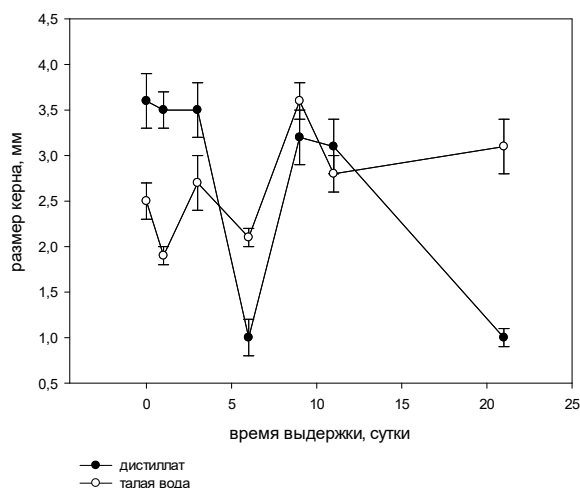


Рисунок 1 – Сопоставление изменения размеров ледяного зерна для дистиллированной воды и талой, обработанных полем частотой 30 МГц

Figure 1 – Comparison of changes in the size of the ice core for distilled water and melt treated with a 30 MHz field

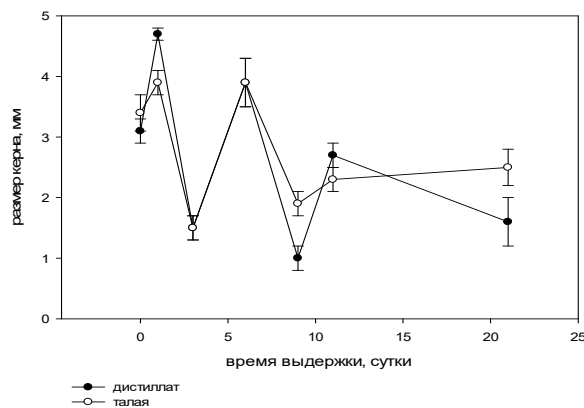


Рисунок 2 – Сопоставление изменения размеров ледяного зерна для дистиллированной воды и талой, обработанных полем частотой 60 МГц
Figure 2 – Comparison of changes in the size of the ice core for distilled water and melt treated with a 60 MHz field

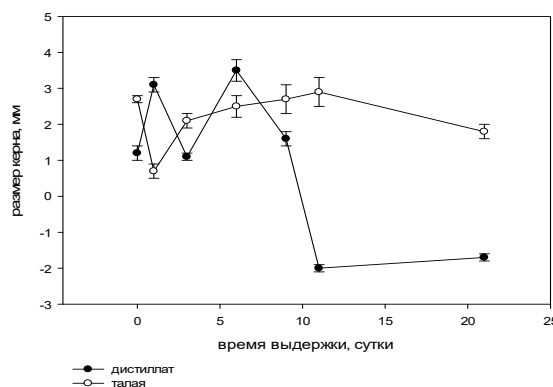


Рисунок 3 – Сопоставление изменения размеров ледяного зерна для дистиллированной воды и талой, обработанных полем частотой 90 МГц
Figure 3 – Comparison of changes in the size of the ice core for distilled water and melt treated with a 90 MHz field

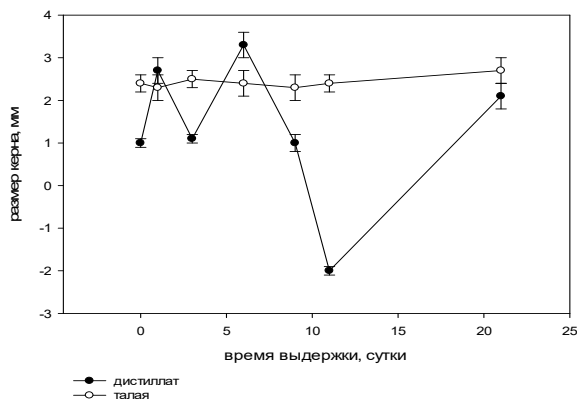


Рисунок 4 – Сопоставление изменения размеров ледяного зерна для дистиллированной воды и талой, обработанных полем частотой 110 МГц

Figure 4 – Comparison of the change in the size of the ice core for distilled water and melt treated with a field frequency of 110 MHz

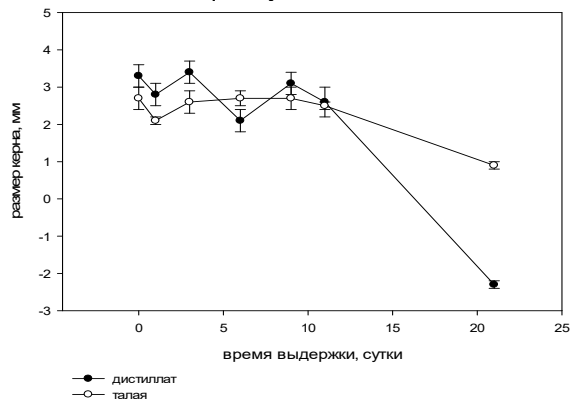


Рисунок 5 – Сопоставление изменения размеров ледяного зерна для дистиллированной воды и талой, обработанных полем частотой 140 МГц

Figure 5 – Comparison of changes in the size of the ice core for distilled water and melt treated with a 140 MHz field

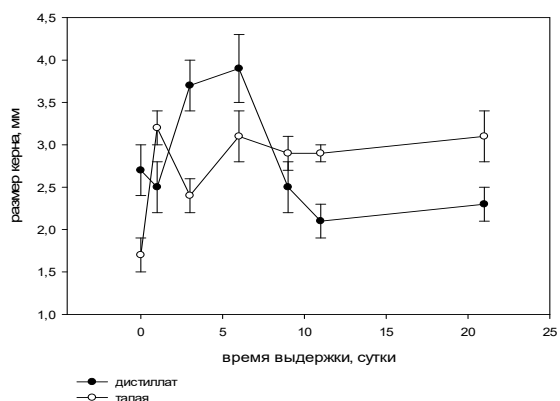


Рисунок 6 – Сопоставление изменения размеров ледяного зерна для дистиллированной воды и талой, обработанных полем частотой 170 МГц

Figure 6 – Comparison of changes in the size of the ice core for distilled water and melt treated with a 170 MHz field

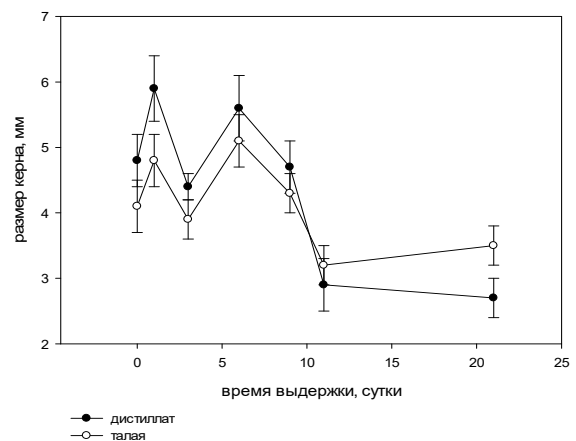


Рисунок 7 – Сопоставление изменения размеров ледяного зерна для дистиллированной воды и талой, обработанных полем частотой 200 МГц

Figure 7 – Comparison of the change in the size of the ice core for distilled water and melt treated with a 200 MHz field

Анализируя графические данные, можно выделить несколько специфических зависимостей. Максимальное совпадение зависимостей наблюдается для частот 200 и 60 МГц. Наибольшее расхождение – для всех остальных частот 30, 90, 110, 140 и 170 МГц. Но и в этой группе есть некоторое различие: для частоты 170 МГц наблюдается существенная дифференциация изменений размеров зерна: для малых времён существенны изменения для дистиллированной воды, для максимальных – для талой. Примерно такая же зависимость наблюдается и в случае частоты 90 МГц. Тогда как для частоты 140 МГц наблюдаются слабые изменения при малых временах выдержки после полевого воздействия и очень существенные при максимально исследованной – 21 сутки. Для частоты 110 МГц талая вода проявила очень слабый отклик на полевое воздействие по сравнению с дистиллированной. Столь существенная дифференциация результатов полевого воздействия для талой воды и дистиллата, по-видимому, является следствием сложной внутренней организации как дистиллированной, так и талой воды. Учитывая тот факт, что, согласно современным моделям, структурная организация воды при температуре порядка 300 К является полиморфной, т.е. складывается из доменов типа $(H_2O)_n$, [16, с.840; 17, с. 491], можно предположить, что каждой доменной группе соответствует резонансная частота соответствующего вида осцилляции под действием внешнего электромагнитного поля. Это может приводить к перераспределению соотношения количества мономолекулярной воды (или соот-

ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЁМА ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННОЙ ВОДЫ КАК РЕЗУЛЬТАТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ. ВЛИЯНИЕ ПРЕДЫСТОРИИ ВОДЫ

ветствующего структурного домена) и полимолекулярного домена с определённым n . Результаты экспериментов иллюстрируют сложную зависимость восприятия водой полевого воздействия, в том числе в зависимости от происхождения жидкой воды: конденсационным путём либо расплавлением льда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые показано, что восприимчивость воды к воздействию высокочастотного электромагнитного поля зависит от предыстории жидкой воды: является она результатом конденсации пара или результатом таяния кристаллов льда.

2. Для двух видов воды наблюдаются как совпадения в результатах полевого воздействия в зависимости от частоты поля и от времени выдержки после полевого воздействия, так и полное несоответствие. Следовательно, степень восприятия талой водой полевого воздействия меньше вследствие её более высокой организации после таяния льда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Классен В.И. Омагничивание водных систем : Москва : Химия, 1982. 296 с.
2. Мокроусов Г.М. Горленко Н.П. Физико-химические процессы в магнитном поле. Томск : Изд-во Томского ун-та, 1988. 128 с.
3. Духанин В.С. Исследование влияния магнитного поля на гидратацию ионов в растворах электролитов и на скорость некоторых химических реакций : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Москва, 1973. С. 16.
4. Кокшаров С.А., Иванов В.В. Оценка эффекта магнитной обработки растворов по данным термохимии растворения электролитов // Журнал общей химии. 1997. Т. 67. (129). С. 20.
5. Саркис Г.Н. Структурные модели воды. М. : Издательство Успехи физических наук, 2006. № 8, С. 833–845.
6. Кристаллизация воды в магнитном поле / О.М. Розенталь [и др.] // Электронная обработка материалов. 1976. № 5. С. 50.
7. Бантыш Л.А. Особенности фазовых переходов вода-лед и вода-пар при действии постоянного магнитного поля // Электронная обработка материалов. 1977. № 5. С. 63.
8. Шипунов Б.П., Селиков К.В. Изменение объема воды и водных растворов под воздействием

постоянного магнитного поля и пониженной температуры // Известия АГУ, 2005, № 3(37). С. 100.

9. Горленко Н.П. Низкоэнергетическая активация цементных и оксидных вяжущих систем электрическими и магнитными полями : автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Томск, 2007. С. 19.

10. Shipunov B.P., Ryabykh A.V. Change in the heat of D-glucose dissolution in water exposed to electromagnetic field // Вестник Карагандинского университета, Серия «Химия». № 1(97)/2020. DOI: 10.31489/2020Ch1/83-89.

11. Шипунов Б.П., Чащевая Ю.М. Влияние ВЧ поля на термодинамическую устойчивость кристаллогидратов хлорида кобальта // Журнал "Известия вузов. Физика". Том 57, № 7/2, 2014. С. 203.

12. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Ленинград : Гидрометеиздат, 1975. 280 с.

13. Зацепина Г.Н. Свойства и структура воды. Москва : Изд-во МГУ, 1974. 168 с.

14. Мосин О.В., Игнатов И. Загадки ледяных кристаллов // Сознание и физическая реальность, Т. 17, 2013 № 5. С. 26.

15. Shipunov. B.P., Zakharova M.V. Change in volume of water crystallization as a result of exposure to a high-frequency electromagnetic field // Вестник Карагандинского университета, Серия «Химия». №1(101)/2021. DOI: org/10.31489/2021Ch1/53-60.

16. Саркисов Г.Н. Структурные модели воды // Успехи физических наук, 2006, Т. 176, № 8. С. 840.

17. Корольков Д.В., Скоробогатов Т.А. Теоретическая химия. Санкт-Петербург : Изд-во Санкт-Петербургского ун-та, 2005. 655 с.

Информация об авторах

Б. П. Шипунов – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

Ю. В. Терентьева – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

Information about the authors

B.P. Shipunov - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Altai State University.

Yu.V. Terentyeva - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Altai State University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 15 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 15 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.



Научная статья
2.6.17 – Материаловедение (технические науки)
УДК 534-16: 531.44: 621.9.048.6
doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.031

EDN: JCAATM

ВЛИЯНИЕ УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Дмитрий Анатольевич Негров¹, Виталий Юрьевич Путинцев²,
Алексей Игоревич Глотов³

^{1, 2, 3} Омский государственный технический университет, Омск, Россия

¹ negrov_d_a@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5713-5470>

² putintsev_vit@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2003-0819>

³ aiglotov@omgtu.ru, <https://orcid.org/0009-0005-4722-1278>

Аннотация. В статье рассмотрено улучшение технологического процесса прессования политетрафторэтилена с целью повышения его эксплуатационных свойств, долговечности и износостойкости для использования в полимерных композиционных материалах, применяемых в деталях различных узлов трения. Проведено сравнение влияния технологических режимов прессования на механические свойства, триботехнические характеристики, рельеф поверхности трения, а также на надмолекулярную структуру политетрафторэтилена.

В результате исследований установлено, что применение технологического режима ультразвукового прессования с частотой 17 кГц и одновременно наложенной низкочастотной амплитудной модуляцией 100 Гц для прессования изделий из политетрафторэтилена, позволяет повысить предел прочности при растяжении на 9 %, относительное удлинение на 9 %, модуль упругости на 6 % и снизить интенсивность массового изнашивания на 22 %, коэффициент трения на 24 %. Использование низкочастотной модуляции приводит к изменению рельефа поверхности трения и к получению более равномерной, упорядоченной и однородной структуры ПТФЭ.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, низкочастотная модуляция, ультразвуковое воздействие, свойства, структура.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ № FSGF-2024-0003.

Для цитирования: Негров Д. А., Путинцев В. Ю., Глотов А. И. Влияние усовершенствованной технологии прессования на структурообразование политетрафторэтилена // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 240–244. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.031. EDN: <https://elibrary.ru/JCAATM>.

Original article

IMPACT OF IMPROVED TECHNOLOGYPRESSING ON STRUCTURE FORMATION POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Dmitriy A. Negrov¹, Vitaliy Yu. Putintsev², Alexey Ig. Glotov³

^{1, 2} Omsk State Technical University, Omsk, Russia

¹ negrov_d_a@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5713-5470>

² putintsev_vit@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2003-0819>

³ aiglotov@omgtu.ru, <https://orcid.org/0009-0005-4722-1278>

Abstract. The article discusses the improvement of the technological process of pressing polytetrafluoroethylene, with the aim of increasing its performance properties, durability and wear resistance for use in polymer composite materials used in parts of various friction units. A comparison was made of the influence of technological pressing modes on mechanical properties, tribotechnical characteristics, friction surface relief, as well as on the supramolecular structure of polytetrafluoroethylene.

© Негров Д. А., Путинцев В. Ю., Глотов А. И., 2024

ВЛИЯНИЕ УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

As a result of research, it was established that the use of the technological mode of ultrasonic pressing with a frequency of 17 kHz and simultaneously superimposed low-frequency amplitude modulation of 100 Hz for pressing products made of polytetrafluoroethylene allows increasing the tensile strength by 9%, relative elongation by 9%, modulus elasticity by 6% and reduce the intensity of mass wear by 22%, friction coefficient by 24%. The use of low-frequency modulation leads to a change in the relief of the friction surface and to obtaining a more uniform, ordered and homogeneous PTFE structure.

Keywords: polytetrafluoroethylene, low-frequency modulation, ultrasonic effect, properties, structure.

Acknowledgements: This research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (grant numbers [FSGF-2024-0003]).

For citation: Negrov, D.A., Putintsev, V.Yu. & Glotov, A.Ig. (2024). The impact of improved technology pressing on structure formation polytetrafluoroethylene. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 234-244. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.031. EDN: <https://elibrary.ru/JCAATM>.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в областях машиностроительного и нефтехимического производства увеличивается доля применения полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) для создания современных антифрикционных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками (подшипники скольжения, подвижные вакуумные уплотнения, сальники) применяемых в узлах трения [1–3]. Применение в качестве матричного материала ПТФЭ обусловлено наиболее предпочтительным комплексом деформационно-прочностных и трибологических свойств. На сегодняшний день существует потребность в разработке новых технологических способов изготовления изделий на основе ПТФЭ, которые позволят значительно повысить физико-механические, триботехнические характеристики и качество готовой продукции.

Физической основой различных методов повышения эксплуатационных свойств полимерных материалов служит проведение структурной модификации на различных уровнях структурной организации полимера [4–5]. Важной особенностью при создании технологии прессования композиционных материалов является увеличение физико-механических и трибологических свойств, таких как прочность, пластичность и износостойкость [6].

Исследование процессов формирования структуры образцов из политетрафторэтилена, полученных способом холодного ультразвукового прессования с одновременно наложенной низкочастотной модуляцией 100 Гц, является перспективной задачей полимерного материаловедения.

В проведенных ранее исследованиях было установлено, что по сравнению с традиционным методом прессования, усовершенствованная технология ультразвукового прессования с модуляцией позволяет повысить комплекс упруго-прочностных характе-

ристический ПТФЭ: предел прочности при растяжении на 15 %, относительное удлинение на 13 %, модуль упругости на 8 % [7].

Целью данной работы является определение закономерностей влияния ультразвукового воздействия с одновременно наложенной низкочастотной модуляцией на параметры структуры и свойств ПТФЭ.

МЕТОДЫ

Объектом исследования является промышленно выпускаемый политетрафторэтилен марки ПН-20 с плотностью 2,16 г/см³, со средним размером частиц в диапазоне от 6 до 20 мкм.

Методика проведения исследований заключалась в определении влияния на физико-механические свойства и структуру ПТФЭ технологических параметров ультразвукового прессования с одновременным наложением модуляции частотой 100 Гц.

Образцы для проведения исследований изготовлены по технологии холодного прессования на установке, работающей с выходной частотой 17 кГц, которая состоит:

- из гидравлического пресса ГМС-50;
- из ультразвукового генератора УЗГ-6М;
- из магнитострикционного преобразователя ПМС-15А-18.

Предварительно была проведена сушка порошка ПТФЭ в вакуумном сушильном шкафу СНВС-25/3.5 и дальнейшее размельчение в лабораторной мельнице ДМ-6.

Для изучения влияния внешнего энергетического воздействия с низкочастотной модуляцией на структуру политетрафторэтилена были изготовлены образцы по двум технологическим режимам:

Первый режим заключался в прессовании с применением только ультразвуковых колебаний с частотой 17 кГц (УЗ). При втором режиме применялись ультразвуковые колебания 17 кГц с введением одновременно наложенной низкочастотной модуляции 100 Гц (УЗ+100). Давление прессования составляло от

70 до 90 МПа, время прессования – 1 минута.

После проведения прессования была проведена термическая обработка полученных образцов в программируемой печи СНОЛ 7/10. График режима спекания образцов ПТФЭ представлен на рисунке 1.

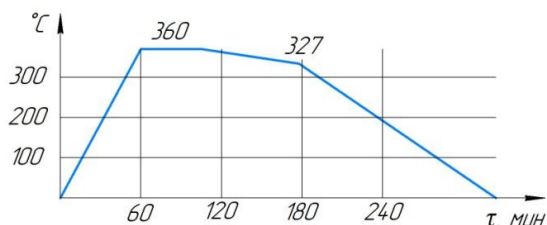


Рисунок 1 – Режим термической обработки образцов
Figure 1 – The mode of heat treatment of samples

Физико-механические свойства (предел прочности и относительное удлинение на разрыв) материалов определялись согласно методике по ГОСТ 11262-80 на машине для испытаний Zwick Roell BT2 (Германия). Модуль упругости определялся по стандартной методике в соответствии с ГОСТ 25.601-80.

Испытания для определения показателей триботехнических характеристик (интенсивность изнашивания, коэффициент трения) полученных образцов проводились на машине трения УМТ-2168. Диаметр образцов для испытаний составил $10,0 \pm 0,1$ мм, длина – $15 \pm 0,1$ мм, в качестве контртела выступал стальной закаленный диск с твердостью HRC не менее 45, шероховатостью Ra не менее 0,32 мкм. При проведении испытаний к образцам прикладывалась нормальная нагрузка, равная 471 Н, линейная скорость скольжения составляла 2.7 км/ч, время испытания – 1 час. Перед испытаниями была проведена технологическая приработка образцов в течение 10 минут при заданных параметрах. Оценку скорости изнашивания образцов проводили по потере массы в единицу времени.

Исследования надмолекулярной структуры поверхностного слоя образцов выполнены на растровом электронном микроскопе JCM-5700 фирмы JEOL (Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании проведенных экспериментальных исследований установлено, что у образцов, спрессованных при давлении 80 МПа с ультразвуковым воздействием и низкочастотной модуляцией 100 Гц, достигается максимальное значение предела прочности в 32 МПа (рис. 2, б), что на 9 % больше, чем у образцов, спрессованных по технологии УЗ (рис. 2, а). Дальнейшее увеличение давления прессования до 90 МПа приводит к снижению предела прочности ПТФЭ.

Максимальный показатель относительного удлинения достигается при прессовании

с применением технологического режима УЗ+100 (давление 80 МПа) и составляет 503 %, как показано на рисунке (рис. 3, б).

При режиме УЗ (рис. 3, а) значение относительного удлинения при идентичных условиях испытания меньше на 9 %. Дальнейшее увеличение давления прессования не приводит к изменению относительного удлинения.

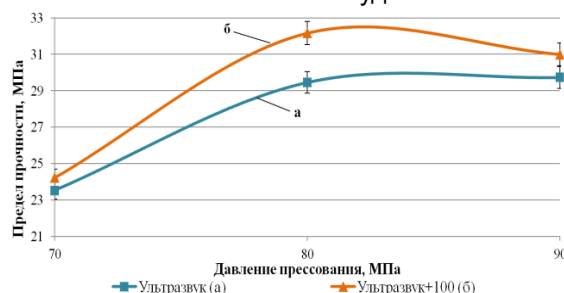


Рисунок 2 – Зависимость предела прочности от давления прессования

Figure 2 – Dependence of the tensile strength on the pressing pressure

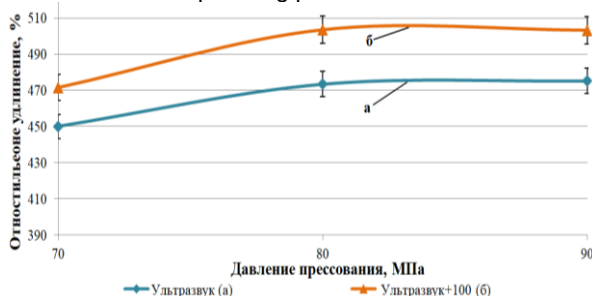


Рисунок 3 – Зависимость относительного удлинения от давления прессования

Figure 3 – Dependence of relative pressure on pressing pressure

Сравнение значения модуля упругости образцов показало, что наибольшее значение в 422 МПа достигается также на технологическом режиме УЗ+100 (рис.4, б) – данные показатели на 6 % больше, чем у образцов, изготовленных по технологии с применением ультразвукового прессования (рис.4, а).

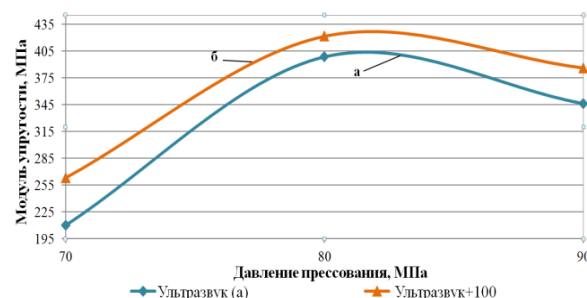


Рисунок 4 – Зависимость модуля упругости от давления прессования

Figure 4 – Dependence of the modulus of elasticity on the pressing pressure

ВЛИЯНИЕ УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Анализ триботехнических свойств образцов показал, что наименьшие показатели интенсивности изнашивания в 0,394 г/ч достигаются при применении технологического режима УЗ+100 и давлении прессования 80 МПа. Данный показатель на 22 % меньше, чем у образцов, полученных по технологии УЗ с идентичным давлением прессования (рис. 5).

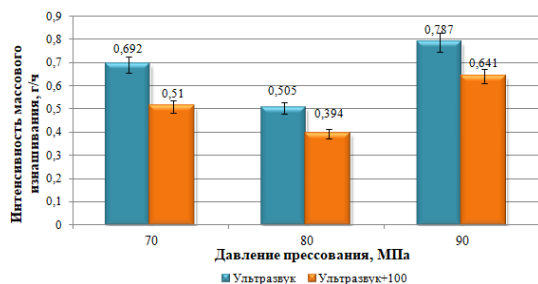


Рисунок 5 – Зависимость интенсивности массового изнашивания от давления прессования

Figure 5 – Dependence of the intensity of mass wear on the pressing pressure

Наблюдается также снижение значений коэффициента трения до 0,266, что на 24 % меньше по сравнению с режимом УЗ (рис. 6).

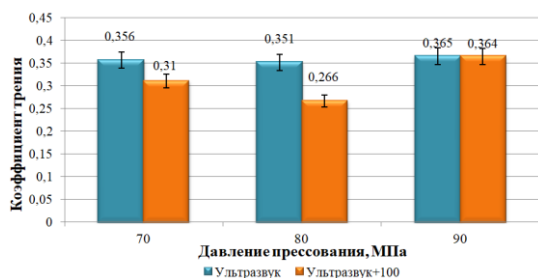


Рисунок 6 – Зависимость коэффициента трения от давления прессования

Figure 6 – Dependence of the friction coefficient on the pressing pressure

Повышение антифрикционных свойств ПТФЭ, полученных усовершенствованным технологическим способом, возможно, связано с более равномерным распределением частиц порошка в объеме пресс-формы, разрушением уплотнений, уменьшением пористости материала, изменением надмолекулярной структуры за счет наложения акустических волн, находящихся в различном частотном диапазоне.

Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что наложение ультразвуковых колебаний с низкочастотной модуляцией 100 Гц (рис. 8) по сравнению технологическим режимом УЗ (рис. 7) приводит к изменению рельефа поверхности трения, уменьшению микронеровностей примерно в 2 раза.

При большем увеличении площади сканируемой поверхности образцов методом

АСМ после проведения трения для режимов УЗ (рис. 9) и УЗ+100 (рис. 10) наблюдается равномерный «губчатый» рельеф с присутствием небольших кратеров без ярко выраженных пиков высотой до 0,22 мкм.

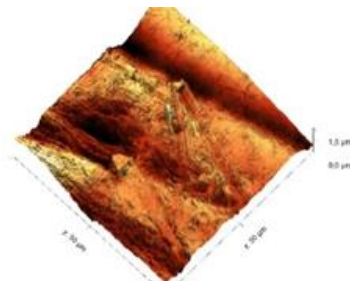


Рисунок 7 – Изображение поверхности трения образца ПТФЭ режим УЗ

Figure 7 – Image of the friction surface of the PTFE sample ultrasonic mode

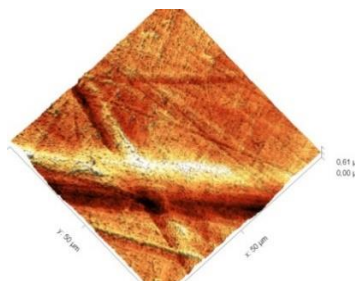


Рисунок 8 – Изображение поверхности трения образца ПТФЭ режим УЗ+100

Figure 8 – Image of the friction surface of the PTFE sample UZ+100 mode

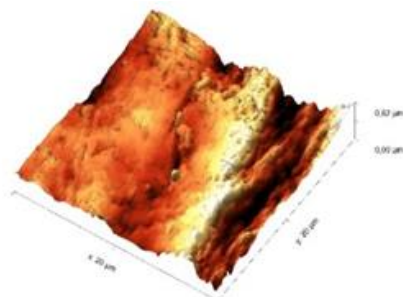


Рисунок 9 – Изображение поверхности трения образца ПТФЭ режим УЗ

Figure 9 – Image of the friction surface of the PTFE image ultrasonic mode

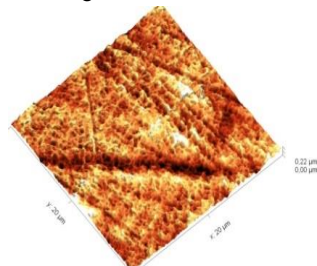


Рисунок 10 – Изображение поверхности трения образца ПТФЭ режим УЗ+100

Figure 10 – Image of the friction surface of the PTFE sample UZ+100 mode

Методом электронной микроскопии обнаружены существенные различия в морфологии ПТФЭ при анализе структуры образцов полученных с применением режима УЗ и УЗ+100.

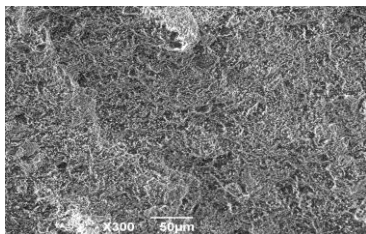


Рисунок 11 – Микрофотография образца ПТФЭ режим УЗ

Figure 11 – Micrography of the PTFE sample ultrasound mode

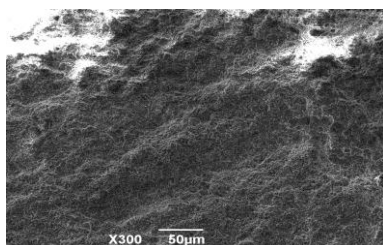


Рисунок 12 – Микрофотография образца ПТФЭ режим УЗ+100

Figure 12 – Micrography of the PTFE sample UZ+100 mode

В первом случае (рис. 11) материал имеет неоднородное строение, наблюдаются явно выраженные раковины и пустоты. После введения низкочастотной модуляции (рис. 12) структура политетрафторэтилена становится более равномерной, упорядоченной, однородной, увеличивается толщина волокон, не наблюдаются плотные скопления протяженных образований – ламелей.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований установлено влияние ультразвукового воздействия частотой 17 кГц с одновременно наложенной низкочастотной амплитудной модуляцией 100 Гц на структуру и свойства ПТФЭ.

Применение данного режима позволяет повысить механические свойства ПТФЭ: предел прочности при растяжении на 9 %, относительное удлинение на 9 %, модуль упругости на 6 %, а также снизить интенсивность массового изнашивания на 22 % и коэффициента трения на 24 %.

Использование низкочастотной модуля-

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 15 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 15 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.

ции приводит к снижению шероховатости рельефа поверхности трения.

Позволяет получить более равномерную, упорядоченную и однородную структуру ПТФЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адаменко Н.А., Большасов Е.Н., Бузник В.В. Фторполимерные материалы, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук. Томск : НТЛ, 2017, 596 с. ISBN 978-5-89503-596-2.
2. Alam K.I., Dorazio A. (2020). Polymers tribology exposed: eliminating transfer film effects to clarify ultralow wear of PTFE. *Tribology Letters*, (68), 1-13. DOI: 10.1007/s11249-020-01306-9.
3. Машков Ю.К., Кропотин О.В., Чемисенко О.В. Разработка и исследование полимерного нанокompозита для металлополимерных узлов трения // Омский научный вестник. 2014. № 3 (133), С. 64–66.
4. Negrov D.A., Putintsev V.Yu. Using advanced pressing technology for the wear resistance of polytetrafluoroethylene. *AIP Conference Proceedings*, 26 July 2023; 2784 (1): 040013. <https://doi.org/10.1063/5.0150062>.
5. Аюрова О.Ж. [и др.]. Сравнительный анализ химических и физических методов модификации поверхности политетрафторэтилена // Инновационные технологии в науке и образовании. 2015. С. 39–42. DOI: 10.18101/978-5-9793-0803-6-39-42.
6. Машков Ю.К., Рубан А.С., Рогачев Е.А., Чемисенко О.В. (2017). Изменение структуры и износостойкости птфэ-нанокompозитов при различных методах структурной модификации. *Динамика систем, механизмов и машин*, 5 (2), 188–193.
7. Негров Д.А., Путинцев В.Ю. Усовершенствование технологии прессования изделий из политетрафторэтилена // Журн. Сиб. федер. ун-та. Техника и технологии. 2021. № 14(5), С. 564–571. DOI: 10.17516/1999-494X-0333.

Информация об авторах

Д. А. Негров – доцент, к.т.н., доцент кафедры «Машиностроение и материаловедение» Омского государственного технического университета.

В. Ю. Путинцев – к.т.н., доцент кафедры «Машиностроение и материаловедение» Омского государственного технического университета.

А. И. Глотов – ассистент кафедры «Машиностроение и материаловедение» Омского государственного технического университета.

Information about the authors

D.A. Negrov - Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Omsk State Technical University.

V.Yu. Putintsev - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Omsk State Technical University.

A.Ig.Glotov - Assistant of the Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Omsk State Technical University.



Научная статья
2.6.17 – Материаловедение (технические науки)
УДК 67.02

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.032



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФАКТОРА ФОРМЫ МЕЖСЛОЙНЫХ ПЕРЕХОДОВ НА ПРОЦЕСС ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПЛАТ И КОРПУСОВ МИКРОСХЕМ

Евгений Валерьевич Ермолаев¹, Илья Александрович Жуков²,
Дмитрий Александрович Ткачев³

¹ Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия

^{2,3} Томский государственный университет, Томск, Россия

¹ genek2011@inbox.ru

² gofra930@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0173-4308>

³ d.tkachev11@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1969-2927>

Аннотация. В статье рассмотрен процесс образования микротрещин металлокерамических плат в зоне локализации межслойных переходов, сформированных на основе вольфрамовых двухфракционных металлizations паст со средним размером частиц 0,9 и 2,0 мкм, обеспечивающих электрическую связь между коммутационными слоями корпусов микросхем. Проведено исследование влияния «форм-фактора» межслойных переходов, их структуры и плотности размещения на процесс трещинообразования металлокерамических плат. Выявлен размерный эффект прямопропорциональной зависимости температурной усадки межслойных переходов от диаметра и плотности их размещения на плате, оказывающий значимое влияние на трещинообразование плат в зоне межслойных переходов. Установлено, что дисперсность порошкового наполнителя пасты, предназначенной для формирования межслойных переходов, оказывает значимое влияние на степень согласованности температурных усадок керамики и межслойного перехода, а значит и на величину напряжений на границе рассматриваемой системы элементов, которые способствуют образованию микротрещин. Выявлено, что тороидальная форма межслойного перехода, характеризующаяся наличием цилиндрической полости, которая, в свою очередь, является инициатором тангенциальных напряжений в объеме перехода, приводит к образованию микротрещин. При этом сплошные межслойные переходы имеют повышенную устойчивость к температурным воздействиям, но не исключают возможность образования микротрещин на границе «керамика–межслойный переход». Рассмотрены условия образования межслойных переходов тороидальной формы диаметром от 0,1 до 0,5 мм. Установлено доминирующее влияние вязкости металлizations паст в диапазоне от 1000 до 70000 Пуаз на возможность образования цилиндрической полости в объеме межслойного перехода. Предложены практические методы предотвращения их появления. Приведена оценка тангенциальных напряжений в объеме межслойных переходов тороидальной формы. Доказано, что образование внутренней полости в центре межслойного перехода при его формировании приводит к уменьшению температурной усадки на 4 % относительно значений температурной усадки сплошного межслойного перехода. Сравнительный анализ температурных усадок проводился для металлокерамических плат, содержащих в своем объеме межслойные переходы от 0,3 до 0,5 мм.

Ключевые слова: металлокерамическая плата, металлокерамический корпус, керамика, структура, прочность, корпус микросхемы, межслойный переход, трещина, структурные напряжения, температурная усадка.

Благодарности: автор выражает признательность коллегам за помощь в проведении теоретических исследований, постановке необходимых экспериментальных работ, а также за интерпретацию и совместный анализ полученных результатов.

Для цитирования: Ермолаев Е. В., Жуков И. А., Ткачев Д. А. Исследование влияния фактора формы межслойных переходов на процесс трещинообразования металлокерамических плат и корпусов микросхем // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 245–257. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.032. EDN: <https://elibrary.ru/PACQMI>.

Original article

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE SHAPE FACTOR OF INTERLAYER TRANSITIONS ON THE PROCESS OF CRACKING OF METAL-CERAMIC BOARDS AND CHIP HOUSINGS

Evgeny V. Ermolaev¹, Iliya A. Zhukov², Dmitriy A. Tkachev³

¹ Mari State University, Yoshkar-Ola, Russia

^{2,3} Tomsk State University, Tomsk, Russia

¹ genek2011@inbox.ru

² gofra930@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0173-4308>

³ d.tkachev11@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1969-2927>

Abstract. The article considers the process of formation of cracks in ceramic-metal boards in the zone of localization of interlayer vias formed on the basis of tungsten two-fraction metallization pastes with an average particle size of 0.9 and 2.0 μm , which provide electrical connection between the switching layers of microcircuit packages. A study was made of the influence of the "form factor" of interlayer vias, their structure and placement density on the process of cracking of ceramic-metal boards. The size effect of the direct proportional dependence of the temperature shrinkage of interlayer vias on the diameter and density of their placement on the board is revealed, which has a significant effect on the cracking of boards in the zone of interlayer vias. It has been established that the fineness of the powder filler of the paste intended for the formation of interlayer vias has a significant effect on the degree of consistency between the temperature shrinkage of ceramics and the interlayer via, and hence on the magnitude of stresses at the boundary of the system of elements under consideration, which contribute to the formation of microcracks. It was revealed that the toroidal shape of the interlayer via, characterized by the presence of a cylindrical cavity, which in turn is the initiator of tangential stresses in the volume of the transition, leads to the formation of microcracks. At the same time, continuous interlayer vias have an increased resistance to temperature effects, but do not exclude the possibility of microcracks formation at the "ceramics - interlayer via" boundary. The conditions for the formation of interlayer vias of a toroidal shape with a diameter of 0.1 to 0.5 mm are considered. The dominating effect of the viscosity of metallizing tungsten pastes in the range from 1000 to 70000 Poise on the possibility of the formation of a cylindrical cavity in the volume of the interlayer via has been established. Practical methods for preventing their occurrence are proposed. An estimate of tangential stresses in the volume of toroidal interlayer transitions is given. It has been proven that the formation of an internal cavity in the center of the interlayer via, during its formation, leads to a decrease in temperature shrinkage by 4% relative to the values of thermal shrinkage of a continuous interlayer via. Comparative analysis of temperature shrinkage was carried out for cermet boards containing interlayer vias from 0.3 to 0.5 mm in their volume.

Keywords: ceramic-metal board, metal-ceramic package, ceramics, structure, strength, microcircuit of package, interlayer transition, crack, structural stresses, temperature shrinkage.

Acknowledgements: the author expresses his gratitude to his colleagues for their help in carrying out theoretical studies, organizing the necessary experimental work, also for interpreting and jointly analyzing the results obtained.

For citation: Ermolaev, E.V., Zhukov, I.A. & Tkachev, D.A. (2024). Investigation of the influence of the shape factor of interlayer transitions on the process of cracking of metal-ceramic boards and chip housings. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 245-257. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.032. EDN: <https://elibrary.ru/PACQMI>.

ВВЕДЕНИЕ

Основная проблема конструкторско-технологической реализации металлокерамических корпусов микросхем с высокой плотностью металлизационных (W, Mo) межслойных переходов состоит в том, что переход как неоднородность в составе керамической платы ведет к появлению внутренних напряжений, превышающих предел прочности керамического материала [1], что в конечном итоге приводит к об-

разованию микротрещин в объеме керамики, которые наглядно представлены на рисунке 1.

Согласно статистических данных японских исследователей и их соавторов [2–7], трещины в объеме корпуса микросхемы иницируются в основном на границе раздела «межслойный переход–керамика». Авторы работ поясняют, что образование трещин в области межслойных переходов вызвано разницей коэффициентов теплового расши-

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФАКТОРА ФОРМЫ МЕЖСЛОЙНЫХ ПЕРЕХОДОВ НА ПРОЦЕСС ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПЛАТ И КОРПУСОВ МИКРОСХЕМ

рения межслойного перехода и керамической подложки во время эксплуатации самой микросхемы. В связи с этим межслойный переход, сформированный на основе тугоплавких металлических порошков, не дает свободно усаживаться керамическому материалу, в результате чего развиваются структурные напряжения в корпусе микросхемы, которые способствуют образованию трещин на границе системы «межслойный переход–керамическая подложка».

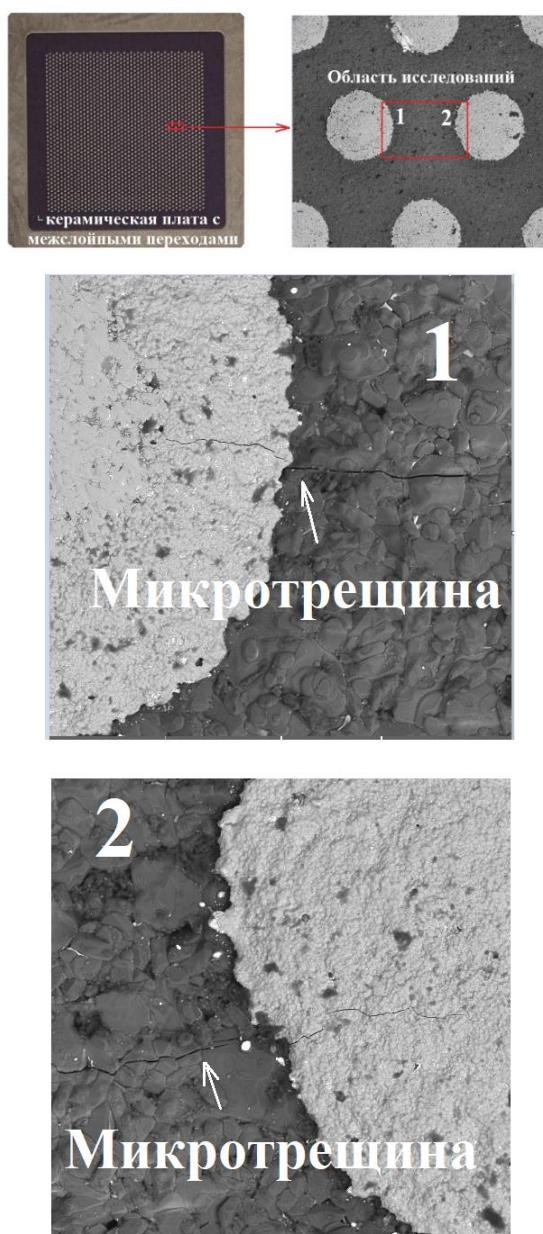


Рисунок 1 – Образование микротрещин керамики в зоне межслойного перехода, сформированного на основе вольфрамовой пасты

Figure 1 – Formation of ceramic microcracks in the zone of interlayer transition formed on the basis of tungsten paste

При этом необходимо отметить, что в последнее десятилетие в микроэлектронной промышленности разработано только несколько основных решений, касающихся диагностики структурных напряжений. Сведения о структурных напряжениях в поверхностных пленках и параллельных слоях многослойной керамики могут быть получены путем измерения сопротивления исследуемой конструкции на изгиб или методом рентгеновской дифракции [2–4]. Данные методы позволяют измерять такие величины, как предел упругости и величину внутреннего напряжения. Основываясь на полученных данных, методом конечных элементов разработано множество моделей для расчета полей напряженности в подобных конструкциях. Однако, как отмечают сами авторы работ [2–4], пока не ясно, как величины исследуемых напряжений могут быть использованы для коррекции условий производства и предотвращения отказов корпусов микросхем в области межслойных переходов.

Помимо этого, принимая во внимание сложную структуру изделий из многофазной керамики и неравную вероятность зарождения рассматриваемых дефектов в объеме каждого из отдельных структурных элементов, а также предел прочности кристаллов, входящих в состав керамики, трещиностойкость керамики в области межслойных переходов будет зависеть не только от согласованности температурных усадок рассматриваемой системы материалов, как утверждают авторы работ [2–7], а также от характера их спекания. Рассматриваемая система «керамика–межслойный переход», находящаяся в адгезионном контакте друг с другом, при спекании образует сеть сообщающихся капилляров, отличающихся по своим размерным характеристикам. Таким образом, из рассмотренных в работах [8–10] теории миграции стекла в металлизационный слой следует, что дефект «растрескивание керамики» может начаться с разрушения межслойного перехода, т.к. трещина зарождается с разрушения стекловидной фазы, которой может быть пропитан межслойный переход в процессе спекания металлокерамической платы. С другой стороны, как указывают авторы работ [8, 11–12], в процессе спекания увеличивается средний размер частиц вольфрама, в результате чего металлизация сильно уплотняется и выжимает из себя стекло на поверхность раздела металл–керамика. Исходя из установленного факта, можно предположить, что между керамикой и межслойным переходом в процессе их совместной термической обработки образуется тонкое кольцо сегрегированного стекла, которое может стать центром зарожде-

ния трещин при появлении структурных напряжений на границе раздела металл–стекло–керамика. Это дает основание полагать, что моделирование процессов развития трещин, приведенных в работах [2–7, 13–15], не отражает всей сущности данного явления, протекающего в реальности. Разработанные модели и приведенные расчеты в рассмотренных работах в основном направлены на изучение траектории роста трещин, а также расчета величины напряжений, возникающих в области межслойных переходов.

Таким образом, анализ литературных источников показал, что на данный момент по-прежнему остаются неизвестными механизмы зарождения трещин в зоне межслойных переходов в условиях достижимых возможностей современной технологии существования и принципиальных особенностей массового производства. Получение и обработка информации об исследуемом явлении сопряжены со значительными трудностями из-за активации факторов нестабильности микроструктуры керамического материала, окружающего межслойные переходы, а также геометрическими особенностями самих межслойных переходов и сложной природой капиллярных явлений, протекающих (во время спекания) при взаимодействии жидкой составляющей керамической массы (стеклофазы) со стенками сообщающихся пор-каналов контактной межслоевой металлизации.

В данной работе мы ограничились рассмотрением лишь некоторых факторов. Исходя из этого, основной целью работы являлось проведение исследования влияния фактора формы, плотности размещения и структуры межслойных переходов на возможность образования трещин металлокерамических плат и корпусов микросхем в зоне их локализации.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование вариаций формы межслойных переходов в условиях массового производства корпусов микросхем.

2. Исследование влияния фактора формы межслойных переходов на процесс температурной усадки системы материалов «межслойный переход–керамика».

3. Исследование влияния структуры межслойных переходов на процесс температурной усадки системы материалов «межслойный переход–керамика».

4. Исследование влияния фактора плотности размещения межслойных переходов в объеме металлокерамической платы на процесс температурной усадки системы материалов «межслойный переход–керамика».

5. Моделирование процессов усадки системы материалов «керамика–межслойный переход» в условиях изменения формы и структуры межслойных переходов.

6. Оценка структурных напряжений керамического материала плат и корпусов микросхем в зоне локализации межслойных переходов.

МЕТОДЫ

В работе для оценки влияния фактора формы, структуры межслойных переходов, а также плотности их размещения в объеме платы на процесс согласованности температурных усадок системы материалов «керамика–межслойный переход», изготовлено 300 модельных образцов разных вариантов, представляющих собой многослойные металлокерамические платы на основе высокоглиноземистой керамики (содержание Al_2O_3 – 91 %, 9 % стеклообразующие добавки на основе SiO_2) с большим количеством коммутирующих межслойных переходов из вольфрамовой металлизации, с диаметрами D от 0,1 до 0,5 мм и расстояниями между переходными отверстиями от 1 до 3 мм.

Модельные образцы изготовлены особым методом с применением ряда технологических приемов, используемых в массовом производстве металлокерамических корпусов для интегральных микросхем. Для этого разработаны и изготовлены оригинальные варианты технологических оснасток для изготовления модельных образцов. В частности, разработаны и изготовлены оригинальные конструктивные варианты металлических трафаретов для процесса забивки переходных отверстий вольфрамовой пастой.

В качестве трафарета использована стальная рамка с наклеенной лентой из бериллиевой бронзы. Трафарет сформирован непосредственно на самой бериллиевой ленте методом фотолитографии с использованием позитивного фоторезиста. Для получения скрытого изображения защитного рисунка заготовка прошла этап двустороннего экспонирования через совмещенные пленочные фотошаблоны и последующую операцию проявления в водном растворе. Для дальнейшей стабилизации и структурирования пленки фоторезиста заготовка прошла этап температурной обработки.

Кроме трафаретов изготовлена оригинальная оснастка для формования в пластифицированной керамической ленте отверстий малого диаметра для межслойных переходов. Отработана технология заполнения таких отверстий вольфрамовой пастой.

Изготовлена металлизационная паста для

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФАКТОРА ФОРМЫ МЕЖСЛОЙНЫХ ПЕРЕХОДОВ НА ПРОЦЕСС ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПЛАТ И КОРПУСОВ МИКРОСХЕМ

заполнения отверстий малого и большого диаметров отверстий. В качестве основы для металлизационных паст использован вольфрамовый порошок двух фракций (мелкая фракция 0,9 мкм; крупная фракция 2,0 мкм), предварительно диспергированный и перемешанный со связующим веществом на основе полимеров, которое способствует крепкому сцеплению отдельных частиц вольфрама между собой. В качестве связки использован раствор связующего компонента (этилцеллюлоза) в спирте класса терпенов. Метод изготовления металлизационной пасты включал несколько стадий. Начальная стадия – измельчение агломератов вольфрамовых порошков на более мелкие частицы для получения удельной поверхности пасты 1700 см²/г, а также смешение мелкой и крупной фракций порошкообразного материала для получения более плотной упаковки частиц. Диспергация вольфрамовых порошков проведена в фарфоровых барабанах на валковых мельницах методом мокрого помола с использованием высокоглиноземистых мелющих тел и последующим смешением со связующим веществом. Завершающим шагом служило испарение ацетона и дегазация пасты с целью удаления воздуха из внутренних слоев пасты и стабилизации ее реологических свойств.

Изготовление металлизационной пасты проведено в универсальном смесителе, позволяющем объединять операцию смешения, испарения (если требуется) и дегазацию.

Оценку среднего размера частиц смеси порошков в составе металлизационных паст проводили на приборе для определения удельной поверхности, среднего размера частиц и газопроницаемости дисперсных материалов ПСХ-12 (Россия).

Для изготовления модельных образцов применялась пластифицированная керамическая пленка толщиной 0,6 мм. Метод изготовления пленки включал первоначальное изготовление литевой керамической массы в шаровых мельницах барабанного типа с последующим формированием керамической пленки методом валкового покрытия на движущуюся транспортер-подложку. Предложенный метод изготовления модельных образцов, в целом, был связан со значительной трудоемкостью работ.

Для проведения исследований разработана методика изготовления макетов коммутационных плат с оригинальной схемой размещения межслойных переходов на ее поверхности. Схема предполагала матричное размещение межслойных переходов, где в «строке» матрицы диаметр переходов и расстояние между ними оставались постоянными. В «столбце» матрицы, как и в «строке»,

диаметры межслойных переходов и расстояние между ними также оставались постоянными. На отдельной матрице было расположено 10×10 межслойных переходов. В матрицах варьировались либо диаметр межслойных переходов, либо расстояние между переходами. В общей сложности изготовлено 15 типов матриц с комбинациями 5 вариантов диаметра межслойных переходов и трех вариантов расстояний между межслойными переходами. Каждый из типов изготовлен в количестве 20 штук, с целью адекватной статистической оценки результатов измерений. Общее количество изготовленных таким образом плат составило 300 штук.

Наибольшую сложность при изготовлении матриц представило изготовление микроотверстий межслойных переходов с диаметрами от 0,1 до 0,2 мм. Трудоемкость изготовления системы переходов с такими диаметрами, по сравнению с трудоемкостью изготовления переходов с диаметрами от 0,3 до 0,5 мм, увеличилась в три раза. Еще большую трудность представила операция металлизации переходов таких малых размеров пастой на основе вольфрамового порошка. Проблемы при заполнении переходных отверстий обусловлены необходимостью подбора вязкости паст, обеспечивающей, с одной стороны, равномерное заполнение межслойного перехода, с другой – равномерное распределение частиц вольфрама внутри перехода. Контроль качества заполнения межслойных переходов вольфрамовой пастой в зависимости от их диаметров обеспечен проведением петрографических методов, а также методов оптической микроскопии. Анализ вольфрамовой металлизации проводился на продольном срезе межслойного перехода спеченных тестовых образцов. Для изготовления тестовых образцов, предназначенных для оценки качества внутренних структур переходов, использованы матрицы на основе межслойных переходов разных диаметров.

Для изготовления шлифов использованы плоскошлифовальный станок ПДС-1 (Россия) и алмазные пасты с диаметрами частиц от 0,1 до 10 мкм. Длительность процесса шлифования одного образца составила 48 часов. Всего шлифов изготовлено 10 штук. Анализ шлифов проведен на оптическом микроскопе МБС-10 (Россия) и Nikon Optiphot-100 (Япония), в лаборатории базовой кафедры конструирования и производства керамических изделий микроэлектроники Марийского государственного университета.

Результаты петрографического анализа качества металлизации поперечных сечений межслойных переходов использованы для оптимизации процесса заполнения межслойных

переходов металлизационной пастой путем варьирования и подбора их реологических параметров.

Для определения влияния дисперсности вольфрамовых порошков на степень согласованности температурных усадок межслойного перехода и окружающей его керамики использовался следующий метод. Металлизационная паста с содержанием порошка наносилась в виде тонкой пленки (20–30 мкм) на сырую керамическую подложку методом трафаретной печати. Затем на твердосплавных штампах формировались металлизационные диски диаметром 3 см в количестве 50 штук на каждый тип пасты. Вырубленные диски проходили высокотемпературную обработку в печи спекания при одинаковых условиях. Значения степени согласованности температурных усадок рассматриваемых материалов снимались по характеру деформации металлизационного диска. Если диск деформировался в сторону металлизационного слоя, т.е. керамика оказывалась на выпуклой стороне диска, то температурная усадка обозначалась со знаком «–», а если диск деформировался в сторону керамики, т.е. с выпуклой стороны диска оказывалась металлизация, то температурная усадка обозначалась со знаком «+». Прогиб металлизированного диска в ту или иную сторону означает, что система элементов «металлизация–керамика» не согласована по температурной усадке. Следовательно, чем меньше величина деформации металлизированного керамического диска, тем больше степень согласованности температурных усадок металлизационного слоя и керамической подложки.

Для исследования формы и микроструктуры межслойных переходов промышленных образцов использовали метод электронной микроскопии с применением электронного сканирующего микроскопа Tescan Vega 3 (TESCAN, Чехия, Брно). Для измерения диаметров межслойных переходов до и после высокотемпературной обработки плат использовали оптический компаратор Nikon Profile Projector 6C-2 (Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе изготовленных модельных образцов металлокерамических плат исследована динамика изменения коэффициента усадки межслойных переходов после высокотемпературной обработки в зависимости от их диаметра, плотности размещения на поверхности платы, а также их положения относительно точки матрицы, выбранной в качестве начала координат (левый нижний угол матрицы).

В результате проведенных исследований обнаружен размерный эффект прямо-пропорциональной зависимости усадки межслой-

ных переходов от плотности их размещения на плате. Средние значения диаметров D и D_1 межслойных переходов до и после спекания соответственно в зависимости от расстояния между переходами l (плотности их размещения на плате) представлены в таблице 1. Среднеквадратичное отклонение однотипного массива данных не превышало 5 %.

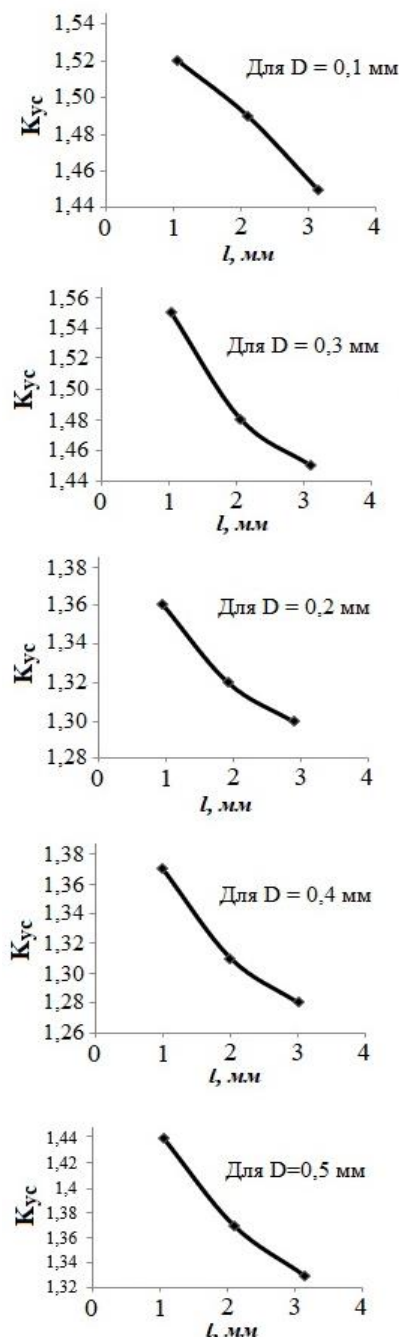


Рисунок 2 – Графики зависимостей коэффициентов усадок межслойных переходов диаметром от 0,1 до 0,5 мм от плотности их расположения на платах

Figure 2 – Graphs of the dependence of shrinkage coefficients of interlayer junctions with a diameter from 0.1 to 0.5 mm on the density of their position on the boards

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФАКТОРА ФОРМЫ МЕЖСЛОЙНЫХ ПЕРЕХОДОВ НА ПРОЦЕСС ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПЛАТ И КОРПУСОВ МИКРОСХЕМ

Таблица 1 – Результаты измерений диаметра межслойных переходов до и после спекания

Table 1 – Measurement results of the diameter of interlayer junctions before and after sintering

$D, \text{мм}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	До спекания
$l, \text{мм}$						
1	0,066	0,147	0,193	0,292	0,348	После спекания
2	0,067	0,151	0,203	0,306	0,365	После спекания
3	0,069	0,154	0,207	0,313	0,376	После спекания

Рассчитаны коэффициенты усадок межслойных переходов после спекания по формуле $K_{yc} = \frac{D}{D_1}$, где D и D_1 – диаметры меж-

слойного перехода до и после температурной обработки платы. Изменения коэффициентов усадок в зависимости от плотности расположения межслойных переходов на карте показаны на рисунке 2.

Из представленных графиков следует, что при всех диаметрах межслойных переходов наблюдается уменьшение коэффициентов усадок с уменьшением плотности размещения межслойных переходов на поверхности плат. Обнаруженный размерный эффект может быть объяснен недостаточным количеством стеклофазы, мигрирующей при спекании платы в межслойные переходы из окружающих областей керамики, для полного заполнения капилляров металлизации. Количество стеклофазы лимитируется ограниченным объемом керамики между несколькими близко расположенными межслойными переходами и уменьшается при увеличении плотности расположения переходов на плате. При малой степени пропитки металлизации стеклофазой интенсифицируется твердофазное спекание частиц вольфрама, что приводит к увеличению усадки переходов.

В ходе проведения дальнейших работ установлено, что у межслойных переходов, расположенных в «строках» и «столбцах» по периметру матрицы, наблюдается меньшая температурная усадка, в отличие от больших усадок межслойных переходов во внутренних областях матрицы.

Это хорошо согласуется с предложенным выше механизмом проявления размерного эффекта и обосновывает адекватность гипотезы. В силу того, что переходы большого диаметра имеют больший объем вольфрамовой металлизации и требуют большего количества стеклофазы из окружающей керамики для полного заполнения своих капилляров, стеклофазы для них не будет хватать даже при больших объемах керамики между несколькими меж-

слойными переходами, т.е. при меньших плотностях их расположения. Поэтому переходы диаметром от 0,3 до 0,5 мм с этой точки зрения представляли наибольший интерес.

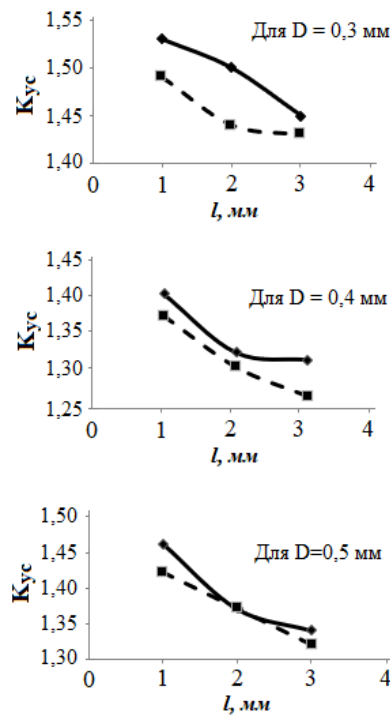


Рисунок 3 – Графики зависимостей коэффициентов усадок межслойных переходов от плотности их расположения для различных областей матрицы: сплошная линия – размещение во внутренних областях матрицы; пунктирная линия – размещение по периметру матрицы

Figure 3 – Graphs of the dependence of the shrinkage coefficients of interlayer transitions on the density of their location for different areas of the matrix: solid line - placement in the inner regions of the matrix; dotted line - placement along the perimeter of the matrix

Для определения влияния дисперсности вольфрамовых порошков на степень согласованности коэффициентов усадок системы «керамика–межслойный переход» проведены следующие исследования. В качестве интегрального параметра, связанного с дисперсностью порошков, измерялся средний размер частиц вольфрамовых порошков, который принимал значение для порошка «А» = 0,9 мкм, для порошка «В» = 1,6 мкм, для порошка «С» = 2 мкм. Порошок фракции «В» получен смешением порошков фракции «А» и фракции «С». Для проведения испытаний были изготовлены керамические диски диаметром 3 см, покрытые металлизационными пастами с разной дисперсностью вольфрамовых порошков. Согласованность определяли по деформации металлизационного диска, представленного на рисунке 4.



Рисунок 4 – Схематическое изображение процесса деформации металлизированного диска после высокотемпературной обработки

Figure 4 – Is a schematic representation of the deformation process of a metallized disk after high-temperature treatment

Согласно проведенным испытаниям, наилучший результат в плане согласованности температурных усадок рассматриваемой системы материалов «керамика–межслойный переход» обеспечила металлизационная паста на основе вольфрамового порошка со средним размером частиц 1,6 мкм (фракция «В»), как представлено на рисунке 5.

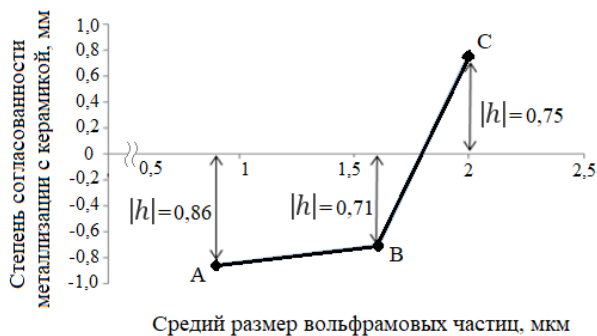


Рисунок 5 – Зависимость степени согласованности коэффициента усадки металлизационной пасты и керамики от дисперсности вольфрамовых порошков

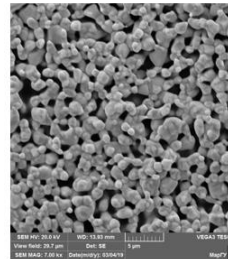
Figure 5 – Dependence of the degree of consistency of the shrinkage coefficient of metallization paste and ceramics on the dispersion of tungsten powders

Изображения микроструктуры поверхности металлизации керамических дисков представлены на рисунке 6.

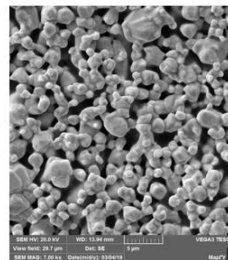
Такое поведение кривой, представленное на рисунке 5, объясняется наиболее плотной упаковкой металлизационных частиц. Смешение крупной и мелкой фракции, которая позволяет достичь лучшей пропитки металлизационного слоя стеклофазой керамики под действием капиллярного давления, в свою очередь, обеспечивает наилучшую согласованность коэффициентов усадки керамики и межслойного перехода на этапе температурной обработки.

В качестве доказательства этой рабочей гипотезы частицы вольфрамового порошка представлены в форме шара и смоделированы три ситуации распределения частиц с

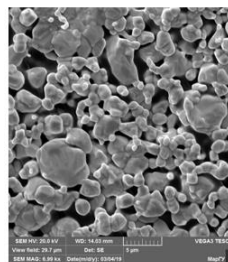
проведением расчетов. В соответствии с рис. 7 смоделирована ситуация для частиц размером 0,9 мкм (фракция «А») и 2 мкм (фракция «С»).



Порошок А
($d_p = 0,9$ мкм)



Порошок В
($d_p = 1,6$ мкм)



Порошок С
($d_p = 2,0$ мкм)

Рисунок 6 – Изображения микроструктуры металлизационных покрытий на основе порошков фракций «А», «В» и «С»

Figure 6 – Images of the microstructure of metallization coatings based on powders of fractions "A", "B" and "C"

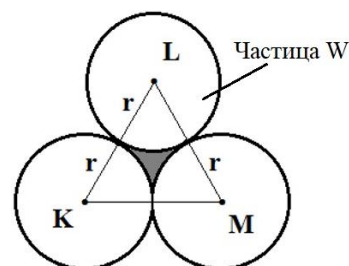


Рисунок 7 – Фрагмент упаковки вольфрамовых частиц фракции А и фракции С в металлизационном слое

Figure 7 – Fragment of packing of tungsten particles of fraction A and fraction C in the metallization layer

При самой плотной упаковке частиц площадь свободного пространства S , которая фактически представляет собой площадь поперечного сечения капилляров в металлизационном слое, из геометрических соображений определена следующим выражением:

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФАКТОРА ФОРМЫ МЕЖСЛОЙНЫХ ПЕРЕХОДОВ НА ПРОЦЕСС ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПЛАТ И КОРПУСОВ МИКРОСХЕМ

$$S = S_1 - S_2 \approx r^2(1,73 - 1,57) \approx 0,16r^2, (1)$$

где S_1 – площадь треугольника KLM, S_2 – площадь трех частей окружностей, образованных сторонами треугольника, r – радиус частицы вольфрамового порошка.

Исходя из расчета, при самой плотной упаковке вольфрамовых частиц фракции «А» площадь поперечного сечения капилляра в металлизационном слое составляет $S_A \approx 0,14$ мкм², а для фракции С площадь поперечного сечения капилляров – $S_C \approx 0,64$ мкм².

Смоделирована ситуация при смешении фракции «А» и фракции «С» (фракция «В») и проведен сравнительный анализ площади поперечного сечения капилляров металлизационного слоя S_B с предыдущими результатами.

В металлизационном слое керамики, состоящем из мелкой и крупной фракции, возможно внедрение частицы мелкой фракции между 3-мя и 4-мя частицами крупной фракции (рис. 8).

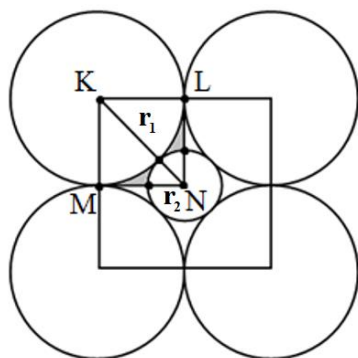


Рисунок 8 – Фрагмент упаковки вольфрамовых частиц фракции В в металлизационном слое

Figure 8 – Fragment of the packing of tungsten particles of fraction B in the metallization layer

Анализ показал, что случай с 3-мя частицами не имеет смысла, поскольку при самой плотной упаковке частиц (как показано на рис. 7) между ними возможно внедрение только ультрадисперсной частицы, которые не используются в реальном производстве. Таким образом, рассмотрен случай с 4-мя частицами и определена возможность внедрения частицы фракции «А» между 4-мя частицами фракции «С» при самой плотной упаковке последних (когда 4 частицы касаются друг с другом). Для этого определен максимальный размер частицы мелкой фракции, которую можно "внедрить" между 4-мя частицами крупной фракции.

Исходя из геометрических соображений, найдено выражение для определения радиуса частицы мелкой фракции:

$$(r_1 + r_2)^2 = 2r_1^2 \rightarrow r_2 \approx 0,41r_1. (2)$$

На основе приведенных расчетов найден максимальный размер частицы мел-

кой фракции, который может поместиться между 4-мя частицами крупной фракции при их самой плотной упаковке, и составляет 0,41 от размера частицы крупной фракции. Для нашего случая $r_1 = 2$ мкм, тогда максимальное значение $r_2 = 2 \times 0,41 \approx 0,82$ мкм. Учитывая физико-химические процессы, протекающие при спекании металлических частиц, предложенную модель можно использовать для случая, когда $r_2 = 0,9$ мкм.

Такое расположение вольфрамовых частиц в металлизационном слое образует 4 одинаковых капилляра, площадь поперечного сечения которых определена следующей формулой:

$$S = S_1 - (S_2 + S_3), (3)$$

где S_1 – площадь квадрата KLMN; S_2 – площадь 1/4 частицы фракции С; S_3 – площадь 1/4 частицы фракции «А».

Выразив данные площади через радиус рассматриваемых частиц, формула (3) приобрела следующий вид:

$$S = r_1^2 - 0,785(r_1^2 + r_2^2), (4)$$

где r_1 – радиус частицы фракции С; r_2 – радиус частицы фракции «А».

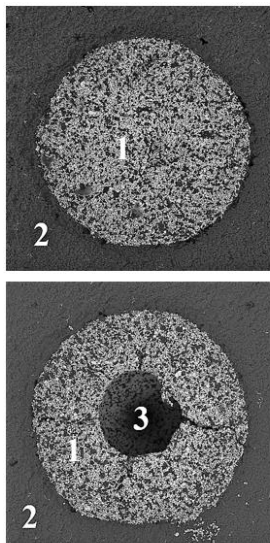
Таким образом, подставляя численные значения в формулу (4), получили, что для фракции В площадь поперечного сечения капилляров составила $S_B \approx 0,075$ мкм². В итоге получен численный результат, который показывает, что $S_B < S_A$ в 2,1 раза, $S_B < S_C$ – в 8,5 раза.

Исходя из современной теории капиллярности межслойный переход с упаковкой частиц фракции «В» будет лучше пропитываться стеклофазой вследствие большей величины капиллярного давления, которая, в свою очередь, возрастает из-за увеличения разности между шириной капилляров в керамике и металлизации. Другими словами, при фиксированной ширине капилляров (площади поперечного сечения) керамики наилучшая степень пропитки межслойного перехода стеклофазой наблюдается при самой плотной упаковке вольфрамовых частиц, при этом формируются наиболее узкие капилляры в металлизационном слое. Это обстоятельство, как показывают результаты экспериментальных исследований, приводит к наилучшей степени согласованности коэффициентов усадки керамики и межслойного перехода.

Исходя из полученных данных, легко объясняется направление деформации металлизационного диска на рисунке 5 в сторону керамики (деформация со знаком "+"). Это значит, что металлизационный слой не пропитался стеклофазой и керамика, изначально имеющая

больший коэффициент усадки в сравнении с металлизационным слоем, сжалась быстрее межслойного перехода. Исходя из полученных данных можно утверждать, что для формирования межслойных переходов использовать монофракционный вольфрамовый порошок со средним размером частиц ≥ 2 мкм не рекомендуется.

Причинно-следственный анализ показал, что помимо микроструктуры межслойных переходов на согласованность температурных усадок системы материалов «керамика–межслойный переход» может влиять фактор формы самого межслойного перехода. Анализ производства показал, что форма межслойных переходов может быть представлена в виде тороидального или сплошного цилиндра [1, 16] в зависимости от наличия осесимметричной цилиндрической полости (поры), локализуемой преимущественно в центре межслойного перехода. В соответствии с рис. 9 наглядно представлены фотографии межслойных переходов исследованных форм. Снимки получены на основе шлифов тестовых образцов, изготовленных в условиях массового производства.



Поперечное сечение сплошного цилиндра

Поперечное сечение тороидального цилиндра

Рисунок 9 – Изображения микроструктуры поперечного сечения межслойного перехода: а) в форме сплошного цилиндра б) в форме тороидального цилиндра; 1 – межслойный переход; 2 – керамика; 3 – полость в межслойном переходе

Figure 9 – Images of the microstructure of the cross-section of the interlayer junction: a) in the form of a solid cylinder, b) in the form of a toroidal cylinder, 1 - interlayer junction, 2 – ceramics, 3 - a cavity in the interlayer junction

Согласно результатам теоретических расчетов, представленных в работах [1, 16], показано, как влияет тороидальная форма межслойного перехода и размеры цилиндрической полости на образование микротрещин керамики. Для этого

межслойный переход был представлен в виде толстостенной цилиндрической оболочки, подвергающейся действию внутреннего и внешнего давлений. В соответствии с рис. 10 представлена модель межслойного перехода, необходимая для проведения расчетов и оценки напряжений на его внутренней и внешней границе.

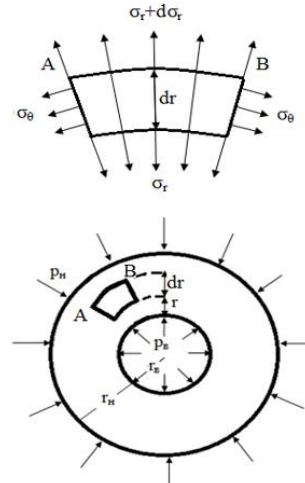


Рисунок 10 – Расчетная модель межслойного перехода тороидальной формы

Figure 10 – Calculation model of a toroidal interlayer transition

На основе данной расчетной модели в работе [1] найдены выражения для оценки радиальных и тангенциальных напряжений на внутренней и внешней границе межслойного перехода тороидальной формы. При этом доказано, что тангенциальные напряжения на наружной и внутренней стенках межслойного перехода возрастают с увеличением диаметра осесимметричной центральной поры, т.е. с уменьшением толщины стенки цилиндрической оболочки, как показано на рисунке 11.

Параметр k , отмеченный на рисунке 11, введен для удобства оценки уровня тангенциальных напряжений и вычисляется отношением внутреннего диаметра межслойного перехода к внешнему.

Результаты проведенного анализа показывают, что наличие цилиндрической полости в объеме межслойного перехода приводит к появлению тангенциальных напряжений на внутренней и внешней его границе во время спекания металлокерамической платы. При этом структурные напряжения возрастают при увеличении диаметра полости, что приводит к образованию трещин, начинающихся от внутренней границы тороидального межслойного перехода, как показано на рисунке 12.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФАКТОРА ФОРМЫ МЕЖСЛОЙНЫХ ПЕРЕХОДОВ НА ПРОЦЕСС ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПЛАТ И КОРПУСОВ МИКРОСХЕМ

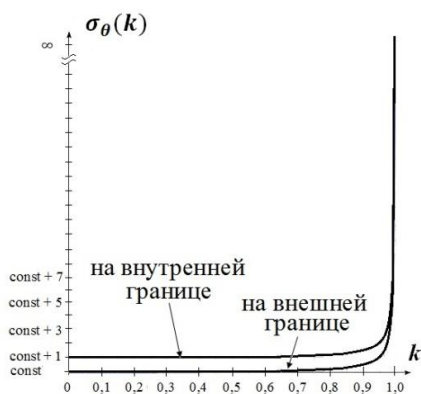


Рисунок 11 – График зависимости тангенциальных напряжений $\sigma_{\theta}(k)$ на внутренней и внешней границах межслойного перехода от диаметра цилиндрической поры

Figure 11 – Graph of the dependence of the tangential stresses $\sigma_{\theta}(k)$ at the inner and outer boundaries of the interlayer junction on the diameter of the cylindrical pore

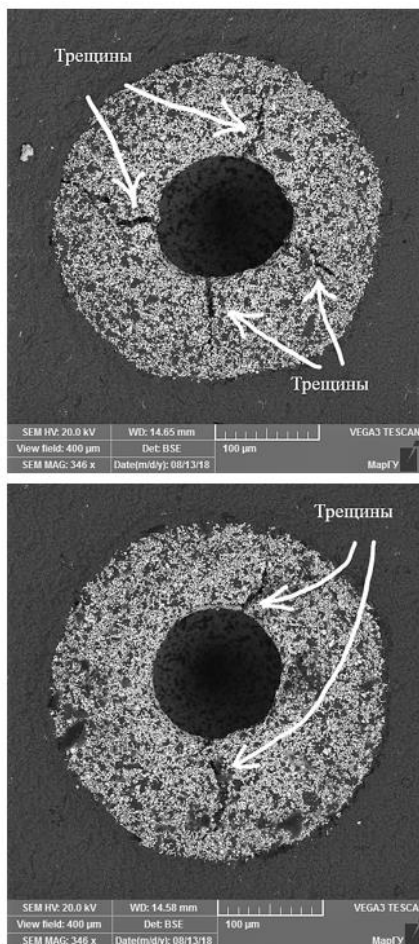


Рисунок 12 – Изображения микроструктуры поперечного сечения торoidalных межслойных переходов с дефектами

Figure 12 – Images of the microstructure of the cross-section of toroidal interlayer transitions with defects

Эта теоретическая гипотеза наряду с полученными изображениями микроструктуры хорошо согласуется с экспериментальными данными по температурной усадке межслойных переходов торoidalной формы и межслойных с формой сплошного цилиндра, которые представлены на рисунке 13.

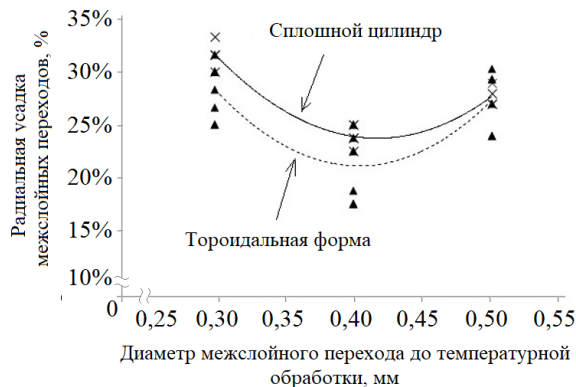


Рисунок 13 – Сравнительные кривые радиальной усадки межслойных переходов торoidalной формы и межслойных переходов в форме сплошного цилиндра для диаметров 0,3, 0,4 и 0,5 мм

Figure 13 – Comparative curves of radial shrinkage of toroidal interlayer junctions and interlayer junctions in the form of a solid cylinder for diameters of 0.3, 0.4 and 0.5 mm.

Результаты исследования показали, что радиальная температурная усадка межслойных переходов торoidalной формы ниже в среднем на 4 % в сравнении с показателем радиальной усадки межслойных переходов, представленных в форме сплошного цилиндра. При этом такая зависимость справедлива для всех исследуемых диаметров межслойных переходов и объясняется тем, что во время спекания межслойного перехода торoidalной формы помимо наличия внешнего давления со стороны керамики, обусловленного остаточным эффектом усадки платы на спадающем участке температурной кривой спекания, отмечается наличие внутреннего давления, обусловленного содержанием газа в полости в виде продуктов деструкции органики, которые оказывают давление на внутренние стенки межслойного перехода и тормозят эффект температурной усадки.

Анализ технологии формирования межслойных переходов показал, что образование осесимметричной цилиндрической полости может происходить из-за несоответствующего диапазона вязкости пасты в соответствии с заполняемым диаметром переходного отверстия. Исследования показали, что для каждого диаметра отверстия существует так называемый низковязкий диапазон металлizaционных паст, способствующий низкой формоустойчивости

межслойного перехода. Необходимо отметить, что низковязкая паста обладает меньшей концентрацией вольфрамового порошка в своем объеме в отличие от высоковязкой.

Вследствие объемной усадки, обусловленной испарением обильного содержания органической составляющей низковязкой пасты, она начинает проваливаться вниз, образуя тем самым глубокую полость (тороидальность межслойного перехода). Оптимальным условием для создания хорошей формоустойчивости межслойных переходов является состав пасты, с определенной объемной долей вольфрамового порошка, обеспечивающего плотное заполнение переходного отверстия и устойчивый каркас контактирующих между собой металлизационных частиц. Как показали результаты экспериментов, этого можно добиться с помощью подбора оптимальной вязкости металлизационной пасты. На рисунке 14 представлены результаты экспериментов по измерению диаметра полости в объеме межслойных переходов диаметром от 0,1 до 0,5 мм.

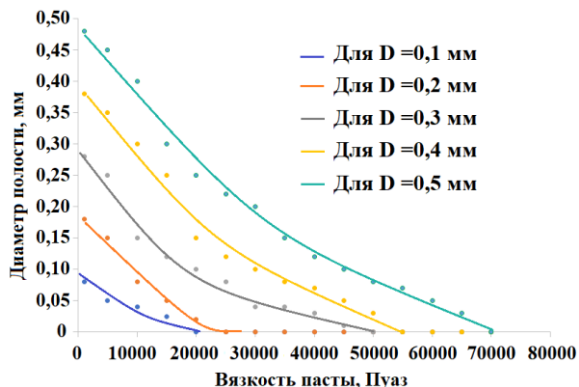


Рисунок 14 – Изменение диаметра полости в объеме межслойного перехода в зависимости от вязкости металлизационной пасты для диаметров переходных отверстий от 0,1 до 0,5 мм

Figure 14 – Change of the cavity dimeter in the volume of the interlayer junction depending on the viscosity of the metallization paste for transition hole diameters from 0.1 to 0.5 mm

Точки пересечения кривых с осью абсцисс определяют оптимальное значение металлизационной пасты для конкретного диаметра переходного отверстия, которое гарантированно позволяет сформировать сплошной межслойный переход без цилиндрической полости, то есть исключить образование тороидальной формы и снизить вероятность развития структурных напряжений внутри объема межслойного перехода. Так, для переходных отверстий диаметром 0,1 мм с целью исключения образования тороидальной формы межслойных переходов необходимо использовать пасту со значением вязкости не менее 20000 Пуаз, для диаметра 0,2 мм – 256

не менее 25000 Пуаз, для диаметра 0,3 мм – не менее 50000 Пуаз, для диаметра 0,4 мм – не менее 55000 Пуаз, и, наконец, для диаметра 0,5 мм – не менее 70000 Пуаз. Измерения значения вязкости формующих металлизационных паст проводили по методу указанного в работе [17] ввиду высоких значений.

Все приведенные результаты исследований получены экспериментальным путем в реальных производственных условиях, являются статистически значимыми, нашли практическое применение в производстве металлокерамических корпусов для интегральных микросхем.

ВЫВОДЫ

1. Изготовлен ряд модельных образцов из высокоглиноземистой керамической массы с содержанием 91 % Al_2O_3 в виде металлокерамических плат с разными геометрическими параметрами межслойных переходов, согласно описанному в работе методу.

2. Обнаружен размерный эффект зависимости усадок коммутирующих межслойных переходов от плотности их размещения на поверхности плат. Установлено, что усадки межслойных переходов при равных их диаметрах прямо пропорциональны плотностям размещений межслойных переходов. Исследования проведены на межслойных переходах диаметром от 0,1 мм до 0,5 мм, с расстояниями между ними от 1 мм до 3 мм. Предложены возможные механизмы проявления эффекта.

3. Установлено доминирующее влияние параметров металлизационных паст на возможность физико-химического согласования системы «керамика–межслойный переход» в период температурной обработки плат. В качестве реализуемых параметров выступают вязкость металлизационной пасты и дисперсность порошкообразного материала (вольфрама).

4. Проведен сравнительный анализ согласованности коэффициентов усадок керамики и вольфрамовой металлизации в зависимости от дисперсности вольфрамовых порошков и формы межслойного перехода.

5. Выявлено, что тороидальная форма межслойного перехода, характеризующаяся наличием цилиндрической полости, которая, в свою очередь, является инициатором тангенциальных напряжений в объеме перехода, приводит к образованию микротрещин. При этом сплошные межслойные переходы имеют повышенную устойчивость к температурным воздействиям, но не исключается возможность образования микротрещин на границе «керамика–межслойный переход».

6. Проведен сравнительный петрографи-

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФАКТОРА ФОРМЫ МЕЖСЛОЙНЫХ ПЕРЕХОДОВ НА ПРОЦЕСС ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПЛАТ И КОРПУСОВ МИКРОСХЕМ

ческий анализ вольфрамовых металлизаций межслойных переходов различных вариантов тестовых образцов. Результаты анализов позволили усовершенствовать и оптимизировать технологию изготовления межслойных переходов исследуемых диаметров.

7. Выработаны практические рекомендации для проектирования и изготовления коммутационных плат и металлокерамических корпусов. Результаты исследования могут быть использованы при проектировании и изготовлении коммутационных плат, а также перспективных многовыводных корпусов с большим количеством и высокой плотностью размещения межслойных переходов.

8. Анализ литературных источников показал научную новизну обнаруженных размерных эффектов и оригинальность практических разработок. Продолжение работ по данному направлению исследований является практически значимым и крайне актуальным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCE

1. Ермолаев Е.В. Разгерметизация металлокерамических корпусов в области межслойных проводников в производственных условиях // Вестник ПГТУ. Сер. Радиотехнические и инфокоммуникационные системы. 2014. № 1. С. 87–92.
2. Lee J., Ma Q., Marieb T., Mack A.S., Fujimoto H., Flinn P., Woolery B., Keys L. Measurement and modeling of intrinsic stresses in CVDW lines. Mater Res. Soc. Symp. Proc. (In Russ.).
3. Ma Q., Lee J., Fujimoto H. (1997). Probing stresses in metal trenches using Raman piezospectroscopy. Advances in Electronic Packaging, (19), 8–16. (In Russ.).
4. Greenebaum B., Sauter A.I., Flinn P.A., Nix W.D. (1991). Stress in metal lines under passivation; comparison of experiment with finite element calculations. Journal of Applied Physics Letters, (17), 1845–1847. (In Russ.). DOI: 10.1063/1.105075.
5. Shen Y.L., Suresh S., Blech I.A. (1996). Stresses, curvatures, and shape changes arising from patterned lines on silicon wafers. Journal of Applied Physics, (3), 1388–1398. (In Russ.). DOI: 10.1063/1.362938.
6. Korhonen M.A., Borgesen P. (1993). Stress evolution due to electromigration in confined metal lines. Journal of Applied Physics, (73), 3790–3799. (In Russ.). DOI: 10.1063/1.354073.
7. Suo Z.L. (1998). Stable state of interconnect under temperature change and electric current. Journal of Acta Materialia, (11), 3725–3732.
8. Афионов О.Н. Влияние конструктивных и технологических факторов на коррозию металлокерамических корпусов интегральных схем: автореф. дис. ... на соискание ученой степени кандидата техн. наук. Йошкар-Ола, 2005. 152 с.
9. Михеева Е.В. Контроль спаев металлоке-

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

Статья поступила в редакцию 15 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 15 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.

рамических плат и корпусов микросхем в условиях массового производства: автореф. дис. ... на соискание ученой степени кандидата технических наук. Йошкар-Ола, 2004. 153 с.

10. Зуев А.В. Экспертная система контроля качества продукции в процессе производства металлокерамических и коммутационных плат: автореф. дис. ... на соискание ученой степени кандидата техн. наук. Йошкар-Ола, 2006. 149 с.

11. Otsuka K., Ucamí T., Sekihata M. (1981). Interfacial bond strength in alumina ceramics metallized and covered with tungsten, Journal of the American Ceramic Society, (5), 540–545. (In Russ.).

12. D.A. Chance. Refractory Metallization of Green Ceramic. (1970). Journal of Metallurgical Transaction, (1), 685–694. (In Russ.). DOI: 10.1007/BF02811596.

13. Liu X.H., Suo Z., Fujimoto H. (2000). Developing rules to avert cracking and debonding in integrated circuits. Engineering Fracture Mechanics, (66), 387–402. (In Russ.).

14. Freund L., Kim K. Spiral cracking around a strained cylindrical inclusion in a brittle material and implications for vias in integrated circuits. MRS Symposium Proceedings (Materials Research Society). (In Russ.).

15. Xia Z.C., Hutchinson J.W. (2000). Crack patterns in thin films. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, (48), 1107–1131. (In Russ.).

16. Ермолаев Е.В. Структурные напряжения в межслойных проводниках металлокерамических корпусов в производственных условиях // Актуальные вопросы науки, технологии и производства: материалы 1 Международной научно-практической конференции. Пенза, 2014. С. 67–72.

17. Способ измерения вязкости высоковязких жидкофазных сред: пат. 2738911 Рос. Федерация № 2020109808; заявл. 05.03.2020; опубл. 18.12.2020, Бюл. № 35. 8 с.

Информация об авторах

Е. В. Ермолаев – старший преподаватель физико-математического факультета Марийского государственного университета.

И. А. Жуков – доктор технических наук, заведующий лабораторией нанотехнологий металлургии Томского государственного университета.

Д. А. Ткачев – аспирант Томского государственного университета, младший научный сотрудник лаборатории нанотехнологий металлургии.

Information about the authors

E.V. Ermolaev - is a senior lecturer at the Faculty of Physics and Mathematics of the Mari State University.

I.A. Zhukov - Doctor of Technical Sciences, Head of the Laboratory of Metallurgy Nanotechnologies, Tomsk State University.

D.A. Tkachev - post-graduate student of Tomsk State University, junior researcher of the Laboratory of Metallurgy Nanotechnologies.



Научная статья
2.6.17 – Материаловедение (технические науки)
УДК 669.66-9

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.033

 EDN: HUCJKF

МОДИФИКАЦИЯ ТВЕРДОГО СПЛАВА WC-Co ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

Арте́м Ма́ратович Бада́мшин¹, Влади́мир Степа́нович Кови́вчак²,
Дени́с Андре́евич Поло́нъянкин³, Серге́й Никола́евич Поворо́знюк⁴

^{1,3,4} Омский государственный технический университет, Омск, Россия

² Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия

¹ Artembadamschin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6695-4945>

² Kvs_docent@mail.ru

³ Polonjan@mail.ru

⁴ Povorozn@mail.ru

Аннотация. В работе исследовано изменение морфологии и износостойкости металлорежущих пластин из твердого сплава VK8 при воздействии мощного ионного пучка (МИП) наносекундной длительности: состав - 30 %H⁺ + 70 % C⁺, плотность тока пучка $j = 150 \text{ A/cm}^2$, средняя энергия частиц $E = 200 \text{ кэВ}$. В экспериментах варьировалось число импульсов облучения (n) = 1, 3, 10. Установлено, что данные режимы облучения приводят к оплавлению поверхности твердого сплава, возникновению кратеров и микротрещин в поверхностном слое. Определены режимы облучения, позволяющие повысить ресурс работы режущих пластин на 40 % в сравнении с исходными при обработке жаропрочного хромоникелевого сплава ХН62БМКТЮ.

Ключевые слова: твердые сплавы, мощный ионный пучок, ионно-лучевая обработка, карбид вольфрама, обработка металлов резанием, морфология, поверхность.

Для цитирования: Модификация твердого сплава WC-Co при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности / А. М. Бадамшин [и др.] // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 258–263. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.033. EDN: <https://elibrary.ru/HUCJKF>.

Original article

MODIFICATION OF HARD ALLOY WC-Co WITH EXPOSURE TO A POWERFUL ION BEAM NANOSECOND DURATION

Artem M. Badamshin¹, Vladimir S. Kovivchak², Denis A. Polonyankin³,
Sergey N. Povoroznyuk⁴

^{1,3,4} Omsk State Technical University, Omsk, Russia

² Omsk State University F.M. Dostoevsky, Omsk, Russia

¹ Artembadamschin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6695-4945>

² Kvs_docent@mail.ru

³ Polonjan@mail.ru

⁴ Povorozn@mail.ru

Abstract. The paper studies the change in the morphology and wear resistance of metal-cutting plates made of VK8 hard alloy under the influence of a high-power ion beam (HIB) of nano-second duration: composition - 30% H⁺ + 70% C⁺, beam current density $j = 150 \text{ A/cm}^2$, average particle energy $E = 200 \text{ keV}$. In the experiments, the number of irradiation pulses (n) = 1, 3, 10 was varied. It was

© Бадамшин А. М., Ковивчак В. С., Полонъянкин Д. А., Поворознюк С. Н., 2024

МОДИФИКАЦИЯ ТВЕРДОГО СПЛАВА WC-CO ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

found that these irradiation modes lead to melting of the surface of the hard alloy, the appearance of craters and microcracks in the surface layer. Irradiation regimes are determined that allow increasing the service life of cutting inserts by 40% in comparison with the initial ones when processing heat-resistant chromium-nickel alloy KhN62BMKTYu.

Keywords: *hard alloys, powerful ion beam, ion beam processing, tungsten carbide, metal cutting, morphology, surface.*

For citation: Badamshin, A.M., Kovivchak, V.S., Polonyankin, D.A. & Povoroznyuk, S.N. (2024). Modification of hard alloy WC-Co with exposure to a powerful ion beam nanosecond duration. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 258-263. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.033. EDN: <https://elibrary.ru/HUCJKF>.

ВВЕДЕНИЕ

Твердые сплавы (ТС) WC-Co являются наиболее распространенным классом материалов для обработки резанием сталей и некоторых цветных сплавов [1–2]. Широкую сферу применения данные ТС получили благодаря сочетанию высокого значения предела прочности и теплостойкости [3–4]. Несмотря на это, существует проблема низкого ресурса работы твердосплавных инструментов при выполнении операций токарной и фрезерной обработки ряда высокопрочных сплавов. К ним, прежде всего, относятся применяемые в авиации жаропрочные хромоникелевые сплавы. Распространенным методом повышения стойкости режущих инструментов является метод нанесения покрытий. Износостойкие покрытия на основе карбидов и нитридов переходных металлов, а также некоторых интерметаллидных соединений в ряде случаев позволяют повысить ресурс работы режущего инструмента в несколько раз [5–6]. При этом у наиболее бюджетных однослойных покрытий есть существенный недостаток – склонность к отслаиванию ввиду отличия их коэффициента термического расширения от основного твердого сплава.

Другим перспективным способом улучшения свойств твердосплавных композиционных материалов является модификация их поверхностных слоёв ионными пучками с различным составом, энергией и дозой облучения [7]. В зависимости от данных параметров ионное облучение может приводить к возникновению новых химических соединений [8], изменению дефектности кристаллического строения [9] и морфологии [10] тонких поверхностных слоёв облучаемых твердых сплавов, что, в свою очередь, приводит к изменению их свойств.

В настоящее время наиболее часто используется технология низко- и среднеэнергетического ($E < 100$ кэВ) непрерывного ионного облучения твердосплавных материалов (ионная имплантация). Это обусловлено большой площадью ($\sim 10\text{--}20$ см²) генерируе-

мых ионных пучков и возможностью проводить серийное облучение одновременно нескольких пластин, а также большой распространенностью установок для реализации данной технологической операции. Главным недостатком ионной имплантации является малая глубина пробега ионов (< 100 нм), что, как правило, не позволяет получать эффективный функциональный слой, обеспечивающий высокий ресурс в течение длительного времени работы инструмента. Другим видом ионного облучения является модификация материалов мощными ионными пучками (МИП) наносекундной длительности. МИП отличается от ионной имплантации существенно большей энергией облучения (от сотен кэВ до нескольких единиц МэВ), высокой плотностью ионного пучка (\sim до 250 А/см²) и меньшей дозой облучения ($\sim 10^{14}$ ион/см² за один импульс), которая достигается за весьма короткое время воздействия пучка ($\sim 30\text{--}100$ нс). Воздействие МИП обеспечивает большую глубину пробега ионов (\sim несколько сотен нм), быстрый ввод энергии в модифицируемый слой, его разогрев, плавление, частичное испарение и последующее сверхбыстрое охлаждение и затвердевание, что сопровождается существенно большим изменением структуры и свойств поверхностных слоёв материалов в сравнении с традиционной ионной имплантацией.

Целью настоящей работы является исследование изменения морфологии поверхности твердосплавных режущих пластин BK8 (92 WC – 8 Co) масс. % и их износостойкости при токарной обработке жаропрочного хромоникелевого сплава марки ХН62БМКТЮ.

МЕТОДЫ

Объектом исследования являлись трёхгранные съёмные металлорежущие пластины марки BK8 (92 WC – 8 Co) масс. %. Для исследования изменения морфологии подготавливалась внутренняя сторона пластин методом шлифовки поверхности на абразивной бумаге с постепенным уменьшением размера зерна (с P80 до P2500) с последующей поли-

ровкой пастой ГОИ до зеркального блеска и отсутствием видимых под микроскопом крупных рисок. Далее пластины подвергались ультразвуковой очистке в этаноле для удаления поверхностных загрязнений.

Модификация пластин мощным ионным пучком проводилась на ускорителе «ТЕМП» (ОмГУ им. Ф.М. Достоевского). Состав ионного пучка: 30% H^+ + 70% C^+ . Средняя энергия ионов $E \sim 250$ кэВ. Плотность тока ионного пучка составляла ~ 150 А/см². Число импульсов облучения (n): 1, 3, 10.

Испытания на износостойкость металло-режущих пластин проводились на модернизированном токарно-винторезном станке модели 163 с системой автоматического регулирования скорости резания при колебании нагрузки. Данная модернизация позволяла сохранять постоянную скорость резания при уменьшении диаметра обрабатываемого материала. Обрабатываемый материал – хромоникелевый сплав ЭП 742ВД (ХН62БМКТЮ). Скорость резания v в двух экспериментах составляла 12 и 20 м/мин соответственно. Критерием износа служила величина фаски на задней поверхности пластины H_z , контроль которой проводился на закрепленном в области суппорта оптическом микроскопе без снятия пластин с державки.

Исследование морфологии поверхности твердого сплава проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Jeol JCM-5700 (JEOL Ltd., Япония) в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении зондирующего электронного пучка 20 кВ. Дополнительно проводилось исследование изменения элементного химического состава образцов на встроенной в микроскоп приставке для энергодисперсионного анализа (ЭДА).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены СЭМ-изображения исходной и облученной с различным числом импульсов поверхностей твердого сплава. На поверхности исходного образца (а) видны зёрна карбидной фазы WC и тонкой кобальтовой прослойки между ними. Максимальный размер карбидных зёрен достигает ~ 5 мкм, а их распределение является достаточно равномерным. Помимо этого, поверхность характеризуется наличием небольших одноосноориентированных рисок, которые образовались на финишных этапах шлифовки, и минимальным для данной группы материалов количеством мелких пор. Однократное облучение МИП (б) приводит к существенному изменению морфологии поверхности. Помимо оплавления,

вызванного разогревом поверхности под действием пучка, наблюдается большое количество мелких (\sim до 1 мкм) пор и кратеров (\sim до 2 мкм). Примечательно, что в данном случае оплавленный слой является неоднородным: на поверхности образца видны сильно оплавленные небольшие зёрна WC, а также слабо оплавленные крупного размера зерна. Вероятно, это связано с особенностями распределения температуры в такой пространственно неоднородной среде при воздействии МИП.

Кроме того, хорошая идентификация карбидных зёрен объясняется тем, что WC (на границах зёрен) слабо растворяется в расплавленном Co при этом режиме облучения. Воздействие трёх импульсов МИП (в) приводит к формированию более оплавленного и однородного слоя, что сопровождается отсутствием видимых границ зёрен WC, что, вероятно, связано с более сильным растворением границ зёрен WC в расплавленной связке Co. Также наблюдается заплывание части крупных кратеров. При этом на поверхности остается достаточно большое количество микропор. Десятикратное облучение МИП (г) способствует формированию однородного оплавленного слоя, на поверхности которого остаются поры, однако их диаметр несколько увеличился, а концентрация снизилась. Помимо пор на поверхности имеется большое количество микро-трещин, которые возникают из-за сильных растягивающих напряжений, генерируемых на этапе охлаждения расплавленного поверхностного слоя. На оплавленной поверхности прослеживаются границы зёрен WC, которые состоят из Co и частично растворенного в нем WC.

Более детальное исследование поверхности (рис. 2) свидетельствует о том, что как однократное (рис. 2, а), так и трёхкратное облучение МИП (рис. 2, б) приводит к формированию сети микро-трещин. В случае однократного облучения размер и количество микро-трещин является минимальным. Стоит отметить, что трещины проходят преимущественно через поры (рис. 1, а, 2, б), что позволяет предположить, о том, что они являются очагами их образования.

Исследование образцов методом ЭДА не позволило выявить закономерности изменения элементного состава ТС в результате облучения. Во всех четырёх случаях среднее содержание химических элементов являлось соизмеримым и соответствовало допустимому диапазону для химического состава сплава ВК8, что, вероятно, связано с особенностями генерации рентгеновского излучения в таком сильно неоднородном композиционном материале с различной плотностью входящих химических элементов и соединений.

МОДИФИКАЦИЯ ТВЕРДОГО СПЛАВА WC-CO ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

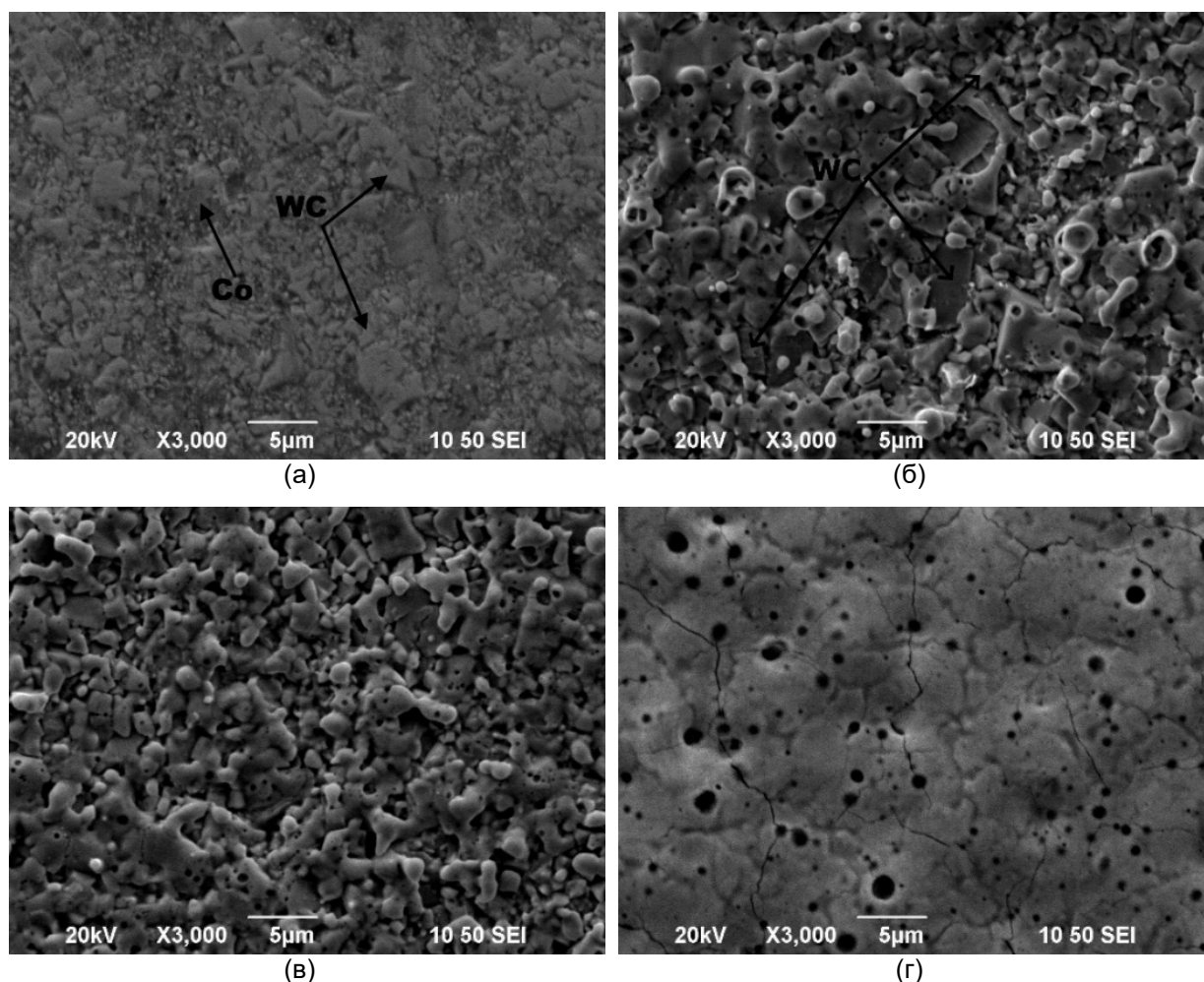


Рисунок 1 – СЭМ-изображения поверхности твердого сплава: (а) – в исходное состояние; после облучения МИП с числом импульсов облучения n: 1 (б), 3 (в) и 10 (г)

Figure 1 – SEM images of the hard alloy surface: (a) in the initial state; after HIP irradiation with the number of irradiation pulses n: 1 (b), 3 (c) and 10 (d)

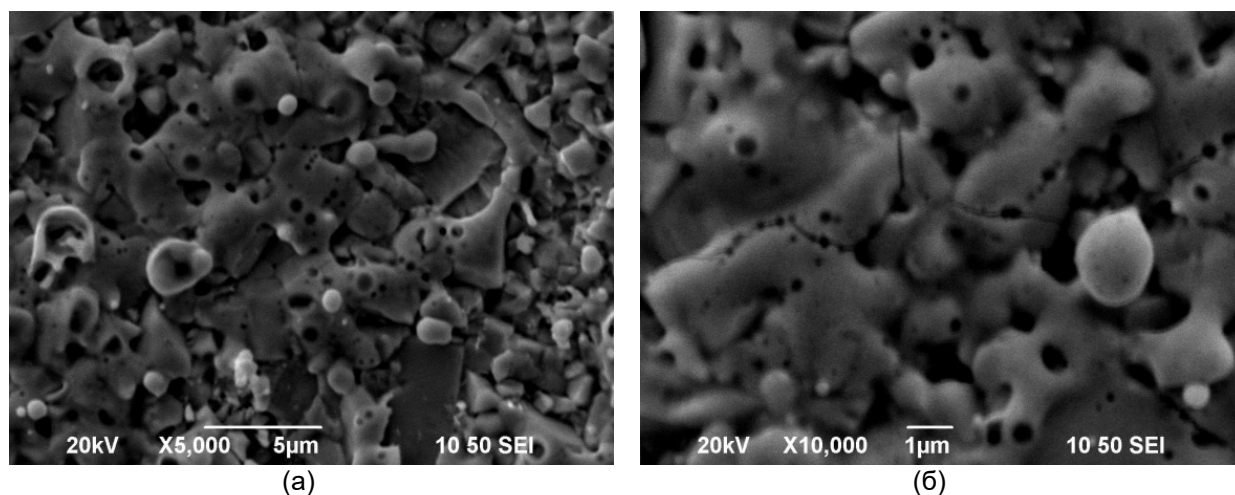


Рисунок 2 – СЭМ-изображения поверхности твердого сплава после облучения МИП с числом импульсов n: 1 (а), 3 (б)

Figure 2 – SEM images of the hard alloy surface after PIB irradiation with the number of pulses n: 1 (a), 3 (b)

Результаты исследования кинетики изнашивания исходных и модифицированных пластин из сплава ВК8 при резании сплава ХН62БМКТЮ представлены на рисунках 3–4. Полученные результаты свидетельствуют о том, что во всех случаях кинетические зависимости имеют схожую форму с ярко выраженным периодом приработки (первые 10–20 м резания) после чего скорость изнашивания снижается. При этом среднее значение фаски износа для серии однократно облученных пластин (кривые 2, рис. 3–4) на данном периоде существенно ниже, чем у исходной, и составляет ~ 0,1 мм для $v = 12$ м/мин и 0,15 для $v = 20$ м/мин после 20 м точения, в то время как у исходных пластин величина фаски износа составляет 0,15 и 0,3 мм уже после 10 м пути резания. После этапа приработки наблюдалась некоторая стабилизация, а скорость изнашивания пластин практически сравнялась. Тем не менее, после окончания испытаний (150 м) среднее значение величины фаски износа исходной пластины составляла ~ 0,45 мм ($v = 12$ м/мин) и 0,6 мм ($v = 20$ м/мин), в то время как у однократно облученной – 0,3 мм ($v = 12$ м/мин) и 0,35 ($v = 20$ м/мин).

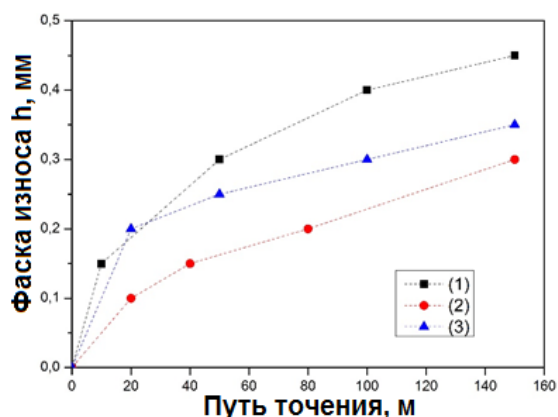


Рисунок 3 – Кинетические зависимости изнашивания пластин из сплава ВК8 при токарной обработке сплава ХН62БМКТЮ ($v = 12$ м/мин): (1) – исходная пластина; (2) – МИП $n = 1$; (3) – МИП $n = 3$

Figure 3 – Kinetic dependences of wear of VK8 alloy plates during turning of KhN62BMKTU alloy ($v = 12$ m/min): (1) - initial plate, (2) - PIB $n = 1$, (3) - PIB $n = 3$

Пластины, облученные МИП с числом импульсов $n = 3$, показали промежуточные результаты между исходными и однократно облученными. Некоторое «ухудшение» свойств данных пластин может быть связано с возникновением на их поверхности микротрещин и общим охрупчиванием модифицированных поверхностных слоёв ТС. По этой причине испытания для десятикратно облученных пластин не проводились, поскольку они содержат

большое количество поверхностных микротрещин и для них прогнозируется ещё большее снижение износостойкости.

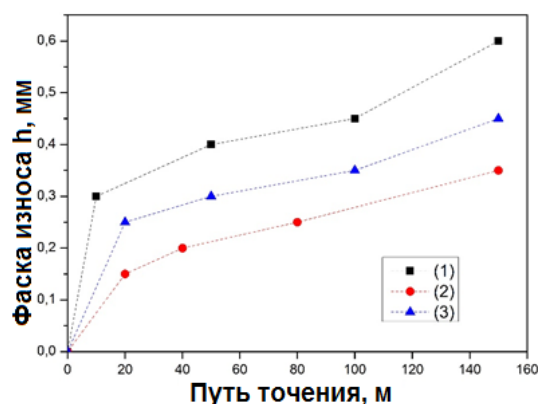


Рисунок 4 – Кинетические зависимости изнашивания пластин из сплава ВК8 при токарной обработке сплава ХН62БМКТЮ ($v = 12$ м/мин): (1) – исходная пластина; (2) – МИП $n = 1$; (3) – МИП $n = 3$

Figure 4 – Kinetic dependences of wear of VK8 alloy plates during turning of KhN62BMKTU alloy ($v = 12$ m/min): (1) - initial plate, (2) - PIB $n = 1$, (3) - PIB $n = 3$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследована модификация твердого сплава ВК8 при воздействии мощного ионного пучка. Установлено, что ионное облучение приводит к плавлению поверхностного слоя ТС. Учитывая более низкую, в сравнении с WC, температуру плавления кобальта и наличие карбидных зёрен на поверхности однократно облученного образца, предположено, что при таком режиме облучения не происходит заметного растворения зерен WC в расплаве кобальтовой связки. Увеличение числа импульсов до 3, и особенно до 10, приводит к возникновению микротрещин в оплавленном поверхностном слое, очагами образования которых, по всей видимости, являются поверхностные поры. Проведенные стойкостные испытания исходных и модифицированных пластин позволяют утверждать, что модификация МИП с плотностью тока пучка $j = 150$ А/см² и числом импульсов облучения $n = 1$ является эффективным методом повышения ресурса работы режущего инструмента при обработке жаропрочных хромоникелевых сплавов. Увеличение числа импульсов облучения до 3 снижает эффект модификации, что, предположительно, связано с возникновением микротрещин и охрупчиванием поверхностного слоя ТС. Исследование элементного состава методом энергодисперсионного анализа не выявило закономерностей изменения состава ТС при ионном облучении. Для этих целей требуется использовать поверхностно-чувствительные методы анализа материалов.

МОДИФИКАЦИЯ ТВЕРДОГО СПЛАВА WC-CO ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Твердые сплавы WC-Co, легированные карбидом тантала Обзор / В.С. Панов, А.А. Зайцев // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2015. № 2. С. 44–48. DOI 10.17073/1997-308X-2015-2-44-48.
2. Сравнение механических свойств твердых сплавов VK6, полученных традиционным методом и искровым плазменным спеканием / Ю.О. Пристинский, Н.Ю. Перетягин, Е.В. Кузнецова, П.Ю. Перетягин // Вестник машиностроения. 2019. № 9. С. 51–54.
3. Модификация металлорежущих пластин из безвольфрамового твердого сплава KNT16 мощным ионным пучком / А.М. Бадамшин, В.С. Ковивчак, А.А. Крутько, О.Ю. Бургонова // Ползуновский вестник. 2023. № 1. С. 237–244. DOI 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.01.030.
4. Повышение износостойкости твердых сплавов VK6, VK8, T5K10, T15K6 методом объемного импульсного лазерного упрочнения / И.А. Пинахин, В.А. Черниговский, А.А. Брацихин, М.А. Ягмуров // Трение и износ. 2015. №4(36). С. 429–432.
5. Функциональные покрытия для режущего инструмента / А.С. Верещака, А.А. Верещака // Упрочняющие технологии и покрытия. 2010. № 6(66). С. 28–37.
6. Исследование триботехнических свойств ионно-плазменного покрытия TiN на твердосплавной пластине VK6 / В.Н. Лавро, А.И. Николаев, А.Е. Климова // Современные материалы, техника и технологии. 2017. № 2(10). С. 78–84.
7. Модификация твердого сплава T15K6 мощными импульсными ионными пучками и компрессионными плазменными потоками / В.В. Углов, А.К. Кулешов, Г.Е. Ремнев [и др.] // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 3. С. 63–68.
8. Физико-химические свойства и функциональные характеристики безвольфрамового твердого сплава системы "TiC – TiNi", подвергнутого ионно-лучевой обработке / А.М. Бадамшин, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк [и др.] // Перспективные материалы. 2023. № 5. С. 72–81. DOI 10.30791/1028-978X-2023-5-72-81.
9. Модифицирование инструментальных твердых сплавов ионно-лучевой обработкой / С.Н. Поворознюк, К.Н. Полещенко, Н.П. Калистратова // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2006. № 4. С. 59–62.
10. Получение градиентных композиций повышенной коррозионной стойкости и твердости методами ионной имплантации и химического модифицирования / В.Ф. Борбат, И.Б. Козорог, В.А. Мухин, К.Н. Полещенко // Вестник ОмГУ. 2004. № 3. С. 60–62.

REFERENCES

1. Panov, V.S., Zaitsev, A.A. (2015). Tantalum Carbide Alloyed WC-Co Carbide Overview. News of higher educational institutions. Powder metallurgy and functional coatings. 2. 44-48. (In Russ.).
2. Pristinsky, Yu.O. [et. al]. (2019). Comparison of the mechanical properties of VK6 hard alloys obtained by the traditional method and spark plasma sintering. Bulletin of mechanical engineering. 9. 51-54. (In Russ.).
3. Badamshin, A.M. [et. al]. (2023). Modification of metal-cutting plates from tungsten-free hard alloy KNT16 by

a powerful ion beam // Polzunovskiy vestnik. 2023. 1. 237-244. (In Russ.).

4. Pinakhin, I.A. [et. al]. (2015). Improving the wear resistance of hard alloys VK6, VK8, T5K10, T15K6 by volumetric pulsed laser hardening. Friction and wear. 4 (36). 429-432. (In Russ.).
5. Vereshchaka, A.A. [et. al]. (2010). Functional coatings for cutting tools. Strengthening technologies and coatings. 6(66). 28-37. (In Russ.).
6. Lavro, V.N. [et. al]. (2017). Investigation of the tribotechnical properties of the TiN ion-plasma coating on a VK6 hard-alloy plate. Modern materials, equipment and technologies. 2(10). 78-84. (In Russ.).
7. Uglov, V.V. [et. al]. (2011). Modification of the T15K6 hard alloy with powerful pulsed ion beams and compression plasma flows. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Powder metallurgy and functional coatings. 3. 63-68. (In Russ.).
8. Badamshin, A.M. [et al.]. (2023). Physical and chemical properties and functional characteristics of a tungsten-free hard alloy of the "TiC - TiNi" system subjected to ion-beam treatment // Perspective Materials. 2023. 5. 72-81. (In Russ.).
9. Povoroznyuk, S.N. [et. al]. (2006). Modification of tool hard alloys by ion-beam processing. Surface. X-ray, synchrotron and neutron studies. 4. 59-62. (In Russ.).
10. Borbat, V.F. [et. al]. (2004). Obtaining gradient compositions of increased corrosion resistance and hardness by methods of ion implantation and chemical modification. Vestnik OmGU. 3. 60-62. (In Russ.).

Информация об авторах

А. М. Бадамшин – ассистент кафедры «Машиностроение и материаловедение» Омского государственного технического университета.

В. С. Ковивчак – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Общая, прикладная и медицинская физика» Омского государственного университета им. Ф.М. Достоевского.

Д. А. Полонянкин – кандидат педагогических наук, доцент кафедры «Физика» Омского государственного технического университета

С. Н. Поворознюк – кандидат технических наук, доцент кафедры «Машиностроение и материаловедение» Омского государственного технического университета.

Information about the authors

A.M. Badamshin - Assistant of the Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Omsk State Technical University.

V.S. Kovivchak - Ph.D, Associate Professor of the Department of General, Applied and Medical Physics, Dostoevsky Omsk State University.

D.A. Polonyankin - Ph.D, Associate Professor of the Department of Physics, Omsk State Technical University.

S.B. Povoroznyuk - Ph.D, Associate Professor of the Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Omsk State Technical University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 15 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 15 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.



Научная статья
2.6.17 – Материаловедение (технические науки)
УДК 544.228:546.65:535.37

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.034

 EDN: GYLNQT

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ ЕВРОПИЯ(III) ВО ФТОРИРОВАННОЙ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ОКСИДНОЙ МАТРИЦЕ

Александр Петрович Худяков ¹, Николай Александрович Омелько ²,
Владимир Петрович Смагин ³, Лина Викторовна Затонская ⁴,
Владимир Антонович Новоженев ⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия

¹ hudyakov.aleksandr@inbox.ru, <https://orcid.org/0009-0006-6742-9145>

² omelkokola@mail.ru

³ smaginV@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4782-6355>

⁴ zatonskayalv@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2842-2710>

⁵ novozhenov@mail.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9073-5427>

Аннотация. Предметом рассмотрения многих научных работ являются оксиды иттрия и алюминия, а также сложные иттрий-алюминиевые оксидные композиции. Во многом проявляемый к ним интерес определяется потребностью современной оптоэлектронной техники в материалах с улучшенными оптическими, физико-химическими и механическими свойствами. В подавляющем большинстве работ внимание исследователей сконцентрировано на индивидуальных оксидных фазах, а также фазах граната и перовскита. Исследование композиций сложного фазового состава ограничены, несмотря на потенциальные возможности их применения в качестве компактных люминесцентных сенсоров электромагнитного излучения и в ряде других применений. Люминесцирующие порошки сложного фазового состава на основе оксидов иттрия и алюминия при атомарном соотношении $Y^{3+} : Al^{3+} = 3 : 5$ нами синтезированы термическим разрушением активированных европием(III) гелеобразных систем, приготовленных на основе этилацетата (ЭА). Основными компонентами порошков в зависимости от состава исходных смесей и условий синтеза являются оксиды иттрия, европия, сложные оксиды иттрия и алюминия, а также оксифториды иттрия различного состава. Ионы Eu^{3+} формируют активаторные центры в структуре оксидных и оксифторидных фаз. Люминесценция порошков связана с возвращением 4f-электронов ионов Eu^{3+} из метастабильного 5D_0 в основное электронное состояние. Возбуждение люминесценции происходит в результате перехода электронов из основного 7F_0 в возбужденные электронные состояния, переноса энергии колебательного движения оксоанионной матрицы на возбужденные уровни энергии и перехода 2p-электронов ионов кислорода на вакантные 4f-орбитали ионов Eu^{3+} . Изменения мультиплетности и интенсивности полос и их отдельных компонент в спектрах связаны с входжением атомов фтора в состав европиевых активаторных центров и влиянием ионов Al^{3+} на их симметрию в фторированных иттрий-алюминиевых оксидных фазах. Искажение параметров элементарных ячеек подтверждает глубокое взаимодействие фаз, оказывающее влияние на симметрию и люминесценцию активаторных центров, которые начинают формироваться в результате сильного координационного взаимодействия солей в исходном растворе и далее в гелеобразной системе на основе этилацетата.

Ключевые слова: золь-гель синтез, этилацетат, фторированные иттрий-алюминиевые композиции, лантаноиды, европий, люминесценция.

Для цитирования: Люминесценция ионов европия(III) во фторированной иттрий-алюминиевой оксидной матрице / А. П. Худяков [и др.] // Ползуновский вестник. 2024. № 1, С. 264–274. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.01.034. EDN: <https://elibrary.ru/GYLNQT>.

Original article

LUMINESCENCE OF EUROPIUM(III) IONS IN A FLUORINATED YTTRIUM-ALUMINUM OXIDE MATRIX

Alexander P. Khudyakov ¹, Nikolay A. Omelko ², Vladimir P. Smagin ³,
Lina V. Zatonskaya ⁴, Vladimir A. Novozhenov ⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Altai State University, Barnaul, Russia

¹ hudyakov.aleksandr@inbox.ru, <https://orcid.org/0009-0006-6742-9145>

² omelkokola@mail.ru

³ smaginV@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4782-6355>

⁴ zatonskayalv@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2842-2710>

⁵ novozhenov@mail.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9073-5427>

Abstract. *The subject of many scientific works is oxides of yttrium and aluminum, as well as complex yttrium-aluminum oxide compositions. In many ways, the interest shown in them is determined by the need of modern optoelectronic technology for materials with improved optical, physico-chemical and mechanical properties. In the vast majority of works, the attention of researchers is concentrated on individual oxide phases, as well as garnet and perovskite phases. Research on compositions of complex phase composition is limited, despite the potential for their use as compact luminescent sensors of electromagnetic radiation and in a number of other applications. We synthesized luminescent powders of complex phase composition based on yttrium and aluminum oxides at the atomic ratio $Y^{3+} : Al^{3+} = 3 : 5$ by thermal destruction of europium(III) activated gel systems prepared on the basis of ethyl acetate. The main components of the powders, depending on the composition of the initial mixtures and synthesis conditions, are oxides of yttrium, europium, complex oxides of yttrium and aluminum, as well as yttrium oxyfluorides of various compositions. Eu^{3+} ions form activator centers in the structure of oxide and oxyfluoride phases. The luminescence of powders is associated with the return of 4f-electrons of Eu^{3+} ions from the metastable 5D_0 to the ground electronic state. Excitation of luminescence occurs as a result of the transition of electrons from the ground 7F_0 to excited electronic states, the transfer of energy from the vibrational motion of the oxoanion matrix to excited energy levels, and the transition of 2p-electrons of oxygen ions to vacant 4f-orbitals of Eu^{3+} ions. Changes in the multiplicity and intensity of bands and their individual components in the spectra are associated with the inclusion of fluorine atoms in the composition of europium activator centers and the influence of Al^{3+} ions on their symmetry in fluorinated yttrium-aluminum oxide phases. The distortion of the unit cell parameters confirms the deep interaction of phases, which affects the symmetry and luminescence of activator centers, which begin to form as a result of the strong coordination interaction of salts in the initial solution and further in the gel-like system based on ethyl acetate.*

Keywords: *sol-gel synthesis, ethyl acetate, fluorinated yttrium-aluminum compositions, lanthanides, europium, luminescence.*

For citation: Khudyakov, A.P., Omelko, N.A., Smagin, V.P., Zatonskaya, L.V. & Novozhenov, V.A. (2024). Luminescence of europium(III) ions in a fluorinated yttrium-aluminum oxide matrix. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 264-274. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.01.034. EDN: <https://elibrary.ru/GYLNQT>.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на многолетнее применение оксидов иттрия и алюминия в оптике, новые пути синтеза и свойства их композиций являются предметом рассмотрения многих научных работ [1–7]. Проявляемый к ним интерес определяется потребностью современной оптоэлектронной техники в материалах с улучшенными оптическими, физико-химическими и механическими свойствами.

Фторирование оксидов влияет на их оптические свойства [8, 9]. При соответствующим

условиях в результате синтеза получают индивидуальные фторсодержащие фазы, а также смеси на основе фторидов, оксидов и оксифторидов металлов [8–10]. При вхождении атомов фтора в состав активаторных центров увеличивается эффективность преобразования поглощенной энергии в люминесценцию, а также вероятности обмена энергией между активаторными центрами различного состава и симметрии [8, 9, 11].

Значительное влияние на формирование активаторных центров оказывает способ синтеза материалов. Он включает стадии по-

лучения предшественников в виде неагломерированных порошков, формирования компактных образцов и, при соответствии структурным и размерным требованиям, спекания до состояния керамики [12, 13].

Для получения компактных образцов люминофоров, сенсоров излучения, визуализирующих слоев применяются порошки заданного состава, формы и размера частиц [14]. При применении золь-гель технологий их синтезируют преимущественно в водной среде с последующим отжигом при температурах > 1000 °С [15, 16]. Исходными веществами синтеза являются нитраты, ацетаты, оксалаты металлов [17, 18]. Фтор вводят в составе фторида аммония [19]. В процессе синтеза в водной среде и гидролиза образуются гидроксоформы продуктов. Люминесценция лантаноидов эффективно тушится на колебательных оборотах гидроксильных групп. Замена воды органическими растворителями уменьшает влияние гидроксильных групп, а также изменяет всю систему физико-химических равновесий в исходных растворах и в гелеобразных составах, определяющих состав координационной сферы и связи ионов активатора.

Использование водно-органических и органических растворов в качестве среды золь-гель синтеза активированных оксидов иттрия и алюминия представлено в работах [20, 21]. Применение этилацетата для приготовления гелеобразных систем описано нами в работах [22–24]. В отличие от полярных растворителей, ограниченная взаимная растворимость в системе «вода – этилацетат» позволила практически полностью исключить воду из состава термически разлагаемых смесей. Применение в качестве носителей ионов иттрия и европия солей трифторуксусной кислоты исключило необходимость дополнительного введения фторирующих агентов. Особая димерная структура трифторацетатов лантаноидов в кристаллическом состоянии [25] и в среде этилацетата [26] обеспечивала высокую концентрацию солей в исходных растворах и образование гелеобразных систем при постепенном удалении растворителя. Система координационных связей лантаноидов с кислородом и фтором в трифторацетатах, являясь важным фактором начальной стадии формирования активаторных центров уже при подготовке термически разлагаемых систем, обеспечивала образование сильно взаимодействующих фторсодержащих фаз в составе продуктов термолиза [22–24].

Учитывая, что фазовый состав продуктов зависит от состава исходных систем, атомарных соотношений катионов и фтора, а также от условий синтеза конечных продуктов, цель дан-

ной работы состояла в установлении влияния температуры синтеза и концентрации ионов Eu^{3+} на люминесценцию фторированных иттрий-алюминиевых оксидных композиций сложного фазового состава, синтезированных термическим разрушением гелеобразных систем, приготовленных на основе этилацетата, содержащих ионы алюминия и иттрия в атомарном соотношении 3 : 5.

Использование в качестве активатора ионов Eu^{3+} направлено на расширение номенклатуры люминофоров красного свечения, а также, исходя из их электронной структуры и энергетической диаграммы, относительной легкости тушения и сенсibilизации люминесценции, на получение новой информации о спектральных свойствах лантаноидсодержащих систем [27, 28].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проведен по методике [24]. В качестве исходных веществ использованы трифторацетаты иттрия и европия. Навески трифторацетата европия рассчитывали, исходя из содержания ионов Eu^{3+} в конечном продукте 1.0, 3.0 и 5.0 ат. % от содержания атомов иттрия. После растворения солей иттрия и европия в этилацетате в раствор вносили навеску нитрата алюминия (х.ч.). Ее рассчитывали исходя из атомарного соотношения $\text{Y}^{3+} : \text{Al}^{3+} = 3 : 5$. Растворы нагревали до кипения. При комнатной температуре испаряли этилацетат до образования гелеобразных систем. Далее нагревали в муфельной печи на воздухе при температурах 600 °С, 800 °С и 900 °С в течение 4 ч. В результате получены белые кристаллические порошки. Они исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), электронной и колебательной спектроскопии по методикам, приведенным в работах [22, 23]. РФА выполнен на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 с использованием баз данных PCPDFWIN и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции зарегистрированы при комнатной температуре на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301PC. Ширина входного и выходного окон монохроматора составляла 1.5 нм–1.5 нм. В отдельных случаях она была равна 3 нм–1.5 нм (отмечено в подписях к рисункам 1 и 2). Колебательные спектры зарегистрированы на ИК-Фурье спектрометре «Infracum FT 801». Для исследования были подготовлены таблетки вещества в KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В спектрах люминесценции порошков зарегистрированы полосы ${}^5D_{0,1} \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$ электронных переходов ионов Eu^{3+} (рису-

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1 2024

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ ЕВРОПИЯ(III) ВО ФТОРИРОВАННОЙ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ОКСИДНОЙ МАТРИЦЕ

нок 1). С увеличением температуры синтеза увеличивалась их мультиплетность. В спектрах образцов, синтезированных при 900 °С, мультиплетность полос магнитно-дипольного $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ и электро-дипольных $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ электронных переходов равна ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, мультиплетность 3) или приближается ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, мультиплетность 4 из 5) к ее максимальным значениям (рисунок 1, спектр 4, $\lambda_{\text{в}} = 240$ нм). Наблюдается гипсохромное

смещение коротковолновой компоненты полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ электронного перехода (рисунок 1, спектры 3 и 4). Максимальное смещение до длины волны 610 нм происходит при возбуждении люминесценции излучением с длиной волны 240 нм (рисунок 1, спектр 4). Полосы люминесценции неоднородно уширены, особенно у основания. Уширение связано с образованием близких по симметрии активаторных центров.

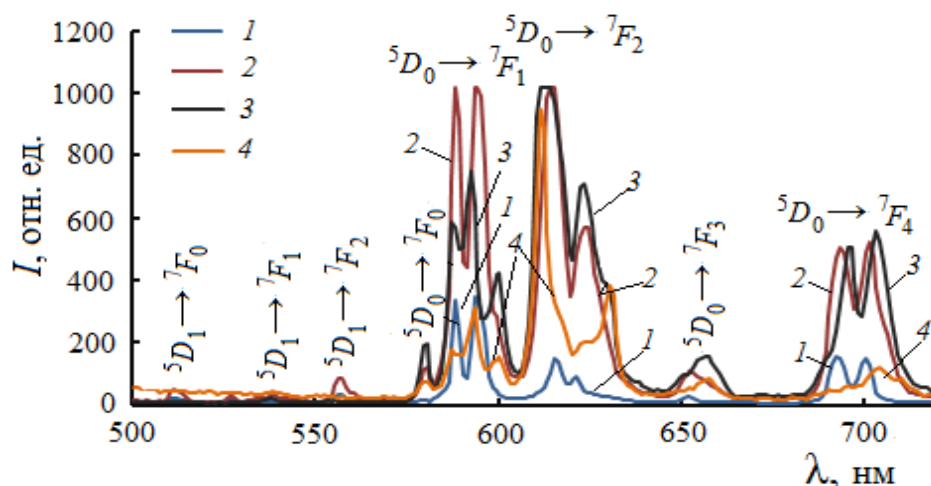


Рисунок 1 – Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{в}} = 394$ нм) образцов, синтезированных при температурах: 600 °С (3 нм – 1.5 нм) (1), 800 °С (2), 900 °С (3) и 900 °С ($\lambda_{\text{в}} = 240$ нм, 3 нм – 1.5 нм) (4), $C_{\text{Eu}} = 5$ ат. %

Figure 1 – Luminescence spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm) of samples synthesized at temperatures: 600 °С (3 nm – 1.5 nm) (1), 800 °С (2), 900 °С (3) and 900 °С ($\lambda_{\text{ex}} = 240$ nm, 3 nm – 1.5 nm) (4), $C_{\text{Eu}} = 5$ at. %

При увеличении температуры синтеза 600 °С → 800 °С → 900 °С изменяется соотношение пиковых интенсивностей полос $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ электронных переходов. В спектрах люминесценции образцов, синтезированных при 600 °С, более интенсивной является полоса $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ электронного перехода (рисунок 1, спектр 1). При увеличении температуры синтеза пиковые интенсивности наиболее интенсивных компонент полос $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ электронных переходов выравниваются (рисунок 1, спектр 2, 800 °С). Далее, более интенсивной становится полоса $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ электронного перехода (рисунок 1, спектр 3, 900 °С). Соотношение пиковых интенсивностей компонент I_{610}/I_{593} приближается к значению 3, где I_{610} – пиковая интенсивность наиболее интенсивной компоненты полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ электронного перехода, а I_{593} – пиковая интенсивность наиболее интенсивной компоненты полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ электронного перехода. Значение 3 соответствует теоретическому отношению количества центров симметрии C_2 к C_{3i} , занимаемых катионами в узлах кристаллической решетки оксидной иттриевой матрицы [29]. Интенсивность полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ электронного перехода связана с ионами активатора, занимающими бо-

лее симметричные C_{3i} позиции в структуре оксидной матрицы. Интенсивность данной полосы практически не зависит от симметрии активаторных центров. Интенсивность полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ электронного перехода увеличивается при уменьшении симметрии окружения люминесцирующих ионов с C_{3i} до C_2 с исчезновением инверсии. Увеличение интенсивности полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ электронного перехода и возникновение структуры полос в спектрах образцов, полученных при температуре 900 °С, объясняется структурными изменениями в системе « $Y_2O_3 \leftrightarrow YO_2$ », протекающими при температурах больше 700 °С, приводящими к изменению атомарного соотношения атомов кислорода и фтора в составе активаторных центров [8, 30]. Зарегистрированные соотношения интенсивностей данных полос и их изменение с увеличением температуры синтеза косвенно подтверждают преимущественное внедрение ионов Eu^{3+} в оксидную матрицу даже при преобладающей фазе трифторида иттрия.

В спектрах возбуждения люминесценции зарегистрированы полосы, соответствующие переходу электронов из основного 7F_0 в возбужденные электронные состояния ионов Eu^{3+} (рисунок 2).

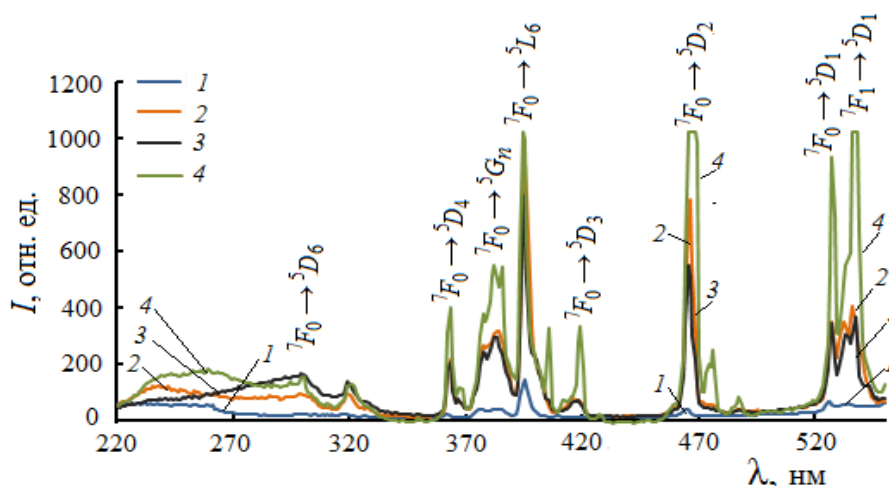


Рисунок 2 – Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{л}} = 615$ нм) образцов, синтезированных при температурах: 600 °С (3 нм – 1.5 нм) (1), 800 °С (2), 900 °С (3) и 900 °С ($\lambda_{\text{л}} = 610$ нм, 3 нм – 1.5 нм) (4), $C_{\text{Eu}} = 5$ ат. %

Figure 2 – Luminescence excitation spectra ($\lambda_{\text{em}} = 615$ nm) of samples synthesized at temperatures: 600 °С (3 nm - 1.5 nm) (1), 800 °С (2), 900 °С (3) and 900 °С ($\lambda_{\text{em}} = 610$ nm, 3 nm - 1.5 nm) (4), $C_{\text{Eu}} = 5$ at. %

Наиболее интенсивной является полоса ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ электронного перехода с максимумом 394 нм (рисунок 2, спектр 1). В спектрах образцов, синтезированных при температуре 900 °С, максимум данной полосы смещается в пределах нескольких нанометров в область коротких волн. С увеличением температуры синтеза образцов в спектрах увеличивается интенсивность полос ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (466 нм) и ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_1$ (> 540 нм) электронных переходов (рисунок 2, спектры 2 и 3). Увеличение интенсивности объясняется внедрением атомов фтора в активаторные оксидные центры с образованием оксифторидов [8]. Широкие спектральные полосы, расположенные при длинах волн меньше 320 нм, связывают [8, 31, 32] с резонансным переносом колебательной энергии матрицы на возбужденные уровни энергии ионов Eu^{3+} . В интервале (225–280) нм, с максимумом в области 256 нм, находятся полосы, связанные с переходом 2p-электронов ионов O^{2-} на 4f-орбиталь ионов Eu^{3+} [8, 31, 32]. Невысокая интенсивность данных полос объясняется большой долей фторидной и оксифторидных фаз, особенно при температуре синтеза 600 °С, и влиянием фтора в составе активаторных центров. Увеличение интенсивности полосы с максимумом в области 240 нм (рисунок 2, спектры 1 и 2) объясняется переходом YF_3 в оксифториды YOF и $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ и, соответственно, увеличением доли ионов кислорода в составе активаторных центров при увеличении температуры синтеза до 800 °С. Перераспределение интенсивности компонент широкой полосы в области 300 нм (ри-

сунк 2, спектр 3, 900 °С) связано с увеличением роли фоновых колебательных возбуждений при формировании матрицы на основе YOF . Восстановление структуры полосы возбуждения (рисунок 2, спектр 4, $\lambda_{\text{л}} = 610$ нм) показывает вклад ее отдельных компонент в неоднородное уширение полос люминесценции при изменении длины волны возбуждающего излучения.

Наблюдаемые изменения в спектрах возбуждения люминесценции и люминесценции объяснены, исходя из фазового состава продуктов, формирующегося при разрушении гелеобразных составов на основе этилацетата при различной температуре. В соответствии с данными [25, 26] разложение тригидратов трифторацетатов лантаноидов и иттрия начинается при температуре ~140 °С потерей двух молекул воды. При 200 °С они теряют третью молекулу воды. При этом в результате изомерного структурного превращения она участвует в образовании гидроксоформы солей [25]. При температуре 400 °С образуются фториды металлов, которые через стадию образования оксифторидов различного состава переходят в оксиды металлов. При температуре больше 700 °С в системе « $\text{Y}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{YOF}$ » происходят обратимые структурные изменения. При дальнейшем нагревании YOF переходит в оксид иттрия [8].

По данным рентгенофазового анализа, в составе продуктов синтеза, полученных при температуре 600 °С, основными фазами являются трифторид иттрия (YF_3 , ромбическая сингония; пространственная группа (п.г.) $R\bar{3}m$), оксифторид иттрия (YOF , гексагональная сингония; п.г. $R3m$). Присутствуют фазы оксидов иттрия (куби-

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ ЕВРОПИЯ(III) ВО ФТОРИРОВАННОЙ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ОКСИДНОЙ МАТРИЦЕ

ческая сингония, п.г. Ia3) и алюминия (гексагональная сингония, п.г. R3c), а также гидроксида европия $\text{Eu}(\text{OH})_3$ (гексагональная сингония; п.г. R63/m). Образование гидроксиформ продуктов, полученных при температуре синтеза 600 °C, подтверждено методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах образцов зарегистрирована полоса поглощения при значениях волновых чисел больше 3000 см^{-1} . Она связана с валентными колебаниями O–H связей. Интенсивность спектральной полосы уменьшается с увеличением температуры синтеза образцов. Поглощение в данной спек-

тральной области не зарегистрировано в ИК-спектрах образцов, синтезированных при температуре 900 °C. Образование $\text{Eu}(\text{OH})_3$ связано с молекулами кристаллизационной воды в составе исходных солей [24, 25]. Учитывая небольшую концентрацию ионов Eu^{3+} (≤ 5.0 ат. %), искажение параметров элементарных ячеек и плотности иттриевых и европиевых фаз объясняем вхождением ионов Eu^{3+} в кристаллическую структуру иттриевых и иттрий-алюминиевых оксидных и оксифторидных фаз.

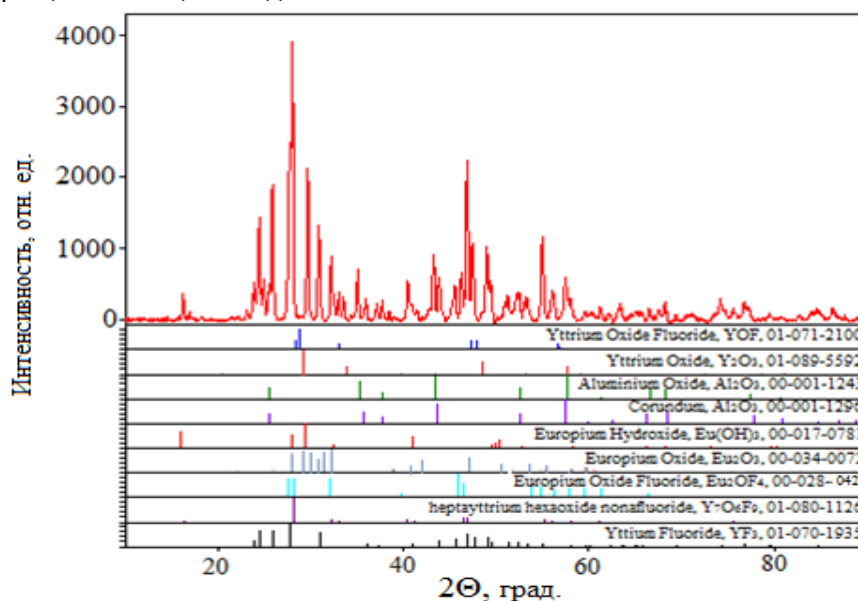


Рисунок 3 – Рентгенограмма порошка и штрих-рентгенограммы компонентов, $T = 800 \text{ °C}$ [24]

Figure 3 – X-ray powder and X-ray diffraction patterns of components, $T = 800 \text{ °C}$ [24]

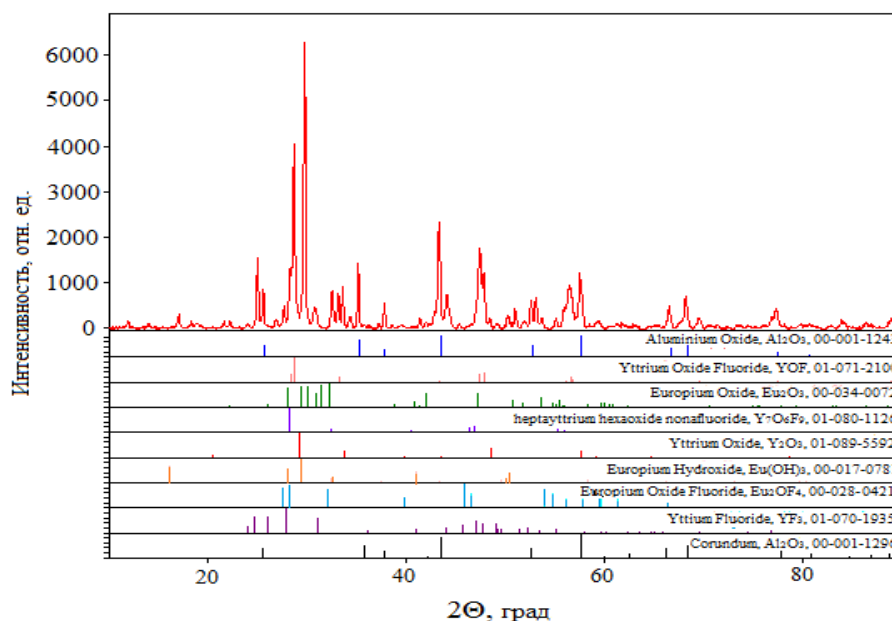


Рисунок 4 – Рентгенограмма порошка и штрих-рентгенограммы компонентов, $T = 900 \text{ °C}$

Figure 4 – X-ray powder and X-ray diffraction patterns of components, $T = 900 \text{ °C}$

Рентгенограммы образцов, синтезированных при температурах 800 °С и 900 °С, приведены на рисунках 3 [24] и 4. Зарегистрировано образование продуктов сложного фазового состава. Отметим уменьшение доли фторида иттрия и гидроксида европия при увеличении температуры синтеза. Присутствуют фазы оксифторидов иттрия состава YOF (гексагональная сингония, п.г. R3m) и $Y_7O_6F_9$ (ромбическая структура, нецентросимметричная п.г. Abm2). Образование низко симметричной фазы Eu_2O_3 (моноклинная модификация, п.г. C12/m1) и значительные искажения параметров элементарных ячеек фаз подтверждают вхождение ионов Eu^{3+} в кристаллическую решетку иттрий-алюминиевых фаз, которые образуют матрицу. Например, это можно связать с образованием $(Y_{1-x}Eu_x)F_3$, $(Y_{1-x}Eu_x)OF$, $(Y_{1-x}Eu_x)_7O_6F_9$, $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$, $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3 \cdot Al_2O_3$.

По общему виду рентгенограммы (рисунок 4) можно сделать заключение об улучшении однородности состава и структуры продуктов, синтезированных при 900 °С.

При увеличении концентрации ионов европия изменяются соотношения интенсивностей рефлексов, некоторые рефлексы на рентгенограммах не регистрируются. Наблюдаемые изменения связаны не только с влиянием ионов Eu^{3+} , но и с изменением фазового состава в результате возрастания в продуктах доли

атомов фтора, которое обусловлено увеличением концентрации трифторацетата европия в исходных системах. Изменения состава и структуры продуктов синтеза, происходящие с увеличением концентрации трифторацетата европия в составе исходных систем, отражаются на их спектрах. Пиковые интенсивности полос люминесценции линейно увеличиваются с ростом концентрации ионов Eu^{3+} (рисунок 5, 800 °С). Линейная зависимость $I_{\text{л}} = f(C_{Eu})$ подтверждает их равномерное распределение в матрице, вероятнее всего, как было отмечено ранее, это оксидная матрица.

В спектрах образцов, синтезированных при 900 °С, с увеличением концентрации ионов Eu^{3+} наблюдается изменение мультиплетности полос. Изменяются соотношения пиковых интенсивностей отдельных компонент (рисунок 6, спектры 1–3). В большей степени эти изменения проявились в спектрах люминесценции, зарегистрированных при возбуждении излучением с длиной волны 240 нм (рисунок 6, спектр 4). Уменьшение интенсивности полос люминесценции (рисунок 6, спектр 4) относительно интенсивности аналогичных полос в спектре 3 (рисунок 6), при одинаковой концентрации Eu^{3+} , связано со смещением максимумов полос в спектрах возбуждения и люминесценции от длин волн регистрируемого и возбуждающего излучений.

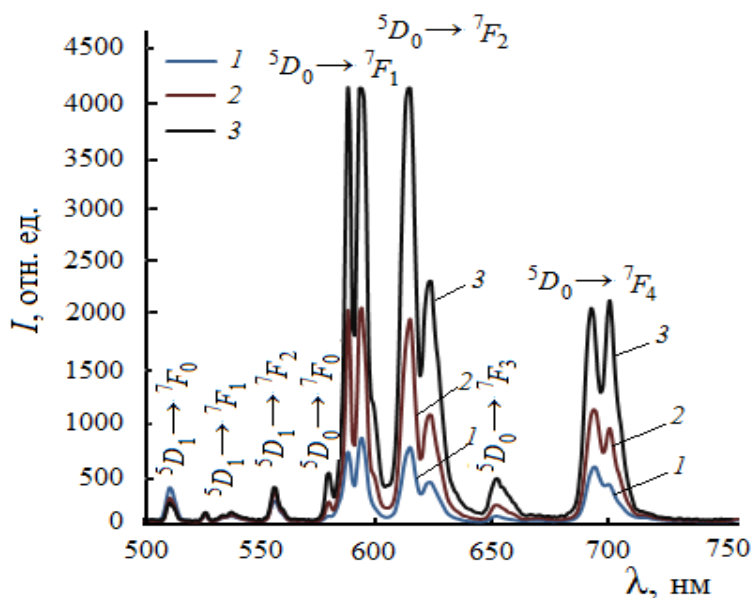


Рисунок 5 – Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{в}} = 394$ нм) образцов, содержащих ионы Eu^{3+} в концентрации: 1.0 ат. % (1), 3.0 ат. % (2) и 5.0 ат. % (3), $T = 800$ °С

Figure 5 – Luminescence spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm) of samples containing Eu^{3+} ions in concentration: 1.0 at. % (1), 3.0 at. % (2) и 5.0 at. % (3), $T = 800$ °С

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ ЕВРОПИЯ(III) ВО ФТОРИРОВАННОЙ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ОКСИДНОЙ МАТРИЦЕ

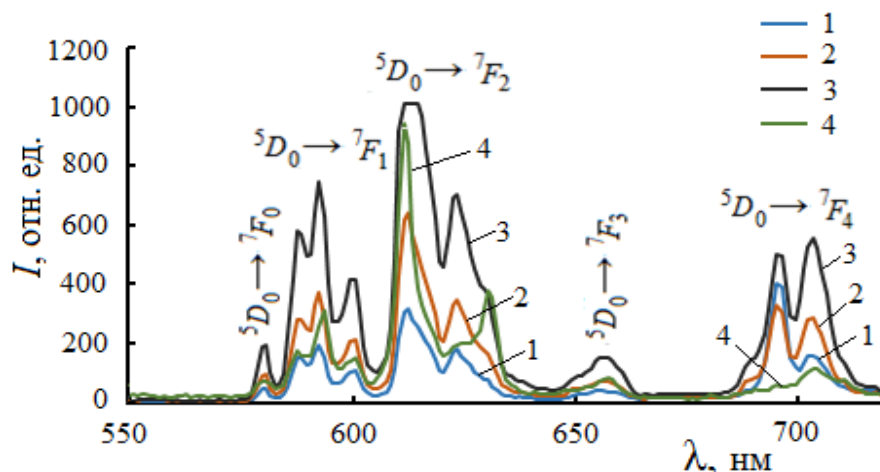


Рисунок 6 – Спектры люминесценции образцов, содержащих ионы Eu^{3+} в концентрации ($\lambda_{\text{в}}$): 1 – 1.0 ат. % (394 нм), 2 – 3.0 ат. % (394 нм), 3 – 5.0 ат. % (394 нм), 4 – 5.0 ат. % (240 нм), $T = 900^\circ\text{C}$

Figure 6 – Luminescence spectra of samples containing Eu^{3+} ions in concentration (λ_{ex}): 1 - 1.0 at. % (394 nm), 2 - 3.0 at. % (394 nm), 3 - 5.0 at. % (394 nm), 4 - 5.0 at. % (240 nm), $T = 900^\circ\text{C}$

В спектрах возбуждения люминесценции (рисунок 7, 900°C) при длинах волн меньше 320 нм полосы одинаково малоинтенсивные. Это связано с уменьшением доли ионов кислорода в составе активаторных центров в оксифторидной матрице. Изменение положения максимума широкой полосы 300 нм (рисунок 7, спектр 3) и 250 нм (рисунок 7, спектр 4) связано с различной вероятностью процессов переноса энергии и перехода электронов на возбужденные уровни энергии

ионов Eu^{3+} , регистрируемые для полос люминесценции 615 нм и 610 нм. Кроме того, в спектрах изменяются мультиплетности и соотношения интенсивностей компонент полос, связанных с собственными электронными переходами в ионах европия. В большей степени эти изменения проявляются в спектрах образцов с его концентрацией, равной 5 ат. %, и при изменении длины волны регистрируемой люминесценции.

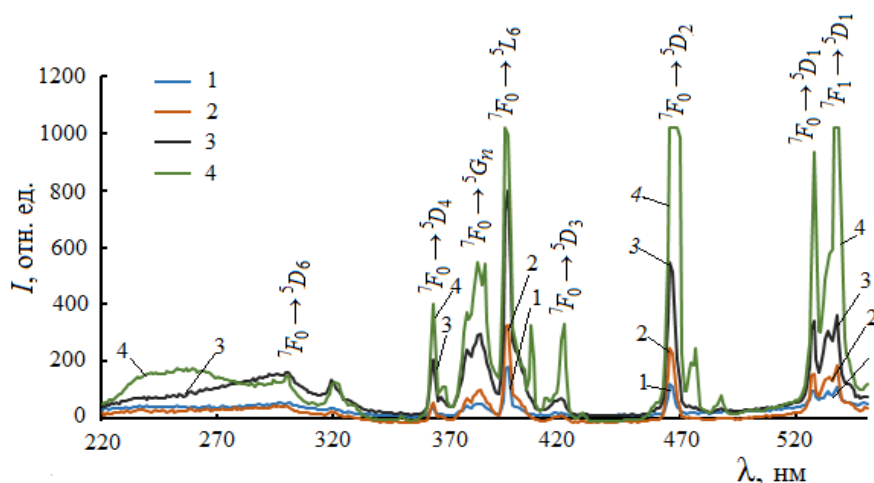


Рисунок 7 – Спектры возбуждения люминесценции образцов ($\lambda_{\text{л}}$): 1 – 1.0 ат. % (615 нм), 2 – 3.0 ат. % (615 нм), 3 – 5.0 ат. % (615 нм), 4 – 5.0 ат. % (610 нм), $T = 900^\circ\text{C}$

Figure 7 – Luminescence excitation spectra of samples (λ_{em}): 1 – 1.0 at. % (615 nm), 2 - 3.0 at. % (615 nm), 3 - 5.0 at. % (615 nm), 4 - 5.0 at. % (610 nm), $T = 900^\circ\text{C}$

ВЫВОДЫ

Таким образом, термическим разрушением гелеобразных систем синтезированы

порошки на основе фторированного оксида иттрия и оксида алюминия. Полученные результаты показывают преимущественное

расположение ионов Eu^{3+} в оксидной иттриевой и иттрий-алюминиевой матрице. Значительное влияние на спектры оказывают атомы фтора, внедряясь в европиевые активаторные центры. При сопоставлении спектров, для образцов, синтезированных при различных концентрациях ионов Eu^{3+} , температуре, атомарном соотношении $\text{Y} : \text{Al}$ ($\text{Y} : \text{Al} = 3 : 5$, рисунки 1 и 2), а также учитывая данные [24] и ($\text{Y} : \text{Al} = 1 : 1$, [22, 23]), отмечено изменение мультиплетности, интенсивности полос и их отдельных компонент. Нивелирование различий в спектрах связано с взаимным влиянием фаз, предпосылки которого возникают при подготовке исходных смесей в малополярном этилацетате вследствие координационного взаимодействия солей в исходном растворе и гелеобразной системе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Progress in Ceramic Lasers / A. Ikesue [et al.] // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2006. V. 36. P. 397–429. doi: 10.1146/annurev.matsci.36.011205.152926.
2. Eu^{3+} – Doped $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) garnets: Synthesis, characterization and investigation of structural and luminescence properties / L. Pavasaryte [et al.] // *Journal of Luminescence.* 2019. V. 212. P. 14–22. doi: 10.1016/j.jlumin.2019.04.005.
3. Fabrication and microstructural characterizations of lasing grade $\text{Nd}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ceramics / D. Yin [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. V. 102(12). P. 7462. doi: 10.1111/jace.16671.
4. Control of defects and their luminescence properties in $\text{Nd}:\text{YAG}$ crystals by laser irradiation / S. Panahibakhsh [et al.] // *Journal of Luminescence.* 2020. V. 218. P. 116813. doi: 10.1016/j.jlumin.2019.116813.
5. Upconversion luminescence in $\text{Cr}^{3+}:\text{YAG}$ single crystal under infrared excitation / M. Chaika [et al.] // *Journal of Luminescence.* 2020. V. 226. P. 117467. doi: 10.1016/j.jlumin.2020.117467.
6. Tailoring the $^3\text{F}_4$ level lifetime in $\text{Tm}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ by Eu^{3+} co-doping for signal processing application / Z. Zhang [et al.] // *Journal of Luminescence.* 2020. V. 222. P. 117107. doi: 10.1016/j.jlumin.2020.117107.
7. Tuned structure of europium-doped Al_2O_3 -yttrium luminescent composites and their spectroscopic behavior / A. Riul [et al.] // *Journal of Luminescence.* 2021. V. 233. P. 117925. doi: 10.1016/j.jlumin.2021.117925.
8. Уклеина И.Ю. Оксифториды иттрия и PЗЭ: синтез, люминесценция и оптика: дис. ... канд. хим. наук. Ставрополь : СтГУ, 2005. 158 с.
9. Rakov N., Maciel G.S. Comparative Study of Er^{3+} and Tm^{3+} Co-Doped YOF and Y_2O_3 Powders as Red Spectrally Pure Upconverters // *Opt. Mater.* 2013. V. 35. P. 2372–2375. doi: 10.1016/j.optmat.2013.06.037.
10. Fabrication and luminescent enhancement of Eu^{3+} -doped $\text{Y}_2\text{O}_3@$ YOF core-shell nanocrystals / Y. Tian [et al.] // *J. Nanosci Nanotechnol.* 2011. V. 11, № 11. P. 9631–9635. doi: 10.1166/jnn.2011.5312.
11. Неорганические нанофториды и наноконпозиты на их основе / С.В. Кузнецов [и др.] // *Успехи химии.* 2006. Т. 75, № 12. С. 1193–1211.
12. Исследование структуры и люминесцентных свойств наночастиц $\text{YAG}:\text{Eu}$ / М.Д. Михайлов [и др.] // *Современные проблемы науки и образования.* 2012. № 4. С. 335.
13. Сиглова Н.В. Исследование люминесцентных свойств и разработка технологии производства катодолюминофоров красного цвета свечения на основе Y_2O_3 для дисплейных и проекционных ЭЛТ: дис. ... канд. хим. наук. Ставрополь: СтГУ, 2003. 143 с.
14. Синтез и спекание субмикронных частиц ИАГ: Nd , полученных из карбонатных прекурсоров / Т.Ю. Коломиец [и др.] // *Неорганические материалы.* 2017. Т. 53, № 8. С. 890–899. doi: 10.7868/S0002337X17080152.
15. Luminescent Properties of Rare Earth (Er, Yb) Doped Yttrium Aluminium Garnet Thin Films and Bulk Samples Synthesised by an Aqueous Sol-Gel Technique / E. Garskaite [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society.* 2010. V. 30. P. 1707–1715. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.001.
16. Modified Pechini method for the synthesis of weakly-agglomerated nanocrystalline yttrium aluminium garnet (YAG) powders / D.V. Mamonova [et al.] // *Materials Chemistry and Physics.* 2017. V. 189. P. 245–251. doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.12.025.
17. Multicolour and upconversion fluorescence of lanthanide doped Vernier phase yttrium oxyfluoride nanocrystals / T. Wen [et al.] // *J. Mater. Chem. C.* 2013. V. 1. P. 1995–2001.
18. Об аномальной эффективности люминесценции субмикронного фосфора $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ / Т.А. Помелова [и др.] // *Физика твердого тела.* 2014. Т. 56, № 12. С. 2410–2419.
19. Structural and spectroscopic analyses of europium doped yttrium oxyfluoride powders prepared by combustion synthesis / N. Rakov [et al.] // *Journal of Applied Physics.* 2013. V. 114(4). P. 043517. doi: 10.1063/1.4816623.
20. Morphology Control and Luminescence Properties of $\text{YAG}:\text{Eu}$ Phosphors Prepared by Spray Pyrolysis / Y.H. Zhou [et al.] // *Materials Research Bulletin.* 2003. V. 38, № 8. P. 1289–1299. doi: 10.1016/S0025-5408(03)00141-7.
21. Cho T.H., Shin S.C. Novel synthetic method for the preparation of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ red phosphors // *J. of Adv. Science.* 2006. V. 18, № 3–4. P. 229–234. doi: 10.2978/jasas.18.229.
22. Смагин В.П., Худяков А.П. Влияние условий синтеза на люминесценцию европийсодержащих композиций на основе оксида и оксифторидов иттрия // *Неорганические материалы.* 2019. Т. 55, № 1. С. 67–79. doi: 10.1134/S0002337X19010147.
23. Смагин В.П., Худяков А.П. Фотолюминесценция европийсодержащих композиций на основе фторированных оксидов иттрия и алюминия // *Неорганические материалы.* 2020. Т. 56, № 10. С. 1095–1106. doi: 10.31857/S0002337X20100140.
24. Смагин В.П., Худяков А.П., Бирюков А.А. Синтез и фотолюминесценция фторированных иттрий-алюминиевых оксидных композитов // *Не-*

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ ЕВРОПИЯ(III) ВО ФТОРИРОВАННОЙ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ОКСИДНОЙ МАТРИЦЕ

органические материалы. 2021. Т. 57, № 10. С. 1113–1121. doi: 10.31857/S0002337X21100158.

25. Изомерия в димере тригидрата трифтороацетата тербия(III) / В.И. Белый [и др.] // Журнал структурной химии. 2002. Т. 43, № 4. С. 634–641.

26. Смагин В.П., Мокроусов Г.М. Физико-химические аспекты формирования и свойства оптически прозрачных металлосодержащих полимерных материалов : монография. Барнаул : Изд-во Алт. ун-та, 2014. 258 с.

27. Dieke G.H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. New York : Interscience Publishers, 1968. 457 p.

28. Binnemans K. Interpretation of europium(III) spectra // Coordination Chemistry Reviews. 2015. V. 295. P. 1–45. doi: 10.1016/j.ccr.2015.02.015.

29. Манаширов О.Я., Зверева Е.М., Воробьев В.А. Сравнительное исследование различных классов люминофоров, активированных ионами Yb^{3+} , при ИК-возбуждении // Вестник Южного научного центра РАН. 2012. Т. 8, № 4. С. 38–49.

30. Смагин В.П., Еремина Н.С., Мичуева З.В. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства композиций (Y_2O_3 -YOF) : Ln(III) // Неорганические материалы. 2017, Т. 53, № 8. С. 851–860. doi: 10.7868/S0002337X17080103.

31. Synthesis and fabrication of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ thin films for electroluminescent applications: Optical and structural characteristics / G. Alarcón-Flores [et al.] // Materials Chemistry and Physics. 2015. V. 149–150. P. 34–42. doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.09.020.

32. Ćirić A., Stojadinović S. Structural and photoluminescence properties of Y_2O_3 and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ln}^{3+}$ (Ln = Eu, Er, Ho) films synthesized by plasma electrolytic oxidation of yttrium substrate // Journal of Luminescence. 2020. V. 217. P. 116762. doi: 10.1016/j.jlumin.2019.116762.

Информация об авторах

А. П. Худяков – аспирант кафедры техносферной безопасности и аналитической химии, институт химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».

Н. А. Омелько – студент кафедры техносферной безопасности и аналитической химии, институт химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».

В. П. Смагин – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры техносферной безопасности и аналитической 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».

В. А. Новоженев – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической и неорганической химии, институт химии и хими-

ко-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».

REFERENCES

1. Ikesue, A., Aung, Y.L., Taira, T., Kamimura, T., Yoshida, K. & Gary L. Messing, G.L. (2006). Progress in Ceramic Lasers. *Annu. Rev. Mater. Res.*, (36), 397-429. doi: 10.1146/annurev.matsci.36.011205.152926.

2. Pavasaryte, L., Katelnikovas, A., Momot, A., Reekmans, G., Hardy, A., Van Bael, M., Adriaensens, P., Yang, T.C.K. & Kareiva, A. (2019). Eu^{3+} -Doped $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Ln = Er, Tm, Yb, Lu) garnets: Synthesis, characterization and investigation of structural and luminescence properties. *Journal of Luminescence*, (212), 14-22. doi: 10.1016/j.jlumin.2019.04.005.

3. Yin, D., Wang, J., Liu, P., Zhu, H., Yao, B., Dong, Z. & Tang, D. (2019). Fabrication and microstructural characterizations of lasing grade $\text{Nd}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 102(12), 7462. doi: 10.1111/jace.16671.

4. Panahibakhsh, S., Bahramian, R., Jaber, M. & Jelvani, S. (2020). Control of defects and their luminescence properties in $\text{Nd}:\text{YAG}$ crystals by laser irradiation. *Journal of Luminescence*, (218), 116813. doi: 10.1016/j.jlumin.2019.116813.

5. Chaika, M., Tomala, R., Vovk, O., Nizhankovskiy, S., Mancardi, G. & Strek, W. (2020). Upconversion luminescence in $\text{Cr}^{3+}:\text{YAG}$ single crystal under infrared excitation. *Journal of Luminescence*, (226), 117467. doi: 10.1016/j.jlumin.2020.117467.

6. Zhang, Z., Louchet-Chauvet, A., Morvan, L., Berger, P., Goldner, P. & Ferrier, A. (2020). Tailoring the $^3\text{F}_4$ level lifetime in $\text{Tm}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ by Eu^{3+} co-doping for signal processing application. *Journal of Luminescence*, (222), 117107. doi: 10.1016/j.jlumin.2020.117107.

7. Riul, A., da Fonseca, F.A.A., Pugina, R.S. & Caiu, J.M.A. (2021). Tuned structure of europium-doped Al_2O_3 -yttrium luminescent composites and their spectroscopic behavior. *Journal of Luminescence*, (233), 117925. doi: 10.1016/j.jlumin.2021.117925.

8. Ukleina, I.Yu. (2005). Yttrium and lanthanide oxyfluorides: synthesis, luminescence, and optical properties. (In Russ.).

9. Rakov, N. & Maciel, G.S. (2013). Comparative Study of Er^{3+} and Tm^{3+} Co-Doped YOF and Y_2O_3 Powders as Red Spectrally Pure Upconverters. *Opt. Mater.*, (35), 2372-2375. doi: 10.1016/j.optmat.2013.06.037.

10. Tian, Y., Chen, B., Hua, R., Sun, J., Cheng, L., Zhong, H., Li, X., Zhang, J., Meng, Q. & Chen, M. (2011). Fabrication and luminescent enhancement of Eu^{3+} -doped $\text{Y}_2\text{O}_3@$ YOF core-shell nanocrystals. *J. Nanosci Nanotechnol.*, 11(11), 9631-9635. doi: 10.1166/jnn.2011.5312.

11. Kuznetsov, S.V., Osiko V.V., Tkatchenko, E.A. & Fedorov, P.P. (2006). Inorganic nanofluorides and related nanocomposites. *Russian Chemical Reviews*, 75(12), 1065-1082. (In Russ.). doi: 10.1070/RC2006v075n12ABEH003637.

12. Mikhaylov, M.D., Semencha, A.V., Kolesnikov, I.E. & Manshina, A.A. (2012). Structural and luminescent properties of $\text{YAG}:\text{Eu}$ nanoparticles. *Modern problems of science and education*, (4), 10. (In Russ.).

13. Siglovaya, N.V. (2003). Luminescence properties and fabrication of Y_2O_3 -based red cathodoluminescent phosphors for display and projection CRTs. Stavropol. (In Russ.).

14. Kolomiets, T.Y., Tel'nova, G.B., Ashmarin, A.A., Chelpanov, V.I., Solntsev, K.A. (2017). Synthesis and sintering of submicron $\text{Nd}:\text{YAG}$ particles prepared from carbonate precursors. *Inorganic materials*, 53(8), 874-882. (In Russ.). doi: 10.1134/S0020168517080076.

15. Garskaite, E., Lindgren, M., Einarsrud, M.-A. & Grande, T. (2010). Luminescent Properties of Rare Earth (Er, Yb) Doped Yttrium Aluminium Garnet Thin Films and Bulk Samples Synthesised by an Aqueous Sol-Gel Technique. *Journal of the European Ceramic Society*, (30), 1707-1715. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.001.

16. Mamonova, D.V., Kolesnikov, I.E., Manshina, A.A., Mikhailov, M.D. & Smirnov, V.M. (2017). Modified Pechini method for the synthesis of weakly-agglomerated nanocrystalline yttrium aluminum garnet (YAG) powders. *Materials Chemistry and Physics*, (189), 245-251. doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.12.025.
17. Wen, T., Luo, W., Wang, Y., Zhang, M., Guo, Y., Yuan, J., Ju, J., Wang, Y., Liao, F. & Yang, B. (2013). Multi-colour and upconversion fluorescence of lanthanide doped Vernier phase yttrium oxyfluoride nanocrystals. *J. Mater. Chem. C.*, (1), 1995-2001.
18. Pomelova, T.A., Bakovets, V.V., Korol'kov, I.V., Antonova, O.V. & Dolgovsova, I.P. (2014). On the abnormal efficiency of the luminescence of submicron-sized phosphor $Y_2O_3:Eu^{3+}$. *Physics of the Solid State*, 56(12), 2496-2506. (In Russ.). doi: 10.1134/S1063783414120269.
19. Rakov, N., Guimarães, R.B., Lozano, B.W. & Maciel, G.S. (2013). Structural and spectroscopic analyses of europium doped yttrium oxyfluoride powders prepared by combustion synthesis. *Journal of Applied Physics*, 114(4), 043517. doi: 10.1063/1.4816623.
20. Zhou, Y.H., Lin, J., Yu, M., Han, S.M., Wang, S.-B. & Zhang, H. (2003). Morphology Control and Luminescence Properties of YAG:Eu Phosphors Prepared by Spray Pyrolysis. *Materials Research Bulletin*, 38(8), 1289-1299. doi: 10.1016/S0025-5408(03)00141-7.
21. Cho, T.H. & Shin, S.C. (2006). Novel synthetic method for the preparation of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ red phosphors. *J. of Adv. Science*, 18(3-4), 229-234. doi: 10.2978/jsas.18.229.
22. Smagin, V.P. & Khudyakov, A.P. (2019). Effect of synthesis conditions on the luminescence of europium-containing materials based on yttria and yttrium oxyfluorides. *Inorganic materials*, 55(1), 64-76. (In Russ.). doi: 10.1134/S002016851901014X.
23. Smagin, V.P. & Khudyakov, A.P. (2020). Photoluminescence of europium-containing materials based on fluorinated yttria and alumina. *Inorganic materials*, 56(10), 1039-1049. (In Russ.). doi: 10.1134/S0020168520100143.
24. Smagin, V.P., Khudyakov, A.P. & Biryukov, A.A. (2021). Synthesis and photoluminescence of fluorinated yttria-alumina composites. *Inorganic materials*, 57(10), 1052-1060. (In Russ.). doi: 10.1134/S0020168521100150.
25. Belyi, V.I., Rastorguev, A.A., Remova, A.A., Romanenko, G.V. & Sokolova, N.P. (2002). Isomerism in the Terbium(III) Trifluoroacetate Trihydrate Dimer. *Journal of Structural Chemistry*, 43(4), 587-594. (In Russ.). doi: 10.1023/A:1022088218110.
26. Smagin, V.P. & Mokrousov, G.M. (2014). *Physico-chemical Aspects of Formation and Properties of Optically Transparent Metal-Containing Polymer Materials: Monograph*. Barnaul: Altai State University. (In Russ.).
27. Dieke, G.H. (1968). *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. New York: Interscience Publishers.
28. Binnemans, K. (2015). Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, (295), 1-45. doi: 10.1016/j.ccr.2015.02.015.
29. Manashirov, O.Ya., Zvereva, E.M. & Vorobev, V.A. (2012). A comparative study of different classes of phosphors doped with Yb^{3+} ions at IR-excitation. *Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 8(4), 38-49. (In Russ.).
30. Smagin, V.P., Eremina, N.S. & Michueva, Z.V. (2017). Synthesis and luminescence spectra of $(Y_2O_3-YOF):Ln(III)$ composites // *Inorganic materials*, 53(8), 838-846. (In Russ.). doi: 10.1134/S0020168517080167.
31. Alarcón-Flores, G., García-Hipólito, M., Aguilar-Frutos, M., Carmona-Téllez, S., Martínez-Martínez, R., Campos-Arias, M.P., Zaleta-Alejandre, E. & Falcony, C. (2015). Synthesis and fabrication of $Y_2O_3:Tb^{3+}$ and $Y_2O_3:Eu^{3+}$ thin films for electroluminescent applications: Optical and structural characteristics. *Materials Chemistry and Physics*, 149-150, 34-42. doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.09.020.
32. Čirč, A. & Stojadinović, S. (2020). Structural and photoluminescence properties of Y_2O_3 and $Y_2O_3:Ln^{3+}$ (Ln = Eu, Er, Ho) films synthesized by plasma electrolytic oxidation of yttrium substrate. *Journal of Luminescence*, (217), 116762. doi: 10.1016/j.jlum.2019.116762.

Information about the authors

A.P. Khudyakov - graduate student of the Department of Technosphere Safety and Analytical Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.

N.A. Omelko - student of the Department of Technosphere Safety and Analytical Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.

V.P. Smagin - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor of the Department of Technosphere Safety and Analytical 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.

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.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 23 июня 2023; одобрена после рецензирования 29 февраля 2024; принята к публикации 05 марта 2024.

The article was received by the editorial board on 23 June 2023; approved after editing on 29 Feb 2024; accepted for publication on 05 Mar 2024.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абдуллина А. А.	161	Наумов Н. А.	57
Аверьянова Е. В.	92	Наумова Н. Л.	57
Ананьева Е. С.	224	Неверов Е. Н.	169
Антонникова А. А.	209	Негров Д. А.	240
Афонин Е. Г.	148	Новоженков В. А.	264
Бадамшин А. М.	258	Омелько Н. А.	264
Барылбекова А. Т.	45	Охлопкова А. А.	197
Бондаренко Н. И.	15	Павличенко Т. С.	84
Бурак Л. Ч.	99	Пак Ю. В.	126
Вайтанис М. А.	141	Першакова Т. В.	134
Валеева А. Р.	214	Поволоцкий А. Д.	214
Валиев В. С.	179	Поворознюк С. Н.	258
Варивода А. А.	30	Полонянкин Д. А.	258
Василишин М. С.	205, 209	Путинцев В. Ю.	240
Велисевич Е. А.	57	Резниченко И. Ю.	120
Величко Н. А.	74	Ртищев С. С.	65
Витковская В. П.	84	Рыгалова Е. А.	74
Волощенко Л. В.	84	Салахова Э. И.	161
Габдрахманова Г. Н.	179	Сахаров Ю. В.	229
Глотов А. И.	240	Севостьянова Е. М.	21
Голых Р. Н.	191	Семиряжко Е. С.	134
Горелкина А. Н.,	169	Слуцкая Т. Н.	7
Готлиб Е. М.	214	Смагин В. П.	264
Гурский И. А.	50	Смольникова Я. В.	74
Данилова С. Н.	197	Сомин В. А.	186
Дмитриева О. С.	161	Схаплок Р. Ю.	169
Донченко Т. А.	120	Табакаев А. В.	37
Дудкевич И. А.	224	Табакаева О. В.	37
Ермолаев Е. В.	245	Твердов И. Д.	214
Ефимова Е. С.	197	Творогова А. А.	50
Жуков И. А.	245	Терентьева Ю. В.	234
Затонская Л. В.	264	Тимощук И. В.	169
Зинуров В. Э.	161	Титенков В. В.	161
Иванов О. С.	205, 209	Титов С. С.	205
Иманалиев А. Э.	45	Ткачев Д. А.	245
Каледина М. В.	84	Троян П. Е.	229
Кандрюшин А. А.	186	Туисов А. Г.	197
Карпов А. Г.	205, 209	Тунакова Ю. А.	179
Кенийз Н. В.	30	Тягущева А. А.	134
Ковивчак В. С.	258	Уразбеков А. Е.	229
Комарова Л. Ф.	186	Усатюк Д. А.	15
Купин Г. А.	134	Ходырева З. Р.	141
Лазарева Н. Н.	197	Худяков А. П.	264
Ложкомоева А. А.	21	Шароглазова Л. П.	74
Лукин А. А.	57	Шевченко Н. П.	84
Мадышев И. Н.	161	Шелковская Н. К.	126
Матвеев Ю. И.	92	Шипунов Б. П.	234
Маюрникова Л. А.	65	Югай А. В.	7
Минаков В. Д.	191	Яковлева Т. В.	134
Михайлова Е. С.	169	Ямалеева Е. С.	214
Мусина О. Н.	15		

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.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЬИ

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 приводятся после списка литературы, с предшествующими словами «Информация об авторах» - инициалы, фамилия — учёная степень, звание, место работы, телефон);

- 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 подрисовочной 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. 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.

Подписано в печать 25.03.2024. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.

Усл. п. л. 32,20 Тираж 100 экз. Заказ 2024 – 16.

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
Дизайн обложки: Р.С. Жуковский, доцент кафедры ТИАрх