

ISSN print 2073-8730

**ISSN online 2414-0295**

<https://www.sciworks.onaft.edu.ua/>

**ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ  
ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

**ODESSA NATIONAL ACADEMY OF FOOD TECHNOLOGIES**

# **НАУКОВІ ПРАЦІ SCIENTIFIC WORKS**

**TOM 85**

*Випуск 2*

**VOLUME 85**

*Issue 2*



**ОДЕСА**

**2021**



# НАУКОВІ ПРАЦІ

## Том 85, Випуск 2

Засновник:  
Одеська національна ака-  
демія харчових технологій

Засновано в Одесі  
у 1937 р.  
Відновлено з 1994 р.

Наукові праці внесено до **Переліку наукових фахових видань України** наказом Міністерства освіти і науки України 11.07.2019 № 975

**Головний редактор**  
**Заступники головного редактора**  
**Відповідальний редактор**

*Станкевич Г.М.,* д-р техн. наук, проф.  
*Поварова Н.М.,* канд. техн. наук, доц.  
*Бурдо О.Г.,* д-р техн. наук, проф.  
*Солоницька І.В.,* канд. техн. наук, доц.

### Редакційна колегія:

*Іоргачова К.Г.,* д-р техн. наук, проф.  
*Безусов А.Т.,* д-р техн. наук, проф.  
*Віннікова Л.Г.,* д-р техн. наук, проф.  
*Жигунов Д.О.,* д-р техн. наук, доц.  
*Капрельянц Л.В.,* д-р техн. наук, проф.  
*Косой Б.В.,* д-р техн. наук, доц.  
*Коваленко О.О.,* д-р техн. наук, проф.  
*Крусір Г.В.,* д-р техн. наук, проф.  
*Мардар М.Р.,* д-р техн. наук, проф.  
*Осипова Л.А.,* д-р техн. наук, проф.  
*Тележенко Л.М.,* д-р техн. наук, проф.  
*Ткаченко Н.А.,* д-р техн. наук, проф.  
*Терзієв С.Г.,* д-р техн. наук, доц.  
*Ткаченко О.Б.,* д-р техн. наук, проф.  
*Хмельнюк М.Г.,* д-р техн. наук, проф.  
*Хобін В.А.,* д-р техн. наук, проф.  
*Черно Н.К.,* д-р техн. наук, проф.  
*Тітлов О.С.,* д-р техн. наук, проф.  
*Шит М.Л.,* к.т.н., доцент, пров.наук.співр.  
*Шульга О.С.,* д-р техн. наук, проф.  
*Федосова К.С.,* к.т.н., доцент  
*Ковальський Р.* PhD, доцент  
*Манана Кевлішвілі* Doctor of Agricultural Sciences  
*Bo Ekstrand* PhD, Professor emeritus  
*Iztayev Ayelbek* Director of the Research Institute of Food Technologies

### Технічні редактори:

*Паламарчук А.С.,* канд. техн. наук, доц.  
*Кушніренко Н.М.,* канд. техн. наук, доц.  
*Левтринська Ю.О.,* канд. техн. наук, ас.  
*Ружицька Н.В.,* канд. техн. наук, доц.

Реєстраційне свідоцтво  
КВ № 12577-146 ПР від 16.05.2007 р.  
Видано Міністерством юстиції України.

Усі права захищено.  
Передрук і переклади дозволяються лише зі згоди автора та редакції.

Рекомендовано до друку та розповсюдження в мережі Internet Вченою радою Одеської національної академії харчових технологій, протокол № 6 від 08.12.2021 р.

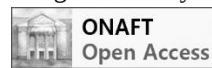
Мова видання: українська, англійська.

**За достовірність інформації  
відповідає автор публікації.**

**Матеріали друкуються мовою оригіналу.**  
**Передрукування матеріалів журналу дозволяється лише за згодою редакції.**

**Ліцензія CC-BY.**

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



**До уваги авторів.** З 01.01.2016 р. було змінено нумерацію випусків журналу «Наукові праці». Номер тому відповідає року з моменту заснування журналу, номер випуску – випуску журналу в поточному році.

**Одеська національна академія харчових технологій**

Наукові праці / Одеська національна академія харчових технологій. Одеса, 2021. Т. 85, Вип. 2. **84 с.**

### Адреса редакції:

вул. Канатна 112, м. Одеса, 65039

e-mail: [np\\_onaht@ukr.net](mailto:np_onaht@ukr.net)

[terma\\_onaft@ukr.net](mailto:terma_onaft@ukr.net)

© Одеська національна академія харчових технологій, 2021 р.

Founder:  
Odessa National  
Academy of Food  
technologies

# SCIENTIFIC WORKS

Founded in Odessa,  
in 1937

## Volume 85, Issue 2

Scientific Works are included to Scientific Professional List of Ukraine by Ministry of Education and Science of Ukraine decree 11.07.2019 № 975

|                             |                            |                      |
|-----------------------------|----------------------------|----------------------|
| <b>Editor in chief:</b>     | <i>Stankevich H.M.</i> ,   | Dr. Sci. Tech, prof. |
| <b>Deputy chief editor:</b> | <i>Povarova N.M.</i> ,     | PhD., assoc. prof.   |
|                             | <i>Burdo O.G.</i> ,        | Dr. Sci. Tech, prof. |
| <b>Executive editor:</b>    | <i>Solonitskaya I.V.</i> , | PhD., assoc. prof.   |

### Редакційна колегія:

|                           |                                                         |
|---------------------------|---------------------------------------------------------|
| <i>Iorgachova K.G.</i> ,  | Dr. Sci. Tech, prof.                                    |
| <i>Bezusov A.T.</i> ,     | Dr. Sci. Tech, prof.                                    |
| <i>Vinnikova L.G.</i> ,   | Dr. Sci. Tech, prof.                                    |
| <i>Zhigunov D.O.</i> ,    | Dr. Sci. Tech, assoc. prof.                             |
| <i>Kapreljants L. V.</i>  | Dr. Sci. Tech, prof.                                    |
| <i>Kosoi B.V.</i> ,       | Dr. Sci. Tech, assoc. prof.                             |
| <i>Kovalenko O.O.</i> ,   | Dr. Sci. Tech, prof.                                    |
| <i>Krusir G.V.</i> ,      | Dr. Sci. Tech, prof.                                    |
| <i>Mardar M.R.</i> ,      | Dr. Sci. Tech, prof.                                    |
| <i>Osipova L.A.</i> ,     | Dr. Sci. Tech, prof.                                    |
| <i>Telezhenko L.M.</i> ,  | Dr. Sci. Tech, prof.                                    |
| <i>Tkachenko N.A.</i> ,   | Dr. Sci. Tech, prof.                                    |
| <i>Terziev S.G.</i>       | Dr. Sci. Tech, assoc. prof.                             |
| <i>Tkachenko O.B.</i> ,   | Dr. Sci. Tech, prof.                                    |
| <i>Khmelnjuk M.G.</i> ,   | Dr. Sci. Tech, prof.                                    |
| <i>Khobin V. A.</i> ,     | Dr. Sci. Tech, prof.                                    |
| <i>Cherno N.K.</i> ,      | Dr. Sci. Tech, prof.                                    |
| <i>Titlov O.S.</i>        | Dr. Sci. Tech, prof.                                    |
| <i>Sheet M. L.</i>        | Ph.D., Associate Professor                              |
| <i>Shulga O.S.</i>        | Dr. Sci. Tech, prof.                                    |
| <i>Fedosova K.C.</i>      | Ph.D., Associate Professor                              |
| <i>Kovalskiy R.</i>       | Ph.D., Associate Professor                              |
| <i>Manana Kevlishvili</i> | Doctor of Agricultural Sciences                         |
| <i>Bo Ekstrand</i>        | PhD, Professor emeritus                                 |
| <i>Iztayev Auyelbek</i>   | Director of the Research Institute of Food Technologies |

### Technical editors:

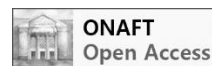
|                            |                    |
|----------------------------|--------------------|
| <i>Palamarchuk A.S.</i> ,  | PhD., assoc. prof. |
| <i>Kushnirenko N.M.</i> ,  | PhD., assoc. prof. |
| <i>Levtrinskaya J.O.</i> , | PhD., assistant    |
| <i>Ruzhitskaya N.V.</i> ,  | PhD., assoc. prof. |

It is recommended for printing and publishing online  
by Academic Council of the  
Odessa National Academy of Food Technologies,  
**08 december 2021, protocol № 6**

Language of issue:  
Ukrainian, English

**Responsibility for reliability of information  
is born the author of the publication.  
Articles are printed in original language.**

**It's allowed to use materials from the journal  
according to the Creative Commons license: CC-BY**  
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



To the attention of the authors. From 01.01.2016 the issues numbering of "Scientific works" was changed. The number therefore corresponds to the year since the journal was founded, issue number - issue of the magazine this year

### Odessa National Academy of Food technologies

Scientific Works – Odessa, Odessa National Academy of Food technologies: 2021, Vol. 85, Iss. 2, **84 p.**

### Address of the editorial office:

Ukraine, Odessa, Kanatnaya str 112, 65039  
e-mail: [np\\_onaft@ukr.net](mailto:np_onaft@ukr.net)  
[terma\\_onaft@ukr.net](mailto:terma_onaft@ukr.net)

© Odessa National Academy of Food technologies, 2021



UDC 637.52.023:621.798

DOI <https://doi.org/10.15673/swonaft.v2i84.1879>

## POST-PACKAGE PASTEURIZATION OF PACKAGED WHOLE-MUSCLE PRODUCT

L. Vinnikova, doctor of techn. sciences, Professor, O. Synytsia, postgraduate student,  
Odessa National Academy of Food Technologies, Odessa

Copyright © 2021 by author and the journal «Scientific Works»

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>



**Abstract.** The study considers a problem of repeated contamination of delicious products, ready for consumption. The aim of the work is to study the repeated thermal processing of a ready vacuum-packed whole-muscular meat product for inhibiting a surface microbiota.

Today it is urgent for the meat industry, because it influences safety and quality, and also limits a storage term of a product. After bringing a meat product to culinary readiness by thermal processing, it has an unessential amount of microbiota. Microorganisms, including pathogenic and conventionally pathogenic ones, fall on a product after its cooking at cutting, prepa-ration to package and at the package stage itself. Microbiological contamination of a ready meat product results in fast spoilage and is a serious problem for producers, because the microbiota growth shortens its storage life. In its turn, it results in a refuse of a consumer to buy this product and great economic losses for producers.

The study is directed on a possibility of solving a problem of contamination of a whole-muscular delicious meat product. The solution is in package of a ready product under vacuum and short-term heating at a high temperature.

The work is devoted to the complex study of an influence of repeated pasteurization on safety and quality of a product. There was studied an influence of the repeated thermal processing (post-pasteurization) on microbiological, physical-chemical and also organoleptic parameters of a delicious meat product.

The special attention is paid to an influence of post-pasteurization regimes on a microbiological condition of studied sam-ples. Studies of a total amount of microbiota and also the presence of sanitary-representative microorganisms were conducted.

It has been proven, that the use of post-pasteurization essentially inhibits a number of microorganisms, and also doesn't influence physical-chemical parameters outlook of a product and organoleptic characteristics.

Based on studying an influence of post-pasteurization, it has been established, that inhibition of a microbiota essentially influences safety and prolongs the storage term of a product.

**Key words:** post-pasteurization, thermal treatment, microbiota, delicious meat products, food safety, shelf life.

## ПОСТПАКЕТНА ПАСТЕРИЗАЦІЯ УПАКОВАНОГО ЦІЛЬНОМ'ЯЗОВОГО ПРОДУКТУ

Віннікова Л.Г., д.т.н., професор, Синиця О.В., аспірант  
Одеська національна академія харчових технологій, м. Одеса

**Анотація.** У роботі розглядається проблема повторної контамінації готових до вживання делікатесних м'ясних продуктів.

В даний час це актуально для м'ясної промисловості, оскільки, впливає на безпеку і якість, а також лімітує термін придатності продукту.

Після доведення м'ясного продукту до кулінарної готовності шляхом термічного оброблення, він має незначну кількість мікробіоти. Мікроорганізми, в тому числі патогенні і умовно патогенні, потрапляють на продукт після його приготування під час нарізання, підготовки до упаковки, а також на самій стадії упаковки. Мікробіологічне забруднення приготованого м'ясного продукту призводить до швидко-

го псування і є серйозною проблемою для виробників, так як зростання мікробіоти скорочує термін придатності продукту. У свою чергу це призводить до відмови споживачів купувати продукцію і великих економічних втрат для виробників.

У роботі представлена можливість вирішення проблеми контамінації цілном'язових делікатесних м'ясних продуктів. Рішення полягає в упаковці готового продукту під вакуумом і короткочасному нагріванні при високій температурі.

Робота присвячена комплексному дослідженню впливу повторної пастеризації на якість і безпеку продукту. Вивчався вплив повторного термічного оброблення (пост-пастеризації) на мікробіологічні, фізико-хімічні, а також органолептичні показники делікатесного м'ясного продукту.

Особливу увагу приділено впливу режимів пост-пастеризації на мікробіологічний стан досліджуваних зразків. Були проведені дослідження загальної кількості мікробіоти, а також наявності санітарно-показових мікроорганізмів.

Доведено, що використання пост-пастеризації істотно пригнічує кількість мікроорганізмів, а також не впливає на фізико-хімічні показники, зовнішній вигляд продукту і органолептичні характеристики.

На основі вивчення впливу пост-пастеризації, встановлено, що інгібування мікробіоти суттєво впливає на безпеку та продовжує термін зберігання продукту.

**Ключові слова:** пост-пастеризація, термічне оброблення, мікробіота, делікатесні м'ясні продукти, безпечність, термін зберігання.

**Introduction. Problem formulation.** Meat and meat products contain valuable nutritive substances for the human growth and health and are an important part of a ration. Because of a high food value, meat products are ones of most demanded for consumption. Unfortunately, meat products are fast-spoiling and subjected to microbiological contamination. Semination by microorganisms results in serious problems with safety and quality of a product, and also in economic losses for a producer [1–3].

A question of microbiological safety is important for the meat industry, because spoilage of meat products takes place mainly because of microorganisms [4]. Meat and meat products contain plenty of proteins, enough quantity of water and main nutritive substances with pH, favorable for the microbiota growth [5; 6]. As a result of the life activity of microorganisms, proteins and lipids in a meat product are subjected to denaturation, unfavorable changes of microbiological characteristics, worsening of taste characteristics takes place [2].

Microbiological contamination is the most important factor that determines safety of a meat product and limits its shelf life [1; 2]. Microorganisms can enter the product at any stage of the production process where their development depends on their species, the product and environmental conditions determining reproducibility of microorganisms [3–6].

When a meat product gets ready-to-eat after thermal treatment, it has an insignificant number of microorganisms [7; 8]. As regards mortality of the microbiota, thermal treatment used in the production of meat products is effective but it cannot prevent recontamination during its cutting and packaging [9; 10].

A microbiota that causes spoilage of meat and meat products is represented by such mechanisms as *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Brochothrix thermosphacta*, *Moraxella*, *Enterobacter*, *Lactobacillus*, *Leuconostoc* and *Proteus*. As a rule, microorganisms that cause a fact that a product is spoiled, doesn't cause damage to a human, but at their great number can result in disorders of the work of the gastrointestinal tract [7].

The products packed after the boiling stage, are more prone to bacterial contamination. Contamination is mainly caused by growth of *Lactobacillus* and *Carnobacterium* which produce lactic acid and impart a sour-sweet odor [13].

For improving a microbiological condition and prolonging a storage term of meat products, it is possible to affect a product after cooking by inhibiting a surface microbiota that fell on a product after its cross contamination [8–11].

Whole-muscle gourmet meat products are made from the parts of slaughtered animal carcass subjected to salting and thermal treatment to the ready-to-eat condition [2]. These products are characterized by excellent taste, high nutritional value and are in high demand among consumers [12]. The whole-muscle meat products differ from other meat products in that they retain cellular structure of meat components during the production process, up to consumption [21].

The problem of re-contamination of gourmet meat products is extremely important as they are the non-encapsulated products mostly eaten without additional thermal treatment.

One of ways of improving a microbiological condition of a meat product and prolonging storage terms may be the use of repeated thermal processing of a vacuum-packed product [12–14].

**Analysis of recent research and publications.** In-package pasteurization of ready-to-eat products can be the final stage in destroying vegetative microbiota and be an effective method of preventing product spoilage [23].

Effect of thermal treatment and high pressure on ready-to-eat boiled sausages for inhibiting microbiota and extension of the product shelf life were studied in [24]. Samples of boiled sausages in a vacuum package were kept in a water bath at 80 °C for 15 min. after temperature in the product reached 75 °C. High pressure treatment was carried out at 600 MPa. Studies have shown that pasteurization and high-pressure processing can be used to increase the product safety and extend its shelf life. Studies have also shown that pasteurization is more effective than high-pressure treatment.

The results of studies in [25] demonstrate effectiveness of using thermal treatment to extend shelf life of Viennese sausages. For example, to extend shelf life up to 4 times, thermal treatment of ready-to-eat vacuum-packed sausages at a temperature of 80 °C for 20 min. was used. Studies on the use of thermal treatment of ready-to-eat sausage products were also carried out in [26]. The study results indicate effectiveness of pasteurization in relation to microbiological safety.

Possibility of extending shelf life of boiled sausages using repeated pasteurization was studied in [27]. To extend shelf life of boiled small sausages up to 72 days, repeated pasteurization at a temperature of 85–90 °C for 15–20 minutes was used.

The use of pasteurization of cooked chicken thighs individually packed in a vacuum bag was effective to reduce number of microorganisms including *Listeria innocua* [28].

In [29], vacuum packed sausages heat treated to a core temperature of 90 °C and 100 °C were edible for 9 days at a storage temperature of 31 °C.

Experiments with small sausages which were grilled, vacuum packed and then heated at 95 °C for 5 min. in a steam chamber were conducted in [30]. Repeated thermal treatment of packaged products substantially extended their shelf life. However, thermal treatment of sliced sausage in these conditions has destroyed the product structure.

Appearance of samples of baked and vacuum-packed turkey heated at 95 °C has changed, however the shelf life was 4 weeks longer than that of the control sample.

Studies of pasteurization of a ready-to-eat product that were carried out with samples having protective covering (encapsulation) have shown no organoleptic changes. However, there is a significant problem of repeated processing non-encapsulated meat products because of possibility of alteration of their appearance, structural and qualitative characteristics under long influence of heat [31].

It is clear from the literature analysis that the issue of thermal treatment of non-encapsulated whole-muscle meat gourmet has not been resolved.

**The aim of the work** is to estimate a possibility of inhibiting a surface microbiota of a ready delicious meat product, packed in vacuum by pasteurization, without changing organoleptic characteristics.

To achieve this objective, the following tasks were set:

- to experimentally determine rational temperature and time conditions of post-pasteurization;
- to determine safety and quality of the product after post-pasteurization based on microbiological, physical-chemical and organoleptic characteristics.

The studying procedure is based on the following generalized knowledge: an influence of thermal processing on microorganisms and also quality, structural-mechanical and organoleptic parameters of a product [2; 32; 33]; an influence of vacuum package on the microbiota life activity in a meat product [34; 35]; thermostable properties of packing films.

**Materials and methods of research.** Samples of smoked-boiled meat «Balyk vintage» of the highest sort were used in the study. All samples were produced at PE «GARMASH» (Ukraine, Odessa region). The samples were cooked of 100% meat of spine-lumbar muscles of pork semi-carcass.

All raw and ready materials, used in the study, corresponded to actual standards of Ukraine in the aspect of quality and safety.

**Experiments.** After bringing the product to culinary readiness, it was cooled to temperature 6–8 °C, cut in pieces of 100 g and packed under vacuum in multi-layer polymeric films with width 95 microns, produced by «Orved» (Italy). Package was realized on the vacuum-packing machine, produced by «Cryovac» (Switzerland).

The experimental samples, packed in vacuum, were subjected to post-pasteurization in the electric digester SVC-14, produced by Sammic S. L. (Spain). After post-pasteurization, the samples were cooled to temperature 6–8 °C and kept in the refrigerator Liebherr (Germany) at temperature 4 °C during the whole term.

Together with the experimental samples, subjected to post-pasteurization, balyk samples in a vacuum

package without post-pasteurization (control samples) were kept under equal conditions in the refrigerator.

All samples were kept in the refrigerator during 35 days.

The experimental studies were three- and fivefold repeated. The obtained results were presented in units of the international system SI [36; 37].

**Results of the research and their discussion.** During the study there were determined main microbiological, physical-chemical and organoleptic parameters of the experimental and control samples of whole-muscular delicious meat products.

Meat products of 100 g in a vacuum package were heated at temperature 90 °C during 1 min (sample 1), 2 min (sample 2) and 3 min (sample 3).

Table 1 presents the results of the total number of microorganisms (MAFAnM) in the control sample, and also the number of microorganisms in the experimental samples at 1 day of storage.

**Table 1 – Index of the total number of mesophilic aerobic and facultative-anaerobic microorganisms at 1 day of storage**

| Parameter         | Control          | Sample 1.        | Sample 2         | Sample 3 |
|-------------------|------------------|------------------|------------------|----------|
| MAFAnM, CFU in 1g | $2,0 \cdot 10^2$ | $1,4 \cdot 10^2$ | $9,5 \cdot 10^1$ | < 10     |

Table 1 testifies that the use of pasteurization of the ready delicious meat product, packed in vacuum, essentially inhibits the microbiota.

There were studied the sanitary-representative microorganisms, such as sulfite-reducing clostridia, Salmonella, St. aureus, and also bacteria of the colon bacillus group. The results of these studies demonstrated that no listed microorganisms were found in the product.

The microbiological studies were conducted during the whole storage term in each 7 days.

During the storage process there was observed the intensive growth of microorganisms in the control sample, and at 28 day of storage the norm of MAFAnM was essentially exceeded [18].

The growth of microorganisms in experimental samples 1 and 2 was less intensive, but at 28 day it exceeded the norm of MAFAnM along with the control. During the storage process sample 3 had the inessential growth of the microbiota and even at 35 day didn't exceed the normative index of total semination.

The sanitary-representative microorganisms were not found during all 35 days of storage in the control and experimental samples.

The effect of thermal processing has the influence on all components of the meat product and can change its outlook and structure [15]. The aim of our work was to diminish the number of microorganisms without changing organoleptic indices of the product. At the same time the storage term of the product is determined by not only microbiological parameters, but also by organoleptic characteristics. The sour-milk bacteria, such as: Lactobacillus, Carnobacterium and Leuconostoc mainly dominate in the product, packed under vacuum. The presented bacteria produce acids: lactic, acetic and formic ones and influence the product taste [20].

The studies of the organoleptic parameters testify to the fact that post-pasteurization doesn't influence the outlook of the product and doesn't cause changes of its organoleptic parameters.

During the process of storage the control sample at 28 day had spoilage signs, namely the sour smell. Control sample 3 didn't have any outlook changes and also taste and smell ones, even at 35 day of storage.

The studies of pH and mass share of moisture demonstrated that post-pasteurization has no influence on the concentration of nitrogen ions and doesn't cause free moisture release from the product.

#### Conclusions:

1. Inhibition of the microbiota of the ready whole-muscular delicious meat product, packed in vacuum, has been proven.
2. It has been established, that post-pasteurization essentially improves the microbiological condition of the product.
3. Temperature-temporal regimes of repeated pasteurization don't cause changes of the product outlook.
4. It has been proven, that the product, subjected to post-pasteurization, has more storage term.

#### References

1. Lorenzo, J. M., Munekata, P. E., Dominguez, R., Pateiro, M., Saraiva, J. A., & Franco, D. (2018). Main Groups of Microorganisms of Relevance for Food Safety and Stability: General Aspects and Overall Description. In Innovative Technologies for Food Preservation (pp. 53–107). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811031-7.00003-0>.

2. Vinnikova L.G.(2017) Tekhnologiya miasnykh produktov. Teoreticheskie osnovy i prakticheskie rekomendatsii: uchebnik. Kiev : Osvita, 364.
3. Woraprayote, W., Malila, Y., Sorapukdee, S., Swetwathana, A., Benjakul, S., & Visessanguan, W. (2016). Bacteriocins from lactic acid bacteria and their applications in meat and meat products. *Meat Science*, 120, 118–132. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2016.04.004>
4. Hui, Y.H. (Ed.). (2012). *Handbook of meat and meat processing*. CRC press. <https://doi.org/10.1201/b11479>
5. Barbin, D.F., ElMasry, G., Sun, D. W., & Allen, P. (2013). Non-destructive determination of chemical composition in intact and minced pork using near-infrared hyperspectral imaging. *Food chemistry*, 138(2–3), 1162–1171. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.11.120>
6. Dave, D., & Ghaly, A. E. (2011). Meat spoilage mechanisms and preservation techniques: a critical review. *American Journal of Agricultural and Biological Sciences*, 6(4), 486–510. <https://doi.org/10.3844/ajabssp.2011.486.510>
7. Devlieghere, F., Vermeiren, L., & Debevere, J. (2004). New preservation technologies: possibilities and limitations. *International dairy journal*, 14(4), 273–285. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2003.07.002>
8. Ray, B., & Bhunia, A. (2013). *Fundamental food microbiology*. CRC press, 663. <https://doi.org/10.1201/b16078>
9. Bakhtiary, F., Sayevand, H.R., Remely, M., Hippe, B., Hosseini, H., & Haslberger, A.G. (2016). Evaluation of bacterial contamination sources in meat production line. *Journal of food quality*, 39(6), 750–756. <https://doi.org/10.1111/jfq.12243>
10. Hennekinne, J. A., Herbin, S., Firmesse, O., & Auvray, F. (2015). European food poisoning outbreaks involving meat and meat-based products. *Procedia Food Science*, 5, 93–96. <https://doi.org/10.1016/j.profoo.2015.09.024>
11. Doulgeraki, A.I., Ercolini, D., Villani, F., & Nychas, G.J.E. (2012). Spoilage microbiota associated to the storage of raw meat in different conditions. *International journal of food microbiology*, 157(2), 130–141. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2012.05.020>
12. Papadopoulou, O.S., Panagou, E.Z., Mohareb, F.R., & Nychas, G.J.E. (2013). Sensory and microbiological quality assessment of beef fillets using a portable electronic nose in tandem with support vector machine analysis. *Food Research International*, 50(1), 241–249. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.10.020>
13. Dušková, M., Kameník, J., Lačanin, I., Šedo, O., & Zdráhal, Z. (2016). Lactic acid bacteria in cooked hams—Sources of contamination and chances of survival in the product. *Food control*, 61, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.09.019>
14. Vasilopoulos, C., De Maere, H., De Mey, E., Paelinck, H., De Vuyst, L., & Leroy, F. (2010). Technology-induced selection towards the spoilage microbiota of artisan-type cooked ham packed under modified atmosphere. *Food Microbiology*, 27(1), 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2009.08.008>
15. Jayasena, D. D., & Jo, C. (2013). Essential oils as potential antimicrobial agents in meat and meat products: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 34(2), 96–108. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2013.09.002>
16. Korkeala, H., Lindroth, S., Ahvenainen, R., Alanko, T. (1987). Interrelationship between microbial numbers and other parameters in the spoilage of vacuum-packed cooked ring sausages. *International Journal of Food Microbiology*, 5(4), 311–321. [https://doi.org/10.1016/0168-1605\(87\)90045-6](https://doi.org/10.1016/0168-1605(87)90045-6)
17. Houben, J.H., & Eckenhausen, F. (2006). Surface pasteurization of vacuum-sealed precooked ready-to-eat meat products. *Journal of food protection*, 69(2), 459–468. <https://doi.org/10.4315/0362-028X-69.2.459>
18. Fang, Z., Zhao, Y., Warner, R.D., & Johnson, S. K. (2017). Active and intelligent packaging in meat industry. *Trends in Food Science & Technology*, 61, 60–71. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.01.002>
19. Chen, J., & Brody, A. L. (2013). Use of active packaging structures to control the microbial quality of a ready-to-eat meat product. *Food Control*, 30(1), 306–310. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.07.002>
20. Luning, P. A., Jaxsens, L., Rovira, J., Osés, S. M., Uyttendaele, M., & Marcelis, W.J. (2011). A concurrent diagnosis of microbiological food safety output and food safety management system performance: cases from meat processing industries. *Food Control*, 22(3–4), 555–565. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2010.10.003>
21. Toldrá, F. (Ed.) (2010). *Handbook of Meat Processing*. Wiley-Blackwell, 584.

22. Ballin, N. Z. (2010). Authentication of meat and meat products. *Meat Science*, 86(3), 577–587. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2010.06.001>
23. Jiang, J., & Xiong, Y. L. (2015). Technologies and mechanisms for safety control of ready-to-eat muscle foods: An updated review. *Critical reviews in food science and nutrition*, 55(13), 1886–1901. <https://doi.org/10.1080/10408398.2012.732624>
24. Balamurugan, S., Inmanee, P., SOUZA, J. D., Strange, P., Pirak, T., & Barbut, S. (2018). Effects of High Pressure Processing and Hot Water Pasteurization of Cooked Sausages on Inactivation of Inoculated *Listeria monocytogenes*, Natural Populations of Lactic Acid Bacteria, *Pseudomonas* spp., and Coliforms and Their Recovery during Storage at 4 and 10° C. *Journal of food protection*, 81(8), 1245–1251. <https://doi.org/10.4315/0362-028X.JFP-18-024>
25. Von Holy, A., Miessner D., & Holzapfel. W. H. (1991). Effects of pasteurization and storage temperature on vacuum-packaged vienna sausage shelf-life. *South Afr. J. Sci.* 87(8), 387–390.
26. Ahn, J., Lee, H.Y., Knipe, L., & Balasubramaniam, V. M. (2014). Effect of a post-packaging pasteurization process on inactivation of a *Listeria innocua* surrogate in meat products. *Food Science and Biotechnology*, 23(5), 1477–1481. <https://doi.org/10.1007/s10068-014-0202-5>
27. Pasichnyi, V., Ukrainets, A., Khrapachov, O., Marynin, A., Svyatnenko, R., & Moroz, O. (2018). Research into efficiency of pasteurization of boiled sausage products in order to improve their storage term. *Eastern-European Journal Of Enterprise Technologies*, 6(11 (96)), 21–28. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.147946>
28. Li, M., Pradhan, A., Cooney, L., Mauromoustakos, A., Crandall, P., Slavik, M., & Li, Y. (2011). A predictive model for the inactivation of *Listeria innocua* in cooked poultry products during postpackage pasteurization. *Journal of food protection*, 74(8), 1261–1267. <https://doi.org/10.4315/0362-028X.JFP-10-474>
29. Thomas, R., Anjaneyulu, A. S. R., & Kondaiah, N. (2010). Effect of post package reheating on the quality of hurdle treated pork sausages at ambient temperature (37±1°C) storage. *Journal of muscle foods*, 21(1), 31–50. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4573.2009.00166.x>
30. Mäkelä, P. M., Korkeala, H. J., & Laine, J. J. (1992). Survival of rosy slime-producing lactic acid bacteria in heat processes used in the meat industry. *Meat science*, 31(4), 463–471. [https://doi.org/10.1016/0309-1740\(92\)90028-3](https://doi.org/10.1016/0309-1740(92)90028-3)
31. Pietrasik, Z., Pierce, D. L., Zhang, J., & McMullen, L. M. (2012). Effect of post-packaging steam pasteurization on quality and consumer acceptance of fully cooked vacuum-packaged sliced Turkey breast, (august).
32. Smelt, J. P. P. M., Brul, S. (2014). Thermal Inactivation of Microorganisms. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 54 (10), 1371–1385. <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.637645>
33. Vinnikova, L., Synytsia, O., Kyshenia, A. (2019). The problems of meat products thermal treatment. *Food Science and Technology*, 13 (2). <https://doi.org/10.15673/fst.v13i2.1386>
34. Lee, K. T. (2010). Quality and safety aspects of meat products as affected by various physical manipulations of packaging materials. *Meat science*, 86(1), 138–150. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2010.04.035>
35. Cachaldora, A., García, G., Lorenzo, J.M., & García-Fontán, M.C. (2013). Effect of modified atmosphere and vacuum packaging on some quality characteristics and the shelf-life of “morcilla”, a typical cooked blood sausage. *Meat science*, 93(2), 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2012.08.028>
36. Antipova, L.V. (2001). *Metody issledovaniya myasa i myasnykh produktov*. Moskva : Kolos, 376.
37. Zhuravskaya, N.K., Alexina, L. T., & Otryashenkova, L. M. (1985). *Issledovanie i kontrol kachestva myasa i myasoproduktov*. M. : Agropromizdat, 296.

Cite as

L. Vinnikova, O. Synytsia. Post-package pasteurization of packaged whole-muscle product // *Scientific Work. / Odessa National Academy of Food Technologies*. Odessa, 2021. Volume 85, Issue 2. P. 5 – 10.

Отримано в редакцію 11.05.2021  
Прийнято до друку 20.07.2021

Received 11.05.2021  
Approved 20.07.2021

УДК 637.35.04:641.85:66.022.32:[634.5+638.16]

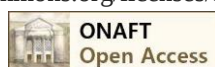
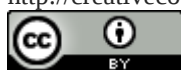
DOI <https://doi.org/10.15673/swonaft.v2i84.1881>

## BIOPOLYMER FOOD COMPOSITIONS BASED ON CARAMELIZED HONEY, WAX AND PROPOLIS FOR PREVENTION OF PERIODONTOSIS

<sup>1</sup>S. Kurta, Doctor of Technical Sciences, Professor, <sup>1</sup>O. Khatsevich, PhD, Associate Professor, <sup>2</sup>I. Solonytska, PhD, Associate Professor, <sup>2</sup>N. Basiurkina, Doctor of Economic Sciences, Professor, <sup>3</sup>N. Boyko, Doctor of Sciences, Professor, <sup>4</sup>L. Horzov, PhD, Associate Professor  
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Odessa national academy of food technologies, Center Of Molecular Microbiology and the Immunology of Mucous Membranes of Uzhhorod National University

Copyring © 2021 by author and the journal «Scientific Works»

This work is licensed under Vthe Creative Commons Attribution International License (CC By).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>

**Abstract.** For the first time, the processes occurring during caramelization of honey are studied and the biochemical properties of the obtained substances are studied. Infrared spectra, humidity and viscosity were analyzed, the size and size distribution of nanoparticles, elemental composition, oxymethylfurfural content and diastase number of caramelized honey were studied. As a result of research, the difference between the sizes of nanoparticles of natural and caramelized honey was established: caramelized honey is characterized by much smaller (1.5–2.0 times) particle sizes than for natural bee honey. Smaller particle sizes of caramelized honey, after thermochemical treatment in the presence of specially selected catalysts, increase its biochemical activity.

The paper also describes a new method of processing crystallized honey and the characteristics of the obtained liquid honey for a long shelf life (at least 1 year). It is shown that with the help of a new method of low-temperature isothermal accelerated processing in a microwave reactor MWR-SPR, it is possible to dissolve the crystallized honey to a liquid state. The proposed method reduces the time for the dissolution of honey in comparison with the known method of heat transfer by 250 times. The properties and structure of particles of crystallized and liquid honey after low-temperature, isothermal, accelerated processing with the help of microwave technology of ultrahigh frequencies at 50 °C, for 60's are investigated. The number and particle size of pollen in honey is reduced by 10 times, and the size of the crystals of glucose and sucrose after processing is reduced by 2–5 times. The method of angular distribution of the laser beam shows a reduction of the average size of sugar macromolecules in the processed honey in 2 times, compared with crystallized honey.

It is proved that the proposed low-temperature, isothermal, accelerated processing of honey in a microwave reactor helps to maintain a high diastase Gotha number – 10–11, and the content of hydroxymethylfurfural does not exceed 3–6 mg/kg of honey. The results of X-ray fluorescence spectroscopy confirm that the chemical and element-oxide composition of honey after treatment is almost unchanged. Analyzes of data on chemical and biological oxygen consumption show that in samples of liquid honey, after dissolution by the proposed method, the biochemical activity of honey is reduced only twice, which is much less than during the dissolution of honey by traditional heat transfer. All this has a positive effect on the stabilization of liquid honey after dissolution, on its stability during long-term (up to 1 year) storage. The chemical properties of wax, propolis, honey before and after the caramelization process have been studied. Based on the results obtained from caramelized honey, wax and propolis created a chewing gum with biologically active components for the prevention and treatment of periodontal diseases (gingivitis, periodontitis and periodontitis). Clinical studies using chewing gum based on honey, wax and propolis for the treatment of periodontal tacine in dentistry confirmed a positive effect in 72.5% of patients.

**Key words:** honey, wax, propolis, caramelization, microwave, biochemical properties, particle size, diastase number, hydroxymethylfurfural, chewing gum, periodontitis, treatment.

## БІОПОЛІМЕРНІ ХАРЧОВІ КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ КАРАМЕЛІЗОВАНОГО МЕДУ, ВОСКУ І ПРОПОЛІСУ ДЛЯ ПРОФІЛАКТИКИ ПАРОДОНТОЗУ

<sup>1</sup>Курта С.А., д.т.н., професор,, <sup>1</sup>Хацевич О.М., канд. техн. наук, доцент, <sup>2</sup>Солоницька І.В., канд. техн. наук, доцент, <sup>2</sup>Басюркіна Н.Й., д. е. н., професор, <sup>3</sup>Бойко Н.В., д. б. н., професор, <sup>4</sup>Горзов Л. Ф., канд. мед. наук, доцент

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника м. Івано-Франківськ

<sup>2</sup>Одеська національна академія харчових технологій, м. Одеса

<sup>3</sup>Ужгородський Національний Університет

<sup>4</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

**Анотація.** В роботі вперше досліджено процеси, що відбуваються при карамелізації меду та вивчено біохімічні властивості отриманих речовин. Проаналізовано ІЧ спектри, вологість та в'язкість, вивчено розміри та розподіл за розмірами наночастинок, елементний склад, вміст оксиметилфурфуролу і діастазне число карамелізованого меду. В результаті досліджень встановлено різницю між розмірами наночастинок натурального та карамелізованого меду: для карамелізованого меду характерними є значно менші (в 1,5–2,0 рази) розміри частинок, ніж для натурального бджолиного меду. Менші розміри частинок карамелізованого меду, після термохімічної обробки в присутності спеціально підібраних каталізаторів, зумовлюють підвищення його біохімічної активності.

В роботі також описано новий спосіб обробки закристалізованого меду та характеристики отриманого рідкого меду, на протязі тривалого терміну зберігання (не менше 1 року). Показано, що за допомогою нового способу низькотемпературної ізотермічної прискореної обробки в мікрохвильовому реакторі MWR-SPR, можна провести розпуск закристалізованого меду до рідкого агрегатного стану. Запропонований спосіб скорочує час на розпуск меду у порівнянні з відомим методом теплопередачі в 250 раз. Досліджено властивості та порівняно структуру частинок закристалізованого і рідкого меду після низькотемпературної, ізотермічної, прискореної обробки з допомогою мікрохвильової технології надвисоких частот при 50 °C, за 60 с. При цьому кількість і розмір частинок пилку в меді знижується в 10 разів, а розміри кристалів глюкози і сахарози після обробки зменшуються в 2–5 разів. Методом кутового розподілу лазерного променя показано зменшення середнього розміру макромолекул цукрів у обробленому меді в 2 рази, порівняно із закристалізованим медом.

Доведено, що запропонована низькотемпературна, ізотермічна, прискорена обробка меду в мікрохвильовому реакторі сприяє збереженню високого діастазного числа по Готе – 10–11, а вміст гідроксиметилфурфуролу не перевищує 3–6 мг/кг меду. Результати X-променевої флуоресцентної спектроскопії підтверджують, що хімічний та елемент-оксидний склад меду після обробки майже не змінюється. Все це позитивно впливає на стабілізацію рідкого меду після розпуску, на його стабільність при довготривалому (до 1 року) зберіганні. Вивчено хімічні властивості воску, прополісу, меду до та після процесу карамелізації. На основі отриманих результатів з карамелізованого меду, воску і прополісу створена жувальна гумка з біологічно-активними компонентами для профілактики та лікування захворювань тканин пародонту (гінгівіту, пародонтиту і пародонтозу). Проведені клінічні дослідження із застосуванням жувальної гумки на основі меду, воску і прополісу для лікування такни пародонту в стоматології підтвердили позитивний ефект у 72,5 % пацієнтів.

**Ключові слова:** мед, віск, прополіс, карамелізація, НВЧ, біохімічні властивості, розміри частинок, діастазне число, гідроксиметилфурфурол, жувальна гумка, пародонтоз, лікування.

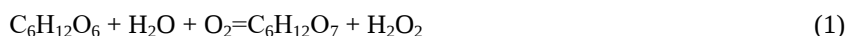
**Introduction. Problem formulation.** Beekeeping products are an exceptional food product, an excellent medicine, a good cosmetic product. Due to its antiseptic properties, bee honey is widely used in medicine, which has the ability to stop the growth of pathogenic microorganisms, helps in the treatment of ulcers and wounds, diseases of internal organs, eyes, skin, lowers blood pressure, treats neuroses, insomnia. Natural bee honey is part of traditional medicine in many cultures, although it is most widely used as a sweetener and sugar substitute. It contains at least 180 components and is mainly a solution supersaturated with sugars, fructose ( $\geq 38\%$ ) and glucose ( $\geq 31\%$ ). The moisture content in me is about 17.7–21%, the total acidity – 0.08% (pH = 3.4–4.3) and ash – 0.18%. In addition, honey contains a large number of other components, including phenolic acids and flavonoids, glucose oxidase and catalase enzymes, ascorbic acids, carotenoids, organic acids, amino acids, proteins and  $\alpha$ -tocopherol.

Beeswax is a product of the wax glands of bees, formed by the use of pollen, perga and honey. From wax plates bees build honeycombs in a beehive. Beeswax contains many components, namely: esters of ceric acid – 76.0% esters of cholesterol 1.0%. bavniki dyes 0.3%. lactones 0.6%. free alcohol 1.25%. free cerin to-you 13.5%, and higher carbohydrates 10.5–13.5%. Pure wax is lighter than water, with a melting point of 62–69 °C and a density of 0.96 g / cm<sup>3</sup>. it is insoluble in water, but soluble in gasoline, chloroform, ether, and boiling alcohol. [1] The chemical composition of wax is similar to fats and oils, but much richer and more diverse. Currently, beeswax is already known in dentistry, it is used to clean the mouth and strengthen the gums.

Propolis is a unique natural substance that has the biological properties of antibiotics, which cannot be synthesized artificially, its taste is bitter, slightly burning. At a temperature of 20–40 °C wax is a plastic product, and at a temperature less than 20 °C – solid. The wax content in propolis is less than 28%, the oxidation index is 22%, the iodine value is less than 35. Bees in the process of their life, like no other, need powerful antiviral and bactericidal drugs. Therefore, bees use propolis as an antiseptic to treat the inner surface of the hive and mummify other insects that have got inside. The composition of propolis includes: natural resins (40–55%), beeswax and fatty acids (20–35%), aromatic oils (about 10%), pollen (about 5%) and other components. At present, it is experimentally proven that propolis has a wide range of pharmacological activity. The most common use at the moment of propolis is in dentistry: 2–4% alcohol extracts of propolis are effective in the treatment of fungal diseases of the oral cavity, abscesses on the gums and in the treatment of periodontitis, gingivitis. Due to the local anesthetic effect, propolis can be used as an analgesic for hypersensitivity of the tooth.

Bee pollen (pollen) contains the following minerals in mg / 100 g: ascorbic acid – 1.4–205.2 mg / 100 g, phosphorus 50–610 mg / 100 g, vitamin B (thiamine) 0.4–1.5 mg / 100 g, potassium 130–1140 mg / 100 g, riboflavin 0.54–1.9 mg / 100 g, calcium 30–1180 mg / 100 g, B5-nicotinic acid 4.8–21.0 mg / 100 g, magnesium 60–380 mg / 100 g, B6 (pyridoxine) 0.5–0.9 mg / 100 g, sodium 28–44 mg / 100 g, folic acid 0.1–0.68 mg / 100 g, copper 0.6–1.57 mg / 100 g, H (-biotin) 0–0.25 mg / 100 g, iron 0.2–4.2 mg / 100 g, pantothenic acid 0.32–5.0 mg / 100 g, E (α-tocopherol) 0.3–170, water 3–4%, reduced sugars 20–40%, non-reduced sugars 0–20%, fats 1–20%, proteins 11–35%, amino acids 10–45%, antibiotics + vitamins 5.75–10.8 μg / g, riboflavin 16.3–19.2 μg / g, pyridoxine 0–9 μg / g. The main active components of bee pollen are derivatives of phenolic acids and polyphenolic compounds, mainly flavonoids and glycosides. The most well-known effect of phytosterols is the ability to lower blood cholesterol by preventing its absorption in the intestine. Pollen supports the immune system: helps increase the content of vitamins, minerals and phytochemicals. In addition, pollen can act as a vaccine and normalize fever, regulate metabolism in the body, have antimicrobial, antioxidant and anti-inflammatory effects. Maintains oral hygiene and removes bad breath. [1].

The antibacterial property of honey was first recognized in 1892 and it was found that the concentration of honey should be from 1.8% to 10.8% (rpm). Therefore, natural honey must be diluted at least nine times [2]. Important factors that affect the antibacterial effectiveness of honey are: hygroscopic properties: based on this effect, high osmotic properties for extracting water from bacterial cells, which causes the possibility of causing their death. Honey, like other rich honey syrups and pastes, has the property sufficient to inhibit the growth of microbes. Honey has a fairly acidic environment, its pH is from 3.2 to 4.5, which is sufficient to inhibit many pathogens. The optimal pH value for their development is usually 7.2–7.4. Hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) or hydrogen peroxide: the main antibacterial activity in honey is associated with hydrogen peroxide, which is enzymatically produced in honey. The enzyme glucose oxidase is secreted from the bee's hypopharyngeal gland into nectar and promotes the formation of honey from nectar. Hydrogen peroxide and gluconic acid are formed by the reaction of oxidative hydrolysis of glucose in honey:



It is these substances that contribute to the preservation of honey. The formed hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) can be effective as a sterilizing agent only during the maturation of honey. Whole honey has a small amount of hydrogen peroxide, because this substance is unstable. In the presence of transition metal ions and ascorbic acid in copper, they catalyze the decomposition of hydrogen peroxide H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to oxygen and water:



The practical inactivity of the enzyme in “mature” honey, causes the formation of hydrogen peroxide only when the honey is diluted. When honey is diluted, the activity increases (coefficient from 2500 to 50 000), which gives an antiseptic “slow release” of hydrogen peroxide H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at a level that is antibacterial, but does not damage the tissue [3].

The materials described in the article relate to the scientific field of food processing in the food industry and other industries related to the dilution, decrystallization of various solid and pasty products. Namely, the dissolution and study of the properties of solid, crystalline and liquid bee honey, which can be used in dentistry,

for the prevention and treatment of gum disease in gingivitis, periodontitis and periodontitis. Natural bee honey, especially May, linden and acacia, contains a lot of fructose and can remain liquid in honeycombs sealed for 1–3 years. But honey extracted from honeycombs has a shelf life of only a few months, depending on the type and variety of honey. This is because honey contains up to 80% or more of fructose and glucose in a ratio of about 1:1. Over time, honey crystallizes, the consumer characteristics of honey almost do not change, but its appearance becomes less attractive to the consumer who wants to see and consume it liquid and transparent. Therefore, the use of new methods and special conditions for the dissolution of crystallized honey and prevent its natural crystallization, as well as conditions and means of storing honey in a liquid state for at least 1 year is an urgent problem in the food industry. Scientific activity and discussion of the achievements of ONAHT and the Department of Chemistry of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University (Ivano-Frankivsk), contributed to the implementation of joint research and the introduction of a new type of food product – chewing gum “Honeycomb-Honeycomb”. Which was made on the basis of dissolved, liquid caramelized honey, which has a therapeutic and prophylactic effect and has pronounced therapeutic, anti-inflammatory, astringent, anti-infective, antimicrobial and antibacterial properties. The research provides for the possibility of creating and implementing new types of chewing gum based on liquid, dissolved honey, for the treatment, protection and prevention of dental diseases of periodontal gum tissue, especially gingivitis, periodontitis and periodontitis, which lead to loss of healthy teeth.

**Analysis of recent research and publications.** Honey is a unique product of natural origin, the value of which is extremely high for human health. It contains many useful substances: wax, propolis, bee pollen and actually honey. These substances have anti-inflammatory, antimicrobial, general strengthening effect on the body and are widely used in medicine [4]. Honey pumped out by beekeepers from honeycombs has a shelf life of only 1–6 months, depending on the type and variety of mono- and polyfloral honey. Elite acacia honey contains more than 40% fructose, so it remains transparent and liquid for 8–12 months [5], while sunflower honey crystallizes a month after honey collection by beekeepers. Honey becomes thick, opaque, hard, but no less sweet and useful. This is because honey contains a predominant amount of glucose, which crystallizes. Valuable and useful properties of honey are almost unchanged, but its appearance becomes less attractive to the consumer, who visually better perceives and consumes liquid, transparent honey [5]. According to biological origin, there are monofloral, polyfloral, padeva and mixed honey. There are more than 21 species of honey (see table 1), which bees produce from the nectar of mainly one species of plants, such as monofloral: acacia, heather, linden, or polyfloral (herbaceous), collected from the flowers of various plants, such as forest, field, meadow, and padevy. But all types and varieties of liquid honey with a storage time of 2–6 months begin to thicken and crystallize, losing some consumer properties and attractiveness, but not losing their medicinal properties.

The process of crystallization of honey is influenced by various factors. The most important factor in the crystallization of honey is the ratio of glucose and fructose in honey, which varies in the range: (fructose 21.7–53.9 %, glucose 20.4–44.4 % [6]. In the process of crystallization fructose is in a liquid state, and the crystallization centers are crystals glucose and sucrose. The density of glucose crystals is 1.54 g / cm<sup>3</sup>, and the density of honey varies from 1.45 g / cm<sup>3</sup> to 1.40 g / cm<sup>3</sup>, depending on the water content and type of honey. Therefore, honey crystallizes from top to bottom. At a lower density of honey formed Honey passed through sand filters or special clay grades does not crystallize for a long time because it does not contain crystallization centers: pollen grains, protein and mucous substances, but significantly reduces the diastase number of honey, its biological activity, taste and quality [7] Fig. 1 and Table 1. show photos and characteristics of 19 most famous varieties (monofloral and polyfloral) of honey in crystallized form.

Crystallization of honey is a rather complex phenomenon. The process of uncontrolled crystallization, which occurs during storage of honey, leads to a change in the appearance of honey to an opaque and solid physical state, and therefore the product is less attractive to the consumer [8]. This creates problems during the packaging and processing of honey [9]. Uneven crystallization of honey also affects the preservation of quality, because the non-crystallized part of honey will contain a higher moisture content, which makes honey vulnerable to yeast growth [7]. The rate of nucleation and growth of crystals depends on temperature. Honey, which is stored at very low (–20 °C) temperatures and temperatures close to the environment (+ 18 °C), leads to the production of small crystals and coarse crystals, respectively [10].

When stored in a moderate temperature range (+4 – +10 °C) the formation of crystals of mixed type is observed. The decrease in temperature promotes the formation of small crystal sizes due to the limited mobility of sugar macromolecules [11]. The second factor influencing the crystallization of honey is the mass fraction of water. At a water content of 16–20% in honey, crystallization proceeds quickly, with a larger amount – 21% H<sub>2</sub>O – honey remains liquid, transparent and almost colorless for a long time (for example, acacia and linden) [11]. The third factor influencing the process is the presence of crystallization centers.

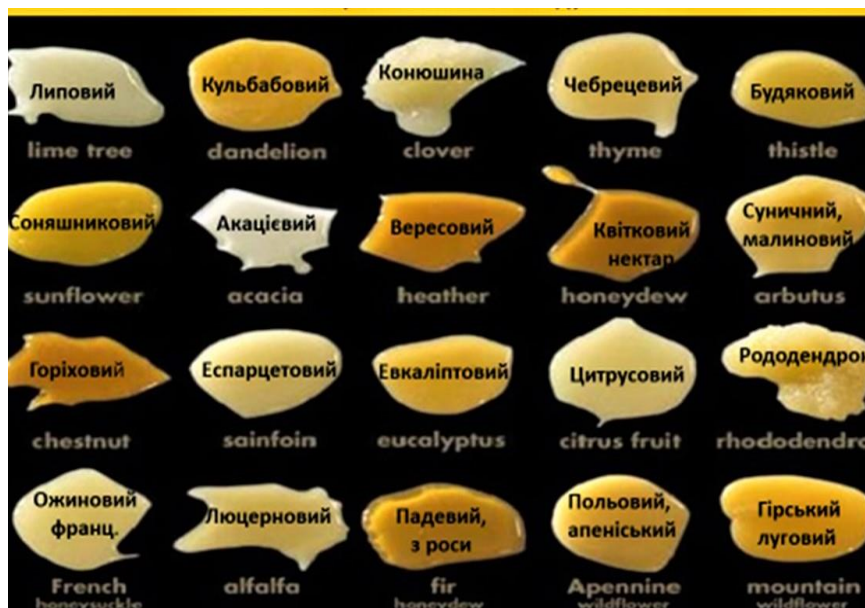


Figure 1 – Appearance of samples of different varieties of monofloral and polyfloral crystallized bee honey

Table 1 – Characteristics of species of mono- and polyfloral bee honey

| №   | Types of mono- and polyfloral bee honey               | Characteristics of different varieties of honey during crystallization                                                                                                    |
|-----|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1.  | Acacia honey                                          | Transparent, slowly crystallizes into fine-grained crystals, acquires a milky color.                                                                                      |
| 2.  | Flower honey                                          | Greenish-yellow color, smells like almonds, has a wonderful taste with bitterness.                                                                                        |
| 3.  | Heather honey                                         | Viscous honey also quickly precipitates during storage.                                                                                                                   |
| 4.  | Thyme honey                                           | Golden-yellow color, crystallizes into small grains, settles.                                                                                                             |
| 5.  | Dandelion honey                                       | Light amber to white with a greenish tinge, with a vanilla aroma.                                                                                                         |
| 6.  | Blackberry honey                                      | Transparent as water honey, with a pleasant taste.                                                                                                                        |
| 7.  | Chestnut honey                                        | Dark in color, has a faint aroma of chestnut flowers and a rather bitter taste. Crystallizes slowly, has an oily appearance.                                              |
| 8.  | Clover honey                                          | Colorless, transparent, pleasant to smell. Crystallizes slowly into a solid mass.                                                                                         |
| 9.  | Lime honey                                            | Transparent, pale yellow or greenish colors. It has a linden aroma, very sweet taste. Upon crystallization gives a dense fine-grained precipitate.                        |
| 10. | Alfalfa honey                                         | It crystallizes quickly, acquiring a white color and the consistency of thick cream. It has a pleasant aroma and a specific taste of bitterness.                          |
| 11. | Strawberry and raspberry honey                        | Very light color, has a pleasant aroma and excellent taste. It crystallizes slowly.                                                                                       |
| 12. | Thistle (thistle) honey                               | Very thick, viscous, yellow with a strong odor and unique taste, crystallizes quickly.                                                                                    |
| 13. | Sunflower honey                                       | Golden-yellow or light amber in color, tastes very sweet, a little tart. Crystallizes small grains, sometimes acquires a greenish tinge.                                  |
| 14. | Phacelia honey                                        | It has a delicate aroma and a pleasant delicate taste. Upon crystallization acquires a doughy consistency.                                                                |
| 15. | Rhododendron honey                                    | Light pink or golden yellow. It has a strong rich aroma and excellent taste.                                                                                              |
| 16. | Forest honey (hawthorn, willow, mountain ash, walnut) | From light yellow to dark brown, sweet in taste with a pleasant aroma. Upon crystallization, it forms a small and medium precipitate                                      |
| 17. | Meadow honey (clover)                                 | Light yellow or brown, pleasant to the taste and very fragrant.                                                                                                           |
| 18. | Field honey (cornflower, chicory, valerian)           | Has a pronounced antimicrobial and anticystitis effect. The range of shades – from almost colorless to orange-yellow. It tastes sweet, the aroma is delicate and pleasant |
| 19. | Padevy honey                                          | Dark, almost black, with a greenish tinge, or dark brown. The aroma is weak, sometimes unpleasant. Taste, sometimes bitter or sour.                                       |

Storage of honey in the temperature range  $+4 - +10^{\circ}\text{C}$  promotes the formation of crystals of mixed type. The formation of small crystal sizes with decreasing temperature is explained by the limited mobility of sugar macromolecules [11]. The second factor influencing the crystallization of honey is the water content. At a water content of 16–20%, honey crystallizes rapidly, and at a content of more than 21%, honey remains liquid, transparent, and almost colorless for a long time (for example, acacia and lime) [11]. The third factor influencing the process is the presence of crystallization centers.

The process of crystallization of honey depends on the number of crystallization centers (germ crystals), around which the crystallization of glucose. However, the greatest influence on the size of crystals and their number has the presence of pollen grains of plants. One of the most important factors in the crystallization of honey is the presence of bee pollen, ie pollen, which significantly accelerates the crystallization of honey. According to organoleptic parameters, bee pollen is a powdery, granular mass of hard lumps 8–200  $\mu\text{m}$  in size, which are glued by bees with the secretion of salivary glands and nectar into lumps with multicolored granules 1–3 mm in size. The color of pollen – from yellow to purple (depending on the honey plant), the smell – pronounced, has a floral aroma and almost tasteless, gives a specific color to each variety of honey (Fig. 1, Table 1). Approximate composition of pollen: water (8–10%), carbohydrates (20–40%), proteins (25–35%), fats (5–7%) [6]. Pollen particles, the content of which can be in honey from 60 to 28,000 / g units of pollen grains are the main centers of crystallization of honey. In addition, pollen has a significant effect on the amount of biochemical activity of honey – its diastasis number. The largest number of pollen grains is found in phacelia (about 11000 / g) and buckwheat (about 5500 / g), the least pollen in acacia and linden honey (about 20 / g) [12].

The results of the literature and patent review show that the problem of crystallization and acceleration of improving the efficiency of dissolution of honey by heating, using alternative methods, including microwave processing of honey, requires additional study.

The purpose of the study was to find new technological methods, alternative means and selection of special technological conditions (temperature, time) and equipment for dissolving crystallized honey, as well as further stabilization of liquid honey when stored in this state for at least 1 year.

The task of the study was as follows:

- to study the effect of particle size and amount of pollen in honey on its crystallization and stability during storage before and after heat treatment in different conditions;
- compare the influence of heat treatment conditions of crystalline honey by heat exchange and microwaves on the size and size distribution of sugar macromolecules in honey depending on the technological parameters and equipment of the process;
- to study the influence of heat treatment parameters of honey in different conditions on the value of its diastase number, Goethe number, oxymethylfurfural content, quantitative and qualitative composition of honey, biochemical activity;
- try the possibility of using dissolved liquid honey to create biologically active honey for the needs of periodontology and dentistry when creating preventive chewing gum.

Thus, the study of the properties of food compositions based on caramelized honey and their changes associated with the particle size of macromolecules of sugars and polysaccharides in the caramelization of honey is a very important issue for both chemistry and food technology.

Materials and methods of research

To study the process of crystallization, standard samples of natural crystallized honey (FOP “Sviy Med” Kyiv region of Ukraine) were used, which met the requirements of DSTU 4497: 2005 Natural honey. Characteristics of polyfloral honey before and after low-temperature, isothermal, accelerated processing (dissolution), are presented in table 2. During the study, an alternative method of dissolving crystallized honey was used [12]. For this purpose, honey was treated with microwave waves at low temperature ( $40 - 60^{\circ}\text{C}$ ) and the minimum processing time, not more ( $60^{\circ}\text{C}$ ), which was carried out in a special rotating glass reactor in a microwave isothermal chamber MWR-SPR: “Microwavereactor for Solid-phase reactions”, Milestone, Italy “, (Faculty of Industrial Technology, O. Dubčák University of Trenčín, Pukhov, Slovak People ’s Republic) [14], which is shown in Fig. 2.

Studies of the structure and properties of crystalline and liquid honey were performed using a MBS-20 light laboratory microscope. IR spectra of natural honey were recorded using an IR spectrophotometer FTIR spectrometer Nicolet iS50. Quantitative changes in the composition of sugars in honey were determined by the size distribution of sugar microparticles by the method of angular distribution of the laser beam (NANODS CILAS), under dynamic and static conditions. Analyzes of samples of aqueous solution of honey on the indicators of chemical (HSC) and biological consumption (BSC) of oxygen were made in accordance with the methods (DSTU 4175:2003) for the determination of HSC and BSC in water

**Table 2 – Organoleptic characteristics of honey taken for research before and after heat treatment**

| № з/п | Indicator                               | DSTU requirements 4497: 2005 Natural honey | Honey is natural, crystallized, polyfloral (від 04.2018.) | Polyfloral honey, dissolved after heat treatment in a microwave reactor MWR-SPR |
|-------|-----------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| 1.    | Color                                   | Colorless, white light yellow              | Light yellow, sunflower                                   | Dark yellow                                                                     |
| 2.    | Taste                                   | Sweet, tender, pleasant, tart              | Sweet, tender pleasant                                    | Sweet, pleasant, without extraneous flavors                                     |
| 3.    | Aroma                                   | Specific, pleasant without foreign odors   | Pleasant without odors                                    | Pleasant without odors                                                          |
| 4.    | Consistence                             | Liquid, viscous, dense                     | Dense, crystalline, with pollen particles                 | Liquid, without available pollen particles                                      |
| 5.    | Crystallization                         | From fine to coarse-grained                | Coarse-grained                                            | Missing                                                                         |
| 6.    | Signs of fermentation                   | Not allowed                                | Not found                                                 | Not found                                                                       |
| 7.    | Mechanical impurities                   | Not allowed                                | Not found                                                 | Not found                                                                       |
| 8.    | Mass fraction of water, not more than%  | 18.5–21.0                                  | 20.7                                                      | 19.7                                                                            |
| 9.    | Diastasis number (Goethe unit), no less | 15–10                                      | 13.88                                                     | 11.0                                                                            |



**Figure 2 – Microwave laboratory rotary reactor for solid-phase reactions, including for dissolving crystallized bee honey with automatic temperature and time controller. MWR-SPR: «Microwave reactor for Solid-phase reactions, Milestone, Italy»**

The diastasis number according to Gotha (biological activity of honey) and the content of hydroxymethylfurfural were determined according to DSTU 4497:2005 Natural honey (see table 2). Analysis of honey samples for the content of individual elements and their oxides was performed by X-ray fluorescence spectroscopy using the instrument EDX-7000 [14], the mass fraction of sugars and water in honey was determined using a special refractometer-saccharometer WALCOM REF 107/117. During the study, a dental examination and determination of the intensity of the carious process with the help of: CPV index, Fedorov-Volodkina index, gum bleeding index, periodontal index, saliva pH. Microbiological examination of patients before and after chewing gum was also performed.

For reference. When using the drug provides the body with components of bee honey, wax, propolis, perga and pollen; the ingredients of residual food and other ingredients are automatically removed from the mouth, teeth and gums during chewing. It should be borne in mind that the patient decides when to use the chewing gum «Honeycomb» «Honeycomb-Honeycomd», and the drug already helps him in this, reducing contamination of the oral cavity, teeth and periodontal tissues from external factors of food and others.

Periodontal diseases (gingivitis, periodontitis and periodontitis) often develop against the background of comorbidities: digestive disorders, cardiovascular and endocrine disorders, which affect the psycho-emotional state of patients. Therefore, it is not only a general medical but also a social problem. Although Medivnik-Honeycomd prophylactic chewing gum suppresses the symptoms and manifestations of periodontal disease, behavioral factors and social causes can re-cause the disease. The Medivnik-Honeycomd preventive gum should be used according to the instructions as soon as the first symptoms of periodontal disease, increased sensitivity and inflammation of the gums, as well as their bleeding during brushing to maintain normal oral periodontal tissues. Chewing gum «Honeycomb-Honeycomd» should be used continuously for the first 3 months if symptoms of periodontal disease are detected. Then, the drug should be discontinued. However, you should always have a certain amount of chewing gum in stock, as symptoms of gingivitis and periodontitis may suddenly reap-

pear. As a rule, it is not recommended to use Chewing Gum «Medivnik-Honeycomd» for more than 6 months. However, some patients may need longer treatment to prevent moderate to severe periodontitis and periodontitis. Medivnik-Honeycomd prophylactic chewing gum based on honey, wax and propolis should not be prescribed to persons under 4 years of age without a doctor's recommendation.

**Pharmacokinetics.** In the process of chewing gum «Honeycomb» «Honeycomb-Honeycomd» components of bee honey, wax, propolis and pollen are slowly released and absorbed in the mouth and periodontal tissues. The maximum concentration in plasma is observed after 3015 minutes, after chewing. In comparison with chewing gums on a synthetic (polymeric) basis, the degree of absorption and adsorption of the active components of the drug during chewing is higher, their concentration increases faster geometrically and has a much higher value.

**Indications for use.** Prevention and treatment of gingivitis, periodontitis and periodontitis: relief of symptoms of gingivitis, pain when chewing food, bleeding gums during brushing, inflammation and destruction of periodontal tissues and reduction of dystrophic periodontal damage, which leads to impaired gingival attachment and healthy teeth.

**Dosing and administration.** Medivnik-Honeycomd chewing gum contains natural beeswax, honey, propolis, perga and pollen. In the process of chewing there is a gradual release of these components of chewing gum, which are then absorbed through the mucous membrane of the oral cavity. If the patient wants to prevent or cure the symptoms of periodontal disease, chewing gum «Honeycomb» «Honeycomb» «Honeycomb-Honeycomd» can help overcome malaise, irritability and pain by natural chewing. The Medivnik-Honeycomd chewing gum should be chewed slowly following the instructions. For children, adult patients, including the elderly, c. Depending on age and severe severity of periodontal disease can be used chewing gum with different greater or lesser concentration of active substances. As a rule, for patients with gingivitis, Medivnik-Honeycomd chewing gum is indicated at a dose of 1–3 chewing gums a day after meals. If the patient has periodontal disease – periodontitis, then for the treatment of progressive destruction of the periodontium and bones of the alveolar process of the jaws, a recommended dose of 3–4 chewing gum a day after meals and at bedtime, after brushing your teeth with toothpaste and brush. In the prevention and treatment of periodontitis (only mild and moderate forms), the recommended dose is 4–5 chewing gums a day after meals and at bedtime, and in the morning after brushing your teeth with toothpaste and brush. Medivnik-Honeycomd chewing gum should be used in all cases to prevent gingivitis, periodontitis and periodontitis at least once a day. Do not use more than 1 chewing gum at a time and more than 10 chewing gums a day.

Periodontal diseases (gingivitis, periodontitis and periodontitis) often develop against the background of comorbidities: digestive disorders, cardiovascular and endocrine disorders, which affect the psycho-emotional state of patients. Therefore, it is not only a general medical but also a social problem. And although Medivnik preventive chewing gum suppresses the symptoms and manifestations of periodontal disease, behavioral factors and social causes can again cause the corresponding diseases. Medivnik prophylactic gum should be chewed according to the instructions as soon as the first symptoms of periodontal disease, increased sensitivity and inflammation of the gums, as well as their bleeding during brushing to maintain the normal condition of periodontal tissues of the oral cavity. For prevention, you should take a sufficient amount of chewing gum daily, a maximum of 1–2 pieces. Medivnik chewing gum should be used continuously for the first 3 months if symptoms of periodontal disease are detected. Then, the drug should be discontinued. However, you should always have a certain amount of gum in stock, as symptoms of gingivitis and periodontitis may suddenly reappear. As a rule, it is not recommended to use Chewing Gum “Medivnyk” for more than 12 months. However, some patients may need longer treatment to prevent moderate to severe periodontitis and periodontitis. Honey, wax and propolis prophylactic chewing gum should not be prescribed to people under 4 years of age without a doctor's recommendation.

**Side effect.** It has been established that Medivnik-Honeycomd prophylactic chewing gum based on honey, wax and propolis in the recommended doses does not cause any side effects. Honey, wax, propolis and pollen products released from chewing gum can sometimes cause light salivation. When swallowing dissolved honey, wax and other components in the recommended amounts (5–6 g) nae causes no side effects in the digestive system. However, it should be noted that the risk of side effects (allergies) when using chewing gum “Medivnik” “Medivnik-Honeycomd” in the recommended doses is much lower than when using bee products honey, propolis wax and pollen in other forms, in particular when using them in the form food in much larger quantities. Contraindication. The presence of hypersensitivity to the components of the drug (honey, wax, propolis, perga and pollen).

**Overdose.** Overdose can occur in cases of consumption of several chewing gums simultaneously or one after another. There is no risk of poisoning when swallowing chewing gum, because all the components of Medivnik-Honeycomd chewing gum, namely honey, wax and propolis and pollen, are natural products produced by honey bees. Measures in case of overdose. Chewing gum should be stopped and chewed immediately. Features of application. Patients who wear dentures may have difficulty chewing Medivnik-Honeycomd by destabilizing den-

ture fixation. Some allergic reactions have also been reported, as with excessive, more than 50g, bee consumption of honey, wax, propolis and pollen. Medivnik-Honeycomd should be used with caution in patients with diabetes. Pregnancy. According to the results of research within the program for the use of chewing gum «Medivnik» «Medivnik-Honeycomd» in these doses does not pose a danger to the fetus. But the use of chewing gum can be started only after consulting a doctor. Conditions and shelf life. Store at a temperature not exceeding +12 – +21 °C, out of reach of children. Shelf life – 2.5 years. All patients who underwent a course of prevention and treatment with chewing gum «Honeycomb-Honeycomd» signed an informed consent to participate in the next stages of testing.

Stomatoflor – the study consists of the following stages: DNA isolation (sample preparation) and PCR amplification of DNA in real time using a set of reagents ParodontoSkrin. The set of Parodonto Screen reagents includes: a mixture for PCR amplification, specific for all bacteria (total bacmas), mixtures specific for opportunistic pathogens of the oral cavity and a mixture for amplification of human genomic DNA (clinical sampling control (CVM)). In samples of biological material in which human genomic DNA is present, the detecting amplifier must register an exponential increase in the level of fluorescence in the appropriate test tube. In samples of biological material in which there is no genomic human DNA, during the amplification of the level of exponential growth in the corresponding test tube is absent. The material for analysis is gingival fluid from the gingival sulcus, the contents of the pathological pocket, as well as a smear containing dental plaque. Before taking material for laboratory examination from the oral cavity, the use of antiseptics is contraindicated 5–7 days before the study. Do not brush your teeth before the examination. Biomaterial sampling was performed using sterile disposable applicators. To obtain correct results, the quality of taking a sample of biomaterial for research, storage, transportation and pre-treatment is of great importance.

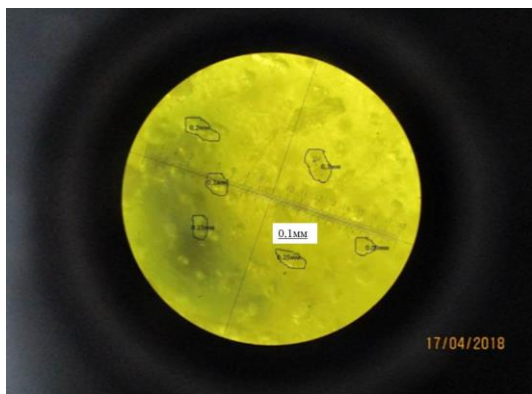
Detection of opportunistic pathogens of the oral cavity by PCR is a direct method of laboratory research, so the collection of biological material was carried out from the site of the infectious process. The contents of periodontal pockets should be selected from the deepest areas. During the removal of the absorbent, its contact with the mucous membrane of the oral cavity was completely excluded. Accounting and interpretation of the reaction results is carried out automatically using software supplied with the detector amplifier. If the DNA of the microorganisms in the test sample is detected by the Parodonto Screen set, the number of the microorganism (decimal logarithm of the concentration) is indicated in the line of this microorganism. In the results of the analysis it is necessary to take into account the value of material sampling control (KVM) and internal control sample (VK).

**Research results and their discussion.** For the most part, special equipment is used to dissolve crystallized solid honey, in which heat transfer takes place from water heated to 70–80 °C to crystallized honey through the wall of the tank with stirring devices (stirrers). It is possible to use devices with electric heating for a long period of 4–12 hours, given in the literature [10]. Classical equipment for dissolving honey allows dissolving (crystallization) of solid honey by heat exchange through the reactor wall with stirring, heated by electric heating or by means of a so-called water jacket, to a temperature of 50–60 °C, for 8–12 hours. Pasteurization of honey is recommended to be carried out at 57–63 °C for 60–10 minutes. To destroy the spore forms of microorganisms, it is recommended to heat the honey at 63–80°C for 30–40 minutes. [6] There is a method of dissolving honey using an installation equipped with a microwave microwave oven, but it is not effective enough [12]. An advanced, rotating glass reactor in a MWR-SPR microwave isothermal chamber was used for our research (Fig. 2).

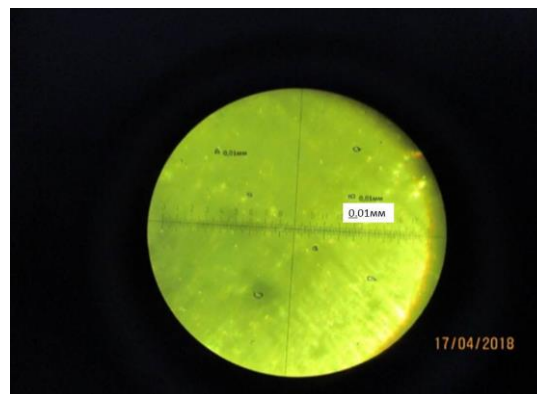
Initially, the effect of heat treatment on the size and number of pollen particles (pollen), which is known to be the center of honey crystallization, was studied. In Fig. 3. depicts microphotographs of samples of natural bee honey (Table 2) after 6 months of storage at a temperature of 16–21 °C, which is recommended by the authors [9]. A sample of such honey is opaque, partially crystallized with pollen particles (Fig. 3.1). A sample of natural honey was compared with a sample of the same variety of honey after low-temperature, isothermal express treatment in a special microwave reactor (Fig. 3.2).

As can be seen from Fig. 3.1. the size of pollen in honey before processing ( $D_{chast.} = 50\text{--}100$  microns) is 10–20 times larger than the size of pollen particles in honey after low-temperature express processing in a microwave reactor, when honey becomes transparent and the size of pollen decreases to ( $D_{chast.} = 10\text{--}20$   $\mu\text{m}$ ). The approximate composition of pollen given in the literature [6] confirms that it contains water (8–10%), carbohydrates (20–40%), which are very susceptible to microwave waves.

Additionally, samples of honey were examined under a microscope MBS-20 ( $\times 256$ ), the results are shown in Fig. 4. Fig. 4.1 shows photographs of crystals (glucose and sucrose) of crystallized bee honey after 6 months of storage, at 16–21 °C ( $D_{cris.} = 500\text{--}1000$   $\mu\text{m}$ ). In Fig. 4.2 you can see the same crystals of glucose in honey, after low-temperature, isothermal, accelerated processing of the honey sample in a microwave reactor MWR-SPR, after storage for 6 months – ( $D_{cryst.} = 100\text{--}200$   $\mu\text{m}$ ). Therefore, as can be seen from the data obtained, after the dissolution of crystallized honey, the average size of glucose crystals decreased by 2–5 times.



3.1

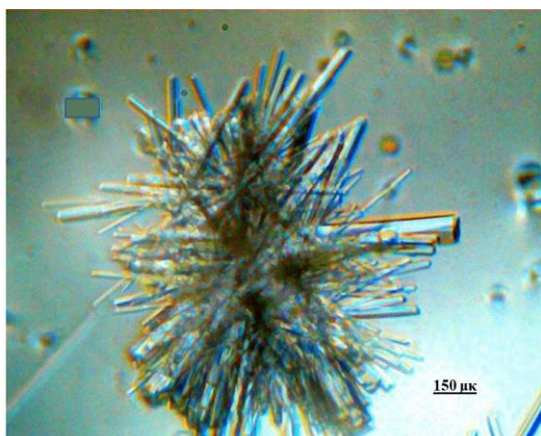


3.2

**Fig. 3.2 – Sample after low-temperature, isothermal, accelerated treatment in a microwave reactor, with pollen particles  $D_{chast.} = 0.01\text{--}0.02\text{mm}$ . Microscope MBS-20 (x56):**

Figure 3 (1, 2) – Natural bee honey (see table 1) after 6 months of storage, at 16–21 °C;

Fig. 3.1 Sample of honey before heat treatment with pollen particles  $D_{chast.} = 0.05\text{--}0.1\text{mm}$



4.1



4.2

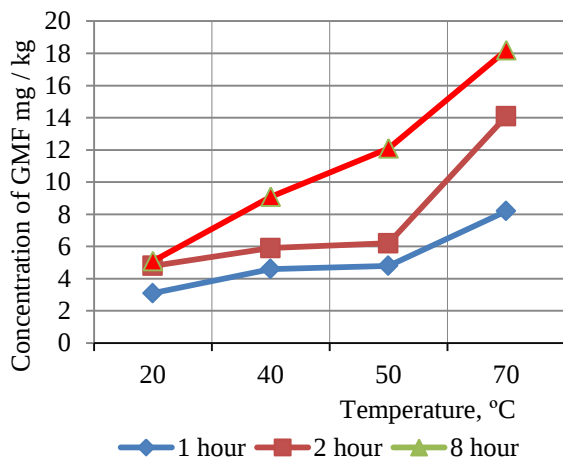
**Figure 4 (1, 2) – Microphotographs of crystals (glucose and sucrose) of natural bee honey (Table 2) after 6 months of storage, at 16–21 °C), (Fig. 4.1) crystalline honey  $D_{kris.} = 500\text{--}1000\text{ }\mu\text{m}$ , (Fig. 4.2) – honey after low-temperature (50 °C), isothermal, accelerated processing in microwave (60 sec.) And storage for 6 months, ( $D_{cryst.} = 100\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$ ), Microscope MBS-20 ( $\times 256$ )**

In accordance with the requirements of DSTU4497: 2005, the value of the number of diastases according to Gotha (biological activity of honey) and the content of another undesirable component in honey – hydroxymethylfurfural (GMF) before and after heat treatment were analyzed. According to the authors, the concentration of GMF increases sharply after the classical heat treatment of honey [13]. In fig. 5 (1, 2, 3, 4). The results of the analysis of the number of diastases (Fig. 5.1) And the content of hydroxymethylfurfural (Fig. 5.2) During the dissolution of crystallized honey by heating (8 hours) during heat exchange (50 °C) on classical heat exchange equipment [7] with hot (80 °C) water.

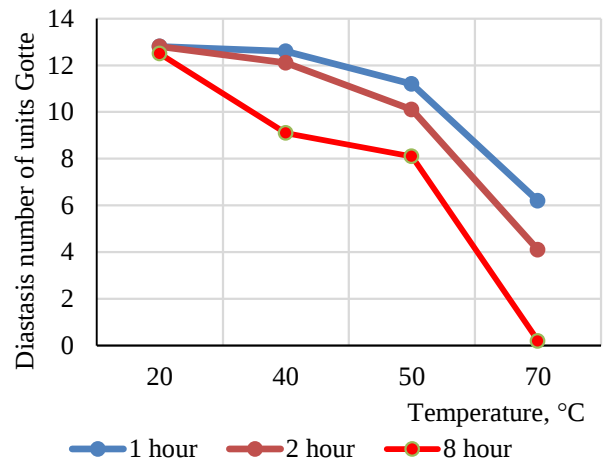
For comparison, samples were analyzed for these indicators (diastasis number and GMF content) of honey (table 2) after isothermal low-temperature (40–60 °C) express heating (60s) in a microwave reactor MWR-SPR, the results are presented in (Fig. 5.3, 5.4). The results of experimental studies (Fig. 5.1–5.4) allow us to conclude that the classical dissolution of crystallized honey by electric heating or warm water from 30 to 80 °C for 1–8 h, the diastase number according to Gotha (bioactivity) of honey samples decreases by 2–12 times. Yes, after 8 o'clock at 80 °C, the diastasis number decreases to zero, which is much lower than the permissible norms of DSTU (10 units. Goethe), (see Fig. 5.1).

This increases the content of unwanted hydrosimethylfurfural (Fig. 5.2) in 3–4 times, reaching a value of 20 mg / kg of honey, which significantly exceeds the permissible norms of DSTU (10 mg / kg). At the same

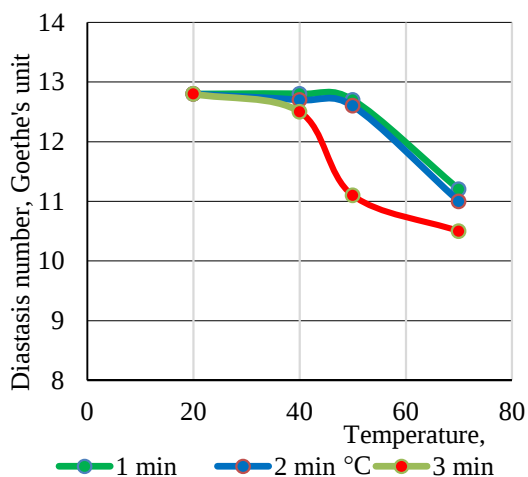
time, when heated by the proposed method of low-temperature, isothermal express heat treatment in a microwave reactor, at temperatures (40–60 °C), for only 1–3 minutes, (60–160 times reduced processing time compared to the classical method), there is a decrease in the diastasis number by only 2–3 units to 11 (see Fig. 5.3). The content of hydroxymethylfurfural increases only 2 times to 6 mg / kg, which is permissible (according to DSTU 4497:2005) (Fig. 5.4).



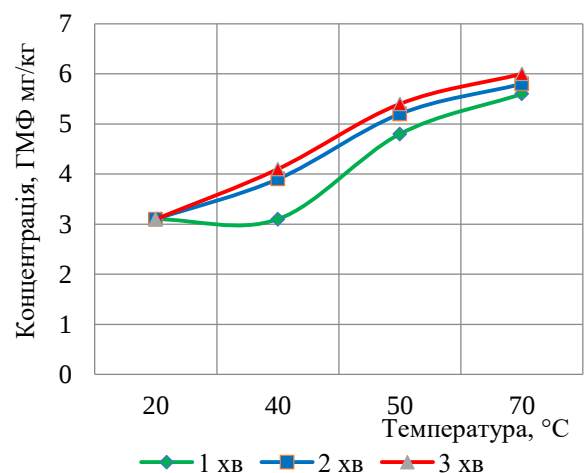
**Figure 5.1 – Dependence of the diastase number of honey in Gotta units on temperature and heating time during heat transfer from hot water (80 °C)**



**Figure 5.2 – Dependence of the content of hydroxy-methylfurfural on the temperature and heating time of honey, with heat transfer from hot water (80 °C)**



**Figure 5.3 – Dependence of the diastase number of honey in Gotta units on temperature and heating time under isothermal conditions in a microwave reactor MWR-SPR**

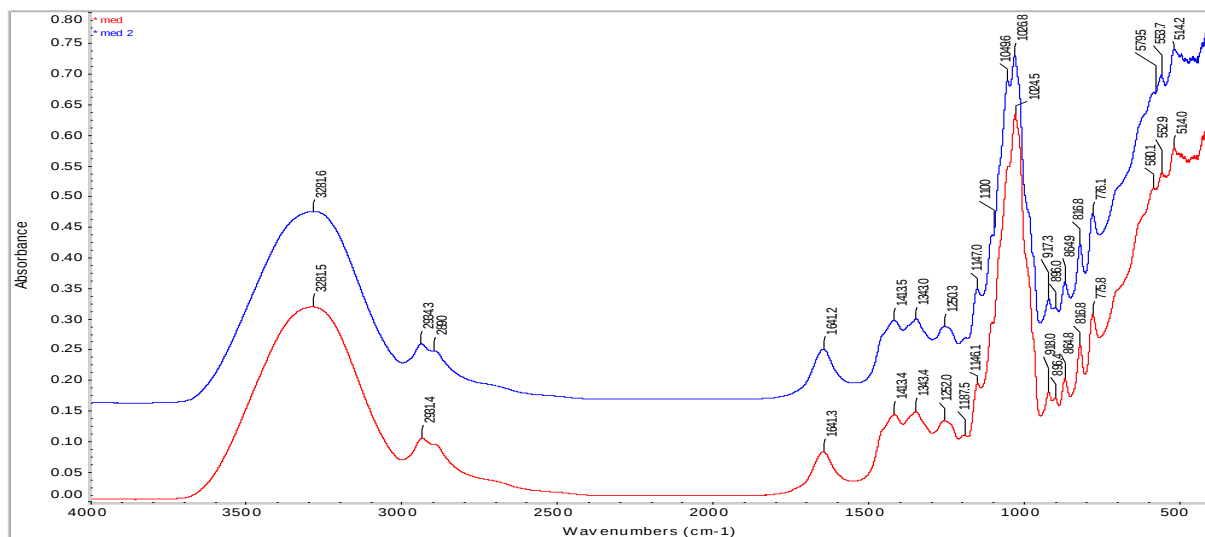


**Figure 5.4 – Dependence of hydroxymethylfurfural (GMF) content in honey on temperature and heating time in isothermal conditions in the MWR-SPR microwave reactor**

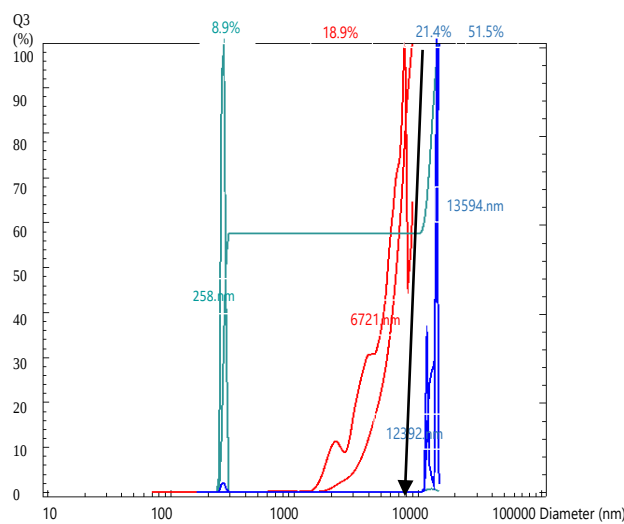
Studies on changes in the chemical composition and structure of honey after low-temperature express treatment in a microwave reactor MWR-SPR by IR spectroscopy on FTIR spectrometer Nicolet iS50, the spectra are shown in Fig. 6. As can be seen from the figure, the IR spectra of samples of natural honey (Fig. 6, 1-red line) and honey after low-temperature express treatment (Fig. 6, 2-blue line) are almost identical, which indicates the same chemical composition 2-x test samples.

A detailed comparison of the IR spectra of ordinary (2-red curve) and caramelized honey (1-blue curve) after low-temperature isothermal treatment, suggests that there is almost no significant difference in the chemical composition of the products. Infrared spectra differ only in the frequency range 1600–500 cm<sup>-1</sup>, which can be explained by the appearance of supramolecular changes in the structure of caramelized honey, namely con-

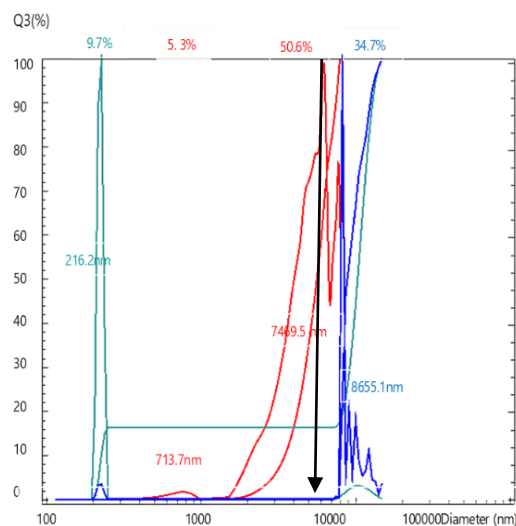
densed, caramelized mono-, di- and polysaccharides into cyclic monosaccharides, in which the chemical structure of honey is almost unchanged, and changes the supramolecular mass and the degree of polymerization and polycondensation of sugars. In this case, intramolecular and intermolecular processes of sugar cycling can occur. Subsequent heating leads to condensation of sugars and the formation of anhydrides. As a result of long-term heating and caramelization, a system of condensed (colored) compounds is formed, among which 3 main products are distinguished: terrasaccharide – caramel ( $C_{24}H_{36}O_{18}$ ), hexasaccharide – caramel ( $C_{36}H_{50}O_{25}$ ), and eicosan saccharide – caramel ( $C_{125}H_{188}O_{80}$ ). Therefore, after carrying out low-temperature, isothermal express processing of honey samples by the method proposed in the work, its qualitative composition almost does not change.



**Figure 6 – IR spectra of natural honey (2-red spectral line) and honey after low-temperature (50 °C) processing of honey (1-blue spectral line). FTIR spectrometer Nicolet iS50**



**Figure 7.1 – Mass distribution of particles of natural unprocessed honey, average particle diameter  $D_c = 12000$  nm. (NANO-DS CILAS)**

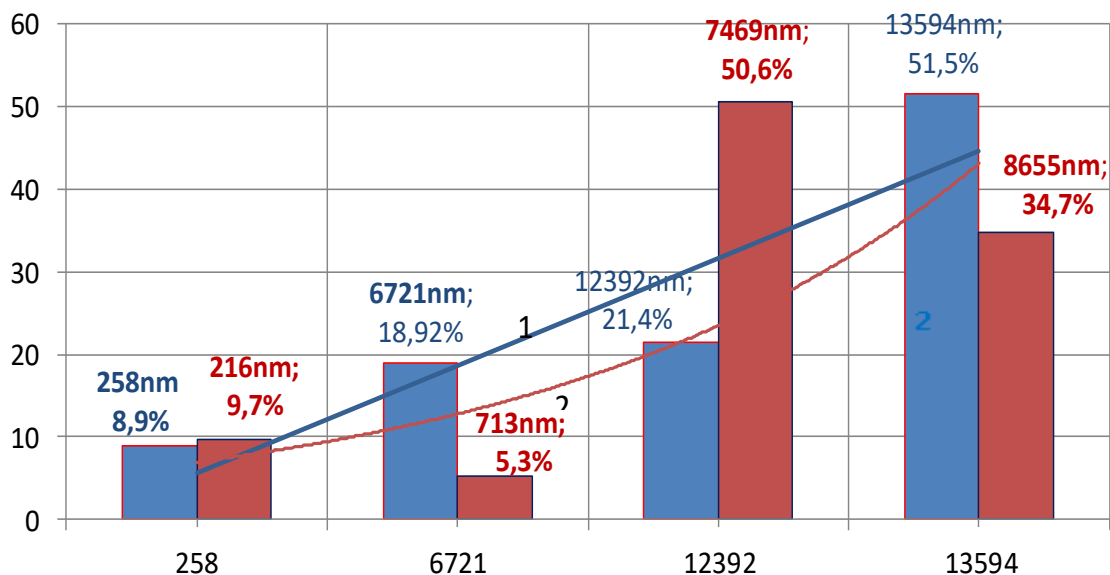


**Figure 7.2 – Mass distribution of heat-treated honey particles in the MWR-SPR microwave reactor (50 °C, 1 min.) Average particle diameter  $D_c = 6000$  nm. (NANODS CILAS)**

To study the supramolecular structure of caramelized honey in more detail and compare it with the structure of ordinary honey, the method of determining the size of nanoparticles and size distribution of macromolecules of oligomeric honey compounds, including polysaccharides, was used on an automatic light scattering analyzer.

The size and distribution of nanoparticles in static and dynamic states were determined by laser scattering of particles (400–700 nm) particles in aqueous solutions, dispersions, emulsions and solids, sizes from 0.3 nm to 10000 nm (10  $\mu\text{m}$ ), (Particle size analyzer Nano DS from CILAS is an innovative optical device that allows you to measure the size of nanoparticles without the need to replace the optics or calibrate the device). As a result of researches curves of distribution of particles which are represented on (see Fig. 7.1, 7.2) are received. From the obtained data we can assume that natural bee honey has 4 types of macromolecules, which differ by much larger (1.5–2.0 times) the size of nanoparticles, compared with caramelized honey (Fig. 3). The highest content is 51.5% of particles with an average diameter of 13,594 nm (13.59  $\mu\text{m}$ ) (blue curve in Fig. 7.1, 7.2). The particle size distribution is shown on the device (PPM on NANODS CILAS) of macromolecules of sugars and polysaccharides of natural unprocessed honey (Fig. 7.1). And honey treated by low-temperature isothermal express method in a microwave reactor MWR-SP at 50 ° C for 1×C. (Fig. 7.2). Therefore, as can be seen from the figures, the average value of microparticle size of a sample of honey treated by low-temperature isothermal express method in a microwave reactor MWR-SPR is 2 times (Dser. = 6.0  $\mu\text{m}$ ) less than untreated crystallized natural honey (12.0  $\mu\text{m}$ , Fig. 7.1). The results of molecular weight distribution show that in the heat-treated liquid honey there are microparticles of sugars with a size of 0.1–0.7  $\mu\text{m}$ , the content of which exceeds 50% (Fig. 7.2). It is important to note that such small particles were absent in the crystallized copper (Dser. = 12.0  $\mu\text{m}$ ) (see Fig. 7.1). It is also possible to observe the presence of smaller nanoparticles (blue curve, Fig. 3) – 21.4% – 12392 nm (12.39  $\mu\text{m}$ ) and even smaller particles of honey sugars (red curve, Fig. 3) 18.9% – 6721 nm (6.72  $\mu\text{m}$ ), and the smallest nanoparticles (green curve Fig. 3) – 8.9% – 258 nm.

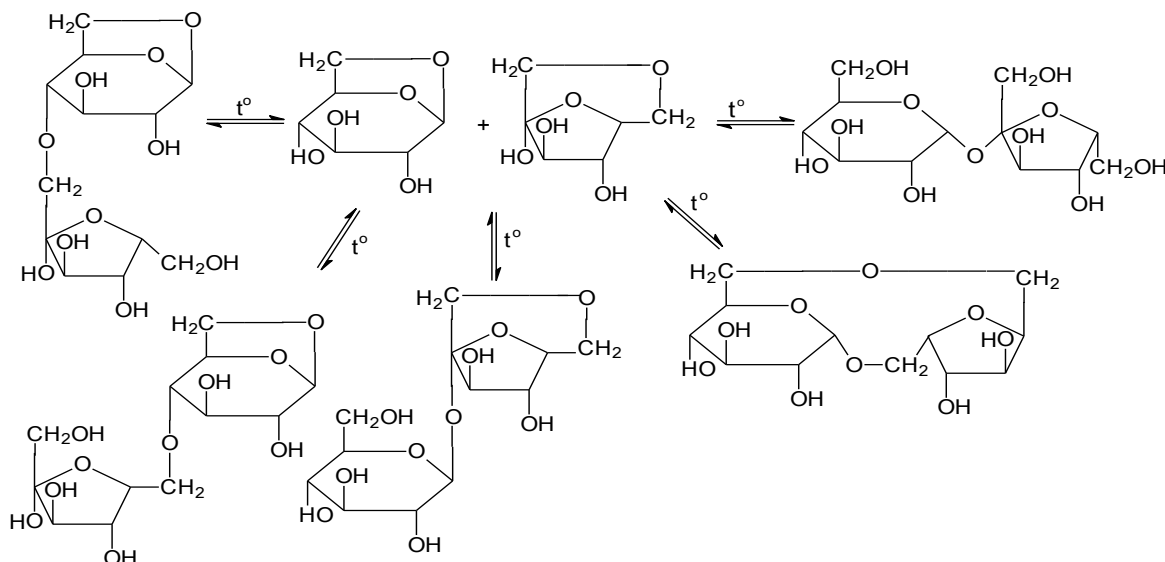
According to the results of particle size analysis of caramelized honey (see Fig. 7.2) We can conclude that such honey is characterized by 4 types of macromolecules, which differ in much smaller particle size than ordinary honey (Fig. 7.1). The highest content – 50.6% is accounted for by particles with an average diameter of 7469.5 nm (7.47  $\mu\text{m}$ ) (red curve Fig. 7.2.), 34.7% – is accounted for by larger particles 8655.1 nm (8,655  $\mu\text{m}$ ) (blue curve Fig. 7.2) and even smaller (216.2 nm) – 9.7% (green curve Fig. 7.2). As can be seen from the above distribution of nanoparticles (see Fig. 7.1, 7.2), a new peak appears in caramelized honey in the region of smaller nanoparticle sizes – 713.7 nm, the percentage of such particles – 5.3%. The total content of nanoparticles of caramelized honey (Fig. 7.2), Which have a size of more than 1000 nm is 85%, which is much less than in natural honey – 92% (Fig. 7.1).



**Figure 7.3 – Histograms of the comparative size distribution of nanoparticles of ordinary (1-blue histogram curve) and caramelized honey (2-red histogram curve).**

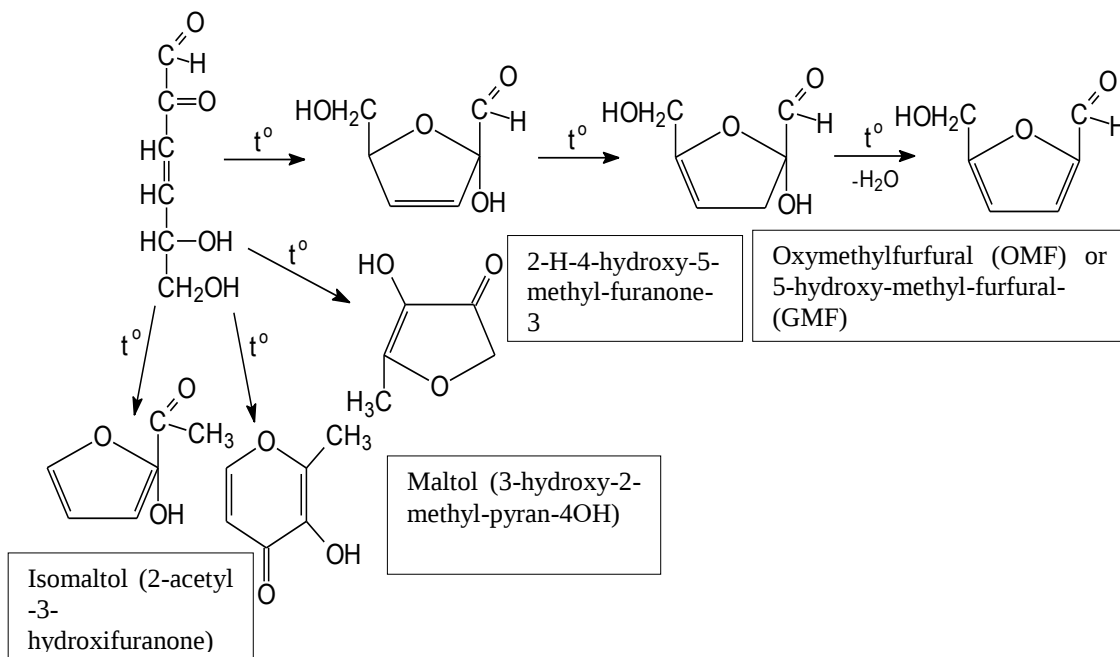
To better illustrate the results obtained on the mass distribution curves, histograms of the particle size distribution of ordinary and caramelized honey were constructed (Fig. 7.3). Therefore, we can conclude that during the caramelization of honey there are two types of reactions: on the one hand there is a depolymerization of polysaccharides with a decrease in particle size, which is confirmed by the red diagrams in Fig. 7.3, Which have smaller values in the three ranges. Only in the range 6721–7469.2 nm there is a small (748 nm) increase in

the size of macromolecules of caramelized honey, due to a decrease in its number from 51.5% to 34.7% in the range 8655–13594nm, which can be explained by the possible polymerization and polycondensation of mono- and disaccharides (reaction schemes in Fig. 7.4.1 and 7.4.1, 2). In other ranges of histograms, the particle sizes of macromolecules of caramelized honey decrease. The average particle size of caramelized honey is 2 times smaller than 6000nm (Fig. 7.2) than natural raw honey-12000nm (Fig. 7.1). These results confirm our previous light microscopy data that the treatment of honey in a microwave reactor at 50 °C for 1 min, gives a positive result and promotes the dissolution and stabilization of liquid honey with a reduction in particle size by 2 times.



**Figure 7.4.1 – Reactions and possible products of cycle formation and condensation during caramelization of sugars in honey**

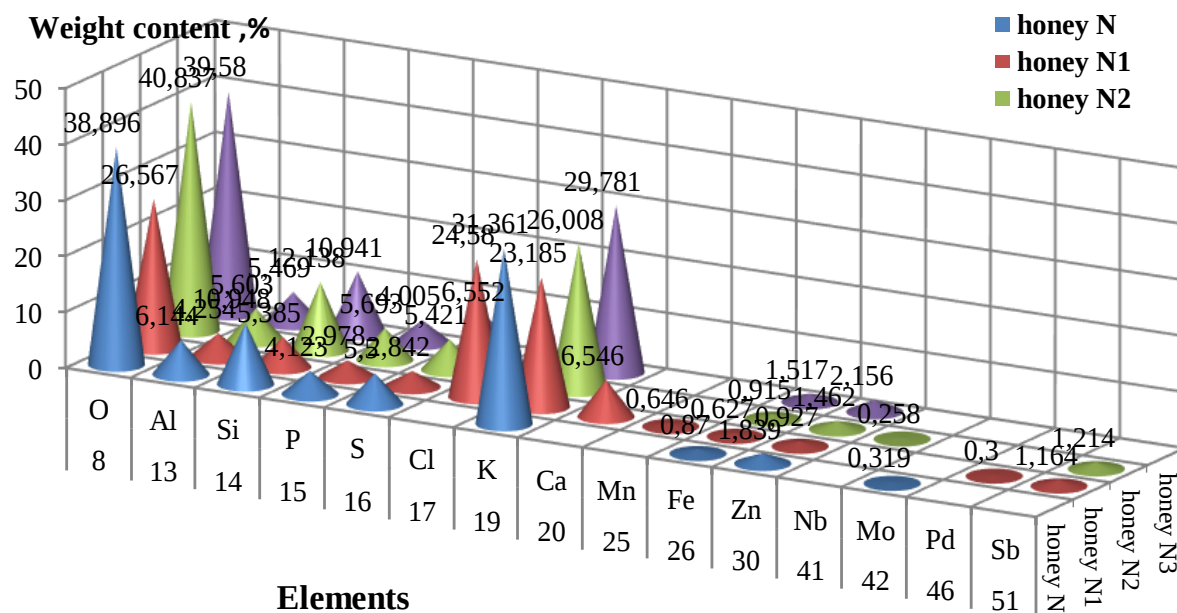
At a heating temperature of another 170 °C, oxymethylfurfural (OMF) can be formed, and many other compounds, for example, maltol, isomaltol [7] (reaction 7.4.2), The formation of hydroxymethylfurfural was identified by analysis of (DSTU 4497: 2005) (see Fig. 5.2, 5.4)



**Figure 7.4.2 – Reactions of formation of hydroxymethylfurfural and other concomitant compounds (maltol, isomaltol) during caramelization of honey.**

Figure 8 shows the results of X-ray fluorescence spectroscopy of the elemental content of samples of ordinary honey before and after its low-temperature isothermal express treatment in a microwave MWR-SPR (50 °C, 1 min), as well as caramelized honey at heat transfer from the carrier). According to the results of X-ray fluorescence analysis, which are shown in the histograms of the elemental (see Fig. 8) and oxide (see Fig. 9) composition of samples of natural (N) and caramelized honey (N1, N2, N3) we can conclude that at low-temperature catalytic caramelization of honey its elemental composition almost does not change, but at the same time the supramolecular structure and structure of macromolecules (di- and polysaccharides present) change. From the histograms shown in fig. 8 shows that in all samples of natural and caramelized honey the content of basic elements (Oxygen (26–40%), Silicon (5–12%), Potassium (23–31%), Aluminum (4–6%) and Phosphorus (3–6%)) is quite stable. It can also be noted that the content of iron (Fe) in honey samples is doubled during caramelization, which is due to the use of a steel catalyst [18].

Figure 9 shows histograms of the content of oxides present in natural and caramelized honey. From the histograms it can be concluded that all samples of honey contain a significant amount of the following oxides: SiO<sub>2</sub>-11 – 26%, K<sub>2</sub>O-27 – 37%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4 – 6% and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-6 – 13%. It should be noted that the oxide content of most elements changes insignificantly during caramelization, except for oxides: SO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ZnO, the content of which increases compared to their content in natural honey (N), which is associated with the use of steel catalyst [18].



**Figure 8 – The results of X-ray fluorescence analysis of the elemental composition of natural N and caramelized honey: N1, N2, N3. (EDX-7000 energy dispersive x-ray fluorescence spectrometer, Shimadzu Na-U, vacuum)**

The results of analyzes of the composition of oxides of chemical elements of the studied samples of honey confirm that the qualitative content of elements in honey before and after processing in a microwave reactor is almost no different from raw honey, but differs in quantitative composition, especially after caramelization of honey in an unconventional way [18].

Experimental studies and the results of caramelization of honey with its simultaneous decrystallization made it possible to create a new food product – chewing gum with therapeutic and prophylactic properties. Samples of dissolved, liquid, caramelized honey in a MWR-SPR microwave reactor were used for this purpose [14].

According to the WHO, which is based on a survey of 53 countries (including Ukraine), the highest level of periodontal disease occurs at the age of 35–44 years (65–98%) and 15–19 years (55–89%). 80% of children on Earth are diagnosed with the first stage of periodontitis – gingivitis. Generalized periodontitis in adulthood occurs in 90–95% of patients. In Ukraine, the problem with periodontal disease is also quite relevant, so according to the Ministry of Health, Ukrainians under the age of 40 years, the frequency of periodontal disease is 50–60%, and after 40 years – 100% (see Fig. 10). In Ivano-Frankivsk region, according to the results of a comprehensive

clinical and laboratory examination of residents of the Carpathian region, a high frequency of generalized periodontitis was found in 94.77% of patients [15].

Based on the synthesized liquid, caramelized honey, we created new samples of chewing gum containing a composition of liquid and caramelized honey, wax and propolis in the form of chewing candies (Fig. 11). This chewing gum has undergone successful clinical studies at the Research and Training Center for Molecular Microbiology and Immunology of Mucous membranes of Uzhhorod National University, in 2018–2019. [13] Samples of prophylactic chewing gum are recommended for use in production, as they give a positive therapeutic effect in 72.5% of patients [16] who had periodontal disease: gingivitis, periodontitis and periodontitis (Fig. 10). “Medivnik-Honeycomd” chewing gum (Fig. 11) has pronounced prophylactic, anti-inflammatory, astringent, anti-infective, antimicrobial and antibacterial properties, especially on periodontal tissues of the oral cavity of gums and other dental diseases of patients, copyright is protected by a patent for an industrial design [17] and a method of caramelizing honey [18].

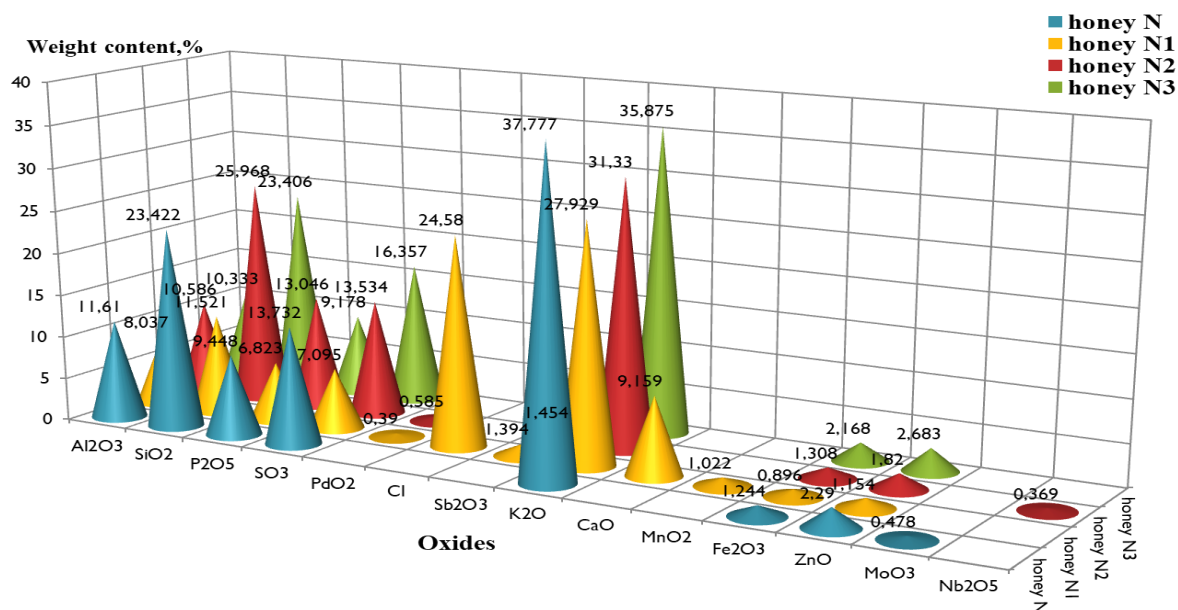


Figure 9 – The content of oxides of chemical elements according to the results of X-ray fluorescence spectroscopy EDX-7000: Sample 1-honeycomb; Sample 2-heat-treated in microwave honey in (50 °C, 1 min.); Sample 3-liquid dissolved in heat transfer honey; Sample 4-caramelized honey (at 60 °C, 10 min.) [14]



Figure 10 – Photos of healthy (1) and patients with periodontitis (2) periodontal tissues and teeth [15]



**Figure 11 – Prophylactic chewing gum, based on liquid crystallized and caramelized honey, wax and propolis for the treatment of periodontal disease (gingivitis, periodontitis, periodontitis), which has passed clinical trials and showed a positive result in 72.5% of patients.**

As a result of research and detailed study of the method and mode of low-temperature isothermal accelerated treatment in a microwave reactor of crystallized honey, it is proposed to create new biopolymer food compositions from honey wax and propolis for the prevention of periodontitis.

Combinations of the most virulent pathogens are important for destructive forms of periodontitis. 5–8 periodontal pathogens have been identified, which are most common in the places of the greatest destruction of the periodontium – atrophy of the gums and alveolar bone. These include: *Porphyromonas gingivalis*, *Actinobacillus actinomycetemcomitans*, *Prevotella intermedia*, *Eikenella corodens*, *Fusobacterium nucleatum* [19].

Modern concepts of the etiopathogenesis of periodontal disease suggest the presence of major, predominant bacterial pathogens, which are associated with clinical forms and severity of the disease. These pathogens are present in minimal quantities at the beginning of each inflammatory and destructive process of the periodontium. Different reactivity of the body's defenses to different degrees can cause this process [20].

One of the tasks of this study was to establish the relationship between the deviation of the number of microorganisms after consumption of chewing gum “Medivnik-Honeycomd” from the initial number of oral microorganisms (Table 3 “Stomatoflor 1, 2”) and depending on the indices (CPV, RI, GI, RVI) and pH (Table 4 “Intensity of the carious process”). The combination of caramelized honey, wax and propolis has the ability to inhibit certain pathogenic or opportunistic microorganisms of the oral cavity. All subjects after 7 days of using chewing gum “Medivnik-Honeycomd” noted a decrease in plaque and eliminate discomfort / pain when brushing teeth. 65% of respondents reported no bleeding gums while brushing their teeth, although at the beginning of the study, this symptom was noted by about 90% of people.

**Table 3.1 – Test «Stomatoflor» Before treatment**

| № | Name of the microorganism                                          | Patient 1 | Patient 2 | Patient 3 | Patient 4 | Patient 5 | Patient 6 | Patient 7 | Patient 8 | Patient 9 |
|---|--------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | Total bacterial mass                                               | 8.4 Lg    | 7.8 Lg    | 6.1 Lg    | 8.5 Lg    | 8.8 Lg    | 8.9 Lg    | 8.9 Lg    | 8.1 Lg    | 7.0 Lg    |
| 2 | <i>Actinobacillus Actinomy-</i><br><i>cetemcomitans</i>            | –         | 5.6 Lg    | –         | –         | –         | –         | 5.8 Lg    | –         | –         |
| 3 | <i>Porphyromonas gingivalis</i>                                    | 7.0 Lg    | 5.9 Lg    | –         | 6.9 Lg    | 7.3 Lg    | 8.2 Lg    | 7.6 Lg    | 6.4 Lg    | 6.0 Lg    |
| 4 | <i>Prevotella intermedia</i>                                       | 7.2 Lg    | 3.7 Lg    | –         | 7.1 Lg    | –         | –         | 2.5 Lg    | 6.6 Lg    | 4.7 Lg    |
| 5 | <i>Tannerella forsythensis</i><br>( <i>Bacteroides forsythus</i> ) | 6.7 Lg    | 5.1 Lg    | –         | 6.0 Lg    | 6.3 Lg    | 7.1 Lg    | 6.6 Lg    | 6.0 Lg    | 4.4 Lg    |
| 6 | <i>Treponema denticola</i>                                         | 6.3 Lg    | 4.4 Lg    | –         | 6.3 Lg    | 5.9 Lg    | 7.0 Lg    | 6.7 Lg    | 6.0 Lg    | 3.3 Lg    |
| 7 | <i>Candida albicans</i>                                            | –         | –         | 2.6 Lg    | 4.6 Lg    | 4.5 Lg    | –         | –         | –         | –         |

**Table 3.2 – Test «Stomatoflor» After treatment**

| № | Name of the microorganism                       | Pat.1 peas | Pat.2 oros | Pat.3 selesh | Pat.4 leco | Pat.5 chubirko | Пат.6 мигович | Pat.7 chuberk aa | Pats.8 beleykanich | Pat.9 pozho |
|---|-------------------------------------------------|------------|------------|--------------|------------|----------------|---------------|------------------|--------------------|-------------|
| 1 | Total bacterial mass                            | 8.7 Lg     | 7.4 Lg     | 6.7 Lg       |            | 8.4 Lg         | 8.0 Lg        | 8.2 Lg           | 7.8 Lg             |             |
| 2 | Actinobacillus Actinomycetemcomitans            | 0.5 Lg     | 4.3 Lg     | –            |            | –              | –             | 6.1 Lg           | –                  |             |
| 3 | Porphyromonas gingivalis                        | 6.5 Lg     | 5.8 Lg     | –            |            | 7.1 Lg         | 7.0 Lg        | 7.4 Lg           | 4.8 Lg             |             |
| 4 | Prevotella intermedia                           | 7.8 Lg     | 4.3 Lg     | –            |            | –              | –             | 2.2 Lg           | 2.4 Lg             |             |
| 5 | Tannerella forsythensis (Bacteroides forsythus) | 6.7 Lg     | 4.7 Lg     | –            |            | 6.0 Lg         | 6.4 Lg        | 6.6 Lg           | 3.9 Lg             |             |
| 6 | Treponema denticola                             | 6.6 Lg     | 4.3 Lg     | –            |            | 5.6 Lg         | 5.8 Lg        | 6.2 Lg           | 2.5 Lg             |             |
| 7 | Candida albicans                                | –          | –          | 3.3 Lg       |            | 0.6 Lg         | –             | –                | –                  |             |

**Table 4 – «Intensity of the carious process»**

| Patient   | CPV index | Fedorov-Volodkina index |     | Periodontal index |     | Bleeding index of the gums |     | pH of saliva |     |
|-----------|-----------|-------------------------|-----|-------------------|-----|----------------------------|-----|--------------|-----|
| Patient 1 | 18        | 2,5                     | 2,0 | 1,8               | 1,5 | 1,5                        | 1,1 | 6,5          | 7,0 |
| Patient 2 | 17        | 2,5                     | 2,2 | 3,5               | 3,2 | 1,4                        | 0,4 | 6,0          | 6,5 |
| Patient 3 | 12        | 2,1                     | 1,6 | 1,0               | 0,7 | 0,4                        | 0,2 | 7,5          | 7,0 |
| Patient 4 | 21        | 2,6                     | 2,3 | 4,2               | 3,5 | 1,3                        | 0,7 | 5,5          | 5,5 |
| Patient.5 | 18        | 3,1                     | 2,6 | 5,6               | 4,8 | 1,2                        | 0,9 | 6,0          | 6,5 |
| Patient 6 | 17        | 2,2                     | 1,9 | 2,9               | 2,5 | 0,8                        | 0,3 | 6,5          | 6,5 |
| Patient 7 | 19        | 3,3                     | 2,8 | 2,6               | 2,1 | 0,9                        | 0,4 | 7,0          | 6,5 |
| Patient 8 | 14        | 2,4                     | 2,0 | 4,0               | 3,6 | 1,6                        | 1,1 | 5,5          | 6,5 |
| Patient 9 | 17        | 3,2                     | 2,6 | 2,5               | 1,9 | 2,0                        | 0,8 | 6,5          | 7,0 |

That is why all the information we obtained experimentally about the effect of chewing gum on the human oral microbiome demonstrated the clinical effectiveness of the introduction of chewing gum “Medivnik-Honeycomd”.

### Conclusions:

1. A new technology of honey caramelization using the method of low-temperature thermochemical heating using a special microwave technology is proposed. Reactions of caramelization of honey and other bee products in this way have been studied for the first time. The biochemical properties of the obtained products and the ability to convert biologically active honey compounds during the thermochemical process in the presence of catalysts and microwave waves were also studied.

2. The chemical, physicochemical and structural characteristics of liquid and crystallized (solid) honey depending on its thermochemical treatment and shelf life have been studied. There are 3 main factors that affect the rate of crystallization of honey: water content, pollen content and the ratio of glucose and fructose in honey. It is shown that with the help of low-temperature isothermal accelerated treatment in a microwave reactor type MWR-SPR at 40 °C, for 60s, it is possible to dissolve crystalline honey to a liquid state, which reduces the time for its dissolution in the classical method by heat transfer through the reactor wall. electric heating from 4–12 hours. at the same temperature 50 °C to 1 min, ie 240–600 times faster.

3. The properties, structure, qualitative and quantitative composition of the obtained liquid honey were studied and compared with the properties of the original crystalline and liquid honey without processing. It is proved that the proposed accelerated treatment in a microwave reactor type MWR-SPR at 50 °C, for 60s, retains

a high diastase number in Goethe units – 10–11. The content of hydroxymethylfurfural, however, did not exceed 3–6 mg / kg of honey, which meets the requirements of DSTU. And consumer organoleptic indicators of honey in a liquid state are stored for at least 1 year. At the same time, with the traditional method of crystallization (dissolution) of honey, these indicators are much worse, the diastase number decreases to 0–6, and the content of hydroxymethylfurfural increases to 12–18 mg / kg, which significantly exceeds the permissible norms (DSTU 4497: 2005).

4. Analysis of the qualitative and quantitative composition of honey after low-temperature isothermal accelerated treatment in a microwave reactor type MWR-SPR (at 50 °C, for 60s), performed by IR spectroscopy, showed no significant changes compared to untreated honey. Microscopic studies confirmed a 10-fold reduction in the number and size of pollen particles. The size of the crystals of glucose, sucrose and other sugars after such treatment is also reduced by 5 times. At the same time, the analysis of the mass distribution of sugar macromolecules by the method of angular distribution of the laser beam (NANODS CILAS) showed a decrease in the average particle size in treated honey by 2 times compared to crystallized samples, which has a positive effect on stabilization year.

5. On the basis of samples of crystallized liquid honey obtained by the new technology, a preventive chewing gum “Medivnik-Honeycomd” was created for the treatment of periodontal disease (gingivitis, periodontitis and periodontitis). Clinical studies of chewing gum samples based on a composition of liquid caramelized honey, which were conducted at the Research and Training Center for Molecular Microbiology and Immunology of Mucous membranes of Uzhhorod National University in 2018–2019, for the prevention and treatment of gingivitis, periodontitis and periodontitis in dentistry efficacy and positive result in 72.5% of patients.

6. The mechanisms of directed correction of the oral microbiome in diseases of the oral cavity of different etiology and taking into account individual characteristics have been studied. It is proved that the use of chewing gum based on caramelized honey, wax and propolis is an effective means of prevention and treatment of gingivitis, periodontitis, periodontitis and other dental diseases. It has been confirmed that the systematic use of chewing gum “Medivnik-Honeycomd” helps to restore the normal oral microbiome and reduces the number of pathogenic and opportunistic microorganisms.

#### References:

1. Посібник з апітерапії (лікування бджолою отрутою, медом, прополісом, квітковим пилом і іншими продуктами бджільництва). URL: [https://apiterapia.dovidnyk.info/index.php/posibnikzapiterapiyi/213-himichnij\\_sklad\\_vosku](https://apiterapia.dovidnyk.info/index.php/posibnikzapiterapiyi/213-himichnij_sklad_vosku)
2. Ahuja A., Ahuja V. Apitherapy – A sweet approach to dental diseases. Part I. Honey Journal of Advanced Dental Research. 2010. Vol. I. Issue I. P. 81–86.
3. Więckiewicz W., Miernik M., Więckiewicz M., and Morawiec T. Does Propolis Help to Maintain Oral Health. Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine. Vol. 8. 2013. URL: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/351062>
4. Мед сотовий: солодкий десерт в природній оболонці. Свій мед. 2017. URL: <https://blog.sviymed.com/ukr/staty/70-polsa-i-primenenie-sotovogo-meda> (14.08.2020)
5. Nona Abashidze1, Maia Vanidze2, Maia Kharadze3, Indira Djaparidze4, Aleko Kalandia5//West Georgian honey cations. CBU International conference on innovations in science and education. March 21–23, 2018. Prague, Czech Republic URL: [www.cbuni.cz](http://www.cbuni.cz), [www.journals.cz](http://www.journals.cz)
3. Justus A. Nweze and other. Therapeutic Properties of Honey. Honey Analysis. New Advances and Challenges, 2019 September. DOI: 10.5772/intechopen.86416. URL: <https://www.researchgate.net/publication/336141253TherapeuticPropertiesofHoney>
4. Umesh H.H., Rastogi N.K., Subramanian R. Properties of Dried and Intermediate Moisture Honey Products : A Review. International Journal of Food Properties. 2008. Vol. 4, № 11. P. 804–819 URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10942910701624736>, DOI: <https://doi.org/10.1080/10942910701624736>
5. Conforti P.A. Crystallization of honey at –20 °C. International Journal of Food Properties. 2006. Vol. 9, № 1. P. 99–107 DOI: <https://doi.org/10.1080/10942910500473962>, URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10942910500473962>.
6. Hanaa, I. Assil., Sterling R., Sporns P. Crystal control in processed liquid honey. Journal of Food Science. 1991. Vol. 56, № 4. P. 1034–1041. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1991.tb14635.x>

7. Lupano C.E. DSC study of honey granulation stored at various temperatures. Food Research International. 1997. Vol. 30, № 9. P. 683–688. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(98\)00030-1](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(98)00030-1), URL: <https://coek.info/pdf-dsc-study-of-honey-granulation-stored-at-various-temperatures-.html>
8. Білоцерківець Т.І. Оцінювання меду за показниками якості відповідно до чинних нормативів. Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Серія: Технологія виробництва і переробки продукції. 2015. Вип. 223. С. 52–57. URL: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/nvnuu\\_tevpnt\\_2015\\_223\\_9](http://nbuv.gov.ua/UJRN/nvnuu_tevpnt_2015_223_9)
9. Поліщук В.П., Лосев О.М. Головацький І.І. Технологія одержання бджолиного меду та методи лабораторного дослідження його якості. Київ : ПП «Віпол», 2013. 116 с. ISBN 966-7459-55-1.
10. Жунова Л.С., Семченко М.В., Асякина Л.К. Анализ процесса получения сухого меда. Теоретические аспекты хранения и переработки сельхозпродукции. ХИПС. 2019. № 2. С. 8–23. URL: <https://doi.org/10.36107/spfp.2019.69>
11. Grandhee S.K., Monnier V.M. Mechanism of formation of the Maillard protein cross-link pentosidine. Glucose, fructose, and ascorbate as pentosidine precursors // J. Biol. Chem. 1991. Vol. 266, № 18. P. 11649–11653. PMID 1904866. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/1904866/>
12. Тихонов В.Н. СВ-установка для розпуску меда. Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК – продукты здорового питания. 2017. № 6. С. 52–57. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/svch-ustanovka-dlya-rospuska-meda/viewer>
13. Kurta S.A., Khatsevich O.M., Tsap M.R., Ondrušová D., Gromovy T.M., Boyko N.V. Biopolymeric Nano Structural Compositions Based On Caramelized Honey. Physics and Chemistry Of Solid State. 2019 Dec. 20(4). P. 445–452. DOI: <https://doi.org/10.15330/pcss.20.4.445-452>, URL: <https://journals.pnu.edu.ua/index.php/pcss/article/view/1756>
14. Kurta S., Khatsevych O., Solonitskaya I., Povarova N. Dissolution of crystallized bee honey and stabilization of liquid during long-term storage. Food Science and Technology. 14(4) 2020. Odessa : Odessa national academy of food technologies, № 4. P. 105–114. URL: <https://journals.onaft.edu.ua/index.php/foodtech/article/view/1900/2106.05.01.2021>
15. Савичук Н.О. Шляхи підвищення рівня стоматологічного здоров'я дитячого населення України. Матеріали. 2012. Т. 15, № 3. Автор В.С. Мельник 2016. Аналіз поширеності захворювань зубощелепної системи URL: [www.irbis-nbuv.gov.ua/irbis\\_nbuv/cgiirbis\\_64/mol](http://www.irbis-nbuv.gov.ua/irbis_nbuv/cgiirbis_64/mol)
16. Курта С.А. Акт клінічних випробувань жуйки Медівник на основі карамелізованого меду, воску і прополісу для профілактики і лікування пародонтозу, пародонтиту та інших стоматологічних захворювань. УЖНУ д.б.н. Бойко Н.В. URL: <https://www.facebook.com/sergiykurta/photos/112988956839036>
17. Етикетка для профілактичної жуwalної гумки “Медівник-Honeycomb”: Патент на промисловий зразок № 42574 / Курта С.А., Курта Н.С., Курта М.С., Курта О.С.; Заявка № s202001178 від 10.08.2020. URL: <https://base.uipv.org/searchBul/search.php?action=viewdetails&dbnam=pp&IdClaim=59480>
18. Спосіб отримання карамелізованого меду. Заявка патенту на промисловий зразок Вх. № 185715 Дата та час одержання 11.12.2020 14:47:40 / Курта Сергій Андрійович (UA), Курта Надія Семенівна (UA), Курта Микола Сергійович (UA), Курта Олександр Сергійович.

Cite as

S. Kurta, O. Khatsevich, I. Solonytska, N. Basiurkina, N. Boyko, L. Horzov. Biopolymer food compositions based on caramelized honey, wax and propolis for prevention of periodontosis // Scientific Work. / Odessa National Academy of Food Technologies. Odessa, 2021. Volume 85, Issue 2. P. 11 – 30.

Отримано в редакцію 11.07.2020

Прийнято до друку 10.09.2020

Received 11.07.2020

Approved 10.09.2020

UDC 613.2:66.061.3:577.164.3

DOI <https://doi.org/10.15673/swonaft.v2i84.1879>

## INTRODUCTION OF FOOD ENCAPSULATED EMULSIONS WITH RUTIN TO PREVENT ALIMENTARY DISEASES

L. Telezhenko, Doctor of Technical Sciences, Professor, S. Kolesnichenko, PhD, Associate Professor  
Odessa National Academy of Food Technologies

Copyright © 2020 by author and the journal «Scientific Works»

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>



**Abstract.** The last years, in Ukraine and around the world there is a tendency to introduce into the consumption of special foods. The problem remains the practical lack of affordable, easy-to-use foods on the market that take into account the needs of patients due to metabolic disorders. The products presented on the domestic market do not always promote bioconversion and assimilation of physiologically functional ingredients, are available in a limited range and do not take into account all the specific needs of human metabolism.

Approaches to nutrition of people with certain diseases of alimentary character are analyzed. The mechanism of action on the human body of food products with physiologically functional ingredients in the form of encapsulated rutin emulsions, which can be used as components of special products for nutrition of people with certain diseases, is shown. It is also important to use inexpensive domestic raw materials, which will provide products with social and economic effects. Promising for use as a physiologically active component is rutin, which can be introduced into food as an encapsulated emulsion. The benefits of such products on the human body and the possibility of expanding the range of special purpose food are shown. It is important to use routine for nutritional support of people when creating special food based on encapsulated emulsions. Using for food such emulsions for introduction into the diets of people with non-communicable diseases are proposed.

**Key words:** encapsulated emulsions, rutin, physiologically functional ingredients, engineering of special food products, alimentary diseases, restaurant technology.

## ВПРОВАДЖЕННЯ ЕМУЛЬСІЙ З РУТИНОМ У ХАРЧОВИХ КАПСУЛІНАХ ДЛЯ ПРОФІЛАКТИКИ ХАРЧОВИХ ЗАХВОРЮВАНЬ

Тележенко Л.М., д.т.н., проф., Колесніченко С.Л. канд. техн. наук, доцент  
Одеська національна академія харчових технологій

**Анотація.** В останні роки в Україні і світі спостерігається тенденція до впровадження у споживання харчових продуктів спеціального призначення. Проблемою залишається практична відсутність на ринку доступних за ціною, зручних для використання харчових продуктів, що враховують потреби хворих через порушення обміну речовин. Представлені на вітчизняному ринку продукти не завжди сприяють біоконверсії і засвоєнню фізіологічно функціональних інгредієнтів, наявних в обмеженому асортименті і не враховують всіх специфічних потреб метаболізму людей.

Проаналізовано підходи до харчування людей з певними захворюваннями аліментарного характеру. Показано механізм дії на організм людини харчових продуктів з фізіологічно функціональними інгредієнтами у виді капсульованих емульсій рутину, які можна використовувати як компоненти спеціальних продуктів для харчування людей з певними захворюваннями. Важливим при цьому також є використання недорогої вітчизняної сировини, що дозволить отримати продукти з соціальним економічним ефектом. Перспективним для використання в якості фізіологічно активного компонента є рутин, який може бути уведений у харчові продукти як капсульована емульсія. Показано переваги дії таких продуктів на організм людини, та можливість розширення асортименту харчової продукції спеціального призначення. Актуальним є використання рутину для нутритивної підтримки людей при створенні спеціальних харчових продуктів на основі капсульованих емульсій. Запропоновано харчові продукти з використанням таких емульсій для введення у раціони людей з неінфекційними захворюваннями

**Ключові слова:** капсульовані емульсії, рутин, фізіологічно функціональні інгредієнти, інжиніринг спеціальних продуктів харчування, захворювання аліментарного характеру, технології продукції ресторанного господарства.

The article has research nature and reveals problems in such fields of science as nutrition, innovative nutrition. Today, according to the World Health Organization (WHO), the most common diseases are alimentary. According to the WHO, having a safe and balanced diet is an important factor in promoting good health.

Meals are useful when they are balanced in macronutrient and micronutrient composition, contain the necessary functional physiological ingredients and have certain structural properties. This is especially important for systems that are two-phase. There are macro- and microemulsions that differ significantly from each other. Innovative technologies of production of food products of mass consumption of new generation on technology of structured products with capsule structure are also introduced.

Emulsions are thermodynamically or kinetically stable liquid dispersions of oil and aqueous phases in combination with a surfactant. The dispersed phase usually contains small particles or droplets of 5–200 nm (microemulsion) and more than 300 nm (macroemulsion). Encapsulation of biologically active substances in emulsions occurs spontaneously: fat-soluble components are concentrated in the fat phase, water-soluble – in the aqueous phase. The formation of microemulsions requires in many cases in addition to the surfactant, oil and aqueous phases to use a secondary surfactant or co-solvent. In such systems, not only are the physiological functional ingredients well dispersed, but because of the lamillary structure, the emulsions are much better absorbed by the human body.

Extraction is traditionally used to in the food industry to extract biologically active substances from raw materials. Ultrasonic extraction allows to minimize the duration of extraction by accelerating the diffusion process and increasing the permeability of the extractant. Ultrasonic extraction allows to obtain a more significant amount of native biologically active substances in a short time [15; 16; 17].

Rutin is a biologically active substance, a natural flavonoid that increases the strength of capillaries, reduces the permeability of blood vessel walls, participates in redox processes, improves the condition of connective tissues and their oxygen saturation, prevents premature aging and protects against allergic reactions, improves absorption of ascorrhiza, lowers cholesterol, prevents thrombosis and varicose veins, optimizes heart function, lowers blood pressure, eliminates edema. Insufficient amount of routine in the daily diet should be supplemented with extracts.

There fore, understanding the relationship between the structure of food, the presence of physiologically functional ingredients that are better suited to the cells of the body due to the formation of structured emulsions, and the prevalence of food-borne diseases and related risk factors is important. preventive measures and treatment of people in general [1; 12; 20]. The formation of the structure of special purpose products will prevent a significant number of diseases, and research in this direction is necessary, which determines the relevance of this work.

**Literary review.** World experience in combating diseases and maintaining normal metabolism of the human body indicates the feasibility of reviewing the main points of bioconversion of nutrients in the human body. New theoretical principles become the basis for solving important technological problems in the development of new diets and certain food for sick people, taking into account the special needs of their body and the specifics of each disease of an alimentary nature.

Various domestic and foreign scientists [1–4] and other researchers have paid attention to the issues of engineering of special purpose products. Scientists have substantiated scientific approaches to optimizing the nutrition of patients, developed medical and biological requirements for special food, analyzed the features of the use of dietary supplements, as well as developed a range of special food for people with certain diseases.

Previous studies on the creation of new food for people with non-communicable diseases have solved a number of problems [1; 5–7]. For example, issues such as the development of effective approaches to the introduction of fat-soluble components into the aqueous phase to increase their bioconversion in the human body remained unresolved. The technology of manufacturing such products and the evidence base of the effectiveness of such components in the food system.

It is obvious that in complex food systems there is an interaction between the ingredients, which leads to the formation of complexes, the reactivity of which may increase or decrease. In the work of Telezhenko L.M. [11]. It is shown that complexation with the participation of phenolic substances, in which the properties of the  $\pi$ -acceptor are revealed, contribute to the increase of the ORP of the system. Accordingly, an increase in  $\Delta$  (the energy required to excite the electron) leads to an increase in the reactivity of the system. With the same central ion and the same configuration of complexes, the value of  $\Delta$  is greater the stronger the field formed by the ligands.

The study of the absorption spectra of complexes allows us to determine  $\Delta$  from the equation:  $\Delta = h\nu = hc / \lambda$ ,

Where  $h$  is the Planck constant,  $\nu$  is the frequency of the quantum of light,  $c$  is the speed of light,  $\lambda$  is the wavelength.

The density of the formation of complex compounds can also be estimated by their dissociation constant, which is also not simply due to the multicomponent mixtures.

We have proved a simpler and more effective assessment of the behavior of inverse systems in complex formation through the analysis of the values of their potentials. In a number of redox systems, each of them with a higher potential is an oxidant relative to a system with a lower potential. The potential difference characterizes the intensity of processes.

It is established that the efficiency of stabilization of pigments by complexation is due to the density of the complex, which is characterized by the magnitude of the decrease in ORP in excess of the complexing agent. For example, the introduction of phenolic substances (such as quercetin or rutin) and organic acids (such as ascorbic or citric) to betalains causes a shift in the value of ORP by 2–10 times.

Therefore, the creation of two-phase systems in the form of encapsulated emulsions will regulate their oxidative activity and stability, provided that they have physiologically active components, rutin and organic acids [14].

The introduction of encapsulated rutin emulsions in the food line will increase their antioxidant properties and will create a laminar cluster structure that will provide better bioconversion of physiologically functional ingredients in the human body.

The purpose and objectives of the study. The purpose of the study is developing the formulation of encapsulated emulsions with rutin, the technology of their manufacture, introduction to dishes and determine the safety of the cluster structure in the finished product.

To achieve this goal is necessary to perform the following tasks [10]:

- analyze the possibility of engineering special purpose products in restaurants;
- to investigate the processes of extraction of rutin from onion peel and determine the activity of the extract;
- develop a formulation of encapsulated emulsions with rutin;
- to investigate the mechanisms of interaction of active components in the presence of clusters;
- formulate priority physiological and hygienic requirements that must be met by developed special purpose products;
- show the economic and social effect of the developed encapsulated emulsions with rutin.

**Material and methods of research.** Methods of polarographic microscopy, spectrophotometric [12], system analysis, chemical, microbiological and organoleptic research methods are used.

Onion peel extract and oil-in-water food emulsion were used as study objects. Extraction of onion peel was performed using an ultrasonic bath Codyson CDS-100.

**Research results.** Today, the enrichment of food with biologically active components is becoming relevant. As a result of technological processing of raw materials at the enterprises of the food industry the considerable part of functionally significant components of food is lost, the human organism does not receive necessary quantity of them in a native kind. The physiological properties of rutin are recognized as a capillary-strengthening effect. It helps to increase the strength of the smallest vessels – capillaries, reducing their fragility and reducing permeability. Rutin is important for maintaining normal vascular status in the prevention of hemorrhage, especially in critical areas of the human organism such as the brain and heart muscle.

Pure rutin is naturally yellow or yellow-green color, tasteless and odorless, and when viewed under a microscope, it looks like needle-like crystals. Rutin consists of quercetin and a disaccharide (rhamnose and glucose). The daily norm of a rutin is from 25 to 50 mg a day, for women on the average from 20 mg, and for men from 28 mg.

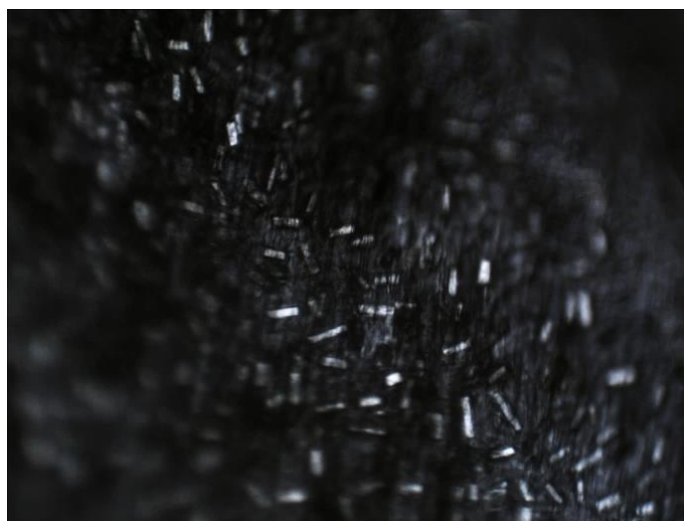
For flavonoids (which include rutin), as for other substances, there is no method of isolation, universal for all raw materials. In each case, resort to the most successful method or combination of methods, taking into account mainly the properties of substances and characteristics of raw material. Methyl or ethyl alcohols, or mixtures of them with water, are most often used as an extractant to extract flavonoids from plant raw materials. The resulting alcoholic extract is evaporated and diluted with hot water.

Looking rutin under a microscope, it looks like needle crystals.

Rutin is found in onion and garlic peels, so it was decided to use onion peels as a raw material to obtain an extract with rutin.

First, we conducted research to detect the presence of rutin in the onion peels, as it is known that in the spring the rutin in the peels becomes less, because it has already fulfilled its protective antioxidant properties.

Microscopic examination revealed rutin in the husk. In Fig. 1 shows photomicrographs of onion peel in polarized light (magnification 40 times). The micrographs show small streaks that light in polarized light. This is a rutin.



**Figure 1 – The micrograph show small streaks that light in polarized light (×40). This is a rutin.**

Considering that we plan to use the extract for the preparation of food emulsions, water with a pH of 8.20 was chosen as the extractant. Extraction was performed with using an ultrasonic bath Codyson CDS-100 for 30 minutes, hydromodule 1:10, temperature 40 °C.

The resulting onion peel extract was filtered, concentrated 10 times and microscopically examined. Studies have shown that rutin crystals are present in the extract (Fig. 2) and they are not present in the peels that were extracted.



**Figure 2 – Rutin crystals are present in the extract**

The dry matter content in the onion peel extract is 2.4%.

The pH of the extract is 6.2, redox potential 130 mV.

Microbiological researches have shown that the number of microorganisms in the extract after storage in the refrigerator for 1 week does not exceed the norm ( $1.0 \times 10^3$  CFU / g of product) and is  $0.1 \times 10^2$  CFU / g. This small microbiological contamination is due to the fact that ultrasonic treatment has a sterilizing effect.

Organoleptic characteristics of onion peel extract are shown in table 1.

**Table 1 – Organoleptic characteristics of onion peel extract**

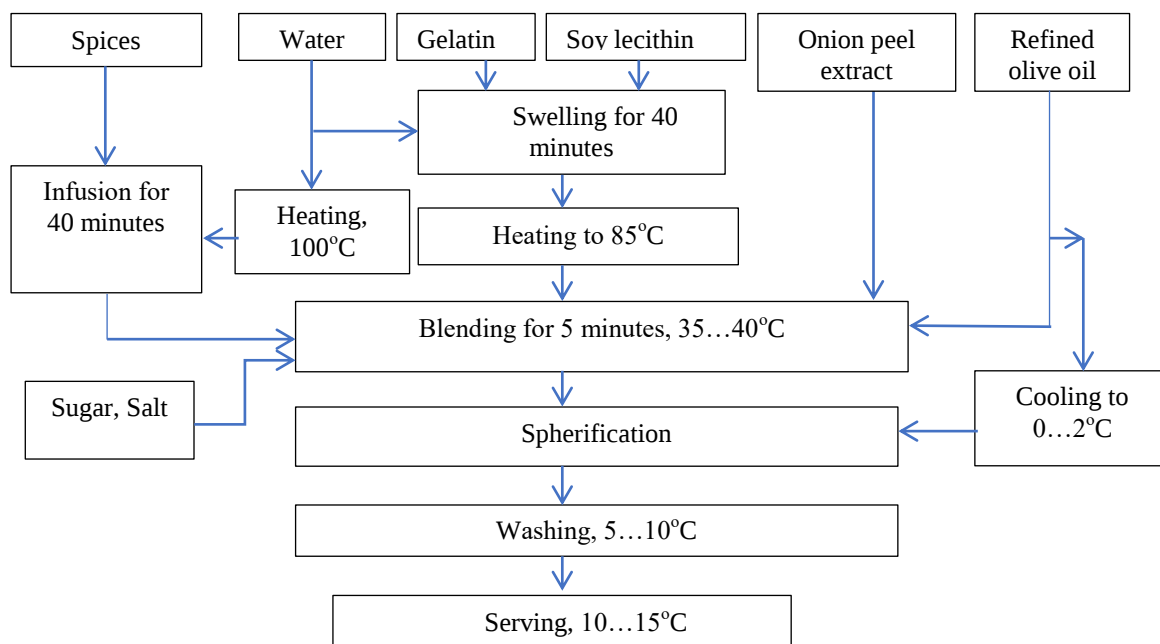
| Name         | Characteristic    |
|--------------|-------------------|
| Color        | Orange-brown      |
| Transparency | not permeable     |
| Scent        | Light, onion peel |
| Taste        | Sour-tart         |

Emulsion-type sauces occupy a leading place among the variety of sauces used in restaurants. They improve the taste and aroma of food, as well as easily absorbed by the body. Recently, in the restaurant industry, special attention is paid to the development of sauces with the inclusion of biologically active ingredients and innovative serving. The recipe of the sauce for encapsulation with rutin extract is given in table 2, the flow chart – in Fig. 3.

**Table 2 – Sauce recipe for encapsulation**

| Name               | Weight, gram |
|--------------------|--------------|
| Refined olive oil  | 30           |
| Water              | 60           |
| Soy lecithin       | 5            |
| Gelatin            | 5            |
| Sugar              | 2            |
| Salt               | 0,5          |
| Onion peel extract | 10           |
| Spices:            |              |
| Fresh lemongrass   | 3            |
| Cayenne pepper     | 0,1          |
| Ginger             | 3            |
| TOTAL:             | 100          |

Plant lecithin is an emulsifier and at the same time a physiological functional nutrient with high efficiency of physiological effect, a natural antioxidant and antioxidant for therapeutic and prophylactic dishes. Gelatin enriches the sauce with protein and acts as a structuring agent during spherification. The prescription amount of onion peel extract was determined taking into account the organoleptic characteristics. Spices give the sauce a sour-spicy taste and at the same time enrich it with biologically active components.

**Figure 3 – The flow chart of the sauce for encapsulation with rutin extract**

**Technology of prepare:** Pour spices over boiling water and infuse 40 forks. Granulated soy lecithin and gelatin are filled with water for swelling, then heated to 85 °C. 30 gr. olive oil, 10 gr. extract with rutin, lecithin-gelatin gel and infusion of spices beat with a blender, bring to taste, pour the mixture into a pastry bag and carry out spherification in oil (0–2 °C). The resulting spheres are filtered and washed with cold water. We recommend serving the encapsulated emulsion sauce with cold meat and fish dishes as a recipe component of vegetable salads.

Data of organoleptic analysis of the obtained sauce after spherification are given in table 3.

**Table 3 – Data of organoleptic analysis of the obtained sauce after spherification**

| Name       | Characteristic                                               |
|------------|--------------------------------------------------------------|
| Appearance | Light orange spheres with a diameter of 3–5 mm               |
| Taste      | The taste is pleasant, sour-spicy, with a hint of lemongrass |
| Scent      | Lemongrass                                                   |
| Color      | Pleasant light orange                                        |

Conducted microbiological studies showed that the number of microorganisms after 72 hours of storage in the refrigerator, the amount of MAFANM was within normal limits –  $1.5 \times 10^2$  CFU / g.

#### Conclusions:

As a result of the conducted researches the compounding and technology of preparation of the encapsulated emulsion sauce with an extract of rutin from an onion peel are developed.

Soy lecithin granular and gelatin are used as emulsifying substance and structuring agent.

Organoleptic analysis showed high taste characteristics of the developed product. The microbiological safety of encapsulated sauce has been proven.

It is important to use routine for nutritional support of people when creating special food based on encapsulated emulsions. Using for food such emulsions for introduction into the diets of people with non-communicable diseases are proposed

#### References:

1. Ukraina // Statystycheskye dannye / Vsemyrnaya orhanyzatsyya zdavookhranennyya. URL: [https://www.who.int/diabetes/country-profiles/ukr\\_ru.pdf?ua=1](https://www.who.int/diabetes/country-profiles/ukr_ru.pdf?ua=1).
2. Pro zatverdzhennyya Natsionalnoho planu zakhodiv shchodo neinfektsiynykh zakhvoryuvan dlya dosyahnennyya hlobalnykh tsiley staloho rozvytku: Rozporyadzhennyya vid 26.07.2018 № 530-r // Baza danykh "Zakonodavstvo Ukrainy" / KM Ukrainy. URL: <https://www.kmu.gov.ua/ua/npas/pro-zatverdzhennyya-nacionalnogo-planu-zahodiv-shchodo-neinfektsiynykh-zakhvoryuvan-dlya-dosyagnennyya-globalnih-cilej-staloho-rozvytku>.
3. Statystychni dani za 2018 rik // Baza danykh Tsentru medychnoyi statystyky / MOZ Ukrainy. URL: <http://medstat.gov.ua/ukr/statdan.html> • Zakhvoryuvannist naselennyya // Baza danykh derzhavnoyi sluzhby statystyky Ukrainy. URL: [http://www.ukrstat.gov.ua/operativ/menu/menu\\_u/oz.htm](http://www.ukrstat.gov.ua/operativ/menu/menu_u/oz.htm).
4. Berehovyy V.K. Osnovy naukovoyi orhanizatsiyi zdorovoho kharchuvannyya // Efektyvna ekonomika: elektr. nauk. zhurn. / DDAEU. Dnipro, 2011. № 11. URL: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/efek\\_2011\\_11\\_19](http://nbuv.gov.ua/UJRN/efek_2011_11_19).
5. Smolyar V.I. Formula ratsionalnoho kharchuvannyya // Problemy kharchuvannyya: nauk.-prakt. zhurn. / DP "Naukovyy tsentr preventyvnoyi toksykologiyi, kharchovoyi ta khimichnoyi bezpeky imeni akademika L.I. Medvedya MOZ Ukrainy". Kyiv, 2013. № 1. S. 5–9.
6. Myloslavskyy D.K. Suchasni pohlyady na rol i mistse likuvalno-profilaktychnoyi diyetetyky pry zakhvoryuvannyakh vnutrishnikh orhaniv // Ukrayinskyy terapevtychnyy zhurnal: nauk.-prakt. zhurn. / DU "Natsionalnyy instytut terapiyi imeni L. T. Maloyi NAMN Ukrainy". Kyiv, 2016. № 3. S. 83–92.
7. Prytulska N.V., Motuzka YU.M. Tovaroznavchi zasady pozytsionuvannyya produktiv dlya enternalnoho kharchuvannyya // Tovary i rynky: nauk.-prakt. zhurn. – 2014. № 2. S. 53–61. URL: <http://tr.knteu.kiev.ua/files/2014/18/8.pdf>
8. Doklad o sostoyannyi zdavookhranennyya v Evrope 2015 h. // Rehyonalnye publikatsyy VOOZ / Evropeyskaya seryya. URL: [www.euro.who.int/2015/european-health-report-2015-the-targets-and-beyond-reaching-new-frontiers-in-evidence](http://www.euro.who.int/2015/european-health-report-2015-the-targets-and-beyond-reaching-new-frontiers-in-evidence).
9. Berthon B.S., Wood L.G. Nutrition and Respiratory Health–Feature Review // Nutrients. 2015. NR 7(3). R. 1618–1643. URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4377870>.

10. Potoroko I.Yu., Kalinina I.V., Naumenko N.V., Fatkullin R.I., Shaik S., Sonawane S.H., Ivanova D., Kise-lova-Kaneva Y., Tolstykh O., Paymulina A.V. Possibilities of Regulating Antioxi-dant Activity of Me-dicinal Plant Extracts. *Human. Sport. Medicine*, 2017, vol. 17, no. 4, pp. 77–90. DOI: 10.14529/hsm170409.
11. Telezhenko L.N. Scientific bases of preservation of biologically active substances in technologies of pro-cessing of fruit and vegetables : Diss. At the request of scientists. Art. Dr. tech. Science. Odessa, 2004. 415 p.
12. Vronska L.V. Rozrobka spektrofotometrychnoyi metody vyznachennya flavonoyidiv u pahonakh chornytsi zvychnoyi//ISSN-2312-0967.Pharmaceutical review. 2018. № 4, p. 49–56.
13. Fatkullin R., Popova N., Kalinina I. et al. Application of ultrasonic waves for the improvement of particle dispersion in drinks. *Agronomy Research*, 2017, vol. 15, pp. 1295–1303.
14. Teselkin Y.O., Babenkova I., Kolhir V. et al. Dihydroquercetin as a means of antioxidative defence in rats with tetrachloromethane hepatitis. *Phytother. Res.*, 2000, vol. 14, pp. 160–162. DOI: 10.1002/(SICI)1099-1573(200005)14:3<160::AID-PTR555>3.0.CO;2-Y.
15. Ghosh V., Mukherjee A., Chandrasekaran N. Ultrasonic emulsification of foodgrade nanoemulsion formula-tion and evaluation of its bactericidal activity. *Ultrason. Sonochem.*, 2013, vol. 20, pp. 338–344. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2012.08.010.
16. Krasulya O., Shestakov S., Bogush V., Potoroko I. Applications of sonochemistry in Russian food pro-cessing industry. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, no. 21, pp. 2112–2116. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2014.03.015.
17. Naumenko N.V., Kalinina I.V. Sonochemistry effects influence on the adjustments of raw materials and finished goods properties in food production. *Materials Science Forum*, 2016, vol. 870, pp. 691–696. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.870.691.
18. Potoroko I.Yu., Kretova Yu.I., Tsiurul'nichenko L.A. [Modern Approaches and Methods of Intensifica tion of Food Production Processes]. *Tovarovod prodovol'stvennykh tovarov* [Goods manager of food prod-ucts], 2014, no. 1, pp. 41–45.
19. Potoroko I.Yu., Paimulina A.V., Uskova D.G., Kalinina I.V., Popova N.V., Shirish S. The antioxidant prop-erties of functional food ingredients used in the production of bakery and dairy products, their impact on quality and storageability of the product. *Proceedings of the Voronezh State University of Engineer-ing Technologies*, 2017, vol. 79(4), pp. 143–151. (in Russ.) DOI: 10.20914/2310-1202-2017-4-143-151.
20. Yada R.Y., Buck N., Canady R., DeMerlis C., Duncan T., Janer G., Juneja L., Lin M.S., McClements J., Noonan G. et al. Engineered nanoscale food ingredients: evaluation of current knowledge on material characteristics relevant to uptake from the gastrointestinal tract. *Comprehensive Reviews in Food Sci-ence and Food Safety*, 2014, v. 13, pp. 730–744. DOI: 10.1111/1541-4337.12076.
21. Ahmed K., Li Y., McClements D.J., Xiao H. Nanoemulsion – and emulsion-based delivery systems for curcumin: encapsulation and release properties. *Food Chem.*, 2012, vol. 132, pp. 799–807. DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.11.039.
22. Pervynna profilaktyka sertsevo-sudynnykh zakhvoryuvan: nastanova Amerykansko koledzhu kardiologiyi // Ukrayinsky medychnyy chasopys. Kyiv, 2019. URL: <https://www.umj.com.ua/article/161823/pervynna-profilaktika-sertsevo-sudinnih-zahvoryuvan-nastanova-amerikanskogo-koledzhu-kardiologiyi-2019-r>.
23. Deswal A, Deora NS, Mishra HN. Optimization of enzymatic production process of oat milk using response surface methodology. *Food Bioprocess Technol.* 2014. NR 7(2). R. 610–618. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11947-013-1144-2>.

Cite as

L. Telezhenko, S. Kolesnichenko Introduction of food encapsulated emulsions with rutin to prevent alimentary diseases // *Scientific Work. / Odessa National Academy of Food Technologies*. Odessa, 2021. Volume 85, Issue 2. P. 31 – 37.

Отримано в редакцію 28.05.2021

Прийнято до друку 07.07.2021

Received 28.05.2021

Approved 07.07.2021

UDC 628.161:[54–414:57.02]–027.33

DOI <https://doi.org/10.15673/swonaft.v2i84.1879>

## PRODUCTION OF BIOSORBENTS FROM WASTE OF PROCESSING OF PLANT RAW MATERIALS AND THEIR APPLICATION IN WATER TREATMENT TECHNOLOGIES

O. Kovalenko, Doctor of Technical Sciences, Professor, A. Kokhanska, Postgraduate student  
Odessa National Academy of Food Technologies

Copyright © 2021 by author and the journal «Scientific Works»

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>



**Abstract.** The article shows the situation with the production of plant raw materials processing waste, their impact on the environment, in particular, water resources. It is noted that one of the reasons for the aggravation of water problems is the discharge of untreated wastewater into water bodies, namely, by food industry enterprises. It is substantiated that developing and implementing technologies for obtaining water treatment materials from plant processing waste can solve a number of important problems for humanity. Such materials are biosorbents, which together with activated carbon obtained from fossil fuels and charcoal, belong to the group of sorption materials with a high carbon content of organic origin. An overview of the technological schemes and processes of obtaining such materials is presented. The reagents and technological parameters for the main processes are specified. It is shown that it is possible to obtain a porous material with a high carbon content and functional groups capable of ion exchange or complexation by slow pyrolysis (or carbonization). The quantitative and qualitative composition of the biosorbent, its characteristics and ability to remove impurities from water influenced by technological modes of raw materials processing, their sequence, number and type of oxidants and other reagents, chemical composition of raw materials, etc. are presented. The properties of biosorbents and their efficiency in removing various impurities from water were analyzed on the example of biosorbents obtained from pea leaves, sunflower and vine. The technical and economic aspects of creating the production of biosorbents for water treatment are formulated. It is emphasized that in order to create efficient production of biosorbents in addition to energy efficient and environmentally friendly technology, it is important to take into account the productivity of the source of raw materials, their chemical composition and shelf life, transport conditions for processing, etc. The prospects for the use of tomato processing waste as a raw material for the production of materials for water treatment are evaluated. It is mentioned that in Ukraine there is a demand for effective solutions for the disposal of these wastes. The analysis of researches of methods of reception of biosorbents from wastes of tomatoes processing and their application for extraction from water of impurity of various nature is resulted. It is shown that this area of research is promising, but still not studied enough.

**Key words:** plant raw materials, processing, waste, technology, carbonization, biosorbents, properties, water, quality.

## ОТРИМАННЯ БІОСОРБЕНТІВ З ВІДХОДІВ ПЕРЕРОБКИ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ В ТЕХНОЛОГІЯХ ОБРОБЛЕННЯ ВОДИ

Коваленко О.О., доктор технічних наук, професор, Коханська А.В., аспірант  
Одеська національна академія харчових технологій

**Анотація.** В статті показана ситуація з продукуванням відходів переробки рослинної сировини, зазначено їх вплив на навколишнє середовище, зокрема водні ресурси. Зазначено, що однією із причин загострення водних проблем є скид у водні об'єкти неочищених стічних вод, зокрема підприємствами харчової галузі. Обґрунтовано, що розробляючи і впроваджуючи технології отримання з відходів переробки рослин матеріалів для оброблення води можна вирішувати низку важливих для людства проблем. Такими матеріалами є біосорбенти, які разом з активованим вугіллям, отриманим з викопних копалин, та

деревним вугіллям, відносять до групи сорбційних матеріалів з високим вмістом вуглецю органічного походження. Представлено огляд технологічних схем та процесів отримання таких матеріалів. Зазначено реагенти і технологічні параметри для основних процесів. Показано, що шляхом повільного піролізу (або карбонізації) можна отримати пористий матеріал з високим вмістом вуглецю та здатними до іонного обміну чи комплексоутворення функціональними групами. Зазначено, що на кількісний і якісний склад біосорбенту, його характеристики і здатність вилучати домішки із води впливають технологічні режими процесів оброблення сировини, їх послідовність, кількість і вид окисників та інших реагентів, хімічний склад вихідної сировини тощо. На прикладі біосорбентів, отриманих з горохових ступок, соняшнику та виноградної лози проаналізовано властивості біосорбентів та їх ефективність щодо вилучення різних домішок із води. Сформульовано техніко-економічні аспекти створення виробництва біосорбентів для оброблення води. Зазначено, що для створення ефективного виробництва біосорбентів крім енергоефективної і екологобезпечної технології важливо враховувати продуктивність джерела сировини, її хімічний склад та терміни зберігання, умови транспортування до переробки тощо. Оцінено перспективи використання відходів переробки томатів в якості сировини для виробництва матеріалів для оброблення води. Зазначено, що в Україні є попит на ефективні рішення щодо утилізації зазначених відходів. Наведено аналіз досліджень способів отримання біосорбентів з відходів переробки томатів та їх застосування для вилучення із води домішок різної природи. Показано, що цей напрямок досліджень перспективний, але ще мало вивчений.

**Ключові слова:** рослинна сировина, переробка, відходи, технологія, карбонізація, біосорбенти, властивості, вода, якість

**Introduction.** Ukraine is an agrarian country whose potential is constantly growing. However, the intensive development of agriculture and food industry without effective disposal of waste is the cause of environmental degradation. One of the promising areas for solving the issue of utilization of such waste is their processing into useful products, in particular, into materials for natural and wastewater treatment.

**Literature review.** The cultivation and processing of vegetable raw materials into food products using various processes, materials and reagents lead to the accumulation of thousands of tons of waste in the world every year. (Table 1 according to [1]).

**Table 1 – The scale of plants waste production in the agricultural sector and at food enterprises [1]**

| Waste                                | Waste production, t / year | Geographical location waste sources |
|--------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Wastes from vegetable oil production | 50 000–100 000             | UK                                  |
| Tomato processing waste              | 5 700 000                  | European countries                  |
| Remains of unprocessed wheat straw   | 4 000 000                  | EU countries                        |
| Barley grain used in brewing         | 3 400 000                  | EU countries                        |
| Pea pods                             | 54 000                     | UK                                  |
| Used coffee grounds                  | 15 600                     | UK                                  |
| Potato skins                         | 100 000 (in dry form)      | UK                                  |

A significant amount of waste from the processing of plant raw materials and low efficiency of their utilization lead to the accumulation of significant amounts of waste on agricultural lands and landfills. Under the influence of environmental factors, they are subject to decomposition. Thus, in the process of decomposition of plant biomass, carbon dioxide is released into the atmosphere. It has a negative impact on the ozone layer of our planet. The formed new organic and inorganic substances, including toxic, get into the soil and from there into underground and surface reservoirs. As a result – deterioration of soil fertility and pollution of drinking water sources.

Other anthropogenic pollutants, in particular heavy metals, also contribute to the deterioration of drinking water quality. They often end up in natural reservoirs with untreated industrial and domestic wastewater. It would be noted, that food companies produce a lot of wastewater with an excess of heavy metals (According to Table 2).

The quality of drinking water is also negatively affected by the use of old technologies, disrupted water infrastructure, secondary pollution and water loss during transportation.

The problem of rapid pollution of water sources has become very relevant today also because the world has seen a decline in fresh water in recent decades. The main reason is a significant increase in the population of the planet. According to experts, in 2030 the world's population will need 30% more water, 45% more energy, 50% more food than today [8].

**Table 2 – Concentrations of heavy metals (HM) in untreated wastewater from food enterprises**

| Production                                                                                                                                                                                                                                                               | Wastewater costs per unit of output                                                    | HM concentrations in effluents, g/m <sup>3</sup>                                                                                       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Sugar factory [7]                                                                                                                                                                                                                                                        | 2,5 m <sup>3</sup> /t sugar                                                            | Fe (gen.) – 1,35; Cu – 0,05; Zn – 0,014                                                                                                |
| Beverage production [9]                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                        | Fe (gen.) – 2,6–4,4; Cu – 1,0; Ni – 0,8; Zn – 3,8–5,1; Cr (gen.) – 0,7–2,8; Cd – 1,3–1,8; Pb – 0,9–2,8; Hg – 0,9...1,6; As – 1,8...2,2 |
| Oil and fat plant [8]                                                                                                                                                                                                                                                    | (0,2–1,5) m <sup>3</sup> /t unrefined oil;<br>(0,75 – 2,0) m <sup>3</sup> /t margarine | Fe(gen.) – 1,8–2,8; Cu – 0,9; Ni – 0,6; Zn – 8,3–9,7; Cr (gen.) – 1,1–1,7; Cd – 0,3–0,8; Pb – 2,1–2,5                                  |
| Yeast production [10]                                                                                                                                                                                                                                                    | (116 – 184) m <sup>3</sup> /t yeast                                                    | Fe (gen.) – 5,0 –45,0; Cu – 25,0–26,0                                                                                                  |
| Permissible concentrations of heavy metals in effluents accepted into domestic urban sewerage networks, g/m <sup>3</sup> [4]: Cu – 0,5; Pb – 0,1; Zn – 1,0; Cd – 0,01; Cr <sup>3+</sup> – 2,5; Cr <sup>6+</sup> – 0,1; Ni – 0,5; Co – 1,0; Fe –3,0; As – 0,1; Hg – 0,005 |                                                                                        |                                                                                                                                        |

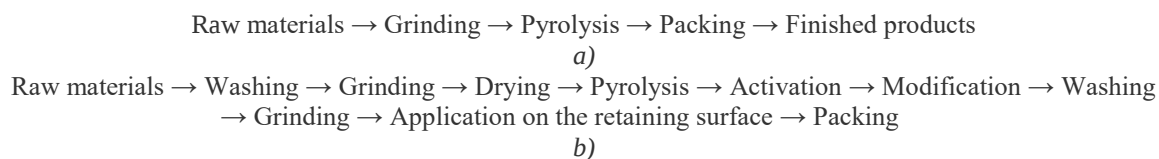
The need to reduce waste, the search for new renewable resources, the desire to reduce the impact on the environment, including water resources, and concern for the society have accelerated the development of such a research as processing plant biomass waste into products necessary for mankind. It is known that the waste from the processing of vegetable raw materials contains various chemical components: mono- and disaccharides, organic acids, cellulose, hemicelluloses, lignin, pectin, waxes, ash, amino acids, lipids, polyphenols and others. Because of processing of vegetable waste with the use of such processes as chemical catalysis and biocatalysis, synthesis, bioconversion, thermochemical and hydrothermal treatment and others, you can get many useful products for humans. Today in industrial conditions food additives, alcohols, chemical monomers, building materials, cellulose nanocrystals, bio-glue, nanocomposites, bio-surfactants, biosolvents, materials for replacement of PVC, lubricating fuel additives, antioxidants synthesis gas, biofuel, activated carbon and biosorbents are received [1]. The development of new and improvement of existing technologies for obtaining biosorbents from plant waste for water purification from various impurities is of a particular interest from the point of view of solving water problems. This question is attracting the attention of more and more scientists around the world. After all, the creation of such industries will solve a number of environmental problems, promote better water supply and curb rapid global climate change.

**The purpose and objectives of the study.** The aim of the study was to summarize the information on technologies for obtaining biosorbents for water treatment. The objectives of the study were:

- to review the technological schemes and processes of obtaining sorption materials with high carbon content of organic origin;
- to analyze the properties of biosorbents and their effectiveness in removing various impurities from water;
- to formulate technical and economic aspects of production of biosorbents for water treatment;
- to evaluate the prospects of using tomato processing waste as a raw material for the production of biosorbents.

**Review of technological schemes and processes of obtaining sorption materials with a high carbon content of organic origin.** Charcoal, activated carbon from fossil fuels (brown coal, peat) and biocarbon from agricultural and food waste, algae, nut shells are pyrogenic materials with a high carbon content. What unites them is that they are all derived from plant biomass, obtained by its thermochemical transformation and contain some organic carbon. They are similar in elemental composition and predominant chemical bonds. However, depending on the processes and technological modes used to obtain them, have different properties and applications [9].

The main process of obtaining solid pyrogenic materials with high carbon content is pyrolysis. Auxiliary processes are washing, grinding, drying, activation, modification, application to the retaining surface. Depending on the raw material and the purpose of the final product, different combinations of processes in the technological scheme are possible (Fig. 1).

**Figure 1 – Possible technological schemes for obtaining pyrogenic carbonaceous materials**

There are many variants of technological schemes for obtaining pyrogenic carbonaceous materials [9]. Using various schemes it is possible to receive charcoal for household needs and metallurgy; activated carbon for soil remediation, food industry or medicine; reductants; electrodes; biosorbents for water treatment, etc.

In the process of pyrolysis, the formation of solid porous carbonaceous material is a consequence of thermal destruction of organic compounds. Pyrolysis is traditionally carried out in an oxygen-free environment. The important process parameters are temperature, duration, presence and properties of oxidants (Table 3, [9]). Pyrolysis conditions, as well as the chemical composition of raw materials greatly affect the amount of the final solid product, the chemistry of its surface, the structure. Therefore, changing the conditions of the process, you can get products with different properties and for different applications. During the pyrolysis of raw materials, its specific surface area increases due to the formation of a porous structure, mainly macroporous.

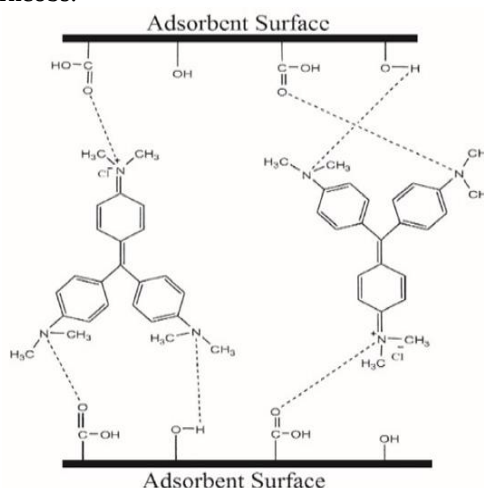
There is a slow pyrolysis (or thermal carbonization), fast and ultra-fast one. The temperature range of these processes does not differ significantly. The rate of heating of raw materials and the duration of the process are different. The highest yield of solid biocarbon and the highest percentage of carbon fixation can be obtained by slow pyrolysis [10].

**Table 3 – Types and conditions of the pyrolysis process. Products of pyrolysis of plant biomass [10]**

| Process        | Temperature range, °C | Heating rate, °C/sec | Processing time                   | Quantitative and phase state of the obtained products                                                                    |
|----------------|-----------------------|----------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Slow pyrolysis | 350–700               | 0,1–100              | from 5 minutes up to several days | (15–40)% – solid biocarbon, (20–55)% – liquid bio-oils, (20–60)% – non-condensed gases, (0–5)% – moisture, (2–10)% – ash |

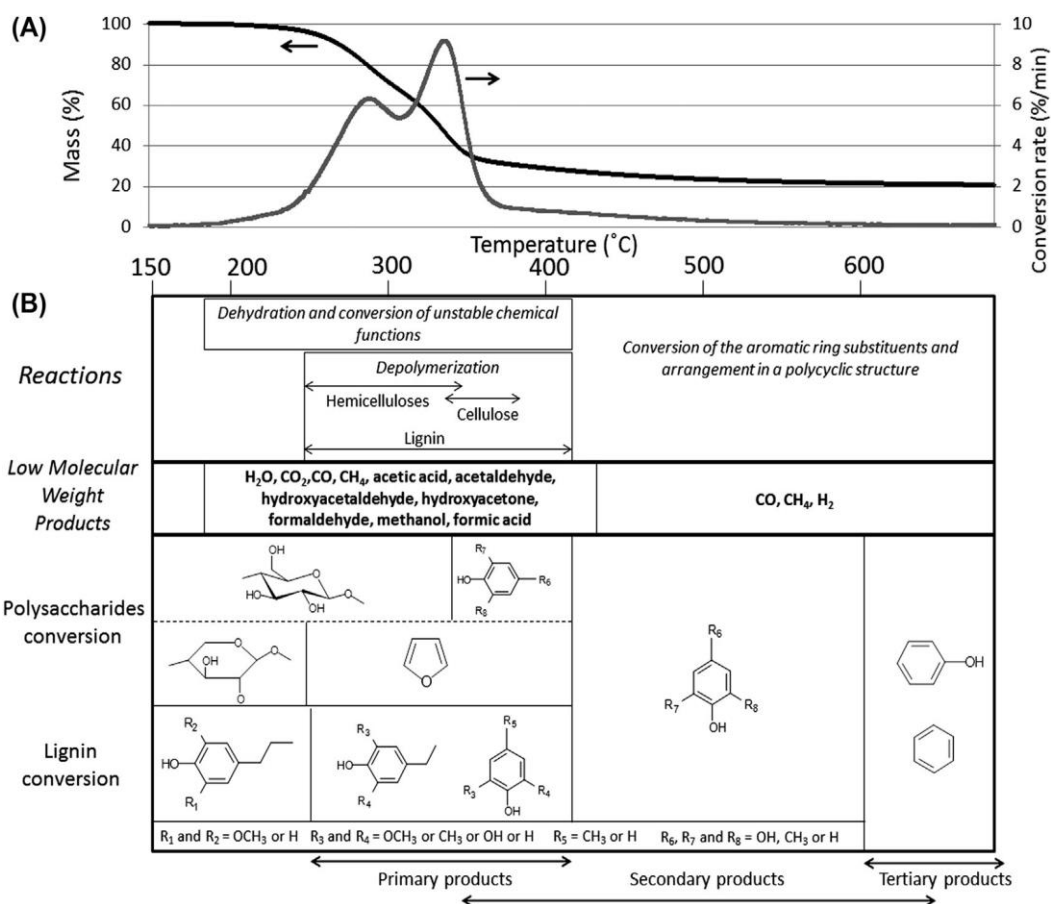
The increase in the carbon content in the final product is achieved by removing hydrogen, oxygen and other elements from the raw material. Thermal destruction of sugars, organic acids, alcohols, cellulose and hemicelluloses and occurs faster and at lower temperatures. The destruction of lignin occurs more slowly, at high temperatures in a wide range. According to [11] during pyrolysis, the destruction of hemicellulose occurs at temperatures in the range (220–315) °C, cellulose – at (315... 400) °C, lignin – in the range from 160 to 900 °C. The process of cellulose pyrolysis is endothermic, and hemicellulose and lignin are exothermic.

Of the polymers of plant biomass it is transformed in the process of pyrolysis lignin is the basis of porous carbon-containing material. In the process of pyrolysis, in addition to the destruction of lignin macromolecules, there is also their “crosslinking”. This is possible due to the splitting of the side benzene rings and their connection in places of unsaturated bonds with carbohydrate fragments and aldehyde groups of other polymers (Fig. 2, [12]). From gaseous substances, the highest yield of CO<sub>2</sub> is given by the destruction of hemicellulose, CO – cellulose, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> – lignin [11]. In fig. 3, [13] shows the changes that occur under different conditions of pyrolysis of raw materials such as corncobs.



**Figure 2 – Example of a structural fragment of solid biocarbon [12]**

Activation is a process of increasing the sorption capacity of carbonaceous material by increasing the surface area of sorption. Chemical or thermochemical activation can be used in biosorbent production technologies. The choice of method of activating the material is determined by its further application in practice [9].



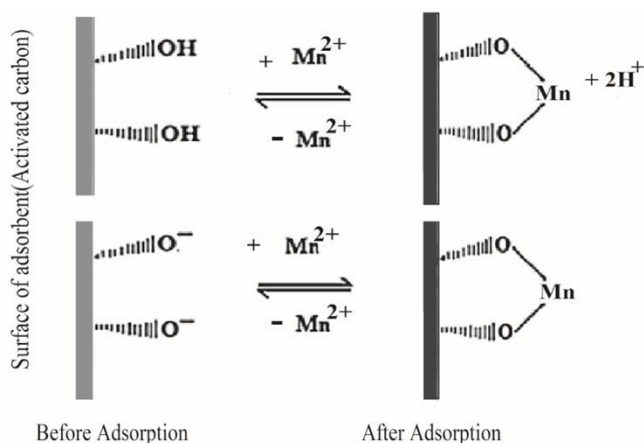
**Figure 3 – Change in the mass and rate of chemical transformations of organic components of raw materials (corncoobs) in the process of its carbonization (A). Substances formed during the carbonization of raw materials (B) [13]**

Chemical activation is carried out mainly in order to form a more microporous sorption material. It is carried out either together with pyrolysis or after. Reagents are used for chemical activation – aqueous solutions of salts, alkalis, and acids (including solutions of  $ZnCl_2$ ,  $KOH$ ,  $H_3PO_4$  and others). The ratio between the raw material for activation and the reagent is in the range from 1:0.5 to 1:3. The degree of activation depends on the chemical composition of the substance and the reagent, the stirring intensity, temperature and duration of activation. After chemical activation, the product is washed with clean water. Therefore, it is necessary to dispose of flushing effluents and exhaust gases to minimize their impact on the environment. In addition, this increases the cost of the process of obtaining the final product [9].

At thermochemical activation, also the specific surface of sorption of firm material due to formation of new porous space increases. Thermochemical activation of carbonaceous material is carried out using water vapor, carbon dioxide or a mixture of gases. When using carbon dioxide for thermochemical activation, materials with predominant microporosity are obtained. Activation of the material with carbon dioxide is accompanied by burnout, i.e. weight loss during activation. When using water vapor, a carbonaceous material with pores of different sizes is formed. Thermochemical activation, as well as chemical, is carried out either together with pyrolysis or after it [9].

The porosity of activated carbon depends on many factors, including raw materials, temperature, and duration of the activation process, type and amount of oxidant. In particular, the oxidation of a limited amount of air also modifies the properties of the carbonaceous material obtained from vegetable waste.

Both chemical and thermochemical activation changes the surface chemistry of the carbonaceous material. Oxidized functional groups are formed on the aromatic rings of the compounds that make up the material. Among them are phenolic hydroxyl  $-OH$ , carboxyl  $-COOH$ , carbonyl and other groups. Due to these groups, it is possible to use the obtained carbonaceous materials for sorption of ionic impurities, in particular metals. They are extracted from aqueous solutions by the mechanisms of ion exchange and complexation (Fig. 4, [14]).



**Figure 4 – Possible mechanisms of sorption of metal ions from aqueous solutions [14]**

It should also be noted that in the process of carbonization of plant biomass ash is formed. It adsorbs anions, but can also adsorb high-charge cations, in particular  $\text{Fe}^{3+}$  or  $\text{Al}^{3+}$ , related to hydroxyl groups. Therefore, such a mechanism of extraction of HM from aqueous solutions by biosorbents in the form of carbonates should not be excluded from possible [15].

Modification is the process of introducing non-carbon fragments to the surface of carbon materials to improve their sorption capacity for specific sorbates. This process can be performed after or instead of activation. It is important to understand that the modification of carbonaceous materials is not an activation, although the oxidation process can occur. This occurs in particular when processing carbonaceous raw materials  $\text{H}_2\text{O}_2$  or  $\text{HNO}_3$  at temperatures up to  $100^\circ\text{C}$ . The modification is aimed at creating additional oxidized functional groups. It is mainly used to obtain carbonaceous materials with high sorption capacity to metals. To modify the material, if necessary, in addition to the above reagents, also use  $\text{SO}_2$  or  $\text{H}_2\text{S}$ , ammonia, ozone [9].

In addition to the processes described above, others can be used in the technology of obtaining pyrogenic carbonaceous materials. Their purpose is to improve the properties of materials, such as selectivity to certain water impurities, to create conditions for more efficient implementation of subsequent technological processes, cheaper technology, etc. Therefore, for example, drying of raw materials is carried out for the purpose of its dehydration and partial decomposition of the organic and inorganic substances available in insignificant quantity in cellular juice of vegetable waste. The purpose of grinding dried raw materials is to obtain small fragments of raw materials and increase the availability of functional groups of plant polymers for impurities, such as metals [15]. It is known that if before heat treatment mix wet and dry raw materials, it is possible to optimize the moisture content in the raw material. This will reduce the duration or even avoid the energy-intensive drying process. The original plant biomass can be treated with metal salts to obtain biosorbents with high sorption capacity, for example to arsenic. It is known that in contrast to chemical activation, the dosage of salts in the raw material is much lower. In addition, the metal salt is not used as a catalyst, but in order to form specific places for the sorption of certain impurities in the finished product. It is possible to create additional places for sorption of impurity if after heat treatment the received pyrogenic carbonaceous material is in addition processed by metal-containing reagents. For example, treating the material with iron hydroxide can increase its selectivity, for example to arsenic [9].

**Properties of biosorbents and their efficiency in removing various impurities from water.** Preparation of biosorbents from waste processing of vegetable raw materials (peas, sunflower and vine) was carried out in the laboratory of the Department of Bioengineering and Water ONAFT. Place of cultivation of raw materials – Odessa and Mykolaiv regions. Pea processing wastes (leaves, stems, leaves) were initially partially dehydrated under environmental conditions. Next, the raw material was further dried in an oven at a temperature of  $t = 120^\circ\text{C}$ . The dried raw material was placed in a sealed stainless steel capsule and carbonized in a muffle furnace at a temperature of  $t = 600^\circ\text{C}$  for 30 min in an oxygen-deficient environment. After grinding to a particle size (1–2) mm, the prepared raw material was used as a biosorbent. Wastes from sunflower processing (namely stalks and baskets) and vines were subjected only to carbonization under similar conditions and crushed [16].

The properties of the obtained biosorbents have been studied. For example, it was determined that the content of chemical elements in the biosorbent from pea leaves is as follows: C – 64.1 wt.%; N – 3.6 wt.%, H – 2.5 wt.%, S – 0.2 wt.%. This biosorbent has a microporous structure. The average pore radius is 22 nm, the porosity is  $0.39\text{ cm}^3/\text{g}$ , and the specific sorption surface area is  $1.9\text{ m}^2/\text{g}$ . The main functional groups on the

surfaces of the biosorbent are carboxyl and amino groups, the latter three times more. The percentage of adsorption of various HM ions by carbonized pea leaves during the processing of model solutions is above 90% [17].

To research the effectiveness of biosorbents in real conditions used: natural artesian water with high mineralization, pre-treated using membrane technology; natural artesian water with low mineralization; sewage of a cannery for processing vegetables. The enterprises that provided the opportunity to conduct research in production conditions are located in the Odessa region. The dosage of biosorbent in this study was  $2 \text{ g / dm}^3$ . The contents of a hermetically sealed container with a sample of water and biosorbent were continuously stirred for two hours. Then the contents of the container were filtered. Physico-chemical quality indicators of biosorbent-treated water were determined immediately after filtration [16].

The data analysis showed that biosorbents derived from processing waste from peas, sunflowers and vines, can effectively treat natural and wastewater from iron, copper, manganese, fluorides, sulfates and polyphosphates. For example, by treating natural and wastewater with a biosorbent from grapes, it is possible to achieve a reduction in the initial iron content by a total of (50–90)%, manganese content – by (50–100)%, copper content – by (68–97)% source water quality. Biosorbents do not remove nitrates and chromium ions (VI). The degree of extraction of impurities from water by biosorbents depends on the type of biosorbent and the chemical composition of water. Biosorbents from grapevine remove impurities of natural and sewage better, worse – from baskets and sunflower stalks. Regarding the effect of pH and water mineralization, the efficiency of the biosorption process increases with decreasing water mineralization and increasing its pH. The negative point is that after treatment of water with biosorbents (from sunflower and peas) there is an increase in overall hardness, alkalinity and dry water residue, chloride content. For grapevine biosorbent, the change in these indicators is not significant or absent [16].

**Technical and economic aspects of creating the production of biosorbents.** The processing technology should be such that the potential of the components of plant waste is used to the maximum. It is necessary to make a careful choice of raw materials and consider the use of raw materials. It is important to consider the availability and quantity of raw materials for processing in a particular region. After all, fluctuations in the chemical composition of plant waste due to seasonal changes, high rate of their accumulation, rapid bacterial contamination and various technologies for processing raw materials can create problems with the management of their processing and increase the cost of biosorbents. From these positions, the advantages are on the side of mobile technological systems. It is also important to follow the principles of logistics in the organization of production. They will avoid both deterioration of quality of initial raw materials, and will allow optimizing expenses for its transportation and processing.

When choosing plant waste treatment processes, it is important to focus not only on obtaining a material with the best sorption properties. It is important to consider the impact of selected processes on the environment and economic performance of the final product. Preference should be given to low-energy technologies and technologies that will not contribute to the formation of toxic emissions and effluents. After all, the cheapness of raw waste should not be offset by high costs for their processing. It is obvious that the successful creation of production for the processing of plant waste into biosorbents is not possible without comprehensive research.

**Prospects for the use of tomato processing waste as a raw material for the production of biosorbents for water treatment.** Tomatoes are one of the most widely used vegetables in the world, both raw and processed. They produce juices, sauces, purees, and pastes, canned and pickled tomatoes. Tomato processing waste – peel and seeds [18]. In the southern regions of Ukraine, there are powerful agricultural holdings, in the structure of which there are enterprises for processing tomatoes. Communication with representatives of such enterprises showed that it is important for them to implement energy-saving and environmentally friendly waste treatment technologies, including materials for water treatment. These companies use a lot of water and in the conditions of its growing deficit and prices they increasingly use the technologies of circulating water supply. In addition, the use of cheap materials for water treatment will reduce the cost of wastewater treatment and reuse, as well as help improve the environment [19].

A review of the literature showed that the industrial technologies for obtaining materials for the treatment of water from waste tomato processing to date have not been created. One of the reasons is that little research has been done to study the methods of obtaining, properties, morphology, selectivity and resource of such materials. Although the chemical composition of tomato waste and the possibility of removing contaminants from water, in particular by chemisorption with the participation of functional carboxyl, nitro- or hydroxyl groups, allows us to consider such raw materials promising to obtain the above materials. This is noted by the authors of one of the few studies on this topic [20]. They investigated the process of purification of aqueous solutions from substances of the group of chlorophenols and nitrophenols, synthetic dyes, as well as a number of heavy metals. The water was purified with a material obtained from the skin of tomatoes. The peel was pre-washed with water, treated with propanol to remove anthocyanins, crushed and dried. The study examined the mechanisms of adsorption and desorption of impurities, the effect of pH and temperature of the solution, as well as the duration of the pro-

cess on the adsorption of substances from the aqueous medium, the process of material regeneration. It was found that the biosorbents obtained by the above method are good at removing cationic dyes,  $Pb^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  ions from solutions, and somewhat worse – anionic dyes,  $As^{3+}$  and  $Cr^{6+}$  ions, organic micropollutants. However, we should note that the amount of adsorption varies depending on the pH of the medium. Sorption properties of the material do not change during five cycles of its reuse under the same initial conditions.

The disadvantages of the obtained biosorbent, in our opinion, are: the use of reagents in the processing of raw materials and the need for its washing, which contributes to the formation of additional wastewater; most likely the material is hygroscopic and this will complicate its industrial storage and use; the use of the material requires periodic organization of water treatment cycles, and hence the use of larger production areas. Our further research will be devoted to the solution of these and other questions.

### Conclusions

1. Due to the significant volume, cheapness, availability and special chemical composition of plant processing waste in agriculture and food industry is a promising raw material for the production of biosorbents for water treatment. Establishing the production of biosorbents will slow down the pollution of soils and water sources with toxic substances, as well as undesirable climate change.
2. It is shown that different combinations with pyrolysis of other technological processes (washing, grinding, drying or activation of raw materials, etc.) allow obtaining biosorbents with different qualitative and quantitative characteristics and practical use. The technological parameters of processes and the chemical composition of raw materials have a significant impact on the properties of biosorbents.
3. It is revealed that with the use of carbonization (slow pyrolysis) of vegetable processing waste, it is possible to obtain microporous biosorbents with numerous surface carboxyl, amino and other functional groups. Due to these properties, such biosorbents effectively remove ionic impurities, in particular heavy metal ions, from both model and real waters.
4. When creating the production of biosorbents for water treatment, it is important to take into account the following technical and economic aspects: maximum use of the potential of plant waste components; availability and security of production of regional raw materials; mobility of the technological system for obtaining biosorbent; energy efficiency and environmental safety of technology processes; availability of modern information on the properties of biosorbents from certain types of raw materials and features of their use in treated water of different quality.
5. It is realized that the utilization of tomato processing waste is an urgent issue for agricultural holdings both in Ukraine and in the world. Establishing the production of biosorbents for water treatment is a promising way to solve this problem. However, the restraining factor on this path today is the lack of scientific information on effective technologies for obtaining and using such biosorbents.

### References

1. Lucie A. Pfaltzgraff, Mario De Bruyn, Emma C. Cooper, Vitaly Budarin and James H. Clark. (2013). Food waste biomass: A resource for high-value chemicals. *Green Chemistry*, 15(2):307-314. DOI: 10.1039/C2GC36978H.
2. Akchurina D.R. Analiz obrashheniya s proizvodstvennymi stochnymi vodami i opasnymi othodami na OAO "Bekovskij saharnyj zavod" / VKR. – PGUAS. Penza, 2017. 89s. URL: [http://library.pguas.ru/xmlui/bitstream/handle/123456789/2351/BKP\\_Акчурина\\_2017.pdf](http://library.pguas.ru/xmlui/bitstream/handle/123456789/2351/BKP_Акчурина_2017.pdf)
3. Nwosu U.L., Ajiwe V.I.E., Okoye P.A.C. Assessment of Heavy Metal Pollution of Effluents from three (3) Food Industries in Nnewi / Ogidi areas of Anambra State, Nigeria// *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology (IOSR-JESTFT)* e-ISSN: 2319-2402, ISSN: 2319-2399. Vol. 8, Issue 11 Ver. III (Nov. 2014), PP. 13–21.
4. Dudnyk S.V. Vodna toksykologhiia: metodychnyi posibnyk / NUBiP Ukrainy K. : Vydav. Ukrainskoho fitosotsiologichnoho tsentru, 2014. Ch. 1. 180 s.
5. Bykov A.V., Kasperovich V.P., Zinjuhin G.B. Razrabotka jeffektivnogo sposoba ochistki stochnykh vod drozhzhevykh i hlebopekarnykh predpriyatij // *Vestnik OGU* – № 1, 2004 – S. 116 – 119.
6. "Pravyla pryimannia stichnykh vod pidpriemstv u komunalni ta vidomchi systemy kanalizatsii naselenykh punktiv Ukrainy" Nakaz Derzhbudu Ukrainy, № 37 vid 19.02.2002 / Ofitsiyni visnyk Ukrainy vid 24.05.2002. – K. – 2002. – № 19. – S.52, stattia 969, kod aktu 22362/2002.
7. Henze M., Harremoës P., La-Cour-Jansen, J., Arvin, E. (2006). *Wastewater treatment: Biological and Chemical Process*. Politeknisk Forlag. 480 p.
8. Mitchenko T. Segodnja i zavtra vodopodgotovki. *Nauk.-prakt zhurnal "Voda i vodoochistnye tehnologii"* № 4 (78), 2015, S. 4 – 8.

9. Hagemann N., Spokas K., Schmidt H.-P., Kägi R., Böhler M.A., Bucheli T.D. Activated Carbon, Biochar and Charcoal: Linkages and Synergies across Pyrogenic Carbon's ABCs. *Water* 2018, 10, 182.
10. Spokas K.A., Cantrell K.B., Novak J.M., Archer D.W., Ippolito J.A., Collins H.P., Boateng A.A., Lima I.M., Lamb M.C., McAloon A.J., Lentz R.D. and Nichols K.A. (2012), Biochar: A Synthesis of Its Agonomic Impact beyond Carbon Sequestration. *J. Environ. Qual.*, 41: 973–989. DOI: 10.2134/jeq2011.0069.
11. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C., Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, Vol. 86, Is. 12–13, 2007, Pp. 1781–1788, ISSN 0016-2361, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.
12. Güzel F., Saygılı H., Saygılı G.A., Koyuncu F. Decolorisation of aqueous crystal violet solution by a new nanoporous carbon: Equilibrium and kinetic approach. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014 (20), 3375–3386. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.023>.
13. Collard F.-X., Carrier M., Görgens J.F. Chapter 4 – Fractionation of Lignocellulosic Material With Pyrolysis Processing, Editor(s): Solange I. Mussatto. *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*, Elsevier, 2016, P. 81–101, ISBN 9780128023235. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802323-5.00004-9>.
14. Omri A., Benzina M. Removal of manganese(II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon derived a new precursor: Ziziphus spina-christi seeds. *Alexandria Engineering Journal*. 2012 (51), 343–350. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aej.2012.06.003>.
15. Kovalenko O., Novoseltseva V., Vasylyv O., Liapina O., Beregova O. The kinetics of the processes of extracting the Cu(II) and Fe(III) ions from aqueous solutions by the biosorbents based on pea processing waste. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 5, N 10 (107). P. 14–25. DOI: 10.15587/1729-4061.2020.215043.
16. Kovalenko O.O., Novoseltseva V.V. Efektyvnist obroblynnia pryrodnykh i stichnykh vod biosorbentamy, otrymany z vidkhodiv pererobky roslyn. *Resursy pryrodnykh vod Karpatskoho rehionu / Problemy okhorony ta ratsionalnoho vykorystannia. Mat. IXX mizhn. nauk.-prakt. konf. (m. Lviv, 8–9 zhovthia, 2020 r.): zb. nauk.st. – Lviv: Natsionalnyi universytet “Lvivska politehnika”, 2020. – S.124–127.*
17. Novoseltseva V.V., Kovalenko O.O., Yankovych H.Ie., Melnyk I.V., Vatslavikova M. Rezultaty eksperymentalnykh doslidzen protsesiv biosorbtsii ioniv vazhkykh metaliv obroblynnymi horokhovymy stulkamy. XI Vseukr. nauk.-prakt. konf. “Voda v kharchovii promyslovosti”: *Zb. tez dop. XI Vseukr. nauk.-prakt. konf. 20 – 21 bereznia 2020 r., Odesa, ONAKhT. – Odesa: ONAKhT, 2020. – S.65 – 67.*
18. Inmaculada N.-G., García-Valverde V., García-Alonso J., Periago M.J. Chemical profile, functional and antioxidant properties of tomato peel fiber. *Food Research International*. Vol. 44. Is. 5. 2011. P. 1528–1535. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.04.005>.
19. Kovalenko O.O., Kokhanska A.V. Vidkhody pererobky tomativ yak syrovyna dlia vyrobnytstva materialiv dlia obroblynnia vody. *Zb. tez dop. Mizhn.nauk.-prakt. konf. [“Tekhnolohii kharchovykh produktiv i kombikormiv”], (Odesa, 22–25 veresnia 2020 r.). Odeska nats. akad. kharch. tekhnolohii. – Odesa: ONAKhT, 2020. – S.46 –47.*
20. Mallampati R., Valiyaveetil S. Application of tomato peel as an efficient adsorbent for water purification – Alternative biotechnology? *RSC Advances*, 2, 2012. P. 9914–9920. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2RA21108D>.

Cite as

O. Kovalenko, A. Kokhanska. Production of biosorbents from waste of processing of plant raw materials and their application in water treatment technologies // *Scientific Work. / Odessa National Academy of Food Technologies*. Odessa, 2021. Volume 85, Issue 2. P. 38 – 46.

Отримано в редакцію 11.05.2021

Прийнято до друку 20.07.2021

Received 11.05.2021

Approved 20.07.2021

UDC 664.8.037.5:621.575.932:621.562.92

DOI <https://doi.org/10.15673/swonaft.v2i84.1879>

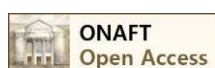
## INCREASING THE EFFICIENCY OF POULTRY AND FISH FREEZING USING PROTECTIVE PECTIN COATINGS

A. Palamarchuk, Ph.D, Associate Professor, N. Kushnyrenko, Ph.D, Associate Professor,  
S. Patyukov, Ph.D, Associate Professor  
Odessa National Academy of Food Technologies,

Copyright © 2021 by author and the journal «Scientific Works»

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>



**Abstract.** Maintaining the quality of poultry and pond fish as much as possible is important. Freezing poultry immediately after slaughter and fish after catching allows you to solve this problem. Freezing in liquid media leads to an increase in the speed of the process and, accordingly, a better preservation of the quality indicators of products. At the same time, in the process of freezing in brines containing calcium chloride, it leads to the diffusion of calcium ions into the muscle tissue of poultry or fish and the appearance of a bitter taste. To prevent salting out of raw materials, we have proposed the use of biologically inert coatings based on pectin.

The purpose of this study is to study the possibility of using low methoxylated pectin substances to improve product quality. The influence of a number of technological factors on the protective properties of the coating is studied. These factors include the concentration of pectin substances, the pH of the medium, the presence or absence of pretreatment of the surface of a poultry or fish carcass with citric acid. The strength of the coating and its barrier properties with respect to the diffusion of calcium ions have been studied. It is recommended to use a concentration of pectin substances of 3% with preliminary treatment of the carcass surface with 1% citric acid solution, followed by fixing the formed pectin film with 1% calcium chloride solution. Such processing allows to achieve a maximum concentration of calcium chloride in the muscle tissue of poultry or fish of no more than 0.5% – the value allowed by the standard.

It is shown that the use of freezing in brine leads to a significant decrease in the weight loss of the product during storage compared to freezing in air – three times. The use of a coating based on pectin can reduce weight loss by a factor of eight. The quality indicators of products are also much better preserved – water retention capacity, acid number of fat and peroxide value of fat. The organoleptic properties of poultry and fish processed according to the proposed technology are noticeably superior to those of raw materials frozen both in air and in brine without applying a protective coating.

**Key words:** poultry, pond fish, brine, freezing, pectin, coating

## ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЗАМОРОЖУВАННЯ ПТИЦІ ТА РИБИЗ ВИКОРИСТАННЯМ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ

Паламарчук А.С., канд.техн.наук, доцент, Кушніренко Н.М., канд.техн.наук, доцент,  
Патюков С.Д., канд.техн.наук, доцент  
Одеська національна академія харчових технологій

**Анотація.** Збереження якості сільськогосподарської птиці та риби в процесі переробки є актуальною проблемою. Цю проблему дозволяє вирішити максимально швидко заморожування сировини: птиці після забою, а риби – після вилову. Для збільшення швидкості процесу, а, отже, кращого збереження якісних показників продукції, доцільно використовувати заморожування у рідких середовищах. Оскільки ці середовища являють собою розчин хлористого кальцію, це призводить до дифузії іонів кальцію до м'язової тканини та появи гіркого смаку.

Для запобігання просолюванню сировини нами запропоновано використовувати біологічно інертні покриття на основі пектину.

Метою даного дослідження є вивчення можливості використання низькометоксильованих пектинових речовин для підвищення якості продукції. Вивчено вплив ряду технологічних факторів на захисні

властивості покриття. Ці фактори включають концентрацію пектинових речовин, рН середовища, наявність або відсутність попередньої обробки поверхні тушок птиці або риби лимонною кислотою.

Вивчено вплив вказаних факторів на міцність покриття та його бар'єрні властивості по відношенню до дифузії іонів кальція. Рекомендується використовувати пектинові речовини концентрацією 3% з попередньою обробкою поверхні тушок 1% розчином лимонної кислоти та подальшою фіксацією пектинової плівки 1% розчином хлориду кальцію. Така обробка дозволяє запобігти накопиченню хлориду кальцію у м'язовій тканині птиці та риби вище 0,5% – значення, яке припустимо згідно стандарту.

Показано, що розсільне заморожування призводить до значного зниження втрат маси продуктів при зберіганні у порівнянні з повітряним заморожуванням – в три рази. Використання покриття на основі пектину дозволяє знизити втрати маси у вісім разів. Значимо краще зберігаються якісні показники продукції – водоутримуюча здатність, кислотне число жиру та перекисне число жиру. Органолептичними властивостями продукції, обробленої за запропонованою технологією, перевищує контрольні зразки.

**Ключові слова:** птиця, ставкова риба, розсіл, заморожування, пектин, покриття, водоутримуюча здатність, кислотне число жиру та перекисне число жиру

**Introduction. Formulation of the problem.** Currently, in Ukraine, as well as throughout the world, pond fish farming is becoming widespread [6]. Farming poultry, usually broiler chickens, are often raised at the same locations as freshwater fish. These farms are located at a considerable distance from the place of consumption of food products, therefore, the problem of maximum preservation of the quality of poultry and fish during storage and transportation is becoming increasingly important [5; 25]. The best way to preserve the quality of these raw materials is to freeze them [12; 13; 40; 44; 45]. At the same time, the higher the freezing rate, the slower the processes of oxidation and deterioration of the labile components of raw materials, the less the likelihood of the development of microorganisms, the better the organoleptic and technological properties are preserved [19; 28; 31; 43].

A high rate of freezing provides brine freezing in a solution of calcium chloride, which is due to a much higher coefficient of heat transfer from the object to the brine in comparison with air [2; 35]. However, there is a risk of diffusion of calcium chloride in the tissues of poultry or fish. This substance, although is beneficial for human's health, has a bitter taste, which can lead to a decrease in consumer value. Thus, the search for a coating that would prevent the diffusion of calcium salts into poultry or fish carcasses is becoming increasingly important [34].

**Analysis of recent research and publications.** Due to the highly efficient thermal process between the product and the liquid low-temperature medium, freezing of poultry and large fish carcasses in aqueous solutions of sodium and calcium chlorides provides a high freezing rate and the formation of a fine-crystalline structure in the tissues of the product, which allows better preservation of high quality [3; 38; 41]. High freezing speed allows to extend the shelf life of products by 1.5–2 times compared to the standard freezing speed [20; 26].

To prevent the penetration of salts from the brine into the muscle tissue, various coatings are used. Traditionally, to prevent salting of fish during brine freezing, packaging in plastic films is used [8, 4]. The product is wrapped in an impermeable film and then kept in a saline solution at a temperature of minus 35 °C, which allows for 30 minutes or less to bring the temperature in the center of the product to minus 18 °C [39]. A number of works have shown the economic and energy efficiency of the method for freezing poultry packed in a film in a calcium chloride solution [22; 48; 49].

However, then there is the problem of removing the inedible polymer film. The most promising is the use of films based on natural biopolymers, which are applied directly to a poultry carcass or fish. Such coatings allow not only to prevent the penetration of calcium salts into muscle tissue, but also to significantly reduce shrinkage and inhibit oxidative deterioration of lipids, thereby preserving the original properties of the product for a longer time. Films are obtained from natural compounds: agar, alginic acids, cellulose ethers (CMC, MC) and pectin substances [33; 37; 46].

Of particular interest is the use of a coating based on low methoxylated pectin substances. Such a film not only reduces shrinkage and the rate of oxidative deterioration of lipids both during storage and during freezing, but also prevents salting (diffusion of calcium ions) during brine freezing of the product [15; 18; 23].

#### **The purpose of the research**

The aim of this work is to improve the technology of freezing poultry and fish by using protective coatings based on low methoxylated pectin substances (LMPS).

To achieve this goal, it was necessary to solve the following tasks:

- to substantiate the advisability of using protective coatings based on LMPS;
- to study the protective properties and quality characteristics of coatings;
- to develop technological parameters for obtaining a protective coating;

- to study the physicochemical and organoleptic properties of poultry and fish frozen in a solution of calcium chloride using protective coatings based on LMPS;
- to develop a technological scheme for brine freezing of poultry and fish using protective coatings based on LMPS;
- to study the effect of the proposed freezing method on the change in quality characteristics and the duration of refrigerated storage of poultry and fish

**Research materials and methods.** In this work, specimens of grass carps and broiler chicken of the COBB-500 cross raised in the Odessa region were used. The grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) is a large herbivorous species of the family *Cyprinidae* native to eastern Asia, with an original range from northern Vietnam to the Amur River on the China border. Historically it was cultivated in China for food, but was introduced in Europe and the United States for aquatic weed control, becoming the species of fish with the largest reported production in aquaculture globally, over five million tonnes per year [10]. A broiler is a chicken of *Gallus gallus domesticus*, that is bred and raised specifically for meat production. Broiler is used to refer specifically to younger chickens under 2 kg, as compared with the larger roasters.

In our work, we used both industrial pectin and an extract from apple pomace isolated by alkaline hydrolysis [17; 18].

In order to study the qualitative characteristics of raw materials, semi-finished products, auxiliary materials and finished products, modern conventional and special physical, chemical, biochemical, physicochemical, microbiological, mathematical and analytical methods were used with the use of modern devices and equipment [9; 21].

The barrier properties of the films were investigated in model experiments using a dialysis glass [14; 31].

**Results of the research and their discussion.** Of particular importance in the formation of a film is the degree of esterification (DE) of pectin substances. In the studies, the SE value was 35%, since a decrease in the DE below 35% leads to instant clot formation, disruption of homogeneity. In addition, with a further decrease in SE, the destruction of pectin substances and a decrease in molecular weight, on which the jelly-forming ability of pectin depends, is observed. An increase in the DE above 40% leads to a decrease in the strength of the film, and upon reaching more than 55%, no gel is formed [16; 27].

The barrier properties of films with a pectin substances (PS) concentration of 1–4% were investigated in model experiments using a dialysis glass.

It was found that a minimum of calcium penetrates when using coatings with a PS concentration of 3 and 4%, and the amount of diffusing calcium differs insignificantly. The tendency to gelation noticeably increases with a decrease in the pH of the system due to an increase in the hydrophilicity of the molecule [16; 47]. Therefore, when treating the contact surface of the dialysis glass with 1% citric acid solution, the amount of diffusing calcium was 3,6–4%.

Further investigation of the films revealed that, in addition to DE, the strength characteristics are influenced by the concentration of pectin substances and the pH of the medium (Fig. 1).

Treatment with citric acid significantly increases the strength of the coating (Fig. 2).

An increase in the strength of pectin coatings upon acidification with citric acid is explained by a higher calcium content and, accordingly, a more dense “crosslinking” of pectin molecules at the site of free carboxylic groups.

The higher calcium content in protective coatings with the use of citric acid is apparently explained by the ability of acid cations to knock out monovalent metal ions from bonds, at the place of which calcium is added [16; 47].

However, an increase in the concentration of calcium ions in the protective coating leads to a decrease in the cryoscopic temperature. It has been established that films with the addition of citric acid are characterized by a lower cryoscopic temperature, which is explained by the ability of acid cations to knock out monovalent metal ions from bonds, at the place of which calcium is added [16]. This correlates with the data on the saturation of the films.

The dependence of cryoscopic and cryohydrate temperatures on the concentration of pectin and calcium content has been established.

A decrease in cryoscopic temperature by 4–6 °C compared to pure pectin was noted [30; 46; 50]. This causes, on the one hand, greater strength due to calcium compounds and, on the other hand, increases the linear rate of crystal formation throughout the volume of the film, which provides a fine-crystalline structure during ice formation and its uniform distribution [1; 32; 42].

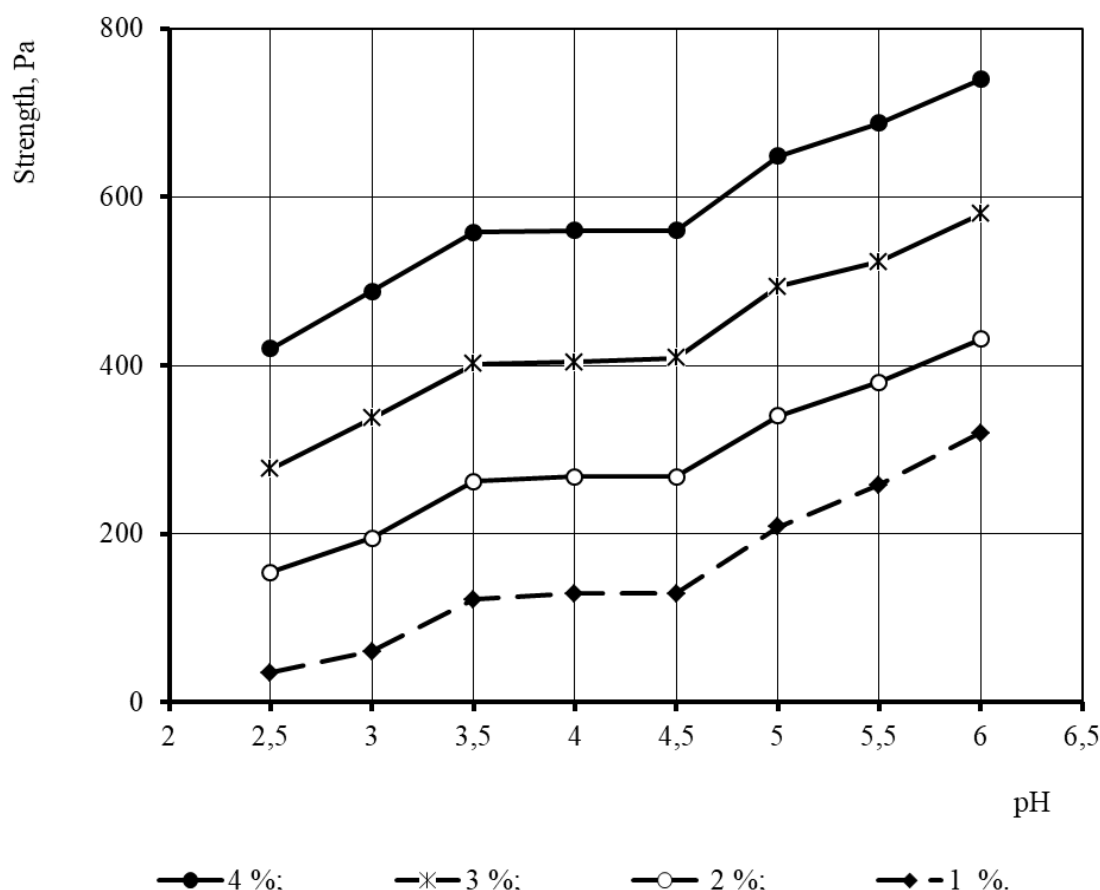


Figure 1 – Effect of pH on the strength of protective coatings

We also studied the behavior of protective coatings when applied directly to the surface of chicken and fish carcasses and the quality indicators of the product during storage [7; 11; 24; 29].

Freezing was carried out in a solution of calcium chloride (with the use of protective coatings and without coatings and in air. The density of the solution in the studies was  $1250 \text{ kg / m}^3$ , the ratio of the amount of the product and the solution was 1:3, the temperature in all cases was maintained at minus  $25^\circ\text{C}$ . The frozen product was stored at minus  $18^\circ\text{C}$  for 8 months. The change in quality indicators was determined after storage (table 2).

During the study, it was found that the duration of broilers and grass carp freezing in a solution of calcium chloride ranged from 0,9 to 1,8 hours, which is 7–9 times less compared to the duration of freezing in air.

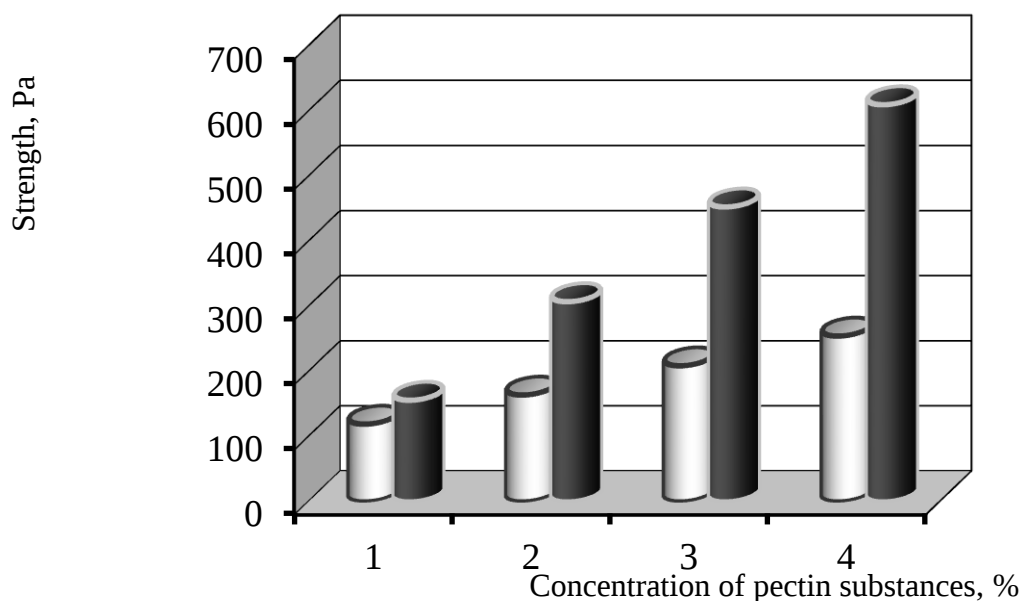
The freezing rate of products in a calcium chloride solution was 6–7 cm/hour, while in air it was 0,7–0,8 cm/hour. It has been shown that the application of a protective coating insignificantly affects the freezing rate and storage duration.

The results of the layer-by-layer determination of the mass fraction of calcium chloride showed that the greatest salting (when freezing the product without a protective coating) occurs in the first 20 minutes of freezing for fish and 25 minutes for broilers.

During this period, up to 80–90% of calcium penetrates into muscle tissue. The subsequent slowdown in salting is explained by the formation of ice crystals, which prevent further diffusion of calcium ions into muscle tissue [32; 42].

When frozen in a solution of calcium chloride using a protective pectin coating, the amount of diffusing calcium in the tissues of poultry and fish is reduced 5–6 times, respectively, compared to the uncoated product, and the use of citric acid allows to reduce the amount of diffusing calcium by another 3–4 times.

In a production environment, an important criterion for the effectiveness of the freezing process is product shrinkage. When frozen in a solution of calcium chloride, the shrinkage of poultry and fish is reduced 32–38 times compared to freezing in air. When using protective coatings, no shrinkage during freezing was observed (Table 1).



**Fig. 2 – Influence of the concentration of pectin substances and the pH of the medium on the strength characteristics of the**

■ without acid treatment; ■ with acid treatment

**Figure 2 – Influence of concentration of pectin substances and the pH of the medium on the strenght characteristics of the protective coating**

When stored for 8 months, the shrinkage of fish frozen in calcium chloride solution was 17 times lower than that of fish frozen in air.

An increase in storage time is accompanied by a decrease in water-holding capacity (WHC) and a shift in pH towards the alkaline side. The influence of the method of freezing on the WHC of muscle tissue is observed for all periods of refrigerated storage.

**Table 1 – Influence of the method of freezing and protective coating on the shrinkage of poultry and fish**

| Index              | Without the use of a protective coating |                | Using a protective coating |                |
|--------------------|-----------------------------------------|----------------|----------------------------|----------------|
|                    | air freezing                            | brine freezing | air freezing               | brine freezing |
| <b>Poultry</b>     |                                         |                |                            |                |
| Before freezing, g | 2245,2                                  | 2268,9         | 2275,1                     | 3829           |
| After freezing, g  | 2202,5                                  | 2227,1         | 2385,8                     | 4069           |
| Loss of weight, g  | 42,7                                    | 1,8            | -                          | -              |
| Loss of weight,%   | 1,9                                     | 0,043          | -                          | -              |
| <b>Fish</b>        |                                         |                |                            |                |
| Before freezing, g | 3589,3                                  | 4330,1         | 3525,7                     | 3829,4         |
| After freezing, g  | 3524,7                                  | 4328,4         | 3665,3                     | 4069,2         |
| Loss of weight, g  | 64,6                                    | 1,7            | -                          | -              |
| Loss of weight,%   | 1,8                                     | 0,039          | -                          | -              |

A decrease in the WHC of products frozen in a solution of calcium chloride with the use of protective coatings can be explained by a slight decrease in the freezing rate.

To characterize the qualitative changes in the fish, a comparative assessment of the studied methods was carried out according to the following indicators: organoleptic assessment according to an 9-point system, water-holding capacity (WHC), peroxide and acid number of fat, shrinkage and calcium content (Table 2).

Samples frozen in a calcium chloride solution using a protective coating based on pectin substances had higher quality indicators and a higher organoleptic score. The presence of calcium ions in muscle tissue was organoleptically not detected. Thus, the protective coating not only significantly slows down salting, but also

lengthens the period of refrigerated storage by preventing shrinkage and inhibition of oxidative deterioration of lipids.

Technological research has led to the following **conclusions**:

- a) freezing in an aqueous solution of calcium chloride is the most effective way of preserving broilers and large fish species in order to maintain high quality for a long time;
- b) protective coatings based on pectin substances make it possible to control the diffusion of calcium ions into muscle tissue;
- c) the strength of protective coatings increases with a decrease in pH and an increase in the concentration of calcium ions in the protective coating;
- d) the use of protective coatings based on a 3% pectin solution with preliminary treatment of the product surface with a 1% solution of citric acid and subsequent fixation of the film with a 1% solution of calcium chloride allows achieving a minimum concentration of calcium ions during brine freezing, which is 0,5% – the value allowed by the standard 3 months.

**Table 2 – Influence of the freezing method on the quality of frozen poultry and fish**

| Index                                     | Fresh raw material | After freezing |      |      | Cold storage 3 months |      |      |
|-------------------------------------------|--------------------|----------------|------|------|-----------------------|------|------|
|                                           |                    | I*             | II   | III  | I                     | II   | III  |
| Poultry                                   |                    |                |      |      |                       |      |      |
| Loss of weight,%                          | -                  | 1,9            | -    | -    | 3,7                   | 1,4  | 0,16 |
| WHS,%                                     | 71,8               | 56,3           | 62,9 | 67,2 | 50,4                  | 59,6 | 65,1 |
| Acid number, mg/g                         | 0,4                | 1,3            | 0,6  | 0,4  | 2,2                   | 1,4  | 0,8  |
| Peroxide number, mg I <sub>2</sub> /100 g | 0,01               | 0,03           | 0,02 | 0,01 | 0,06                  | 0,04 | 0,02 |
| Organoleptic assessment, points           | 8,5                | 7,4            | 8,2  | 8,3  | 6,5                   | 7,8  | 8,1  |
| Fish                                      |                    |                |      |      |                       |      |      |
| Loss of weight,%                          | -                  | 1,8            | -    | -    | 3,3                   | 1,1  | 0,12 |
| WHS,%                                     | 68,5               | 47,9           | 61,7 | 65,6 | 39,2                  | 57,7 | 63,3 |
| Acid number, mg/g                         | 0,7                | 2,2            | 1,7  | 1,3  | 4,2                   | 3,5  | 2,1  |
| Peroxide number, mg I <sub>2</sub> /100 g | 0,02               | 0,04           | 0,03 | 0,02 | 0,08                  | 0,06 | 0,04 |
| Organoleptic assessment, points           | 18                 | 17             | 16   | 17,8 | 16,5                  | 15,5 | 17,6 |

\*Note: I – air freezing; II – brine freezing; III – brine freezing using a protective coating

#### References:

- Abbott D.W., Boraston A.B. Structural biology of pectin degradation by Enterobacteriaceae. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*. 2008, 72(2), 301–316.
- Aubourg S.P., Gallardo J.M. Effect of brine freezing on the rancidity development during the frozen storage of small pelagic fish species. *Eur Food Res Technol* 2005, 220:107–112
- Aubourg, S.P., Gallardo, J.M. Effect of brine freezing on the rancidity development during the frozen storage of small pelagic fish species. *European Food Research and Technology*, 2004, 220(2), 107–112. DOI: 10.1007/s00217-004-1024-0
- Balev D., Ivanov G., Dragoev S., Nikolov H. Effect of vacuum-packaging on the changes of Russian sturgeon muscle lipids during frozen storage. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2011, 113(11), 1385–1394. DOI: 10.1002/ejlt.201000494
- Baron C.P., Kjærsgård I.V.H., Jessen F., Jacobsen C. Protein and lipid oxidation during frozen storage of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *J Agric Food Chem*. 2007, 55:8118–8125.
- Belton B., Little D.C., Zhang W., Edwards P., Skladany M., Thilsted S. H. Farming fish in the sea will not nourish the world. *Nature Communications*, 2020, 11(1). DOI: 10.1038/s41467-020-19679-9.
- Cai L., Cao A., Bai F., Li J. Effect of ε-polylysine in combination with alginate coating treatment on physicochemical and microbial characteristics of Japanese sea bass (*Lateolabrax japonicus*) during refrigerated storage. *LWT Food Sci. Technol.* 2015, 62, 1053–1059.
- Carneiro-da-Cunha, M.G., Cerqueira, M.A., Souza B.W.S., Carvalho S., Quintas M.A.C., Teixeira J.A., Vicente A.A. Physical and thermal properties of a chitosan/alginate nanolayered PET film. *Carbohydrate Polymers*. 2010, 82 (1), 153–159.
- Cazón P., Velázquez G., Ramírez J.A., Vázquez M. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: a review, *Food Hydrocoll.* 2017, 68, 136–148.

10. Chapman D.C., Davis J.J., Jenkins J.A., Kocovsky P.M., Miner J.G., Farver J.J., P. Ryan. "First evidence of grass carp recruitment in the Great Lakes Basin". *Journal of Great Lakes Research*. 2013, 39 (4): 547–554. DOI: 10.1016/j.jglr.2013.09.019. ISSN 0380-1330
11. Chi K., Catchmark J.M. Improved eco-friendly barrier materials based on crystalline nanocellulose/chitosan/carboxymethyl cellulose polyelectrolyte complexes, *Food Hydrocoll.* 2018, 80, 195–205, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.02.003>
12. Ciobanu M.M., Lazar R., Munteanu M., Boisteanu P.C. Research regarding sensorial characterisation of broiler meat subjected to freezing. *Journal of Biotechnology*, 2018, 280, S62. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2018.06.202
13. Ciobanu M.M., Lazar R., Boisteanu P.C. Influence of Temperature and Freezing Time on Broiler Chicken Meat Colour. *Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca. Animal Science and Biotechnologies*, 2016, 73(1). DOI: 10.15835/buasvmcn-asb:11678
14. Du Y.F., Zang Y.H., Liu S.F., Xu Y. The Influence of CMC on Paper Coating Properties. *Advanced Materials Research*, 2011, 236–238, 1391–1395. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.236-238.1391
15. Fan L., Gao S., Wang L., Wu P., Cao M., Zheng H., Zhou J. Synthesis and anticoagulant activity of pectin sulfates. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 124(3), 2171–2178. DOI: 10.1002/app.35239
16. Fan-Yung A.F., Kaminskaya F.I., Biryukova S.N. *Proizvodstvo detskih, dieticheskikh i profilakticheskikh konservov*. K. : Tehnika, 1984. 83s.
17. Fernandes P.A., Ferreira S.S., Bastos R., Ferreira I., Cruz M.T., Pinto A., Coelho E., Passos C.P., Coimbra M.A., Cardoso S.M. Apple pomace extract as a sustainable food ingredient, *Antioxidants*. 2019, 8 (6), 189.
18. Fraeye I., Duvetter T., Doungra E., Van L.A., Hendrickx M. ChemInform Abstract: Fine-Tuning the Properties of Pectin-Calcium Gels by Control of Pectin Fine Structure, Gel Composition and Environmental. 2011 42(29). DOI: 10.1002/chin.201129280
19. Fukuma Y., Yamane A., Itoh T., Tsukamasa Y., Ando M. Application of supercooling to long-term storage of fish meat. *Fish. Sci.* 2012, 78, 451–461.
20. Fukuma Y., Yamane A., Itoh T., Tsukamasa Y., Ando, M. Application of supercooling to long-term storage of fish meat. *Fish. Sci.* 2012, 78, 451–461.
21. Ghaly A.E., Dave D., Budge S., Brooks M. Fish spoilage mechanisms and preservation techniques: review. *Am. J. Appl. Sci.* 2010, 7, 859.
22. Gianni R., Tarzia D.A. Existence and uniqueness of a classical solution for the coupled heat and mass transfer during the freezing of high-water content materials. *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, 2011, 34(17), 2136–2147. DOI: 10.1002/mma.1511
23. Gohil R.M. Synergistic blends of natural polymers, pectin and sodium alginate. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 120(4), 2324–2336. DOI: 10.1002/app.33422
24. Hosseini M., Jamshidi A., Raeisi M., Azizzadeh M. Effect of Sodium Alginate Coating Containing Clove (*Syzygium Aromaticum*) and Lemon Verbena (*Aloysia Citriodora*) Essential Oils and Different Packaging Treatments on Shelf Life Extension of Refrigerated Chicken Breast. *Journal of Food Processing and Preservation*. 2020. DOI: 10.1111/jfpp.14946
25. Jay J.M., Loessner M.J., Golden D.A. *Modern food microbiology*, 7th edn. Springer, New York. 2005.
26. Jiang Q., Yin T., Yang F., Yu D., Xu Y., Tie H., Xia W. Effect of freezing methods on quality changes of grass carp during frozen storage. *Journal of Food Process Engineering*. 2020. DOI: 10.1111/jfpe.13539
27. Karpovich N. S., Donchenko L. V., Nelina V. V. i dr. *Pektin. Proizvodstvo i primeneniye*. Pod red. N. S. Karpovicha. K. : Urozhay, 1989. 88 s.
28. Kim, H.-W., Miller, D. K., Yan, F., Wang, W., Cheng, H., Kim, Y.H.B. Probiotic supplementation and fast freezing to improve quality attributes and oxidation stability of frozen chicken breast muscle. *LWT*, 2017, 75, 34–41. DOI: 10.1016/j.lwt.2016.08.035
29. Lan W., Wang S., Zhang Z., Liang X., Liu X., Zhang J. Development of red apple pomace extract/chitosan-based films reinforced by TiO<sub>2</sub> nanoparticles as a multifunctional packaging material. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021, 168, 105–115. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.12.051
30. Lazarides H.N., Mitras G.E., Matsos K.I. Edible coating and counter-current product/solution contacting: A novel approach to monitoring solids uptake during osmotic dehydration of a model food system. *J. Food Eng.* 2007, 82, 171–177.
31. Leygonie C., Britz T.J., Hoffman L.C. Impact of freezing and thawing on the quality of meat: Review. *Meat Sci.* 2012, 91, 93–98.
32. Lim M.H., Mefetridge J.E., Liesebach J. Frozen food components and chemical reactions. In *Handbook of Frozen Foods* (Y.H. Hui, P. Cornillon, I.G. Legaretta, M.H. Lim, K.D. Murrell and W.-K. Nip, eds.) 2004, 67–81, Marcel Dekker, New York, NY

33. Mandal D.C. Studies on mechanical, thermal, and barrier properties of carboxymethyl cellulose film highly filled with nanocellulose, J. Thermoplast. Compos. Mater. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1177/0892705718772868>.
34. Matuska M., Lenart A., Lazarides, H.N. On the use of edible coatings to monitor osmotic dehydration kinetics for minimal solids uptake. J. Food Eng. 2006, 72, 85–91.
35. McMurtrie E.K., Johanningsmeier S.D., Breidt F., Price R.E. Effect of Brine Acidification on Fermentation Microbiota, Chemistry, and Texture Quality of Cucumbers Fermented in Calcium or Sodium Chloride Brines. Journal of Food Science. 2019. DOI: 10.1111/1750-3841.14600
36. Medeiros De S., Pinheiro B.G., Carneiro-da-Cunha A.C., Vicente M.G. Development and characterization of a nanomultilayer coating of pectin and chitosan – Evaluation of its gas barrier properties and application on “Tommy Atkins” mangoes. Journal of Food Engineering, 2012, 110(3), 457–464. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2011.12.021
37. Nouri Ala M.A., Shahbazi, Y. The effects of novel bioactive carboxymethyl cellulose coatings on food-borne pathogenic bacteria and shelf life extension of fresh and sauced chicken breast fillets. LWT. 2019. DOI: 10.1016/j.lwt.2019.05.092
38. Pan J., Shen H., Luo Y. Cryoprotective effects of trehalose on grass carp (*ctenopharyngodon idellus*) surimi during frozen storage. Journal of Food Processing and Preservation. 2010. DOI: 10.1111/j.1745-4549.2009.00388.x
39. Pat. 29013 Yaponiya, MKI 34 0 (A 23) Sposob obrabotki pishchevykh pro-duktov pered zamorazhivaniem: Pat. 29013 Yaponiya, MKI 34 0 (A 23) Khayada-va S., Samuruki M (Yaponiya). 3 s.
40. Pradhan A.K., Li M., Li Y., Kelso L.C., Costello T.A., Johnson M.G. A modified Weibull model for growth and survival of *Listeria innocua* and *Salmonella Typhimurium* in chicken breasts during refrigerated and frozen storage. Poultry Science. 2012, 91(6), 1482–1488. DOI: 10.3382/ps.2011-01851
41. Rahman U.U., Sahar A., Pasha I., Rahman S.U., Sohaib M., Ishaq A., Zafar H. Augmenting Quality and Microbial Safety of Broiler Meat at Refrigeration Storage by Applying Chemical Interventions. Journal of Food Processing and Preservation. 2016, 41(4), e13030. DOI: 10.1111/jfpp.13030
42. Sirijariyawat A., Charoenrein S. Texture and Pectin Content of Four Frozen Fruits Treated with Calcium. Journal of Food Processing and Preservation, 2013, 8(3), 1346–1355. DOI: 10.1111/jfpp.12096
43. Soyer A., Özalp B., Dalmış Ü., Bilgin V. Effects of freezing temperature and duration of frozen storage on lipid and protein oxidation in chicken meat. Food Chemistry, 2010, 120(4), 1025–1030. DOI: 10.1016/j.foodchem.2009.11.042
44. Tolstorebrov I., Eikevik T.M., Bantle M. Effect of low and ultra-low temperature applications during freezing and frozen storage on quality parameters for fish. International Journal of Refrigeration, 2016, 63, 37–47. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2015.11.003
45. Tolstorebrov I., Eikevik T.M., Indergård E. The influence of long-term storage, temperature and type of packaging materials on the lipid oxidation and flesh color of frozen Atlantic herring fillets (*Clupea harengus*). Int. J. Ref. 2014, 40(0), 122–130. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.11.014>
46. Zabihollahi N., Alizadeh A., Almasi H., Hanifian S., Hamishekar H. Development and characterization of carboxymethyl cellulose based probiotic nanocomposite film containing cellulose nanofiber and inulin for chicken fillet shelf life extension. International Journal of Biological Macromolecules. 2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.05.066
47. Zaytsev V.P. Holodilnoe konservirovanie rybnnykh produktov. M.: Pischepromizdat, 1956. 337 s
48. Zorrilla S.E., Rubiolo A.C. Mathematical modeling for immersion chilling and freezing of foods. Journal of Food Engineering, 2005, 66(3), 339–351. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2004.03.027
49. Zorrilla S.E., Rubiolo A.C. Mathematical modeling for immersion chilling and freezing of foods. Part I: Model development. Journal of Food Engineering. 2004, DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2004. 03.026
50. Zsivánovits G., Marudova M., Ring S. Influence of mechanical properties of pectin films on charge density and charge density distribution in pectin macromolecule. Colloid and Polymer Science. 2005, 284, 301–308.

Cite as

A. Palamarchuk, N. Kushnyrenko, S. Patyukov. Increasing the efficiency of poultry and fish freezing using protective pectin coatings // Scientific Work. / Odessa National Academy of Food Technologies. Odessa, 2021. Volume 85, Issue 2. P. 47 – 54.

Отримано в редакцію 11.05.2021

Прийнято до друку 20.07.2021

Received 11.05.2021

Approved 20.07.2021

UDC 664.8.036.5

DOI <https://doi.org/10.15673/swonaft.v2i84.1879>

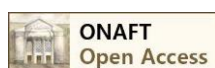
## CONTAINER FOR JUICE-CONTAINING PRODUCTS. COMMODITY ASSESSMENT AND SAFETY OF USE

Y. Verhivker, doctor of Technical Sciences, Professor, E. Myroshnichenko, PhD, Associate Professor,  
S. Pavlenko, graduate student<sup>3</sup>  
Odessa National Academy of Food Technologies

Copyright © 2021 by author and the journal «Scientific Works»

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>



**Annotation** The consumer assesses quality of the goods, first of all, on appearance and registration of its packing. This is especially important for food, as the buyer can not always see the product that is hidden under the package. Thus, consumer packaging is one of the most important components of quality and competitiveness of finished canned food, as the appearance and design of packaging, the buyer evaluates, first of all, the product itself. Therefore, issues related to the manufacturer's use of packaging for a particular product are paramount. The competitiveness of finished products depends not only on the consumer packaging, but also related to environmental friendliness and its cost. Since after opening the package and using food, consumer packaging is thrown away and must be subsequently disposed of, in this case there are problems that require modern methods of solution (choice of material for consumer packaging, use of modern processing technologies, use of secondary resources, etc. e.). The solution of these issues directly depends on the quality of raw materials, which is also reflected in the materials of the article. To choose the right type of consumer packaging, you need to know its advantages and disadvantages, as well as its competitiveness in the food market. Depending on the type of canned products, juices, beverages, the manufacturer may use specific, most acceptable in this case, the type of packaging. The aim of the work is to consider the most commonly used types and types of consumer packaging, and to provide practical assistance to food producers (juices, beverages, juice products) in terms of choosing the most acceptable range of packaging depending on the type of finished product.

**Key words:** types of containers, juice-containing products, methods of canning, thermal sterilization, vacuum deformation

## ТАРА ДЛЯ СОКОВІСНИХ ПРОДУКТІВ. ТОВАРОЗНАВЧА ОЦІНКА ТА БЕЗПЕКА ВИКОРИСТАННЯ

Верхівкер Я.Г., доктор технічних наук, професор, Мирошніченко О.М., кандидат технічних наук,  
доцент, Павленко С.І., аспірант  
Одеська національна академія харчових технологій

**Анотація** Споживач оцінює якість товару, в першу чергу, по зовнішньому виду і оформленню його упаковки. Особливо це важливо для харчових продуктів, так як покупець не завжди може бачити продукт, який ховається під упаковкою. Таким чином, споживча тара є одним з найважливіших компонентів якості і конкурентоспроможності готової консервованої харчової продукції, так як по зовнішньому виду і оформленню упаковки покупець оцінює, в першу чергу, сам продукт. Тому, питання, пов'язані з використанням виробником упаковки для конкретного товару, є першорядними. Конкурентоспроможність готової продукції залежить не тільки від самої споживчої тари, а й пов'язана з екологічністю і з її вартістю. Так як після відкриття упаковки та використання харчового продукту споживча тара викидається в сміття і повинна бути згодом утилізована, то виникають в цьому випадку проблеми, які вимагають сучасних методів вирішення (вибір матеріалу для споживчої упаковки, застосування сучасних технологій переробки, використання вторинних ресурсів і т.д.). Вирішення цих питань безпосередньо залежить від якості вихідної сировини, що також знайшло відображення в матеріалах статті. Для правильного вибору виду споживчої упаковки необхідно знати її переваги і недоліки, а також її конкурентоспроможність на про-

довольчому ринку. Залежно від виду консервованої продукції, соків, напоїв виробник може використувати конкретні, найбільш прийнятні в даному випадку, типі упаковки. Метою роботи є як розгляд найбільш часто використовуваних видів і типів споживчої упаковки, так і надання практичної допомоги виробникам харчової продукції (соків, напоїв, соковмісної продукції) в частині вибору найбільш прийнятної асортименту тари залежно від виду готової продукції.

**Ключові слова:** види тари, соковмісні продукти, способи консервування, теплова стерилізація, вакуумна деформація

Tara is one of the main places in food technology. A large assortment of containers from different materials is presented on the world market. The choice of the type and quality of packaging is the key to efficient food production. There are three main types of consumer canned food used for packaging juices and drinks – metal, glass and polymer.

Metal containers are presented in tin, aluminum, chrome and aluminized tin containers. Metal containers are light, with an equal volume of about 3 times less than the mass of glass containers, with jolts, impacts, falling undergo only deformation, insensitive to temperature extremes, when packing products into this type of container, labor productivity increases, and transport costs decrease. Metal cans for canned food are made of two types: I – prefabricated and II – whole. Banks of type I are of round and rectangular cross-section, and cans of type II are of circular and curly cross-section (rectangular, oval, elliptical).

The material for the production of tin cans is tinplate, which is a thin-rolled steel coated on both sides with a protective layer of tin. Many canned foods are highly corrosive to the tin coating. Therefore, tinplate has to be varnished from the inside. To protect the outer side of the metal container from atmospheric corrosion and to give the container a good presentation, it is also coated with varnishes and paints.

Along with tin for the production of metal containers, materials such as chrome-plated lacquered sheet, aluminum and its alloys, and aluminized lacquered sheet are used.

The bulk of aluminum packaging is used in the beverage segment. The most frequently packed product in this type of packaging is beer, but often manufacturers on the same lines also pack other low-alcohol and non-alcoholic drinks from their assortment in the same type of packaging. Such packaging is lighter than glass, which can significantly reduce the cost of transporting drinks and increase purchasing power through design solutions. The main advantage of aluminum cans for drinks is that their use reduces losses during transportation (the can does not break due to the physical properties of aluminum), saves warehouse and retail space (the placement of a can requires less space due to the compactness of the packaging), reduces energy costs (the can is cooled in the refrigerator faster than other packages). This type of container provides a long shelf life of drinks (protects its contents from light and oxygen, without deterioration of freshness and taste), increases turnover due to an increase in volume (cans are light and convenient for bulk purchases, the presence of multipacks). In addition, aluminum cans are versatile in use (the can is lightweight, ideal for consuming the contents on the go), can be recycled an unlimited number of times. The aluminum can can be made more hygienic by the design of the can with a two-layer wall, specially created by SNSTech (Texas, USA), which allows removing the top layer before use. In this case, there is the possibility of partial use and further storage of the contents of the can by the presence of a closable lid in the structure. The “reusable” lid is made entirely of aluminum. In addition to being 100% environmentally friendly, the SipNShut lid protects the drink from sand on the beach or insects at a picnic. The classic version of the capacity of aluminum cans is the following volume: 330 ml (Russia, Europe and India), 335 ml (USA), 375 ml (Australia) [1; 2].

For the production of non-alcoholic, juice-containing drinks, juices, glass containers are widely used, which is a premium class container.

Bottles are one of the most widespread types of glass production. They are various in purpose, shape, color, capacity. Bottles are available in clear and colored glass. In terms of capacity, they have a wide range, which depends on the system of measures adopted in the country. Purpose of the bottle: packaging, storage and aging, transportation and serving. The formation of requirements for glass containers is influenced by the market of consumers who want to use high quality products. The main advantage of glass containers is their ability to maintain the original quality of the product for a long time. For a juice and beverage manufacturer, a long shelf life is one of the most important criteria when choosing a packaging method. It is also important for the seller and the consumer. The glass container provides a reliable seal, so evaporation or leakage is only possible if an unreliable closure is used. It has the necessary chemical inertness, durability, odor-isolating and recyclable properties. Juices and drinks are poured into glass bottles from discolored and colored glass, with a capacity of 0,75; 0,50; 0,25; 0,10; 0,05 dm<sup>3</sup>, which are sealed with screw or crown cork lids.

Glass containers are also a guarantee of success in the implementation of the marketing strategy while creating a memorable “image” of the drink. The share of glass containers is 10% of the world container market. They mainly use new glass containers. Many food manufacturers have abandoned the use of reusable containers,

which is also due to the fact that, with the growing competition between manufacturers, there is a tendency to move from simple standard glass products to exclusive designs in different designs. The choice of a closure is determined by the type of container. Closures must guarantee to the buyer the safety of the finished product and ease of opening the consumer container.

Glass packaging is compatible with advanced, innovative labeling technologies, which mean labeling, symbols or drawings applied to packaging or goods, as well as other aids designed to identify a product or its individual properties, bring to the consumer information about manufacturers, quantitative and qualitative characteristics of goods [2; 3].

It is widely used in the juice and non-alcoholic industries, glass containers with a rim of the necks of cans and bottles: I – rolling, III – threaded. Glass containers of the I closure type or SKO (rolled glass cans) have a high sealing strength, but they are difficult to open. For it, covers are made with a rubber-like sealing ring made of a special material – Bakelite. When rolling, the roller of the capping machine folds the edge of the lid around the rim, while the rubber ring seals and seals the can.

Type III glass containers are sealed by screwing a threaded cap with a sealing paste – plastisol. This closure is also known as the “Twist-off” closure (translated from English – “turn – open”). Precise observance of the main (controlled) dimensions of the throat rim (diameter and height) is the primary guarantee of the tightness of canned food during closure, sterilization and transportation [3].

Consumers prefer to buy juices and drinks in polymer and plastic containers. Such packaging is light and convenient, therefore, large manufacturers also choose and use plastic containers, since the costs of its production are much lower than for other materials. Sales growth has been observed in recent years small-volume plastic bottles for on-the-go use; and multi-packaged drinks – by reducing the demand for large volume bottles. The advantages of polymeric materials are affordable cost, ease of recycling and transportation of recycled containers, compatibility with the production of a wide range of different products.

The first place for the producer and consumer for juices and drinks is taken by a semi-rigid combined container. This package retains its original shape and dimensions when filled with products. It is able to withstand minor mechanical stress during transportation and storage. Provides protection of contents from mechanical stress, from the effects of oxygen, microflora, ultraviolet radiation. It is environmentally friendly, allows aseptic storage of drinks, packing them in portions, various forms of this container Tetra Pack, Tetra Brick, Tetra Prisma, Tetra Gemina and others are widely used [4; 5].

Aseptic packaging has six (“Tetra Pack”) or seven (“Combiblock”) layers, allowing you to store drinks and juices – 9–12 months. The technology of packaging products in aseptic containers is such that vitamins are retained in the product, heated to very high temperatures for just a few seconds, and bacteria and microorganisms die. Tetra Pak’s main competitor is SIG Combiblock, which holds 10–12% of the aseptic packaging market. In “Combiblock”, for example, products of the Santal, J-7 brands are packaged, but the Tetra Pak concern remains the absolute market leader, and the principle of operation for all manufacturers remains the same – aseptic packaging technology.

There are two technologies for forming combined packaging. The first technology, which requires a large initial investment, is the formation of a package from a so-called roll. It is used in the formation of Tetra Brik. The second technology used by a number of manufacturers around the world is die-cut bag forming (a kind of “flat bag”): a method that can significantly reduce the initial investment in equipment.

The cost of packaging varies in each case and on average amounts to 10–12% of the cost of the product. The core technology of Tetra Pak packaging machines is the Tetra Brik Aseptic packaging system. The principle of operation of this technology: the packaging material supplied in a roll is fed to the packaging machine and sterilized in a closed aseptic bath, then it is shaped into a tube. The process takes place in a closed compartment of the machine, which prevents unwanted contact of the inside of the packaging material with the environment. The use of this technique excludes any possibility of third-party contamination of the product in the package. Packages are formed from the pipe, which are sealed below the level of the liquid being poured. This prevents the ingress of air into the package, upon contact with which the product will deteriorate. The increase in the shelf life of the product is ensured by its short-term temperature treatment, within a few seconds or minutes. Finally, the product is packaged in sterilized packaging under aseptic conditions. Opening methods – perforation, “ReCap”, “Pultab”, Straw-hole, “StreamCap” [6; 7].

The second place in the market is occupied by polymeric semi-rigid blown containers of the type (polyethylene terephthalate), in which liquid products such as beverage juices, including carbonated ones, are packed. It is made from various thermoplastics and is a preform from which bottles can be blown when the blanks are heated to 100 °C of various volumes. In the next 10 years, the consumption of PET containers in the juice drinks filling industry should be expected to grow by 140%.

PET containers are a unique type of packaging for food products due to the combination of the following consumer properties:

- lightness and low weight: PET containers weigh 10 times less than glass containers of the same volume;
- strength: PET has high thermal stability in the temperature range from – 40 °C to + 200 °C. In addition, PET products have a low coefficient of friction and are impact-resistant;
- tightness: PET has a high degree of tightness to protect products from moisture (PET has a low coefficient of hygroscopicity) and exposure to carbon dioxide, thanks to PET containers, carbonated drinks retain carbon dioxide, and the possibility of evaporation is minimized;
- chemical and biological inertness, hygiene: PET containers retain the taste and freshness of products for a long time, are resistant to the effects of microorganisms, are inert with respect to the contents, do not interact with them or affect them in any way, exhibit the properties of a good gas barrier, are resistant to aggressive,
- efficiency and practicality: PET containers allow more economical use of the products contained in them due to the ability to open and hermetically close the container, the packaging is not traumatic.

At the same time, PET containers are permeable to ultraviolet radiation and oxygen, which can somewhat reduce the shelf life of some products. Especially for products requiring increased barrier properties of packaging, such as baby food, manufacturers use new components and technologies for PET production: the use of multilayer technology (the number of film layers is from 2 to 5); introduction of special “barrier” additives into PET; the deposition of “barrier” layers of another material can be internal and external. PET packaging is 100 percent recyclable [8; 9].

If the technology parameters are violated when using PET containers for packaging juices and drinks, a problem may arise associated with vacuum deformation of the polymer packaging. The presence of vacuum deformation in a polymer container with a product leads to its non-marketable appearance (the side surface of the container can be retracted, the bottom of the bottle becomes convex and the container loses its stability), the manufacturer has problems with the sale of finished products, storage and transportation. We carried out industrial research, as a result of which the reasons for the vacuum deformation of polymer PET containers were determined:

- use in the production of a thin-walled polymer bottle (insufficient bottle wall thickness); it is necessary to control the thickness of the walls, the mass of the bottles, the mass of the preform from which the bottle is made;
- inconsistency of the relief of the container body with technological conditions (the required number of stiffeners on the surface of the bottles), the relief of the surface of the polymer bottle depends on the design of the mold for blowing bottles in the appropriate equipment. Therefore, this issue must be monitored when purchasing this equipment;
- temperature difference between the product and the conditions of its packaging; it is necessary to control the difference between the temperature of the product and the temperature conditions during its filling and use technological methods to maintain this difference in the required interval;
- absence of excessive pressure or non-critical vacuum value in a hermetically sealed bottle; To prevent vacuum deformation, an inert gas can be supplied to the empty space of the product during sealing into the bottle with the product and an excess pressure can be created inside the bottle, which will not allow negatively changing the shape of the container, will reduce the oxygen content, which helps to improve its consumer properties of the product (taste, color), extending the shelf life, increasing the rigidity of the bottle, the ability to form more overall height transport packages without fear of deformation of the lower layer of the container;
- insufficient value of the degree of filling the container with the product – monitoring the value of the degree of filling the container with the product will prevent deformation of the package. This is the most effective factor in solving this problem [9; 10].

Soft polymer containers of Doy-Pak packaging type. This container changes shape and size when filled with products. Depending on the production technology, the packaging can be blown, injection molded and pressed, thermoformed and welded. For the manufacture of the package, a laminated film with a thickness of several layers is used: the inner one, made of polyethylene, ensures the stability of the packaging and the heat sealability of the seams, and the outer one is made of polyethylene (PET). An intermediate layer of aluminum foil is sometimes used as a barrier, which is important when packaging juices and drinks.

This packaging has a larger surface area for advertising than cans and bottles, more such packages fit on the shelves of retail chains. Individual design clearly distinguishes it from competitors. In the Doy-Pak bag, for the extraction of products, the presence of a cap, zip-fastener or notches for easy opening is used, innovations – bags with a different location of the cap, bags with a straw inside and outside.

Today, Doy-Pak packaging is produced in various shapes and configurations. They are used to pack yoghurts, cottage cheese, milk drinks, baby food, juices, purees. Various variations of Doy-Pak bags are possible not only due to the packaging design, but also due to special methods of processing and manufacturing of containers. The container can withstand high temperatures of packaging, pasteurization, sterilization. Canning methods for Doy-Pak packaging are asepsis, hot filling. A combination of two preservation methods can be used

– heat sterilization by the “hot filling” method and the use of preservatives. In this case, the product is subjected to heat treatment in such a way that 100% of the required sterilizing effect is not achieved. The lack of lethality is ensured by the use of preservatives (sorbic acid), which ensures industrial sterility and more complete preservation of the nutritional value of the finished product [11; 12].

Autoclavable bags and Ultraclean packaging are becoming more and more popular. A retort bag or autoclavable Doy-Pack is a bag made of thermo-welded multilayer material that can withstand autoclave sterilization temperatures. Such retort packaging is used in the manufacture of ready-made meals, sauces, mashed potatoes, wet animal feed [13].

**Conclusions.** The main types of consumer packaging are considered, which are used in the production of a wide range of canned products, including juices, juice drinks. The main advantages and disadvantages of glass, metal, polymer and multilayer soft and semi-rigid containers are presented. Possibilities of using containers in various cases of production and storage of canned food products that require both special storage conditions and stored under normal standard conditions (temperature 0–25 °C, relative humidity 75%, atmospheric pressure) are indicated.

## References

1. Kovalenko O. Upakovka novogo pokoleniya. Plastik Zhurnal [Internet]. 2012 May [cited 2012 Jul 20];30(5):[about 5pp.]. Available from: <https://www.plastics.ru/pdf/journal/2012/05/Kovalenko.pdf>
2. Pishhevaya upakovka: vidy, tekhnologii proizvodstva i tendencii razvitiya otrasli. Stat'ya [Internet]. 2020 Feb. Available from: <https://www.kp.ru/guide/pishchevaya-upakovka.html>
3. Trunov V. Upakovka i oborudovanie dlya fasovki i upakovki sokov. Stat'ya [Internet]. 2020 Feb. Available from: <https://cyberleninka.ru/article/n/upakovka-i-oborudovanie-dlya-fasovki-i-upakovki-sokov>
3. Polimernaya tara [Internet]. 2020 Feb. Available from: [https://znaytovar.ru/s/Polimernaya\\_tara.html](https://znaytovar.ru/s/Polimernaya_tara.html)
4. Vidy i tipy polimernoy tary. Referat Baza znaniy Allbest [Internet]. 2020 Feb. Available from: [https://knowledge.allbest.ru/marketing/3c0a65635b2ad78b5c43b88421306d37\\_0.html](https://knowledge.allbest.ru/marketing/3c0a65635b2ad78b5c43b88421306d37_0.html)
5. Plastmassovaya i kombinirovannaya tara dlya produktov asepticheskogo konservirovaniya, vakuum-upakovka, upakovka dlya MGS. Stat'ya [Internet]. 2020 Feb. Available from: <https://poznayka.org/s40223t1.html>
6. Verkhivker YG, Mirosnichenko EM. Modern types of consumer packaging and food packaging. J Biochemical Engineering & Bioprocess Technology. 2018 Aug; 35(3):52-56.
7. Verkhivker YG, Mirosnichenko EM. The use of polymeric types of packaging technology food production. Abstract World Congress On Food Science and Technology; 2019 Jul 15–17; Rome, Italy.
8. Verkhivker YG, Mirosnichenko EM. Development of technological parameters for food production in pet polymer tare. 3rd International Conference on Materials Science and Materials Chemistry. Vienna, Austria. Journal of Materials Science and Nanotechnology. 2019 Nov; Vol.7, Iss. 2. № 3:20–23.
9. Butylki iz barernogo PET. Stat'ya [Internet]. 2020 Feb. Available from: [http://newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=1617](http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=1617)
10. Gustova T, Krylova V. Innovatsionny'e tekhnologii konservirovaniya produktov pitaniya v polimernoy potrebitel'skoj tare. Stat'ya [Internet]. 2020 Feb. Available from: <https://cyberleninka.ru/article/n/innovatsionnye-tehnologii-konservirovannyh-produktov-pitaniya-v-polimernoy-potrebitelskoy-tare>
11. Doj-pak zamenyaet traditsionnyu upakovku. Stat'ya [Internet]. 2020 Feb. Available from: <https://article.unipack.ru/22069/>
12. Karyakin K. Retort – paket: Speczial'nom vy'puske Unipack Ru. J elect. [Internet]. 2020 Feb. Available from: <https://article.unipack.ru/2270/>

Cite as

Y. Verhivker, doctor of Technical Sciences, Professor, E. Myroshnichenko, PhD, Associate Professor, S. Pavlenko. Container for juice-containing products. commodity assessment and safety of use // Scientific Work / Odessa National Academy of Food Technologies. Odessa, 2021. Volume 85, Issue 2. P. 55 – 59.

Отримано в редакцію 11.05.2021  
Прийнято до друку 20.07.2021

Received 11.05.2021  
Approved 20.07.2021

UDC 005.336.3:658.562.47

DOI <https://doi.org/10.15673/swonaft.v2i84.1879>

## TECHNOLOGICAL EXPERTISE, QUALITY AND SAFETY MANAGEMENT SYSTEMS OF FOOD PRODUCTS. VALIDATION OF THE TECHNOLOGICAL PROCESSES CONTROL MEASURES

A. Kapustian, cand. of techn. sciences, Associate Professor, N. Chernov, doctor of techn. sciences, Professor, O. Antipina, cand. of techn. sciences, Associate Professor, L. Gural, cand. of techn. sciences, Associate Professor, K. Naumenko, cand. of techn. sciences, Associate Professor, O. Malinka, cand. of techn. sciences, Associate Professor, G. Stepanova, cand. of techn. sciences, senior off  
Odessa National Academy of Food Technologies

Copyright © 2021 by author and the journal «Scientific Works»

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>



**Abstract.** Technological expertise of food production is an extremely important competence for the production process. Technological expertise of food production has many points of contact with quality and safety management systems. In order to regulate the quality and safety of food products at the legislation level, it is indispensable for companies to implement quality and safety management systems that are harmonized with international standards. To implement the legal requirements, manufacturers must adhere to good hygiene and good manufacturing practices for the implementation of prerequisites for production, as well as the principles of the HACCP system. In practice, manufacturers are faced many problems that require a deep understanding, a scientific approach. One of the steps in the implementation of the HACCP system is a detailed description of the technological scheme of production and modes of technological processes. Validation of control measures is used to establish the correct technological regimes, because otherwise a hazard may arise, which will further affect the quality and safety of products. The paper provides recommendations for the selection of methods for validation of control measures of significant hazards in the production of milk and canned (fruits and vegetables) products as a necessary element of technological expertise and quality and safety management systems. It was provide a brief description of the such food groups as milk products and canned products (fruit and vegetable) from the technological expertise view of point. For both of these groups hazards have been identified in the technologies and significant hazards were detected. The validation methods of significant hazards control measures in the production of a specific group of food products were analyzed, that can improve deeper understanding of processes and, therefore, risk reduction in problem prevention and process management.

**Key words:** technological expertise, quality and safety management systems, food products, hazards, critical points, control measures, validation, water holding capacity, acid number of fat and peroxide number of fat

## ТЕХНОЛОГІЧНА ЕКСПЕРТИЗА, СИСТЕМИ МЕНЕДЖМЕНТУ ЯКОСТІ Й БЕЗПЕЧНОСТІ ХАРЧОВОЇ ПРОДУКЦІЇ. ВАЛІДАЦІЯ ЗАХОДІВ КЕРУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

А.І. Капустян, к.т.н., доцент, Н.К. Черно, д.т.н., професор, О.О. Антіпіна, к.т.н., доцент, Л.С. Гураль, к.т.н., доцент, К.І. Науменко, к.т.н., доцент, О.В. Малинка, к.т.н., доцент, Г.О. Степанова, к.т.н., ст. викл.

Одеської національної академії харчових технологій

**Анотація.** Технологічна експертиза виробництва харчової продукції – надважлива компетенція для виробничого процесу, яка має багато точок дотику з системами менеджменту якості та безпечності. Для урегулювання питань якості та безпечності харчової продукції на законодавчому рівні, обов'язковим для підприємств є запровадження систем менеджменту, які гармонізовано із міжнарод-

ними стандартами. Для реалізації законодавчих вимог, виробники повинні дотримуватись норм належної гігієнічної та виробничої практики для впровадження програм передумов на виробництві, а також принципів системи НАССР. На практиці виробники стикаються з безліччю проблем, які потребують глибокого розуміння, наукового підходу. Одним із кроків впровадження системи НАССР є детальний опис технологічної схеми виробництва та режимів технологічних процесів. Для встановлення коректних технологічних режимів застосовують валідацію заходів керування, адже в протилежному випадку можливим є виникнення небезпечного чинника, що у подальшому впливатиме на якість та безпечність продукції. У роботі надано рекомендації щодо підбору методів валідації заходів керування суттєвими небезпечними чинниками при виробництві молочної та консервованої (фрукти та овочі) продукції як необхідного елемента технологічної експертизи та систем менеджменту якості та безпечності. Надано коротку характеристику кожної групи харчової продукції; ідентифіковано небезпечні чинники та виявлено загальні суттєві небезпечні чинники, проаналізовано методи валідації заходів керування суттєвими небезпечними чинниками при виробництві конкретної групи харчової продукції.

**Ключові слова:** технологічна експертиза, системи управління якістю та безпечністю, харчова продукція, небезпечні чинники, критичні точки, заходи керування, валідація.

**Introduction. Problem formulation.** Technological expertise of food production is an extremely important competence for the production process. In a broad sense, technological expertise of food production investigates the issues of processing of raw materials, semi-finished products and products, technological modes of converting them into finished products, compliance with technological standards for quantitative and qualitative composition, raw materials and additional materials used, and the nature and sequence technological processes, methods of their implementation, selection of the necessary equipment, devices, models, working tools, placement of equipment within individual shops, etc. [1–2].

Technological expertise of food production has many points of contact with quality and safety management systems, so these concepts, in our opinion, should be considered in tandem.

Professional technological expertise in food production allows to produce consistently high quality, safe and competitive products, make informed decisions in the development of technological regimes, minimize material costs for equipment, energy and raw material losses, production of substandard products, etc. But in order to regulate the quality and safety of food products at the legislation level, it is indispensable for companies to implement quality and safety management systems that are harmonized with international standards, European legislation, the provisions of the Codex Alimentarius [3–6].

The most recognized today are the international quality management systems of the ISO 9000 and the safety management systems of the ISO 22000, BRC, IFS, FSSC 22000, Global GAP, SQF, which implement the principles of HACCP. The structure of the requirements of international standards is an interconnected set of rules, systematically structured processes for the purposeful prevention of risks of danger at certain stages or in food industries. Standards have the same purposes, so their requirements are similar and have a certain level of identity. The main differences between the standards are the modification of approaches to the implementation of the principles of HACCP, the interpretation of basic concepts and definitions, detailing the requirements [7–17].

In Ukraine, the basic food legislation is represented by the following standards [18–22]:

- Law of Ukraine № 771 “On basic principles and requirements for food safety and quality”;
- Law of Ukraine № 2042 “On state control over compliance with legislation on food, feed, by-products of animal origin, animal health and welfare”;
- Order of the Ministry of Agrarian Policy and Food of Ukraine № 590 “On approval of the Requirements for the development, implementation and application of permanent procedures based on the principles of the Food Safety Management System (HACCP)”;
- Law of Ukraine № 2639 “On information for consumers about food products”.

To implement the legal requirements, manufacturers must adhere to good hygiene (GHP) and good manufacturing practices (GMP) for the implementation of prerequisites for production, as well as the principles of the HACCP system. Today, there are a sufficient number of foreign and domestic methodical instructions, handbooks that explain the details, features of quality management systems and food safety, recommendations for their implementation. But in practice, manufacturers are faced many problems that require a deep understanding, a scientific approach. One of the steps in the implementation of the HACCP system is a detailed description of the technological scheme of production and modes of technological processes. Validation of control measures is used to establish the correct technological regimes, because otherwise a hazard may arise, which will further affect the quality and safety of products [3; 4].

Validation is an evidence obtaining that a control measure (or combination of control measures) will be able to effectively manage a significant dangerous factor of food product (ISO 22000: 2018) [16; 21]. Effective

validation requires the use of a risk management approach, a full understanding of production processes and increasing their resilience, through the introduction of new technologies. Thus, validation is a dynamic process. From the point of view of food developers and manufacturers, validation can provide the following benefits:

- deeper understanding of processes and, therefore, risk reduction in problem prevention and process management;
- reduction of the cost of eliminating non-compliance;
- reducing the risk of non-compliance with regulatory requirements.

The following approaches can be used to validate management measures:

- use of references to scientific or technical literature;
- for preliminary studies of the validation process or historical data on the application of the management measure;
- reliable examples from the practice of other organizations;
- scientifically substantiated experimental data;
- data collection under certain conditions of operations in the entire food production chain;
- mathematical modeling;
- data reconciliation;
- survey research.

**The purpose of the work** is to systematize the methods of validation of control measures to manage significant hazard in the production of certain groups of food products as a necessary element of technological expertise and quality and safety management systems.

**Tasks of work:**

- provide a brief description of the food group;
- identify hazards in the technology of a specific group and identify significant hazards;
- analyze the methods of validation of measures to manage significant hazards in the production of a specific group of food products.

**Milk products.** Milk is an unique natural product that is used directly for food, as well as a raw material for processing. Milk products include cream, sour milk products, ice cream, canned milk, cow butter and cheese.

Since milk is the main raw material for the production of drinking milk and processed products, its quality and safety will determine the levels of these indicators for the final product.

Milk that enters the dairy plant must meet the requirements of State Ukrainian standart DSTU 3662-2018 “Whole cow’s milk. Procurement requirements”. The standard regulates the physical, chemical and biological characteristics related to safety: milk purity groups, content of dangerous substances (toxic elements), antibiotics and hormones, radionuclides, etc., general bacterial contamination. The methods of delivery, packaging, labeling, as well as the conditions and terms of storage of milk from the producer must meet the requirements of the standard.

Before processing, milk must undergo several operations: determination of qualitative and quantitative characteristics, cooling, purification, normalization, homogenization, pasteurization and cooling to the required temperature.

The first principle of the HACCP system [3; 21] provides for the compilation of a list of potentially hazards, their analysis and review of control (precautionary) measures.

At the stage of preparation of milk for further technological processing there are the following hazards:

1. physical (foreign objects, animal wool, mineral impurities);
2. chemical (presence of excessive amounts of mercury, arsenic, lead, cadmium, zinc, copper, mycotoxins, pesticides, antibiotics and hormones, nitrates, radionuclides)
3. biological (presence of pathogenic microorganisms: *Salmonella* spp., *S. aureus*, *E. coli*, *Campylobacter* spp., *Yersinia* spp., *Streptococcus* spp., *L. monocytogenes*, etc.) [23].

Physical and chemical dangerous factors at the stage of raw material acceptance can be fully controlled using the current procedures of the General Principles of Food Hygiene *Codex Alimentarius*, Good Manufacturing Practice (GMP) and Good Hygienic Practice (GHP) [2–4].

Control measures for physical and chemical dangerous factors are control of sources of supply: establishment of technical conditions for raw materials and ingredients and certification of suppliers, which is a confirmation of the absence of dangerous biological, physical and chemical factors or their permissible values in products;

For physical hazards control it is necessary the constant technological control (eg use of magnets, metal detectors, sieves) and environmental control, ie ensuring that good manufacturing practices are followed and that the food product is not exposed to any physical contamination from buildings, production equipment or work surfaces.

For the control of chemical hazards the technological control of recipes, proper use and control of food additives and levels of their content are also used. It is necessary to follow the rules: proper isolation of non-food chemicals during storage and handling; control of accidental contamination from chemicals (for example, lubricants, chemicals for water and steam treatment, paints); labeling control, i.e. certifying that the final product has the correct label in terms of the list of ingredients and known allergens [23].

Each batch of milk is subject to incoming control. The test is performed on organoleptic parameters, temperature, purity group, acidity, mass fraction of fat and protein. The freshness of milk is determined by the titrated acidity. Fresh milk has an index of 16–18 °T. The value of the titrated acidity can be used in the first approximation to assess the sanitary and hygienic condition of the animals from which the milk was obtained.

Bacterial contamination and the presence of inhibitory substances are checked at least once every 10 days. If the enterprise (small capacity) does not have a bacteriological laboratory, samples of raw materials are sent for analysis to a specialized accredited laboratory.

Milk with high bacterial contamination and the presence of harmful and pathogenic microflora is not suitable for the production of high quality dairy products, especially cheese [24].

The most significant hazard in the production of drinking milk and dairy products is biological. Milk has an indicator of water activity in the range of 0.99–0.95, which determines the possibility of growth of all types of microorganisms, including pathogens [25].

Raw milk contains many groups of substances with antimicrobial activity that protect it from spoilage and pathogenic growth of bacteria: lactoperoxidase system, lactoferrin and other proteins. The period during which the bactericidal properties of milk (bactericidal phase) are detected depends on the time elapsed from milking to cooling, the cooling temperature and the initial number of microorganisms. To extend the bactericidal phase up to 24 hours, the milk should be cooled immediately after milking to 8 °C, and up to 48 hours milk should be cooled to 0 °C. When heated to 60 °C milk loses bactericidal properties [24].

Control measures to prevent biological hazards are supplier control over compliance with the HACCP program; proper control of cooling and storage time of milk to minimize the growth of microorganisms before processing operations; cleaning and disinfection, which can eliminate or reduce the levels of microbiological contamination; rules and regulations of personal and industrial hygiene that can reduce the levels of microbiological contamination.

The control point for controlling a biohazard is the stage of pasteurization or sterilization of milk to kill microorganisms. At the same time the duration and temperature of processing of raw materials are controlled.

Different approaches are used to validate control measures [3,4]. For milk products, there are large arrays of research data and practical experience on the development of microflora under different conditions. Therefore, the validation of control measures for biological hazards will include references to regulations, scientific and technical literature, scientifically validated experimental data and reliable examples from the practice of using pre-cooling, pasteurization and sterilization of milk and milk products.

It is known that the efficiency of pasteurization, or the degree of destruction of microorganisms, depends on the qualitative and quantitative composition of their raw materials. If there are many heat-resistant bacteria in milk, the efficiency of pasteurization decreases, and with the predominance of psychrophilic races – increases. The reason for the high content of heat-resistant lactic acid bacteria in milk is a violation of sanitary and hygienic rules during milking and cooling on farms, as well as during transportation. The effectiveness of pasteurization on bacteria contained in milk depends on its duration and temperature, type of pasteurizer.

In practice, the following pasteurization modes are used: *short-term* – heating to 72–76 °C with holding at this temperature in the current holder for 15–20 s; *long*, or *low-temperature* – heating to 63–65 °C with holding for 25–30 min; *instantaneous* – 85 °C and above without endurance. These modes of pasteurization provide a fairly complete destruction of the vegetative forms of bacteria in milk. In the dairy industry, two types of sterilization are used: long-term in containers at a temperature of 103–125 °C with a holding time of 15–20 min in devices of periodic, semi-periodic and continuous action; short-term in the flow at a temperature of 135–150 °C with a holding time of 2–4 s and aseptic bottling [24].

Tasks of processes validation of heat treatment of milk are confirmation of correctness of development of technological regulations and the established parameters of process, confirmation of possibility of the equipment to provide maintenance of necessary values of parameters. Execution of tasks is confirmed by laboratory researches of quality and safety indicators which should correspond to State Ukrainian standard values, absence of morbidity of consumers owing to consumption of dairy products, the analysis of results of checks of Derzhspozhyvstandart and complaints from the population on this type of production.

In the further processing of milk to obtain fermented milk products, cheeses, butter, etc. to prevent secondary contamination, measures are required to comply with sanitary and hygienic requirements and GMP and GHP, as well as appropriate conditions for packaging and storage of finished products.

**Canned fruit and vegetable products.** Vegetables, fruits, berries are an important source of vital and essential substances: digestible (sugars, starch) and indigestible carbohydrates (pectin substances, hemicelluloses, cellulose, which play the role of dietary fiber), vitamins, minerals, organic acids, polyphenols, antioxidants, phytoncides. Therefore, fruits and vegetables are an integral part of the daily human diet [26–27].

The most fruits and vegetables spoil quickly due to the presence of microorganisms and enzymes. It is possible to slow down or stop the vital activity of microorganisms and inactivate enzymes through the use of different canning methods which makes it possible to obtain fruits and vegetables with long-term storage of their nutritional and taste properties. Conservation methods based on the principle of suspended animation are effective. Among them the restraining the vital activity of microorganisms under the influence of physical or chemical factors (storage of food products at low temperatures or in a controlled gas atmosphere, adding preservatives or an increased concentration of soluble substances), cessation of their vital activity under the influence of high temperatures, electric current, ionizing radiation, ultrasound, adding substances with antimicrobial action, mechanical removal of microorganisms from the product (sterilizing filtration). Depending on the implementation methods, the methods of canning fruits and vegetables are divided into physical (heat treatment, ionizing radiation, cooling and freezing, drying), chemical (adding sugar until its concentration in the product reaches 60–65%, sorbic acid and sodium benzoate up to 0,1%, antibiotic substances, for example nisin), microbiological (lactic acid and alcoholic fermentation) and a combination in various variants of the previous canning methods. When canning fruits and vegetables, the organoleptic properties and nutritional value of the finished product change due to the transformation of raw materials, the formation of new compounds, used food components and additives. As a result of the use of various canning methods, a wide range of products is produced: canned vegetables and fruits and berries (sealed in an airtight container, sterilized, pasteurized, aseptically canned, prepared by a combination, microwave, radiation method, etc.), fermented (pickled, salted, pickled), dried and frozen fruits and vegetables. Most canned fruits and vegetables are sterilized (at a temperature of 110–120 °C), and pasteurized (at a temperature below 100 °C) are vegetable marinades, tomato sauce, fruit soups, etc. Aseptic canning involves short-term heat treatment of the product and its packaging in sterile containers under sterile conditions. This makes it possible to obtain high quality products and preserve the natural properties of raw materials [26–27].

According to the methods of preparation and purpose, vegetable and fruit canned food is divided into natural and pickled canned food, juices, drinks, puree, pastes, sauces, creams, condiment, semimanufactures, canned food for baby and diet food. Vegetables are also used to produce snacks and canned food, concentrated tomato products, and fruit and berries are used to produce compotes, syrups, extracts, fruit and berry confectionery, jellies, cocktails, fruits and berries that are mashed or crushed with sugar.

The formation of the quality and safety of canned fruits and vegetables is influenced by such factors: type and quality of the primary (basic) and additional materials and also supplements, their intended purpose (target use), method of canning, production technology, type and quality of the packaging, especially one. Dangerous chemicals, physical and biological factors in the composition of canned foods can cause (make) disease or injury.

Practical experience and literary sources show that hazards of biological origin in the processing (conversion) fruits and vegetables are mainly microorganisms that can be source cause food poisoning. *Bacillus subtilis* and *Staphylococcus* can grow in fruits and *Bacillus Aerobacter*, *Ervinia*, *Flavobacterium*, *Achromobacter*, *Cellulomonas*, *Chromobacterium*, *Streptococcus*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Micobacterium*, *Phytomonas*, *Sarcina*, *Staphylococcus*, *Serratia*, *Vibrio*, *Esherechia* can multiply in vegetables. Dangerous non-spore-forming bacteria *Salmonella*, *Listeria* and pathogenic strains *E. coli* can get to vegetable raw materials (crude) on stage of its cultivation through water and natural fertilizers. Non-safe microorganisms can enter the finished canned fruit and vegetable products at any stage of processing as a result of cross contamination, and their source can be workers, equipment, and packaging materials. The spore-forming bacterium *Clostridium botulinum* is especially dangerous for canning factories as it can produce a deadly toxin in an anaerobic environment. The vegetative forms and spores of *C. botulinum* are widespread in the environment (soil, water). Any materials can be contaminated by them. The spore-forming ability of *C. botulinum* allows it to survive in the harsh conditions of heat and chemical treatments [28–29].

The toxin of this bacterium can be inactivated at a temperature of 100 °C. Due to inadequate personal hygiene of the staff, products can be contaminated with viruses such as hepatitis A virus, rotavirus, parasitic protozoa and worms. If heat treatment is disturbed, molds can develop in low acid foods as *Byssochlamys fulva*, *Talaromyces flavus*, *Neosartorya fischeri* etc. They are able to form spores and therefore can withstand heat treatment. Non-observance of heat treatment or violation of the tightness of the container can spoil canned food due to the presence of yeast. Yeast growth is accompanied by the formation of alcohol and a large amount of carbon dioxide, which leads to ballooning. In general, yeast and molds are not biohazardous in finished products. The potential danger of molds and yeasts is that as a result of their vital activity they are able to utilize

acids and thereby change the pH of the product environment. This can promote the development and reproduction of *C. botulinum*. However, some types of molds can produce toxic metabolic products (mycotoxins), which are classified as chemical hazards [26].

Chemical hazards of processed fruits and vegetables are represented by substances that can occur naturally (mycotoxins and toxins, allergens, cyanogenic glycosides, highly toxic alkaloids), on purpose (pesticides, nitrate fertilizers, plant growth regulators, food additives), not on purpose or by mistake (toxic elements and their mixtures, radionuclides, dioxins and dioxin-like compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons, disinfectants and detergents, polychlorinated biphenyls, lubricants, glue, paint, prohibited substances) are incorporated into the product, as well as appear in it during the production process (furfural, hydroxymethylfurfural, nitrosamines). They can cause disease or damage due to immediate or long-term effects. Specially added chemicals do not pose a hazard if used in the recommended safe doses. Substances that enter the product accidentally do not pose a significant threat to human health, since their control at factories is carried out according to the supplier's guarantees for each batch of raw materials (their content must not exceed permissible levels), the use of permitted packaging materials and industrial chemicals. The formation of substances with carcinogenic properties in products (furfural, hydroxymethylfurfural and N-nitrosamines) is prevented by the modes of heat treatment and duration of storage. Patulin is the most widespread mold mycotoxin in fruit and vegetable raw materials but aflatoxin B1 can be found in canned cereals. Special attention is paid to the control of especially dangerous patulin. Its main producers are rot pathogens of the genus *Penicillium*, *Aspergillus* and *Byssoschlamys*. *P. expansum* is the most important producer of patulin. Rotten, moldy, bruised or damaged apples are most often contaminated with patulin. It is found in high concentrations in fruit and vegetable juices (especially apple juice), compotes, purees and jams. *P. expansum* toxin causes poisoning, often fatal [29].

Hazardous factors of physical origin in canned food include any potentially dangerous foreign objects and materials that are naturally not in food, for example, glass, metal, wood fragments, small pebbles. Accidental consumption causes physical injury (cuts, bleeding, broken teeth) or suffocation [26–27].

Due to the control of agricultural technologies, traceability, implementation and effective functioning of the program, prerequisites, most hazards are not a threat to human health. Vegetative and protozoan pathogenic microorganisms (for example, *E. coli*, *Salmonella*, *C. botulinum*, *Cryptosporidium parvum*), mycotoxins (patulin), metal and glass fragments should be considered as significant hazards in the production of fruits and vegetables.

The plant raw material supplied for processing is microbiologically seeded. Pathogenic microorganisms have specific needs for life and growth. In the absence of the elements necessary for their life, moisture, temperature, air oxygen or its absence, they stop growing and reproduce, and in some cases they die off.

The most common causes of microbiological spoilage are canned food that has not undergone proper heat treatment at certain pH values of the product. The characteristic signs of the bombing caused by the bacteria *C. botulinum* are the formation of large amounts of gases in canned food. In this case, the tightness of the cans may be disturbed, the appearance of the product may change, and turbidity may appear. *C. Botulinum* toxins are destroyed by boiling for more than 10 minutes. The pH of the environment plays an important role in the life of *C. botulinum*. Its spores do not germinate or develop in foods with a pH of less than 4.8 (the Codex Alimentarius has chosen pH 4.6 as the boundary between acidic and low acid foods). The use of moderate temperatures ensures the destruction of all non-spore-forming bacteria or all vegetative cells in low-acid and acidic foods. In the production of low-acid canned food, it is necessary to apply high-temperature heating above 100 °C under pressure to destroy *C. botulinum* spores or spores of other spore-forming microorganisms. *C. botulinum* spores are not hazardous in acidic cans. Since only vegetative cells need to be destroyed in acidic foods, boiling or hot pouring is used for this. Controlling the content of microorganisms in processed fruits and vegetables is possible by the indicator of water activity ( $a_w$ ), this water is available to microorganisms vital activity. A common method for determining this indicator is the use of electronic hydrometers with a touch sensor. Most food products have  $a_w > 0.95$ . Most bacteria, yeasts and molds grow in these conditions. *C. botulinum* spores are suppressed at  $a_w \leq 0.93$ , while  $a_w = 0.85$  provides a wider safety margin. For example, the indicator  $a_w$  can be reduced by adding water-binding dry substances such as sugars (mass fraction 60–65%) or salt (mass fraction 7–10). The growth of some *C. botulinum* strains is inhibited at a salt concentration of 10% (equivalent to  $a_w \sim 0.93$ ), and at a salt content of 7%, their growth is possible, but there is no data on the creation of toxins by them. The recipe must be developed in advance and very precisely followed during the production process of the product to ensure that the required  $a_w$  is achieved.  $a_w = 0.93$  with the simultaneous application of pasteurization, when vegetative cells are destroyed, provide industrial *C. botulinum* sterility. The critical moment of control is the insertion of ingredients and the achievement of the required temperature in the thickness of the final product. Such products include syrups, jams and preserves, fruit and berry toppings, and so on. If the latter option is used to control industrial sterility, then it is necessary to record the received data and keep records. They will prove that this regime does indeed achieve industrial sterility. Determination of microbiological safety indicators by classical

methods is a long process. An alternative to them can be convenient to use ready-made commercial test systems for the rapid determination of microorganisms (petrifilms with various chromogenic substrates for the determination of *E. coli*, *S. aureus*, molds and yeasts and a luminometer, whose operation is based on the principle of bioluminescence) [26].

Patulin control in plant raw materials (mainly apples) at the acceptance stage is carried out according to the supplier's guarantees for each batch (only apples harvested from trees are accepted). Patulin levels can increase during storage. Therefore, after the stage of storage of raw materials, it is necessary to reject damaged and battered apples or cut off rotten and moldy apples. The mass fraction of patulin is determined in the finished products of processing fruits and vegetables (mainly in juice products). The optimum temperature for patulin formation is in the range of 21–30 °C. The toxin is heat resistant and can be stored during technological processing. Patulin is quite stable in an acidic environment at pH = 3.5–5.5 even at elevated temperatures and labile in an alkaline environment. During industrial processing of vegetable raw materials, for example, apples, by vacuum concentration and short-term pasteurization (90 °C for 10 minutes), the concentration of patulin in the juice is reduced by only 18.4–18.8%. Its level decreases slightly during the storage of packed juice. The Codex Alimentarius Commission has approved apple products containing patulin residues up to 50 µg/kg. Various types of chromatography are used to detect, identify and quantify mycotoxin patulin: one- and two-dimensional thin layer chromatography for serial studies; high performance liquid chromatography with UV photometric and fluorimetric detection for serial and arbitration analyzes. Currently, the main means of monitoring this mycotoxin is liquid chromatography with mass spectroscopy. However, the future in the field of analysis of patulin, as well as mycotoxins in general, lies in more accurate and specific immunochemical methods, which are based on antigen-antibody interaction. Aflatoxin is determined by immunosensory analysis thanks to optical immune biosensors, which also make it possible to determine other low molecular weight compounds (heavy metals, pesticides, some toxins) [29].

Physical hazards and their source are easy to identify. For this, the product is passed through metal detectors to detect metal particles (metal debris can get into the product at the stage of grinding the raw materials and in case of damage to the filter), through X-ray equipment or another defect detection system to identify fragments of glass containers. A visual inspection of the equipment for broken or missing metal parts is also used. The production line is inspected for broken glass if the container is mechanically processed. Before packaging the product, the container is inspected to detect broken glass if the container is handled manually. The liquid product, which contains physical hazards, is directed to pass through filtering devices or is separated, passed through magnetic traps [26–27].

#### Conclusions:

1. It was provide a brief description of the such food groups as milk products and canned products (fruit and vegetable) from the technological expertise view of point.
2. For both of these groups hazards have been identified in the technologies and significant hazards were detected.
3. The validation methods of significant hazards control measures in the production of a specific group of food products were analyzed, that can improve deeper understanding of processes and, therefore, risk reduction in problem prevention and process management.

#### References:

1. Смоляр В.І. Сучасні проблеми ідентифікації та фальсифікації харчових продуктів. Проблеми харчування. 2007. № 2. С. 15–21.
2. Мего-Інфо – Юридичний портал № 1. URL: [http://mego.info/матеріал/29-технологічна\\_експертиза](http://mego.info/матеріал/29-технологічна_експертиза)
3. Лозова Т.М. Управління якістю та безпечністю продукції харчової галузі : підручник / Тетяна Михайлівна Лозова, Іван Васильович Сирохман. Львів : 2018. 398 с.
4. Управління безпечністю продуктів харчування: практичний посібник / В.В. Стибель, М.Р. Сімонов. Львів : ТзОВ Галицька видавнича спілка, 2018. 230 с.
5. Лисенко О. Безпечність продуктів харчування: особливості схеми сертифікації за FSSC 22000. Управління якістю. 2018. № 6. С. 18–24.
6. Зозуля І.В. Безпечність та якість продуктів в Україні в умовах євроінтеграції: питання удосконалення законодавства. Форум права. 2017. № 4. С. 80–86.
7. Hulebak K.L., Schlosser W. Hazard analysis and critical control point (HACCP) history and conceptual overview. Risk Anal. 2002, Jun 22(3):547-552
8. About BRC Global Standards. Overview. [Website]. 2018. URL: <https://www.brcglobalstandards.com/> (viewed on: 12.05.2018)
9. International Featured Standards – IFS [Website]. 2018. URL: <https://www.ifs-certification.com/index.php/en/ifs> (viewed on: 15.05.2018)

10. GLOBALG.A.P. – The Worldwide Standard for Good Agricultural Practices. [Website]. 2018. URL: <https://www.globalgap.org> (viewed on: 17.05.2018)
11. Legal status of FSSC 22000. Certified Organizations. [Website]. 2018. URL: <http://www.fssc22000.com/documents/about-us.xml?lang=en> (viewed on: 18.05.2018)
12. International Organization for Standardization [Website]. 2018. URL: <http://www.iso.org/ob> (viewed on: 21.05.2018)
13. ISO/TC 34/SC 17 Management systems for food safety [Website]. 2018. URL: <https://committee.iso.org/home/tc34sc17> (viewed on: 24.05.2018)
14. ISO 22000 revision Why was ISO 22000 revised? [Website]. 2018. URL: <https://www.iso.org/iso-22000-revision.html> (viewed on: 27.05.2018)
15. A Certification for Every Link in the Food Chain [Website]. 2018. URL: <http://www.sqfi.com/about-sqfi/> (viewed on: 29.05.2018)
16. What is GFSI. About GFSI [Website]. 2018. URL: <http://www.mygfsi.com/> (viewed on: 03.06.2018)
17. Recommended International Code of Practice. General principles of food hygiene. Codex Alimentarius Commission CAC/RCP 1-1969, Rev. 4-2003. Annex: Hazard Analysis and Critical Control Point (HACCP) system and guidelines for its application. FAO/WHO. 1969. URL: [http://www.codexalimentarius.net/web/standard\\_list.do?lang=en](http://www.codexalimentarius.net/web/standard_list.do?lang=en)
18. Закон України 771 “Про основні принципи та вимоги до безпечності та якості харчових продуктів”. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/771/97-вр>
19. Закон України 2042 “Про державний контроль за дотриманням законодавства про харчові продукти, корми, побічні продукти тваринного походження, здоров’я та благополуччя тварин”. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2042-19>
20. Національний стандарт України “Системи управління якістю: Вимоги (ДСТУ ISO 9001:2015)”. URL: <http://khoda.gov.ua/image/catalog/files/%209001.pdf>
21. Національний стандарт України “Системи управління безпечністю харчових продуктів: Вимоги до будь-яких організацій харчового ланцюга (ДСТУ ISO 22000:2007)”. URL: [https://test1.haccp.center/assets/files/DSTU\\_ISO\\_22000-2007.pdf](https://test1.haccp.center/assets/files/DSTU_ISO_22000-2007.pdf)
22. Про затвердження Вимог щодо розробки, впровадження та застосування постійно діючих процедур, заснованих на принципах Системи управління безпечністю харчових продуктів (НАССР). Наказ № 590 від 1.10.2012. із змінами № 429 від 17.10.2015. Київ : Мін-во аграрної політики та продовольства. URL: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/z1517-15>
23. Система НАССР : довідник. Львів : НТЦ “Леонорм-Стандарт”, 2003. 218 с.
24. Машкін М.І., Париш Н.М. Технологія молока і молочних продуктів : навчальне видання. К. : Вища освіта, 2006. 351 с.
25. Голубева Л.В. Технологія молока и молочних продуктів. Молочные консервы : учебник и практикум для вузов. М. : изд-во Юрайт, 2019. 392 с.
26. Технологія консервування плодів, овочів, м’яса і риби / за ред. Б.Л. Флауменбаума. К. : Вища школа, 1995. 301 с.
27. Флауменбаум Б.Л. Фізико-хімічні і біологічні основи консервного виробництва / Б.Л. Флауменбаум, А.Т. Безусов, В.М. Сторожук, Г.П. Хомич. Одеса : Друк, 2006. 400 с.
28. Посібник для малих та середніх підприємств плодоовочевої галузі з підготовки та впровадження системи управління безпечністю харчових продуктів на основі НАССР / Г. Василенко, Г. Миронюк, О. Дорофєєва. К. : Міжнародний інститут безпечності та якості харчових продуктів (IIFSQ), 2008. 126 с.
29. Микотоксин патулін: продуценти, біологічне діяння, індикація в пищевих продуктах / Н.Ф. Стародуб, Л.Н. Пилипенко, А. В. Егорова, И. В. Пилипенко. Современные проблемы токсикологии. 3/2008. С. 50–57.
30. Експрес-методи дослідження безпечності та якості харчових продуктів : навч. посібник / В.В. Євлаш, С. О. Самойленко, Н.О. Отрошко, І.А. Буряк. Х. : ХДУХТ, 2016.

Cite as

A. Kapustian, N. Chernov, O. Antipina, L. Gural, K. Naumenko, O. Malinka. Technological expertise, quality and safety management systems of food products. validation of the technological processes control measures // Scientific Work. / Odessa National Academy of Food Technologies. Odessa, 2021. Volume 85, Issue 2. P. 60 – 67.

Отримано в редакцію 11.05.2021

Прийнято до друку 20.07.2021

Received 11.05.2021

Approved 20.07.2021

УДК 637.521.47.04–021.465:001.891

DOI <https://doi.org/10.15673/swonaft.v2i84.1879>

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЯКІСНИХ ПОКАЗНИКІВ М'ЯСНИХ ПАШТЕТІВ, ЗБАЛАНСОВАНИХ ЗА ЖИРНОКИСЛОТНИМ ТА ВІТАМІННИМ СКЛАДОМ

<sup>1</sup>Котляр Є.О., канд. техн. наук, доцент, <sup>2</sup>Топчий О.А., канд. техн. наук, доцент,  
<sup>1</sup>Чабанова О.Б. канд. техн. наук, доцент, <sup>3</sup>Левчук І.В., д-р техн. наук, ст. наук. співробітник,  
<sup>1</sup>Паламарчук А.С., канд. техн. наук, доцент  
<sup>1</sup>Одеська національна академія харчових технологій  
<sup>2</sup>Національний університет харчових технологій  
<sup>3</sup>ДП УКРМЕТРТЕСТСТАНДАРТ

Copyright © 2021 by author and the journal «Scientific Works»

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>

**Анотація.** Сучасні темпи нарощування обсягів виробництва та розширення асортименту традиційних харчових продуктів лише частково вирішують проблему дефіциту повноцінних білків, поліненасичених жирних кислот, вітамінів та мінеральних речовин, проте не в змозі забезпечити збалансованість раціону за основними поживними речовинами.

Аналіз тенденцій розвитку світового ринку свідчить про щорічне зростання асортименту традиційних харчових продуктів на рівні 2...3 %, а продуктів для здорового харчування на 40...50 %. Проте, у цьому напрямку вітчизняна галузь суттєво відстає від Японії, Західної Європи, США, де 80...90 % населення забезпечено продуктами для адекватного харчування, тоді як в Україні їх частка значно менша.

Враховуючи вищезазначене, набуває актуальності створення вітамінізованих купажів рослинних олій та білково-жирових емульсій на їх основі, з метою часткової заміни тваринних жирів на білково-жирові емульсії (БЖЕ) у рецептурах м'ясних паштетів. Це дозволить скоригувати раціони харчування незамінними нутрієнтами, досягти необхідного співвідношення  $\omega$ -6:  $\omega$ -3 жирних кислот, вітамінів:  $\beta$ -каротину та токоферолу і розширити асортимент м'ясних виробів збалансованого складу.

У статті розглянута розробка рецептур м'ясних паштетів з використанням білково-жирових емульсій (БЖЕ) на основі вітамінізованих купажованих рослинних олій (ВКРО). Досліджено якісні показники: органолептичні, структурно-механічні та функціонально-технологічні нових рецептур м'ясних паштетів з метою збагачення біологічно активними компонентами. Покращено консистенцію, розроблено 10 нових рецептур м'ясних паштетів.

**Ключові слова:** м'ясні паштети, технологія, консистенція, вітамінізовані купажовані рослинні олії (ВКРО), білково-жирові емульсії (БЖЕ), структурно-механічні, емульгуюча здатність, якісні показники.

## STUDY OF QUALITY INDICATORS OF MEAT PATE BALANCED BY FAT AND ACID AND VITAMIN COMPOSITION

<sup>1</sup>Ye Kotlyar, PhD, Associate Professor, <sup>2</sup>O. Topchiy, PhD, Associate Professor,  
<sup>1</sup>O. Chabanova, PhD, Associate Professor, <sup>3</sup>I. Levchuk, Doctor of Technical Sciences, Senior Researcher,  
A. Palamarchuk, Ph.D, Associate Professor  
<sup>1</sup>Odessa National Academy of Food Technologies  
<sup>2</sup>National University of Food Technologies  
<sup>3</sup>SE UKRMETRTTESTSTANDART

**Abstract.** Modern rates of increasing production volumes and expanding the range of traditional food products partially solve the problem of deficiency of complete proteins, polyunsaturated fatty acids, vitamins and minerals, but they are not able to ensure a balance of the diet in terms of basic nutrients.

Analysis of trends in the development of the world market indicates an annual growth of the range of tradi-

tional food products at the level of 2-3%, and products for healthy eating by 40-50%. However, in this direction, the domestic industry lags significantly behind Japan, Western Europe, the USA, where 80 ... 90% of the population is provided with food for adequate nutrition, while in Ukraine their share is much smaller.

Considering the above, the creation of fortified blends of vegetable oils and protein-fat emulsions based on them, with the aim of partially replacing animal fats with protein-fat emulsions (BFA) in recipes for meat pates, becomes relevant. This will make it possible to adjust the diet with essential nutrients, to achieve the required ratio of  $\omega$ -6:  $\omega$ -3 fatty acids, vitamins:  $\beta$ -carotene and tocopherol, and to expand the range of meat products with a balanced composition.

The article discusses the development of recipes for meat pates using protein-fat emulsions (BFA) based on fortified blended vegetable oils (SKRO). Qualitative indicators were investigated: organoleptic, structural-mechanical and functional-technological new recipes of meat pates with the aim of enrichment with biologically active components. Improved consistency, developed 10 new recipes for meat pates.

**Key words:** meat pates, technology, consistency, fortified blended vegetable oils (VKRO), protein-fat emulsions (BZhE), structural and mechanical, emulsifying ability, quality characteristics.

Актуальна проблема сьогодення – підвищення харчової та біологічної цінностей продуктів харчування. Особлива увага при цьому приділяється м'ясній продукції. Так, наприклад, технологія виробництва м'ясних паштетів передбачає використання різноманітних за своїми властивостями видів сировини тваринного і рослинного походження, що визначає застосування різних способів обробки. Комбінуючи варіння, бланшування, пасерування, обсмажування, гомогенізацію та інші види термічного і механічного впливів, отримують ніжний продукт, що відрізняється приємним смаком, запахом і кольором [1-4].

У сучасному виробництві значного поширення набули два напрямки виробництва паштетів на м'ясній основі. Перший – виробництво тонкоподрібнених паштетів з свинини, яловичини, птиці, субпродуктів з додаванням солі і прянощів. Другий – створення багатокомпонентних паштетів на м'ясній основі з додаванням овочів, круп, зелені та функціональних збагачувальних компонентів.

На сьогодні головною інновацією виробників є створення продуктів збалансованого складу для адекватного харчування. Сучасний споживач позитивно реагує на знижений вміст жиру в продуктах, короткий термін їх зберігання, збагачення різними натуральними харчовими добавками, про- та пребіотиками тощо. Такі продукти створюються на основі медико-біологічних вимог до їх харчової, біологічної та енергетичної цінності. Кількість таких продуктів на світовому ринку зростає з кожним роком і, за прогнозами спеціалістів, у найближчому майбутньому вони на 30...50 % замінять традиційні вироби [1].

Сучасні принципи створення високоякісних харчових продуктів засновані на виборі та обґрунтуванні певних видів сировини у таких співвідношеннях, які б забезпечували прогнозовану якість, споживні й функціональні властивості та максимальну збалансованість харчових компонентів за хімічним складом готової продукції.

Правильне здорове, збалансоване та раціональне харчування містить всі необхідні вітаміни, поживні речовини, білки, жири і вуглеводи також зміцнює організм і підвищує імунітет, а це означає, що і покращує здоров'я.

Рекомендації медичних установ і ВООЗ свідчать, що 15...30 % загальної енергії організм людини повинен отримувати від споживання дієтичних жирів, в тому числі менше 10 % від споживання НЖК, 6...10 % – від ПНЖК ( $\omega$ 6 – 5...8 %,  $\omega$ 3 – 1...2 %), 10...15 % від МНЖК і менше 1 % від споживання транс-ізомерів жирних кислот. Рекомендований верхній рівень холестеролу в їжі складає 300 мг/добу. Вчені довели, що для здоров'я людини нормальним є регулярне вживання продуктів, які містять довголанцюгові ПНЖК, зокрема ейкозапентаєнову чи докозагексаєнову жирні кислоти [5-7]. Надзвичайно важливим є співвідношення між жирними кислотами. Хоча існує думка, що чим менше жиру в дієті, тим краще, але слід пам'ятати, що деякі жирні кислоти є есенціальними в харчових продуктах.

Задачею дослідників є досягнення відповідної кількості ліпідів і необхідного профілю жирних кислот для оптимізації композиції з точки зору функціональних властивостей м'ясних продуктів. Для цього використовують часткову заміну жировмісної сировини рослинними оліями, що не містять холестеролу, зокрема – оливковою, кукурудзяною, соєвою, соняшниковою, ріжєвою, лляною, горіховою, гарбузовою тощо [8-10].

Зміна ліпідної фракції відбувається шляхом заміщення тваринних жирів іншими жирами (в основному рослинними оліями і ліпідами, отриманими при переробці продуктів моря) з метою досягнення оптимального співвідношення  $\omega$ 3: $\omega$ 6 і ПНЖК:НЖК.

Створення збалансованих рецептур м'ясних продуктів підвищеної харчової цінності з поліпшеним жирнокислотним складом і збагачених жиророзчинними вітамінами можна розглядати як важливий напрямок в сучасному харчуванні, що визначає тенденцію розвитку ряду суміжних галузей м'ясопереробної промисловості. Сучасне виробництво продуктів харчування перейшло на новий щабель

розвитку, коли продовольча програма повинна вирішувати проблему задоволення не тільки потреб населення в окремих харчових продуктах, а й забезпечувати їх збалансованість за основними нутрієнтами [11].

Тому, одним з перспективних напрямків досліджень є удосконалення технологій і розробка рецептур м'ясних паштетів з додаванням купажованих рослинних олій, збагачених жиророзчинними вітамінами або БЖЕ, створених на основі вітамінізованих купажованих рослинних олій і білків, з метою покращення збалансованості жирнокислотного та вітамінного складів, якісних характеристик готової продукції та підвищення засвоюваності, а також розширення асортименту [12-17].

Метою роботи була розробка технології м'ясних паштетів збалансованого складу з використанням вітамінізованих купажованих рослинних олій і БЖЕ на їх основі; вивчення показників якості та безпеки розроблених рецептур м'ясних паштетів, збалансованих за жирнокислотним та вітамінним складом і дослідження їх впливу на основні функції організму; дослідження їх структурно-механічних характеристик.

При розробці рецептур м'ясних паштетів керувались наявністю м'ясної сировинної бази, доступністю і економічною доцільністю використання БЖЕ на основі вітамінізованих купажованих рослинних олій.

В процесі роботи нами було створено вісім рецептур паштетів з м'яса птиці із використанням розроблених БЖЕ, що входили до складу рецептури в кількості 15...20 % та дві рецептури з вітамінізованими купажованими рослинними оліями двокомпонентного та трикомпонентного складів у кількості 10 %. Контролем були зразки паштетів, виготовлені згідно ДСТУ 4432:2005, які містили 10 % свинячого шпигу.

В якості основної сировини у рецептурах паштетів ми використовували куряче та індиче м'ясо (попередньо бланшоване), печінку курячу (попередньо бланшовану), яйця курячі. Дана сировина забезпечує дієтичність продукту, збалансовує виробу за амінокислотним складом. Також в рецептуру дослідних зразків входили такі інгредієнти, як морква пасерована, цибуля пасерована, манка, хліб пшеничний (попередньо гідратований). Внесення розроблених вітамінізованих купажованих рослинних олій та БЖЕ на їх основі дозволяє збалансувати продукт за жирнокислотним та вітамінним складом.

Шляхом системного підходу удосконалено виробництво м'ясних паштетів збалансованого складу та досліджено можливість заміни тваринних жирів на створені ВКРО або БЖЕ на їх основі. Запропоновані рецептури паштетів включають м'ясо птиці, печінку, розроблені ВКРО двокомпонентного та трикомпонентного складів в кількості 10 % або БЖЕ в кількості 15...20 % та інші інгредієнти згідно рецептур, які наведено в таблиці 1. Внесення розроблених вітамінізованих купажованих рослинних олій та БЖЕ на їх основі дозволяє збалансувати продукт за жирнокислотним та вітамінним складом. Контролем були зразки, виготовлені згідно ДСТУ 4432:2005, які містили 10 % свинячого шпигу.

**Таблиця 1 - Рецептури м'ясних паштетів з використанням ВКРО та БЖЕ на їх основі**

| Сировина                                 | Контроль<br>за ДСТУ<br>4432:2005 | Варіант рецептури |     |     |     |     |     |     |     |     |      |
|------------------------------------------|----------------------------------|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
|                                          |                                  | № 1               | № 2 | № 3 | № 4 | № 5 | № 6 | № 7 | № 8 | № 9 | № 10 |
| Кількість основної сировини, % на 100 кг |                                  |                   |     |     |     |     |     |     |     |     |      |
| Курятина бланшована                      | 35                               | 36                | 38  | 40  | 41  | 35  |     |     |     |     |      |
| Індиче м'ясо бланшоване                  |                                  |                   |     |     |     |     | 36  | 38  | 40  | 41  | 35   |
| Печінка куряча бланшована                | 13                               |                   |     |     |     |     |     |     |     |     |      |
| Свинний шпик                             | 10                               | -                 | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -    |
| ВКРО                                     | -                                | -                 | -   | -   | -   | 10  | -   | -   | -   | -   | 10   |
| БЖЕ № 1 або № 2                          | -                                | 20                | 18  | 16  | 15  | -   | 20  | 18  | 16  | 15  | -    |
| Хліб                                     | 10                               | 3                 | 3   | 3   | 3   | 5   | 3   | 3   | 3   | 3   | 5    |
| Яйця курячі                              | 4                                |                   |     |     |     |     |     |     |     |     |      |
| Морква                                   | 5                                |                   |     |     |     |     |     |     |     |     |      |
| Цибуля                                   | 5                                |                   |     |     |     |     |     |     |     |     |      |
| Манка                                    | 4                                | -                 | -   | -   | -   | 4   | -   | -   | -   | -   | 4    |
| Вода для гідр.                           | 14                               |                   |     |     |     |     |     |     |     |     |      |

Таблиця 1 - Рецептури м'ясних паштетів з використанням ВКРО та БЖЕ на їх основі

| Сировина                                                      | Контроль<br>за ДСТУ<br>4432:2005 | Варіант рецептури |     |     |     |     |     |     |     |     |      |
|---------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
|                                                               |                                  | № 1               | № 2 | № 3 | № 4 | № 5 | № 6 | № 7 | № 8 | № 9 | № 10 |
| Кількість допоміжної сировини, кг на 100 кг основної сировини |                                  |                   |     |     |     |     |     |     |     |     |      |
| Сіль                                                          |                                  | 1,4               |     |     |     |     |     |     |     |     |      |
| Перець                                                        | 0,1                              | 0,05              |     |     |     |     |     |     |     |     |      |
| Часник                                                        |                                  | 0,1               |     |     |     |     |     |     |     |     |      |
| Суміш спецій                                                  | -                                | 0,1               |     |     |     |     |     |     |     |     |      |

Результати органолептичної оцінки паштетів м'ясних запечених з використанням БЖЕ наведені на рис. 1.

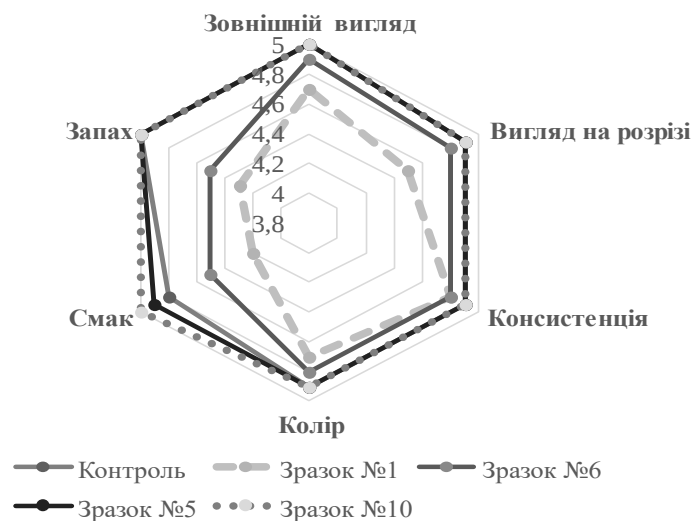


Рис. 1 – Органолептична оцінка паштетів м'ясних запечених з використанням БЖЕ

В результаті проведеної органолептичної оцінки м'ясних запечених паштетів встановлено, що часткова заміна тваринних жирів білково-жировою емульсією або вітамінізованими купажованими рослинними оліями в цілому не знижує органолептичних показників розроблених продуктів, а у деяких випадках вони навіть вищі, ніж у контрольному зразку. Так у контрольному зразку консистенція щільна та крупинчаста, паштети з БЖЕ мають однорідну приємну пружну мазеподібну структуру, з вітамінізованою купажованою рослинною олією консистенція м'яка і мезоподібна.

Отже, можна зробити висновок, що додавання 15...20 % БЖЕ або 10 % вітамінізованих купажованих рослинних олій до м'ясних паштетів позитивно впливає на органолептичні показники готового продукту.

Досліджено зміни структурно-механічних властивостей паштетів м'ясних запечених при заміні в них шпиків на БЖЕ або вітамінізовані купажовані рослинні олії.

При розробленні оздоровчих продуктів особливу увагу приділяють не тільки регулюванню біологічної цінності, але й формуванню необхідних структурно-механічних властивостей складних багатокомпонентних дисперсних систем, структури і консистенції, які мають відповідати сталим смакам споживачів.

З метою виявлення впливу температури на структурно-механічні властивості м'ясних паштетів було відібрано 4 дослідні рецептури, а саме: № 1, № 5, № 6, № 10.

При заміні тваринного жиру на БЖЕ або вітамінізовані купажовані рослинні олії, за рахунок відмінності густин та консистенції компонентів змінюється і консистенція та щільності готового продукту. З метою визначення різниці між створеними паштетними масами та контролем ми визначили динамічну в'язкість та граничне напруження зсуву контрольного зразку та зразків, які містили БЖЕ (№ 1, № 6), або вітамінізовані купажовані рослинні олії (№ 5, № 10). Результати досліджень наведені на рис. 2 - 5.

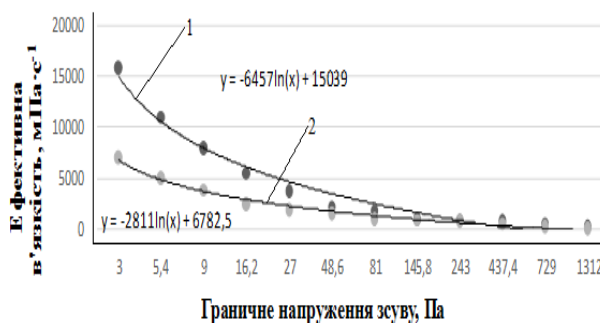


Рис. 2. Структурно-механічні властивості паштетів з БЖЕ № 1:

1- ● Контроль, 2- ● Зразок №1

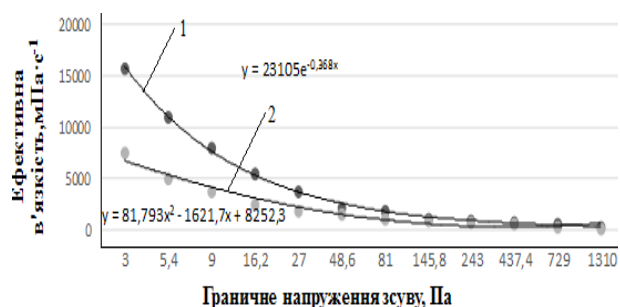


Рис. 3. Структурно-механічні властивості паштетів з БЖЕ № 6:

1- ● Контроль, 2- ● Зразок №6

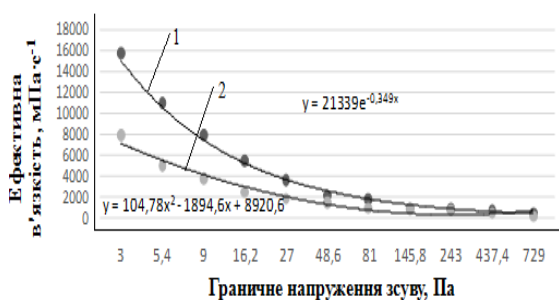


Рис. 4. Структурно-механічні властивості паштетів з вітамінізованими купажеваними рослинними оліями № 5:

1- ● Контроль, 2- ● Зразок №5

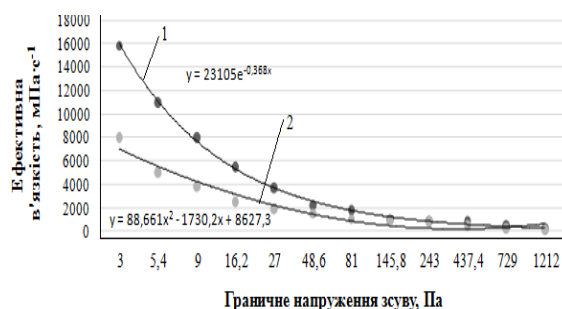


Рис. 5. Структурно-механічні властивості паштетів з вітамінізованими купажеваними рослинними оліями № 10:

1- ● Контроль, 2- ● Зразок №10

Як видно з рис. 2 - 5, паштетний фарш контрольного зразку має вищі показники структурно-механічних властивостей (в'язкість –  $15800 \text{ МПа} \cdot \text{с}^{-1}$  та граничне напруження зсуву –  $1312 \text{ Па}$ ) у порівнянні із зразками, де використовували вітамінізовані купажовані рослинні олії. В зразках № 5 та № 10 однакова в'язкість –  $8000 \text{ МПа} \cdot \text{с}^{-1}$  та граничне напруження зсуву –  $1312 \text{ Па}$  за рахунок додавання до рецептури свинячого шпикю, але порівняно нижчі з тими зразками, в які вносили БЖЕ. У зразках: № 1 в'язкість –  $7000 \text{ МПа} \cdot \text{с}^{-1}$  та граничне напруження зсуву –  $1312 \text{ Па}$ ; № 6 в'язкість –  $7500 \text{ МПа} \cdot \text{с}^{-1}$  та граничне напруження зсуву –  $1312 \text{ Па}$ . Проте зменшення структурно-механічних властивостей призводить до отримання ніжнішої, мазеподібної консистенції готового продукту.

Вивчено також зміни структурно-механічних властивостей у готовому продукті при заміні в ньому шпикю на БЖЕ (рецептури № 1, № 6) та вітамінізовані купажовані рослинні олії (рецептури № 5, № 10). Наведені дані експериментальних досліджень глибини занурення індентору в паштет, його щільності та відносної сили penetрації.

Метод гравітаційної penetрації в проведеному дослідженні передбачає занурення з висоти  $410 \text{ мм}$  індентору масою  $16,94 \text{ г}$  і діаметром  $3 \text{ мм}$  у м'ясний паштет. Занурення повторювали 5 разів для кожного зразку при однакових температурах.

Результати досліджень сили penetрації в зразках, залежно від температури, наведені в табл. 2.

Таблиця 2 - Визначення сили penetрації

| Температура, °C | Середня глибина занурення індентору, мм |            |            |            |             |
|-----------------|-----------------------------------------|------------|------------|------------|-------------|
|                 | Контроль                                | Зразок № 1 | Зразок № 5 | Зразок № 6 | Зразок № 10 |
| 10              | 26,1                                    | 24,8       | 22,0       | 23,2       | 23,4        |
| 30              | 31,2                                    | 30,2       | 26,0       | 29,0       | 27,8        |
| 50              | 37,5                                    | 35,7       | 32,0       | 34,1       | 33,9        |
| 70              | 43,2                                    | 41,6       | 38,9       | 40,1       | 40,0        |

Графіки глибини занурення індентору в паштети з БЖЕ (рецептури № 1, № 6) та вітамінізованими купажеваними рослинними оліями (рецептури № 5, № 10) і контрольного зразків наведено на рис. 6 та 7.

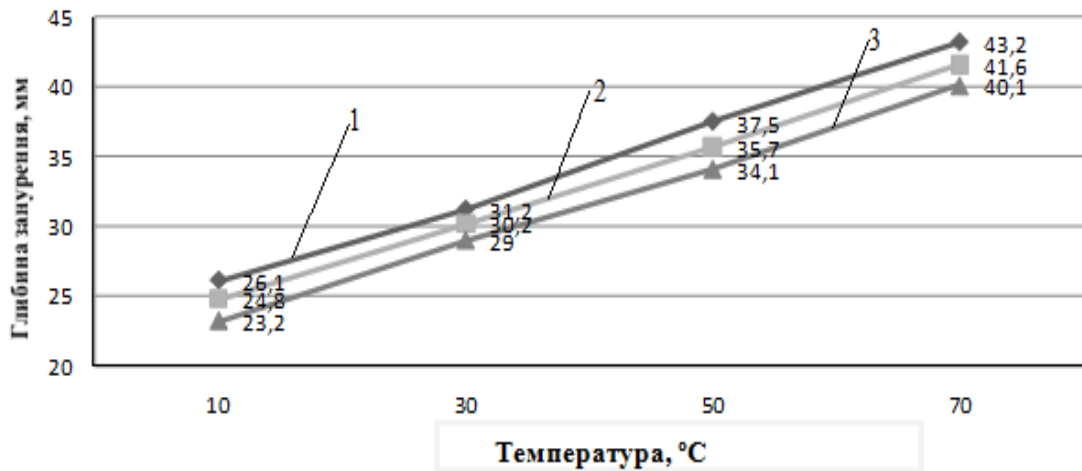


Рис. 6 - Глибина занурення індентору в паштети контрольного зразку та № 1 і № 6 зразків з БЖЕ:

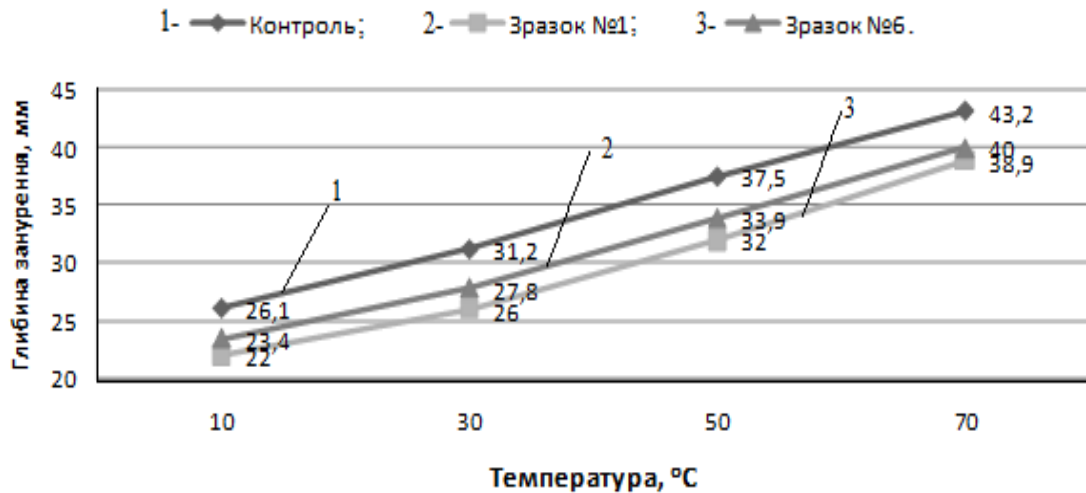


Рис. 7 - Глибина занурення індентору в паштети контрольного зразку та № 5 і № 10 зразків з вітамінізованими купажеваними рослинними оліями:

У результаті проведеного дослідження глибини занурення індентору в дослідні зразки м'ясних паштетів виявлено наступне: у контрольному зразку глибина занурення індентору (при 10 °C – 26,1 мм та при 70 °C – 43,2 мм) в порівнянні зі зразками, які містили БЖЕ: № 1 (при 10 °C – 24,8 мм та при 70 °C – 41,6 мм); № 6 (при 10 °C – 23,2 мм та при 70 °C – 40,1 мм) і вітамінізовані купажевані рослинні олії: № 5 (при 10 °C – 22,0 мм та 70 °C – 38,9 мм); № 10 (при 10 °C – 23,4 мм та 70 °C – 40,0 мм) була вищою. Також відмічаються найнижчі значення глибини занурення індентору в зразку № 5, який містить вітамінізовані купажевані рослинні олії. Можна стверджувати, що консистенція усіх зразків гарна.

Графік залежності відносної сили пенетрації у від температури  $x$  в паштеті наведено на рис. 8.

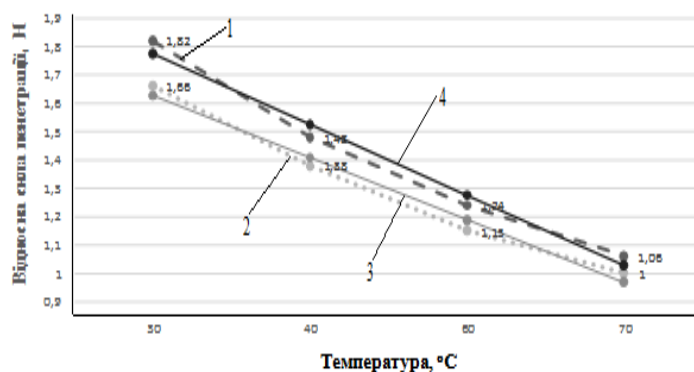


Рис. 8 - Залежність відносної сили penetрації від температури контролю в зразку № 1:

1. —●— Контроль; 2. —●—●— Зразок №1; 3. —●—  $y = -0,2198x + 1,8475$ ; 4. —●—  $y = -0,2488x + 2,0228$

Аналіз отриманої залежності свідчить про те, що внесення БЖЕ з вітамінізованими купажованими рослинними оліями в паштетну масу сприяє незначному зменшенню відносної сили penetрації. Поясненням цьому є заміна в системі насичених тригліцеридів свинячого шпиків на ненасичені олії. Внесення БЖЕ сприяє зменшенню щільності продукту, консистенція стає ніжнішою. При підвищенні температур дослідних паштетних мас, значення аналізованого показника зменшуються відповідно: 1,66 Н при 30 °С, 1,38 Н при 40 °С, 1,15 Н при 60 °С, 1,00 Н при 70 °С. Схожа тенденція спостерігається і у контрольних зразках, але з більшими значеннями відносної сили penetрації. Математична обробка даних дозволила отримати залежності  $y=f(x)$ . Для першого зразку вона має вигляд  $y = -0,2198x + 1,8475$ , а для контрольного –  $y = -0,2488x + 2,0228$ . Проведені реологічні дослідження всіх зразків показали аналогічні дані, що пов'язано зі схожістю (однаковістю) рослинних складових БЖЕ.

#### Визначення фізико-хімічних та функціонально-технологічних показників м'ясних паштетів з використанням БЖЕ та ВКРО

Одним із основних показників, який впливає на якість м'ясних паштетів, є загальний хімічний склад.

Тому при розробленні нових видів харчових продуктів, у нашому випадку паштетів м'ясних запечених, важливо дослідити залежність впливу поєднання м'ясної і рослинної (вітамінізованих купажів рослинних олій) сировини в заданому співвідношенні на фізико-хімічні показники продукту.

Порівняльна оцінка фізико-хімічних та технологічних показників м'ясних паштетів, які наведено в табл. 3, доводить позитивний вплив запропонованих технологічних заходів на формування споживчих властивостей готових виробів. Оптимальними є зразки № 1, № 6. Це пояснюється використанням БЖЕ з високофункціональними білками, які спричиняють збільшення ВЗЗ та є передумовою підвищення виходу продукції на 6...8 %.

Таблиця 3 - Фізико-хімічні та технологічні показники м'ясних паштетів

| Зразки рецептур            | Масова частка, % |           |          |           |           |                            |              |       |
|----------------------------|------------------|-----------|----------|-----------|-----------|----------------------------|--------------|-------|
|                            | Волога           | Білок     | Жир      | Зола      | pH        | ВЗЗ, % до загальної вологи | Пластичність | Вихід |
| Контроль за ДСТУ 4432:2005 | 65,0±0,3         | 17,4±0,2  | 16,6±0,1 | 0,95±0,02 | 6,30±0,06 | 83,50±1,31                 | 10,00±0,3    | 90,80 |
| Рецептура № 1 з БЖЕ        | 64,1±0,3         | 19,02±0,2 | 15,9±0,2 | 0,93±0,02 | 6,25±0,06 | 87,83±1,26                 | 7,80±0,30    | 98,80 |
| Рецептура № 5 з ВКРО       | 63,8±0,3         | 19,17±0,1 | 16,1±0,1 | 0,93±0,02 | 6,33±0,06 | 80,28±1,20                 | 13,20±0,3    | 96,40 |
| Рецептура № 6 з БЖЕ        | 64,0±0,3         | 19,1±0,1  | 15,9±0,1 | 0,94±0,02 | 6,30±0,05 | 87,73±1,35                 | 8,40±0,30    | 99,40 |
| Рецептура № 10 з ВКРО      | 64,0±0,3         | 18,80±0,2 | 16,3±0,1 | 0,94±0,02 | 6,35±0,06 | 81,29±1,29                 | 12,50±0,3    | 96,80 |

Проведені дослідження хімічного складу показали, що м'ясні паштети, виготовлені за розробленими рецептурами, не поступаються контрольному зразку, а заміна тваринного жиру на білково-жирову емульсію не погіршує їх хімічний склад, але зразки № 5, № 10, які містили вітамінізовані купажовані олії, поступаються вмістом білку зразкам № 1, № 6 з БЖЕ.

Використання вітамінізованих купажованих рослинних олій у складі БЖЕ забезпечує не лише збалансованість продукту за жирнокислотним складом, але і покращення технологічних показників – зростання виходу продукту після термообробки. При порівнянні з контролем, вихід у зразку № 1 збільшується на 4 %, у зразка № 6 – на 3,8 %. Внесення неемульгованих ВКРО, навпаки, зменшують вихід.

Оскільки у рецептури дослідних зразків паштетів входять 15...20 % БЖЕ або 10 % вітамінізованої купажованої рослинної олії, було доцільним визначити емульгуючу здатність та стійкість отриманих емульсій і порівняти їх з контролем (з додаванням свинячого шпикю). Результати досліджень наведені на рис. 9.

Аналіз даних графічних залежностей свідчить, що емульгуюча здатність контрольного зразку м'ясного паштету менша, ніж у деяких дослідних зразків. Якщо ж порівнювати дослідні зразки між собою, то слід зазначити, що внесення в паштетну масу БЖЕ, до складу якої входить тваринний білок, забезпечує зростання емульгуючої здатності до 95 % (зразок № 1).

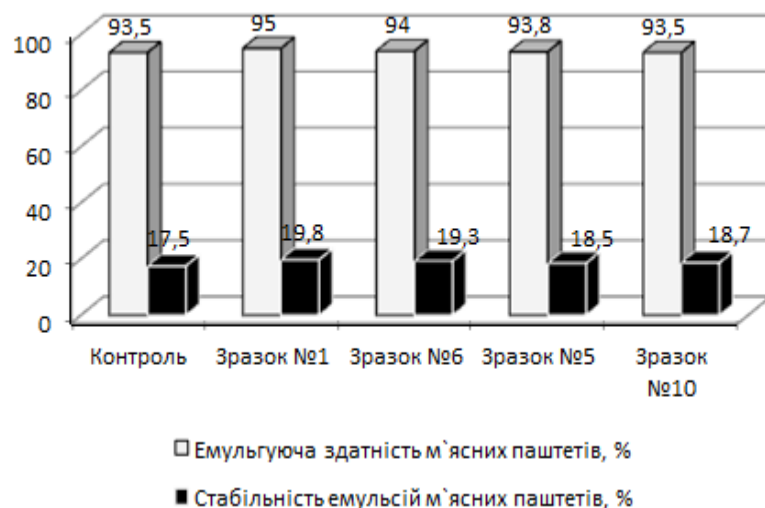


Рис. 9 - Емульгуюча здатність та стабільність емульсій м'ясних паштетів

#### Висновки.

1. Розроблено 8 рецептур м'ясних запечених паштетів з частковою заміною тваринних жирів на БЖЕ на основі ВКРО в кількості 15...20 % та 2 рецептури з ВКРО двокомпонентного та трикомпонентного складів у кількості 10 %.

2. На підставі проведених досліджень якісних показників (органолептичних, структурно-механічних, хімічних, функціонально-технологічних) встановлено, що найбільш раціонально підібраний склад рецептур № 1 та № 10 – з курячим і індичим м'ясом (попередньо бланшованим) – 35 %, печінкою курячою (попередньо бланшованою) та БЖЕ № 1 або № 2, – 20 %, що включає: тваринний білок «Білокотон А91» – 10 % та ВКРО (трикомпонентні № 9: соняшникова (77,5 %) + рижієва (13 %) + лляна (9,5 %) – 45 % вітамінізовані купажі рослинних олій) і воду – 45 %, а також відповідно ВКРО (двохкомпонентні № 3: гарбузова (80 %) + лляна (20 %) – 10 %), яйця курячі – 4,0 %, хліб – 3,0 %, морква пасерована – 5,0 %, цибуля пасерована – 5,0 %, вода – 14 %, допоміжна сировина: сіль – 1,2 %, перець чорний мелений – 0,05 %, часник сухий мелений – 0,1, суміш спецій «середземноморські трави» – 0,1 %.

3. Встановлена відносна сила penetрації розроблених зразків, яка на 0,06 нижча у порівнянні із контрольным зразком, що свідчить про покращення їх показнику консистенції.

## References

1. Ustynova, A.V. Funkcyonal'nye mjasnye produkty dlja pytanyja detej doshkol'nogo y shkol'nogo vozrasta [Tekst] / A.V. Ustynova, N.V. Ljyjyna y dr. // Mjasnye tehnologyy. – 2005. – № 5. – S.10-11.
2. Schnackel, W. Evaluation of konjas gels as fat substitutes meat «emulsion» products [Text] / W. Schnackel // J. Meat Sci. – 2007 – 53. – P.47-53.
3. Hramcov, A. G. Laktuloza: myfy y real'nost' [Tekst] / A.G. Hramcov // [y dr.] -Stavropol': SevKavGTU. – 1999. – 30 s.
4. Hramcov, A. G. Laktuloza: cennost', yspol'zovanye, marketyng y effektivnost' proyzvodstva [Tekst] / A. G. Hramcov, B. A. Bрыkalov, C. A. Rjabceva, A. V. Serov // Stavropol': Yzd-vo «Agrus». – 2004. – S .140
5. Domarec'kyj, V. A. Tehnologija harchovyh produktiv [Tekst] / V. A. Domarec'kyj, M. V. Ostapchuk, A. I. Ukrai'neč'. – K.: NUHT. – 2003. – 569 s.
6. Kovacs, E. Metabolically active functional food ingredients for weight control [Text] / E. Kovacs, D. J. Mela // Obesity Rev. – 2006. – V. 7. – P. 59-78.
7. Ruiz-Samblas, E. Quantification of blending olive oils and edible vegetable oils by triacylglyceride fingerprint gas chromatography and chemometric tools [Text] / [E.Ruiz-Samblas, F. Mardus, L. Cuadros-Rodriguez et al. ] // J. Chromat. B. – 2012. – V. 910. – P. 71-77.
8. Levyckyj, A. P. Ydeal'naja formula zhyrovogo pytanyja [Tekst] / A. P. Levyckyj. – Odessa: NPA «Odesskaja Byotehnologija». – 2002. – 62 s.
9. Mohamed, K. M. Improving thermal stability of high linoleic corn oil by blending with black cumin and coriander oils [Text] / K. M. Mohamed, R. M. Elsanhoty, M. F. Hassauen // Internat. J. Food Properties. – 2014. – V. 17. – P. 500-510.
10. Kotliar, Ye. Development of sanitary safe pastry products from poultry meat balanced by fatty and vitamin composition [Text] / Ye. Kotliar, O. Topchij, L. Pylypenko, I. Pylypenko, E. Sevastianova // Eastern-european journal of enterprise technologies. – 2017. – Vol. 3/11 (87). – P. 61-70.
11. Sebranek, J. G. Comparison of a natural rosemary extract and BNA/BNT for relative antioxidant effectiveness in pork sausage [Text] / [J. G. Sebranek, V. J. H. Sevalte, K. L. Robinse, T. A. Houser] // Meat Sci. – 2006. – V. 74. – P. 219 - 229.
12. Smith, J. Functional food product development. Edited by [Text] / J. Smith // Wiley-Blackwell: Oxford. – 2010. – 528 p.
13. Borchers, A. Food safety [Text] / A. Borchers, S. S. Teuber, C.L. Keen, et. al. Food safety // Clin. Rev. Allerg. Immunol. – 2010. – V. 39. – P. 95-141.
14. Gibson, G.R. Functional food: concept to product. Edited by [Text] / G.R. Gibson, C.M. Williams. // Woodhead Publishing: Cambridge. – 2000. – 356 p.
15. Caballero, B. Encyclopedia of human nutrition. 2th Edition [Text] / (edited by B. Caballero, L. Allen, A. Prentice). // Oxford.: Elsevier. – 2005. – 2000 p.
16. Kotliar, Ye., Goncharenko, T. & Topchij, O. Development of formulation multicomponent protein-fat emulsion. Food Science and Technology [Text] / Kotliar, Ye., Goncharenko, T. & Topchij, O. // Food Science and Technology. – 2016. – Vol. 4 (10), 25-31.
17. Kotliar, Ye. Development of technology of vitaminized combined vegetable oils and identification of them on fatty and vitamin composition [Text] / Ye. Kotliar, O. Topchij, A. Kyshenia, M. Polumbryk, K. Garbazyh, L. Lanzhenko, M. Bogdan, V. Yasko, T. Goncharenko // Eastern-european journal of enterprise technologies № 3/11(93) 2018. – P. 32-43.

## Cite as

Котляр Є.О., Топчій О.А., Чабанова О.Б., Левчук І.В., Паламарчук А.С. Дослідження якісних показників м'ясних паштетів, збалансованих за жирнокислотним та вітамінним складом // Наукові праці / Одеська національна академія харчових технологій. Одеса, 2021. Випуск 85, Том 2. С. 68 – 76.

Отримано в редакцію 11.05.2021  
Прийнято до друку 20.07.2021

Received 11.05.2021  
Approved 20.07.2021

УДК 663.551.5:[658.511.3+330.356.7]

DOI <https://doi.org/10.15673/swonaft.v2i84.1879>

## ТЕХНОЛОГІЧНІ ТА ЕКОНОМІЧНІ АСПЕКТИ ВИРОБНИЦТВА СПИРТУ ЕТИЛОВОГО РІЗНОГО ЦІЛЬОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Бабич І.М., к.т.н., доц. Бойко П.М., к.т.н., доц. Бондар М.В., к.т.н., доц.

Національний університет харчових технологій

Copyright © 2021 by author and the journal «Scientific Works»

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>

**Анотація.** В статті проаналізовано причини, що призвели до майже катастрофічної ситуації, що склалася в спиртовій галузі країни. Наявна структура споживання етилового спирту на внутрішньому ринку, коли ледь частка спирту використовується для виробництва алкогольних напоїв, разом з фактичною монополізацією цінової політики призвели до того, що спиртові заводи можуть виробляти значно більші обсяги спирту, ніж потребує ринок, а експорт унеможливує висока вартість спирту. При розгляді ефективності впровадження нових технологічних та технічних рішень практично ніколи не зверталася увага на їх вплив на вартість готової продукції. Так, вітчизняні спиртові заводи здатні виробляти ректифікований спирт високої якості, але потреба в ньому як всередині країни, так і в світі обмежена. Основні обсяги реалізації спирту на світових ринках формуються за рахунок біоетанолу та технічного спирту (спирту для технічних потреб). При цьому ціни на них формуються з урахуванням конкуренції з продукцією аналогічного призначення, що пропонується виробниками інших галузей економіки. Виробники всіх видів етилового спирту практично не впливають на вартість сировини та енергоносіїв, отже вартість технічної переробки сировини в готову продукцію визначає її ціну на ринку та конкурентоспроможність. Тому розвиток спиртової галузі можливий лише при зміні основних напрямків його використання з виробництва напоїв на технічні та транспортні потреби і врахуванні економічних результатів впровадження технологічних та технічних рішень.

**Ключові слова:** спирт етиловий, ректифікований спирт, технічний спирт, біоетанол (паливний етанол), напрямки використання спирту етилового, вартість готової продукції, економічний ефект впровадження технологічних та технічних рішень.

## TECHNOLOGICAL AND ECONOMIC ASPECTS OF VIROBILITY OF ETHYL ALCOHOL

**Abstract.** The article analyzes the reasons that led to the almost catastrophic situation in the alcohol industry of the country. The existing structure of consumption of ethyl alcohol in the domestic market, when the lion's share of alcohol is used to produce alcoholic beverages, together with the actual monopolization of pricing policies, have led to the fact that spirits can produce significantly more volumes of alcohol than the market needs, while exports make high alcohol prices impossible. When considering the effectiveness of the introduction of new technological and technical solutions, almost never paid attention to their impact on the cost of finished products. So, domestic alcoholic beverages are capable of producing high quality rectified alcohol, but the need for it both within the country and in the world is limited. The main volumes of alcohol sales on world markets are formed at the expense of bioethanol and technical alcohol (alcohol for technical needs). At the same time, prices for them are formed taking into account competition with products of the same purpose, offered by producers of other branches of the economy. Producers of all types of ethyl alcohol have almost no effect on the cost of raw materials and energy, so the cost of technical processing of raw materials into finished products determines its market price and competitiveness. Therefore, the development of the alcohol industry is possible only by changing the main directions of its use in the production of beverages for technical and transport needs and taking into account the economic results of the implementation of technological and technical solutions.

**Key words:** ethyl alcohol, rectified alcohol, technical alcohol, bioethanol (fuel ethanol), directions of use of ethyl alcohol, cost of finished products, economic effect of introduction of technological and technical solutions.

### 1. Постановка проблеми

Спиртова галузь України знаходиться в достатньо скрутному становищі. Діючі потужності спиртових заводів в декілька разів більші, ніж обсяги споживання етилового спирту в межах держави за наявної структури його використання. Підприємства, що переробляють зерно, налаштовані на випуск високоякісного ректифікованого спирту, попит на який і формує майже 90 відсотків потреби внутрішнього ринку. Тому більшість спиртових заводів або не працює протягом декількох років, або працює 2-4 тижні на рік. Така неритмічна робота зумовлює зростання вартості спирту та унеможливорює залучення в галузь інвестицій для оновлення виробничих потужностей. І приватизація нічого не змінить в цьому плані, якщо не буде змінена ситуація на ринку спирту стосовно напрямків його використання.

Етиловий спирт застосовується в багатьох галузях економіки та в побуті. Найбільша його кількість в світі використовується в якості добавки до моторних палив чи основного їх компоненту. Крім того, значні обсяги спирту етилового використовуються для технічних потреб, виробництва алкогольних напоїв, в медицині тощо.

Загалом можна виділити три основні напрямки використання спирту етилового та, відповідно, три його типи як товарної продукції:

- спирт етиловий ректифікований; застосовується для виробництва алкогольних напоїв, оцту, в деяких галузях харчової промисловості, в медицині;
- спирт етиловий технічний; застосовується в різних галузях промисловості в якості розчинника, незамерзаючого компонента, сировини для подальшої переробки;
- біоетанол (паливний етанол); застосовується в якості компоненту моторних палив чи основної частини.

Кожен із зазначених товарних продуктів має свої ринки реалізації, які відрізняються один від одного вимогами до якісних показників продукції, вартісними характеристиками, наявністю конкуруючих продуктів аналогічного призначення, вироблених спорідненими галузями інших країн чи іншими галузями промисловості, різним ступенем державного регулювання. В даний час відсутня проблема «виробити продукцію» (це стосується не тільки спирту етилового), а є проблема «реалізувати продукцію з прибутком». В кожній товарній позиції є декілька пропозицій від виробників, що дає змогу покупцю вибрати необхідний йому товар з урахуванням вимог до якості товару та наявних у покупця фінансових ресурсів.

З огляду на викладене, виробники спирту етилового як товарної продукції в своїх технологічних та технічних рішеннях повинні враховувати не тільки виробничий, а також і фінансовий, а відповідно і реалізаційний, результат їх впровадження. Сумарний ефект повинен забезпечити конкурентоспроможність готової продукції як на місцевих, так і міжнародних ринках, тим самим даючи змогу стабільно працювати та розглядати виробничі питання як у короткостроковій, так і тривалій перспективі.

**Метою досліджень** є особливості виробництва спирту етилового різного цільового призначення та технологічні рішення, доцільні до впровадження з огляду на специфіку реалізації готової продукції.

## **2. Спирт етиловий ректифікований**

Як вже зазначалося, основним напрямком використання спирту етилового ректифікованого є виробництво алкогольних напоїв: міцних (горілка, віскі, джін, абсент, тощо), слабоалкогольних та у виноробстві. Ректифікований спирт також є сировиною для виробництва оцту спиртового натурального, використовується в кондитерській промисловості, парфумерії, в медицині як для виробництва ліків, так і в якості дезінфікуючого засобу.

Напрямки використання ректифікованого спирту формують основну вимогу споживачів до нього – якість спирту, а конкретніше – мінімальна кількість домішок, що негативно впливають на якість продукції, виробленої з використанням спирту етилового ректифікованого. При цьому, враховуючи те, що переважно така продукція безпосередньо споживається людиною в якості напоїв чи їжі, основною вимогою є безпечний для здоров'я людини рівень вмісту домішок в готовій продукції.

В першу чергу зусилля виробників ректифікованого спирту зосереджені на реалізації технологічних та технічних впроваджень, спрямованих на забезпечення мінімального вмісту небажаних домішок в товарній продукції. Так, згідно діючої як в Україні, так і в інших країнах світу нормативної документації, вміст фурфуролу в ректифікованому спирті не допускається, вміст метилового спирту, альдегідів, компонентів сивушної олії виробники намагаються знизити до мінімально можливого.

Основні заходи по забезпеченню якості ректифікованого спирту реалізуються при його очищенні від домішок в брагоректифікаційному відділенні, але частина таких заходів застосовується на початку виробництва.

Основною сировиною для виробництва ректифікованого спирту найвищої якості (в Україні – сорту «Люкс» та «Пшенична сльоза») є зерно. Інші види сировини (меляса, відходи харчових виробництв) використовуються для виробництва ректифікованого спирту для потреб харчової промисловості, медицини тощо і не застосовуються при виробництві алкогольних напоїв. В Бразилії виробники алкогольних

напоїв використовують спирт з цукрової тростини, але як товарний продукт на ринках такий спирт відсутній. Отже, доцільно розглянути пропозиції щодо удосконалення технології виробництва спирту етилового ректифікованого з зерна та їх вплив на показники якості товарної продукції та її вартості.

Специфіка законодавства України в галузі виробництва та обігу спирту етилового (в першу чергу ректифікованого) полягає у тому, що, по-перше, виробником спирту етилового ректифікованого може бути виключно державне підприємство (і фактично Мінагрополітики та продовольства є монополістом у такому виробництві) і, по-друге, імпорту ректифікованого спирту в Україну законодавчо не заборонений, але фактично неможливий. Тобто на українському ринку спирту ректифікованого відсутня конкуренція і є лише один продавець – Мінагрополітики та продовольства через ДП «Укрспирт». Це дає змогу ДП «Укрспирт» встановлювати єдину для його філій (МПД) та спиртових заводів концерну «Укрспирт» (знаходиться в стадії ліквідації) вартість ректифікованого спирту різних сортів.

Відсутність зовнішньої конкуренції дає змогу українським виробникам ректифікованого спирту впроваджувати інноваційні технології покращення якості готової продукції, не дуже переймаючись їх впливом на вартість ректифікованого спирту. Це дає змогу виконати вимогу виробників алкогольних напоїв щодо якості ректифікованого спирту, але несе в собі приховану загрозу щодо перспектив реалізації ректифікованого спирту на світових ринках – український ректифікований спирт на світових ринках (за винятком ринків СНД) є неконкурентоспроможним по вартості і не реалізується.

Виробництво спирту етилового ректифікованого з зерна має дві основні технологічні стадії:

- отримання дозрілої спиртової бражки;
- виділення спирту з бражки та очищення його від супутніх домішок з отриманням товарного продукту необхідної якості.

### 2.1. Вдосконалення технології отримання дозрілої спиртової бражки

Основним напрямком вдосконалення технології отримання дозрілої спиртової бражки є впровадження у виробництво осомофільних термотолерантних рас дріжджів із реалізацією комплексу технологічних рішень, що забезпечує можливість зброджування висококонцентрованих замісів та отримання спиртових бражок з підвищеним вмістом спирту при забезпеченні нормативних показників якості дозрілої бражки та виходу спирту.

Першим етапом в комплексі таких заходів (без урахування використання якісного зерна) є забезпечення однорідності помелу зерна. Нормативна характеристика помелу – прохід через сито з діаметром отворів 1 мм у відсотках. Була тенденція до забезпечення проходу 98...100 відсотків з мінімізацією розмірів окремих частинок помелу (0,5 мм, 0,3 мм, 0,25 мм). Але досвід виробників спирту інших країн та практика кращих вітчизняних підприємств вказали на вадливість не скільки загального відсотку проходу помелу через сито 1 мм (95 чи 100 %), скільки однорідності помелу – нехай частинки будуть розміром 0,9 мм, але таких частинок має бути 100 %. Тому і обладнання для розмелювання зерна (дробарки, дезінтергатори тощо) підбираються з урахуванням вимог щодо забезпечення однорідності помелу та питомого споживання електроенергії.

Наступна стадія – приготування замісу (помел+вода) та його воднотеплова обробка. Застосування у виробництві осомофільних рас дріжджів дає можливість підвищити концентрацію сухих речовин в замісі (замість гідромодуля 1:3,0...3,5 працювати з гідромодулем 1:2,0...2,5), а використання вторинних джерел тепла (дефлегматорної води та фільтрату барди) поряд з дозуванням всієї необхідної кількості альфа-амілази в апарат для приготування замісу забезпечує збільшення температури замісу та, відповідно, зменшує кількість гострої пари, необхідної для догрівання замісу до максимальної температури теплової обробки. В даний час ряд підприємств спиртової галузі працює з температурою в апараті для приготування замісу 75...78°C.

Максимальна температура теплової обробки для дії альфа-амілази визначається в першу чергу відповідно до вимоги пригнічення життєдіяльності сторонньої мікрофлори, що вноситься у виробництво з зерном та з інших джерел. Думка про те, що основною вимогою є ефективне розрідження крохмалю зерна, є не зовсім вірною. Діючі технологічні регламенти передбачають досягнення при розріджуванні температури 93...95 °C, тоді як виробники ферментних препаратів пропонують альфа-амілази, що діють в діапазонах температур 53...55; 73...75 та 93...95 градусів Цельсія. Тобто гідроліз крохмалю до декстринів можна здійснювати і при нижчих, ніж 93...95 °C температурах. Максимально можливі температури як раз і обиралися з огляду на можливість якщо не стерилізації, то хоча б пастеризації замісу та розрідженої маси.

Біологія мікроорганізмів свідчить, що вони можуть перебувати у двох формах: вегетативній та спорівій. Для пригнічення діяльності, а то і повної ліквідації вегетативної форми достатньо температури 75...80°C, а спорові форми здатні витримувати короткочасний нагрів і до 160...170°C.

Застосування при розріджуванні температури 93...95<sup>0</sup>С є своєрідним страхуванням виробників і не пов'язано напряму з основною метою цієї стадії - гідролізом крохмалю до декстринів. Тому частина підприємств здійснювала спроби знизити температуру розріджування спочатку до 90...93<sup>0</sup>С, а потім до 88...90<sup>0</sup>С. Це дає змогу суттєво зменшити використання гострої пари при розріджуванні замісу, але не є гранично бажаним рівнем. Якщо вдасться забезпечити нормальну роботу відділень приготування спиртових бражок з максимальною температурою на рівні 75...77<sup>0</sup>С, то тоді можна відмовитися від використання термостабільної альфа-амілази на користь інших, дешевших ферментних препаратів та досягати необхідної максимальної температури за рахунок вторинних джерел тепла (кінцева мета «Коли працює БРУ, відділення ТФО не повинно використовувати гостру пару»).

Запобігти активізації життєдіяльності сторонньої мікрофлори можна також за рахунок застосування антисептиків на стадії приготування замісу. Максимально допустима доза для антисептику розраховується з урахуванням її (кількості) впливу в першу чергу на дріжджі (розмноження, бродильна активність), а також на якість ректифікованого спирту (можливість попадання в готовий продукт та вплив на формування небажаних домішок). Зазвичай виробники ректифікованого спирту намагаються працювати з дозами антисептику 30...60 відсотків від максимально допустимої, побоюючись їх негативного впливу на дріжджі насамперед. Але в питанні застосування антисептиків повинна розглядатися і економіка. Наприклад, максимально допустима доза антисептику встановлюється по його впливу на дріжджі і не впливає на якість спирту (а по якості спирту може бути і більша). Спирт виробляється з застосуванням сухих дріжджів, які повинні періодично поновлюватися (спочатку бродильна активність сухих дріжджів зберігалася протягом 13-15 діб, зараз тривалість їх використання не перевищує 9 діб, а то і 5-7 діб). Тому необхідно робити спільний технологічно-економічний аналіз, що є більш доцільним: застосовувати збільшену дозу антисептика (без впливу на якість спирту) і частіше оновлювати дріжджі, але зменшити температуру розріджування, чи працювати з максимально можливим терміном роботи дріжджів і відповідними дозами антисептиків та температурою розріджування. Тут поряд з технологією важливою є і економіка процесу.

Використання фільтрату барди на стадії приготування замісу також лімітується його впливом на дріжджі та на якість кінцевої продукції.

В подальшому, особливо при розріджуванні при понижених температурах, оптимальним є завершення гідролізу («оцукрювання») в бродильному апараті за умов, що несприятливі для активізації життєдіяльності сторонньої мікрофлори (температура, наявність поживного середовища, присутність певної кількості етилового спирту). Приготування виробничих дріжджів здійснюється з урахуванням вмісту сухих речовин в замісі, що в першу чергу пов'язано з необхідністю використання додаткового живлення (в залежності від виду зерна) та необхідністю дотримання регламентних показників роботи дріжджового відділення.

Зброджування виробники ректифікованого спирту здійснюють періодичним способом. Це дає змогу, при необхідності, скоригувати процес зброджування для досягнення нормативних показників дозрілої бражки.

## **2.2 Виділення спирту з бражки та очищення його від супутніх домішок**

Перероблення дозрілої спиртової бражки в ректифікований спирт необхідної якості здійснюється в брагоректифікаційному відділенні на відповідній установці (БРУ). Відповідно до особливостей роботи БРУ коригується також і робота відділень приготування дозрілої бражки.

Для ефективності (як технологічної, та і економічної) роботи відділень приготування дозрілої бражки підвищення вмісту сухих речовин в замісі, а відповідно і концентрації спирту в дозрілій бражці є найбільш ефективним заходом – «чим більше, тим краще».

Проте при перегонці бражки з підвищеною концентрацією спирту відповідно збільшується вміст спирту в бражному дистилаті. Для підприємств, які експлуатують епіюраційну колону з застосуванням технології гідроселекції це означає необхідність використання більшої кількості води зі збільшенням навантаження колони по паровій частині. Тут також необхідно проводити економічний розрахунок і знаходити оптимальне для двох відділень рішення.

При більш-менш стабільній роботі виробники спирту додавали до БРУ колони кінцевого очищення, сивушну, розгінну, збільшували кількість контактних пристроїв в спиртовій колоні. В даний час при неритмічній роботі підприємств доцільність таких заходів викликає сумнів.

Варте уваги впровадження систем автоматичного керування роботою БРУ з використанням комп'ютерного забезпечення та виведенням показників роботи БРУ на центральний монітор (поряд з локальним). Це дає можливість оперативно реагувати на зміни в роботі обладнання (переважно без участі людини) та забезпечити декількарівневий контроль за роботою відділення брагоректифікації.

Підсумовуючи викладене, можна зробити наступні висновки. Для вітчизняних виробників ректифікованого спирту з урахуванням співвідношення напрямків його використання (переважно для виробниц-

тва алкогольних напоїв) та відсутності конкуренції на внутрішньому ринку спирту визначальним при впровадженні нових технологічних та технічних рішень є їх вплив на якість готової продукції, наявність необхідних коштів та ритмічність роботи конкретного підприємства. Потреба ринку в ректифікованому спирті в основному визначається потребою населення в алкогольних напоях, особливо міцних, і має тенденцію до зменшення. При цьому собівартість спирту не має вирішального значення, що призводить до фактичної неможливості виходу на світові ринки ректифікованого спирту.

### 3. Спирт етиловий технічний

Вимоги споживачів до спирту етилового технічного суттєво відрізняються від вимог виробників алкогольних напоїв та інших продуктів харчової промисловості. З урахуванням того, що за напрямками використання технічного спирту: розчинники, незамерзаючі компоненти тощо на ринку присутні пропозиції аналогічної продукції інших галузей (в першу чергу нафтохімічної), головну роль відіграє вартість спирту технічного та продукції з його використанням. В більшості випадків конкурентом технічного спирту є метанол, отриманий з різних джерел (переважно з природного газу та відходів нафтохімічної промисловості, але є і біометанол). Тому технічний спирт повинен бути конкурентоспроможним по вартості. В багатьох країнах, особливо ЄС, кінцеві споживачі готові сплачувати трохи більшу вартість за продукцію без метанолу (з огляду на екологію), але в розумних межах.

Сировиною для виробництва технічного спирту може бути некондиційне зерно, меляса та інші відходи харчових виробництв (ми не розглядаємо питання виробництва технічного спирту з нехарчової сировини).

До специфіки виробництва спирту технічного з зерна можна віднести наступне. Навіть якщо покупець висуває певні вимоги щодо наявності в технічному спирті домішок (наприклад, виробники незамерзаючих миючих рідин для автомобілів лімітують вміст альдегідів, естерів та сивушної олії), епюраційна колона БРУ працює без гідроселекції. Тому вміст сухих речовин в замісі (відповідно і вміст спирту в дозрілій бражці) лімітується виключно здатністю дріжджів зброджувати висококонцентровані заміси з дотриманням нормативних технологічних показників дозрілої бражки та виходу спирту з одиниці сировини. Також максимально допустима доза антисептику розраховується виключно його впливом на бродильну активність дріжджів (спільний технологічно-економічний розрахунок аналогічно наведеному для ректифікованого спирту).

Кількість фільтрату барди, яку можна використати на стадії приготування замісу, а також кратність використання лімітується виключно виробничими показниками дріжджів. При цьому знову необхідно робити комплексний розрахунок – збільшення кількості фільтрату барди та кратності його використання може призвести до частішого оновлення дріжджів, але скорочує використання води питної якості та гострої пари. І тут економіка повинна резюмувати – що вигідніше в грошовому виразі.

При виробництві технічного спирту доцільно впровадження безперервного зброджування з рециркуляцією біомаси. Це підвищує продуктивність бродильного відділення та, відповідно, зменшує собівартість технічного спирту.

В роботі БРУ також є певні особливості. Для виробництва ряду сортів технічного спирту (для яких відсутні обмеження щодо вмісту головних та кінцевих домішок) епюраційна колона взагалі не використовується. В такому випадку вартість технічного спирту (з урахуванням перегонки бражки з підвищеним вмістом спирту) є мінімальною. Крім того, досвід співпраці з європейськими споживачами свідчить, що навіть в одній країні можуть бути різні вимоги до вмісту етанолу в готовій продукції. Так, рецептури виробництва незамерзаючих миючих рідин для автомобілів двох австрійських виробників розраховані на вміст етанолу в технічному спирті на рівні 94 % об. та 95 % об. Зменшення вмісту етанолу в технічному спирті (за можливості) є також шляхом до його здешевлення.

Нормативною документацією передбачено також виробництво абсолютованого (зневодненого) технічного спирту з концентрацією етанолу від 99,0 % об. до 99,99 % об.

Таким чином, виробництво технічного спирту, на відміну від ректифікованого, спрямоване на забезпечення потреб багатьох галузей промисловості для виробництва широкого спектру продукції різного призначення і прямо не залежить від кількості населення. Тому виробники можуть розраховувати на тривалу стабільну роботу їх підприємств за умови забезпечення конкурентоспроможності як технічного спирту, так і продукції з його використанням. При розгляді доцільності впровадження нових технологічних та технічних рішень визначальним фактором є їх вплив на собівартість технічного спирту.

### 4. Біоетанол (паливний етанол)

Біоетанол (європейська назва) чи паливний етанол (fuel ethanol, США) є найбільшим за обсягом виробництва та споживання цільовим видом етилового спирту і ці обсяги зростають з року в рік.

Світове виробництво біоетанолу протягом останніх років характеризується наступними цифрами, млрд. літрів:

2014 – 93,05

2015 – 97,21

2016 – 100,62

2017 – 102,54

США (58%) та Бразилія (26%) разом забезпечують виробництво 84 % світового обсягу біоетанолу. Серед інших великих виробників: країни ЄС-5%, Китай-3%, Канада-2%, Таїланд- 2%, Аргентина-1%, Індія-1%, решта світу-2%. На жаль, Україна в цьому переліку відсутня...

В США, найбільшому виробнику біоетанолу, основною сировиною (понад 90 %) є кукурудза, в Бразилії – цукрова тростина. В інших країнах сировина аналогічна.

Ланцюжок переробки цукрової тростини в біоетанол простіше, ніж кукурудзи: тростина – виділення соку – зброджування соку – виділення етанолу з бражки – виробництво готової продукції (зміцнення та зневоднення етанолу).

При переробці кукурудзи основні технологічні та технічні вдосконалення аналогічні зазначеним з деякими особливостями. Процес отримання спиртових бражок здійснюється аналогічно до переробки зерна у ректифікований та технічний спирт. При цьому намагаються переробляти заміси максимально можливої концентрації. Виробники дріжджів публікують комерційні пропозиції для біоетанольних заводів із зазначенням концентрацій спирту в дозрілій бражці, яку можуть досягати і витримувати їх дріжджі на рівні 20-22 % об. Це дає змогу суттєво зменшити витрати пари на бражній колоні при виділенні спирту з бражки.

В бродильному відділенні використовується безперервний спосіб зброджування; досить часто в перший бродильний апарат подають стерильне повітря для швидкого накопичення необхідної біомаси дріжджів. Широко використовуються антисептики.

При переробці дозрілої бражки в біоетанол крім бражної колоні використовується спиртова колона та установка для зневоднення. Остання може працювати на принципах азеотропної ректифікації (як правило, використовується циклогексан), з використанням молекулярних сит або мембран (первапорація). Основним критерієм вибору установки для абсолютування є фінансовий: вартість установки, її монтажу та експлуатації, питомі витрати пари та води – загалом, кінцева собівартість біоетанолу.

На ринку біоетанол є прямим конкурентом бензину і повинен мати приблизно однакову вартість (з урахуванням різної теплотворної здатності). Звичайно, держава певним чином, у тому числі через примус, впливає на використання біоетанолу, але лише на початкових стадіях. В подальшому основну роль відіграє економічний фактор.

### 3.1 Використання нових видів сировини у виробництві біоетанолу

Основною вимогою до якості біоетанолу є вміст води – 0,2 – 0,3 % об. Тому науковці, а потім і виробники біоетанолу звернули свою увагу на інші, крім зерна та тростини, види сировини, які можуть бути використані в промислових масштабах.

Першою в такому списку є сировина, що містить целюлозу: солома, трава, відходи деревообробної промисловості. Ідея переробки целюлози в спирт не є новою – у минулому столітті експлуатувалися заводи з переробки целюлозовмісної сировини в технічний спирт, але вони працювали з використанням технології екологічно небезпечного та економічно не вигідного кислотного гідролізу. Здешевлення целюлозолітичних ферментних препаратів дало змогу організувати переробку целюлозовмісної сировини в біоетанол на новому технологічному рівні, що відповідає XXI сторіччю.

В США діють 4 підприємства з виробництва біоетанолу з целюлози загальною потужністю 314,2 млн. літрів на рік, ще 3 заводи (881,9 млн. літрів на рік) можуть переробляти зерно та целюлозовмісну сировину. До речі, в США застосовують для виробників біоетанолу з целюлози термін «біоерафінерії другого покоління», підкреслюючи цим новий рівень технології виробництва біоетанолу (паливного етанолу). Технологія переробки целюлозовмісної сировини в біоетанол постійно вдосконалюється в напрямку її здешевлення та розширення сировинної бази. Наприклад, запатентована технологія переробки відходів деревообробної промисловості з паралельним виробництвом біоерафінерією необхідної кількості ферментних препаратів з тієї ж сировини. Такі технології є надзвичайно цікавими для наших заводів, особливо з урахуванням політики Уряду на забезпечення промислової переробки деревини вітчизняними підприємствами.

Наступна сировина, яка ще на переробляється в промислових масштабах, але обсяги якої практично необмежені – муніципальні відходи (стічні води). Науково обґрунтовано рад симбіозів мікроорганізмів включно з дріжджами, здатних переробляти стічні води міст в етанол. Звичайно, це віддалена перспектива, але 15-20 років тому так казали про технологію промислової переробки целюлозовмісної сировини в біоетанол.

### Висновок

Сировинна база України, наявність кваліфікованих кадрів та системи їх підготовки (університети, інститут післядипломної освіти) забезпечують можливість розвитку виробництва етилового спирту як для

потреб внутрішнього ринку, так і для експорту. Успішний розвиток галузі можливий лише при зміні структури внутрішнього споживання спирту у відповідності до світових тенденцій – біоетанол, технічний спирт і вже потім ректифікований спирт, а також при врахуванні економічних факторів при впровадженні технологічних та технічних рішень. Світові ринки спирту мають певний рівень цін на різні види етилового спирту як товарної продукції і виробництво спирту в межах цих цін створює можливості для його експорту.

Технологія та економіка повинні бути нерозривні, тоді успіх у виробництві та реалізації спирту етилового буде забезпечений.

Cite as

Бабич І.М., Бойко П.М., Бондар М.В. Технологічні та економічні аспекти виробництва спирту етилового різного цільового призначення // Наукові праці / Одеська національна академія харчових технологій. Одеса, 2021. Випуск 85, Том 2. С. 77 – 83.

Отримано в редакцію 11.05.2021  
Прийнято до друку 20.07.2021

Received 11.05.2021  
Approved 20.07.2021

УДК 664.696.9

DOI <https://doi.org/10.15673/swonaft.v2i84.1879>

## БЕЗПЕКА І МІКРОБІОЛОГІЧНА ЧИСТОТА СУХОГО КОБИЛЯЧОГО ТА ОВЕЧОГО МОЛОКА ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ДИТЯЧОГО ХАРЧУВАННЯ

Белінська К.О., к.т.н.

Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огінка

Copyright © 2021 by author and the journal «Scientific Works»

This work is licensed under Vthe Creative Commons Attribution International License (CC By).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>

**Анотація.** Сьогодні гостро стоїть питання забруднення ґрунтів та водних ресурсів планети. У зв'язку з цим продукти тваринництва, які споживає людина, також містять шкідливі забруднюючі речовини. Актуальним є вивчення показників безпеки молока. Враховуючи актуальність проблеми щодо безпеки молока при оцінці мікробіологічного ризику стосовно небезпечних мікроорганізмів, які викликають харчові захворювання у дітей, доцільним є акцентувати увагу на цій проблемі, зокрема на необхідності проведення досліджень по даному напрямку. Для виготовлення молочно-борошняних каш використовують переважно коров'яче молоко. У зв'язку з частою непереносимістю дитячим організмом білків коров'ячого молока доцільно розробляти аналогічні продукти на основі кобилячого та овечого молока. Сушіння кобилячого та овечого молока проводили на розпилювальній сушиарці «Ниро-Атомайзер». Сушіння кобилячого молока проводили за температури 140-150 °С, овечого – 170-180 °С. Молоко було зібрано з фермерських господарств різних регіонів країни. Для розробки молочно-борошняних каш використовували екструдоване борошно вітчизняного виробництва. Молочно-борошняні каші зберігалися в картонних пачках з внутрішнім пакетом із комбінованого полімерного матеріалу. Повітря із пакету видаляли і замінювали азотом, пакет герметично закривали шляхом спайки верхнього клапана. Дослідження проводили за стандартними методиками. З'ясовано, що сухе молоко за показниками безпеки та мікробіологічними показниками відповідає вимогам. В розроблених молочно-борошняних кашах на основі сухого кобилячого та овечого молока шкідливі речовини та мікроорганізми також не перевищують гранично допустимі межі. З'ясовано, що молочно-борошняні каші не мають ознак мікробіологічного псування впродовж 12 місяців зберігання. Отже, сухе кобиляче та овече молоко є перспективною сировиною для виробництва продуктів для дитячого харчування.

**Ключові слова:** показники безпеки, мікробіологічні показники, сухе молоко, дитяче харчування, кобиляче, овече.

**Abstract.** Today, the issue of pollution of soils and water resources of the planet is acute. As a result, human livestock products also contain harmful contaminants. It is important to study the safety indicators of milk. Given the urgency of the problem of milk safety in assessing the microbiological risk of dangerous microorganisms that cause foodborne illness in children, it is appropriate to focus on this problem, in particular the need for research in this area. Cow's milk is mainly used to make milk flour. Due to the frequent intolerance of cow's milk proteins by the child's body, it is advisable to develop similar products based on mare's and sheep's milk. Drying of mare's and sheep's milk was performed on a spray dryer "Niro-Atomizer". Drying of mare's milk was performed at a temperature of 140-150 °C, sheep - 170-180 °C. Milk was collected from farms in different regions of the country. Extruded domestic flour was used to develop milk-flour porridges. Milk and flour porridges were stored in cardboard packs with an inner package of combined polymeric material. The air from the package was removed and replaced with nitrogen, the package was sealed by soldering the upper valve. The studies were performed according to standard methods. It has been found that milk powder meets the requirements in terms of safety and microbiological indicators. In the developed milk-flour porridges on the basis of dry mare's and sheep's milk harmful substances and microorganisms also do not exceed maximum permissible limits. Milk-flour porridge was found to show no signs of microbiological spoilage during 12 months of storage. Thus, mare's and sheep's milk powder is a promising raw material for the production of baby food.

Key words: safety indicators, microbiological indicators, milk powder, baby food, mare, sheep.

**Постановка проблеми та аналіз останніх досліджень.** Широке застосування хімічних засобів захисту рослин та ґрунтів, синтетичних мінеральних добрив, наслідки аварії на Чорнобильській АЕС, тощо призводять до перевищення гранично допустимих концентрацій хімічних речовин в атмосфері, ґрунті, воді і відповідно в сировині та продуктах харчування [1-2]. Вживання таких продуктів знижує резистентність організму людини, особливо дітей, призводять до тяжких захворювань, які посилюються з накопиченням в організмі токсичних речовин різної хімічної природи: нітратів, мікотоксинів, пестицидів, важких металів, радіонуклідів [3].

Екологічна безпека сировинних зон з виробництва молока для дитячого харчування, перш за все, визначається рівнем вмісту лімітуючих елементів. Пестициди потрапляють у молоко в результаті обробки ґрунту від бур'янів. Антибіотики у молоці є наслідком лікування тварин від маститу [4-5]. Джерелом накопичення важких металів у ґрунті та воді може бути як їх природне утворення, так і промислове забруднення цими елементами [6-7]. Однак, біологічна система ссавців сприяє виведенню, отриманих з кормом токсичних речовин, і в молоко потрапляє лише незначна їх частина [8].

Для виробництва молочно-борошняних каш для дитячого харчування використовують молоко сухе. Але переважно використовується молоко коров'яче, рідше козяче. У зв'язку з останніми дослідженнями з'ясовано, що молоко коров'яче здатне викликати харчову алергію у дітей раннього віку [9-11]. Тому доцільно дослідити можливість використання молока овечого та кобилячого у виробництві продуктів для дитячого харчування.

У праці [12] автори досліджували процес сушіння молока для дитячого харчування. Проте проводили сушіння молока коров'ячого та козиного і при цьому не досліджували показники безпеки та мікробіологічні показники.

Науковці Усупкожоева А.А. та Элеманова Р.Ш. у своїй праці [13] досліджують сушіння кобилячого молока за різних температур сушильного агенту, але показників безпеки, мікробіологічних показників ні сухого молока, ні готової продукції з цього молока не досліджено.

У праці Н. М. Богатко, В.П. Лясота та співавторів [14] досліджувалося молоко нативне українських виробників. Встановлено, що зразки відповідають вимогам щодо безпеки та мікробіологічної чистоти для молока питного. Проте не проводилися дослідження щодо відповідності даного молока вимогам до молока для дитячого харчування.

Автори у праці [15] зосередились на оцінці сезонної динаміки загальної кількості мікроорганізмів в овечому молоці. Але не проводили дослідження щодо показників безпеки у продуктах для дитячого харчування.

Основні регіони України, з яких було взято молоко кобил, кіз та овець, Донецька, Чернівецька та Хмельницька області. Ці регіони мають різні агроекологічні умови, і відповідно, молоко продукується з різним накопиченням токсичних речовин.

Таким чином, у даній роботі проводилися дослідження показників безпеки та мікробіологічних показників сухого кобилячого та овечого молока з метою розробки на їх основі молочно-борошняних каш для дитячого харчування.

**Матеріал і методи дослідження.** Молоко нативне використовували з фермерських господарств Донеччини, Буковини та Хмельниччини. Молоко сухе отримували на розпилювальній сушарці «Ниро-Атомайзер». Сушіння кобилячого молока проводили за температури 140-150 °С, овечого – 170-180 °С. Використовували екструдоване борошно рисове, гречане і кукурудзяне українських виробників з показниками якості згідно ТУ У 15.6-25212217-001-2001.

Рецептура молочно-борошняних каш представлена у табл.1.

Таблиця 1 – **Рецептура молочно-борошняних каш**

| Найменування сировини           | Молочно-борошняна каша з рисовим борошном | Молочно- борошняна каша з гречаним борошном | Молочно- борошняна каша з кукурудзяним борошном |
|---------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Молоко овече сухе, %            | 7,00                                      | 7,00                                        | 7,00                                            |
| Молоко кобиляче сухе, %         | 65,00                                     | 65,00                                       | 65,00                                           |
| Олія соняшникова, %             | 2,99                                      | 2,99                                        | 2,99                                            |
| Борошно екструдоване рисове, %  | 25,00                                     | –                                           | –                                               |
| Борошно екструдоване гречане, % | –                                         | 25,00                                       | –                                               |

|                                     |        |        |        |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|
| Борошно екструдоване кукурудзяне, % | –      | –      | 25,00  |
| Ретиніду ацетат, мкг                | 34,13  | 34,13  | 34,13  |
| Вітамін D <sub>2</sub> , мкг        | 0,64   | 0,64   | 0,64   |
| Всього:                             | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Підбір та підготовку проб для мікробіологічних аналізів проводили за ГОСТ 26668-85, ГОСТ 56669-85, методи культивування мікроорганізмів – за ГОСТ 26670-91, апаратура, поживні середовища та мікробіологічні випробування – за ГОСТ 26972-86.

Мезофільні аеробні і факультативно-анаеробні мікроорганізми, В. Сereu, мікроскопічні гриби, дріжджі та патогенні мікроорганізми, в т.ч. сальмонели, визначали згідно ГОСТ 9225-84.

Кількість *Staphylococcus aureus* визначали згідно ГОСТ Р 51259-99.

Вміст токсичних елементів в молоці визначали згідно:

Визначення вмісту свинцю проводили згідно методики ГОСТ 26932-86, кадмію – ГОСТ 26933-86, миш'яка – ГОСТ 26930-86, ртуті – ГОСТ 26927-86, міді – ГОСТ 26931-86, цинку – ГОСТ 26934-86.

Визначення мікотоксинів проводили згідно з МР № 2273; афлотоксинів – згідно МР № 4082; антибіотиків – у відповідності з МР № 3049; визначення залишкових кількостей пестицидів – згідно з ГОСТ 23452.

**Результати дослідження.** Результати проведених досліджень з визначення вмісту важких металів, мікотоксинів, антибіотиків, пестицидів, а також медико-біологічні вимоги та санітарні норми [16] представлено у табл. 2.

Таблиця 2 – Показники безпеки сухого молока

| Показники                                      | Кобиляче сухе молоко | Овече сухе молоко | Норма           |
|------------------------------------------------|----------------------|-------------------|-----------------|
| Токсичні елементи, мг/кг:                      |                      |                   |                 |
| свинець                                        | 0,012±0,001          | 0,012±0,001       | 0,05            |
| кадмій                                         | <0,001               | <0,01             | 0,02            |
| миш'як                                         | не виявлено          | не виявлено       | 0,05            |
| ртуть                                          | не виявлено          | не виявлено       | 0,005           |
| мідь                                           | 0,21±0,02            | 0,37±0,04         | 1,0             |
| цинк                                           | 2,88±0,288           | 2,1±0,21          | 5,0             |
| Мікотоксини, мг/кг:                            |                      |                   |                 |
| афлотоксин В <sub>1</sub>                      | не виявлено          | не виявлено       | <0,001          |
| афлотоксин М <sub>1</sub>                      | не виявлено          | не виявлено       | <0,0005         |
| Антибіотики, од/г:                             |                      |                   |                 |
| тетрациклінова група                           | не виявлено          | не виявлено       | <0,01           |
| стрептоміцин                                   | не виявлено          | не виявлено       | <0,5            |
| пеніцилін                                      | не виявлено          | не виявлено       | <0,01           |
| Пестициди, мг/кг, (в сухому продукті):         |                      |                   |                 |
| ДДТ                                            | <0,001               | <0,001            | 0,05            |
| ГХЦГ і гама-ізомер ГХЦГ                        | <0,001               | <0,001            | 0,05            |
| Рутевмісні пестициди (гранозан, меркур-бензол) | не виявлено          | не виявлено       | не допускається |

В сухому молоці було виявлено такі важкі метали як свинець, кадмій, мідь та цинк. Проте вміст їх в сухому молоці не перевищує норми. Миш'яку та ртуті у зразках сухого молока не знайдено. Мікотоксинів та антибіотиків у сухому молоці виявлено також не було.

Такі пестициди як ДДТ, ГХЦГ і гама-ізомер ГХЦГ виявлено в кількостях, що не перевищують норму.

Мікробіологічні показники у сухому молоці представлено у табл.3.

Таблиця 3 – Мікробіологічні показники у сухому молоці.

| Показники                                                          | Кобиляче сухе молоко | Овече сухе молоко     | Норма             |
|--------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------|
| Патогенні мікроорганізми, в т.ч. сальмонели                        | не виявлено          | не виявлено           | 25                |
| Кількість мезофільних аеробних і факультативно-анаеробних мікроор- | 0,02×10 <sup>4</sup> | 0,045×10 <sup>4</sup> | 5×10 <sup>4</sup> |

|                               |             |             |     |
|-------------------------------|-------------|-------------|-----|
| ганізмів, КОЕ в 1г, не більше |             |             |     |
| БГКП (коліформи)              | не виявлено | не виявлено | 0,1 |

Кількість мезофільних аеробних і факультативно-анаеробних мікроорганізмів в сухому молоці задовольняє вимоги нормативних документів.

Жоден з показників не перевищує гранично допустимий рівень, а, отже, сухе молоко відповідає медико-біологічним вимогам та санітарним нормам якості на продукти для дитячого харчування на молочній основі № 5061-89 від 1.08.1989 р. [16]. Результати дослідження показників безпеки сухого молока вказують на те, що отримане сухе молоко є безпечним для використання його у виробництві продуктів для дитячого харчування.

З цією метою було розроблено сухі молочно-борошняні каші для дитячого харчування на основі сухого кобилячого та овечого молока. Також до рецептури каш включено екструдоване рисове, гречане та кукурудзяне борошно.

Складовою частиною національних та міжнародних програм охорони здоров'я являється забезпечення безпеки продуктів харчування, які схильні до антропогенної дії. Саме тому для продуктів дитячого харчування розроблено медико-біологічні вимоги та санітарні норми по вмісту шкідливих речовин.

Молочно-борошняні каші досліджували на вміст важких металів, антибіотиків, мікотоксинів та пестицидів. Результати отриманих досліджень занесено до табл. 4 та 5.

Таблиця 4 – **Вміст важких металів у продуктах для дитячого харчування**

| Показник               | Молочно-борошняні каші | Норма, мкг, не більше |
|------------------------|------------------------|-----------------------|
| Мідь, мкг              | 0,51-0,56              | 1,0                   |
| Миш'як, мкг, менше ніж | 0,001                  | 0,05                  |
| Ртуть, мкг, менше ніж  | 0,001                  | 0,005                 |
| Свинець, мкг           | 0,036-0,042            | 0,05                  |
| Кадмій, мкг, менше ніж | 0,01                   | 0,02                  |
| Цинк, мкг              | 2,05-2,10              | 5,0                   |

У розроблених нами продуктах для дитячого харчування було виявлено важкі метали, проте їх кількість не перевищує гранично допустимі норми.

Проведені дослідження вказують на те, що отримані продукти є безпечними для використання їх для дитячого харчування.

Отримані дані вказують на те, що антибіотиків та ртутевмісних пестицидів у продуктах для дитячого харчування не виявлено. Вміст інших токсичних речовин не перевищує норми.

Таблиця 5 – **Вміст антибіотиків, пестицидів і мікотоксинів в молочно-борошняних кашах**

| Показник                                        | Молочно-борошняні каші | Норма, мкг, не більше     |
|-------------------------------------------------|------------------------|---------------------------|
| Антибіотики (в сухому продукті), од/г:          |                        |                           |
| тетрациклінова група                            | не виявлено            | Не допускається (<0,01)   |
| стрептоміцин                                    | не виявлено            | Не допускається (<0,5)    |
| пеніцилін                                       | не виявлено            | Не допускається (<0,01)   |
| Мікотоксини (в сухому продукті), мг/кг:         |                        |                           |
| Афлотоксин В <sub>1</sub>                       | <0,001                 | Не допускається (<0,001)  |
| Афлотоксин М <sub>1</sub>                       | <0,0001                | Не допускається (<0,0005) |
| Пестициди (у відновленому продукті), мг/кг:     |                        |                           |
| ДДТ                                             | <0,001                 | 0,005                     |
| ліндан, гексахлоран (сума ізомерів ГКЦГ)        | <0,001                 | 0,005                     |
| Ртутевмісні пестициди (гранозан, меркур-бензол) | не виявлено            | Не допускається (<0,005)  |

Результати досліджень вказують на те, що молочно-борошняні каші відповідають медико-біологічним вимогам та санітарним нормам якості на продукти для дітей раннього віку на молочній основі № 5061-89 від 1.08.1989 р.

Діти в ранньому віці особливо уразливі до потенційно патогенних та патогенних мікроорганізмів, що надходять в організм дитини разом з їжею. Відомо, якщо у дорослих умовно патогенні мікроорганізми викликають спалахи харчових інтоксикацій і токсикоінфекцій при масивному обсіменінні продукту, то у дітей ці збудники викликають захворювання, які протікають по типу гострої або хронічної кишкової інфекції, при незначній їх присутності в їжі [17].

Рівень мікробіологічних показників харчових концентратів для дитячого харчування залежить від цілого ряду факторів: якості сировини та напівфабрикатів, ефективності режимів пастеризації, якості

миття та дезінфекції обладнання, якості пакувальних матеріалів, методів, що використовуються для контролю і т.д.

Нами були проведені дослідження по визначенню мікробіологічних показників в розроблених молочно-борошняних кашах. Результати досліджень представлені в табл. 6.

Таблиця 6 – Мікробіологічні показники розроблених сумішей

| Показник                                                                                        | Молочно-борошняні каші |                     |                         | Норма     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------|-------------------------|-----------|
|                                                                                                 | з рисовим борошном     | з гречаним борошном | з кукурудзяним борошном |           |
| Мезофільні аеробні і факультативно-анаеробні мікроорганізми КУО в 1г сухого продукту, не більше | 450                    | 470                 | 470                     | 2000      |
| Бактерії групи кишечник паличок, в 1 г                                                          | не виявлено            | не виявлено         | не виявлено             | не допуск |
| Echerichea coli, в 10 г                                                                         | не виявлено            | не виявлено         | не виявлено             | кається   |
| Staphilocosus aureus, в 10 г                                                                    | не виявлено            | не виявлено         | не виявлено             | не допуск |
| B.cereus КУО в 1г, не більше                                                                    | 15                     | 15                  | 15                      | кається   |
| Патогенні мікроорганізми в т.ч. Salmonella в 100 г                                              | не виявлено            | не виявлено         | не виявлено             | не допуск |
| Плісняві гриби КУО в 1 г, не більше                                                             | 12                     | 10                  | 18                      | кається   |
| Дріжджі КУО в 1 г, не більше                                                                    | 3                      | 3                   | 3                       | 10        |

Згідно медико-біологічних вимог та санітарних норм якості на продукти для дітей раннього віку на молочній основі № 5061-89 від 1.08.1989 р. в отриманих продуктах відхилень не спостерігається. Отже, отримані дані вказують на те, що розроблені нами продукти придатні для використання в дитячому харчуванні.

Молочно-борошняні каші, є продуктами тривалого зберігання. Провідні виробники продуктів для дитячого харчування встановлюють термін їх зберігання протягом 12-18 міс. Проте, для такого тривалого терміну зберігання необхідною є відповідна упаковка. Молочно-борошняні каші зберігалися протягом 12 місяців в картонних пачках з внутрішнім пакетом із комбінованого полімерного матеріалу. Повітря із пакету видаляли і замінювали азотом, пакет герметично закривали шляхом спайки верхнього клапана.

При зберіганні продуктів в герметичній упаковці можливий розвиток небажаної чи навіть шкідливої мікрофлори. При досягненні значень мікробіологічних показників вищих за допустимий рівень, продукт стає непридатним до споживання. Тому для встановлення терміну зберігання продукту необхідно дослідити зміни мікробіологічних показників.

Запаковані продукти зберігалися у герметичній тарі протягом року. У табл. 7 представлено зміни мікробіологічних показників в молочно-борошняних кашах в процесі зберігання.

Таблиця 7 – Зміна мікробіологічних показників продуктів для дитячого харчування протягом зберігання

| Показник                                                                | Термін зберігання |       |       |       |        |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|--------|
|                                                                         | 1 доба            | 1 міс | 3 міс | 6 міс | 12 міс |
| Мезофільні аеробні і факультативно-анаеробні мікроорганізми, мг/кг×1000 | 0,8               | 1,1   | 1,5   | 1,8   | 2,0    |
| B. Cereu, мг/кг                                                         | 16                | 22    | 27    | 36    | 41     |
| Мікроскопічні гриби, мг/кг                                              | 11                | 14    | 20    | 22    | 26     |
| Дріжджі, мг/кг                                                          | 2                 | 5     | 4     | 0,05  | 0,05   |

При зберіганні молочно-борошняних каш спостерігається приріст кількості мікроорганізмів. Впродовж 12 місяців зберігання кількість МАФАМ, B.Cereu та мікроскопічних грибів збільшилася у 2,4-2,6 рази. Кількість дріжджів за перших 30 діб зберігання збільшилася у 2,5 рази. Через півроку зберігання молочно-борошняних каш дріжджів виявлено дуже мізерну кількість. Це пояснюється поступовим відмиранням дріжджових клітин практично до повного їх зникнення [17].

Дослідження мікробіологічних показників показало, що бактерії групи кишкової палички, *E.coli*, патогенні мікроорганізми та стафілокок не були виявлені в жодному продукті. Вміст МАФМ, мікроскопичних грибів, дріжджів та *B.Cereu* знаходиться в допустимих межах. Отже, отримані результати свідчать про мікробіологічну безпечність та придатність даних продуктів для вигодовування дітей раннього віку протягом 12 місяців зберігання.

**Висновки.** Встановлено, що показники безпеки та мікробіологічні показники сухого овечого та кобиляче молоко відповідають вимогам, які висуваються до продуктів для дитячого харчування. Розроблені сухі молочно-борошняні каші на основі кобилячого та овечого молока також є безпечними і можуть використовуватися для харчування дітей раннього віку. Доведено, що молочно-борошняні каші можуть зберігатися у герметичній тарі з видаленням кисню і заміною його азотом протягом 12 місяців.

### References

1. Togachins'ka O. V., Nichik O. V., Vdovichenko A. V., Ternovij Ju. V. (2016) Ekologichna ekspertiza tehnologij viroshhuvannja ovochevih kul'tur za pokaznikami rodjuchosti ta fitosanitarnim stanom. *Visnik ZhNAEU*. Vol. 2, no 56. pp. 62-71.
2. Silva V., Mol H., Zomer P., Tienstra M., Ritsema C., Geissen V. (2019) Pesticide residues in European agricultural soils – A hidden reality unfolded. *Science of The Total Environment*. Vol. 653. pp. 1532-1545. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.441>
3. Ahern G., Hennessy A., Ryan C., Ross R., Stanton C. (2019) Advances in Infant Formula Science. *Annual Review of Food Science and Technology*. Vol. 10. pp. 75-102. DOI: 10.1146/annurev-food-081318-104308
4. Bajer O.V., Novozhic'ka Ju.M., Shevchenko L.V., Mihal's'ka V.M. (2017) Viznachennja vmistu antibiotikov ta sul'fanilamidnih preparativ u moloci skринingovim metodom. *Ukrainian Journal of Ecology*. Vol. 7. pp. 576-582. DOI: 10.15421/2017\_163
5. Ostroukhova V., Ananeva T, Smolina J. (2019) Quality and safety of cow milk under conditions of ecological risk. *Conference on Innovations in Agricultural and Rural development*. pp. 1-6. doi:10.1088/1755-1315/341/1/012206
6. Wang M., Zhang H. (2018) Accumulation of Heavy Metals in Roadside Soil in Urban Area and the Related Impacting Factors. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. Vol. 15. 1064. <https://doi.org/10.3390/ijerph15061064>
7. Petukhov A., Kremleva T., Petukhova G., Khritokhin N. (2020) Translocation of Heavy Metals in Herbs under Urban Anthropogenic Pollution Conditions. *Environmental Processes*. Vol.7, no. 4, P. 1173-1196. <https://doi.org/10.1007/s40710-020-00470-3>
8. Modenese A., Korpinen L., Gobba F. (2018) Solar Radiation Exposure and Outdoor Work. An Underestimated Occupational Risk. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. Vol. 15, 2063. <https://doi.org/10.3390/ijerph15102063>
9. Silva P., Oliveira V., Perin L. (2019) Cow's Milk Protein Allergy and Lactose Intolerance. *Raw Milk*, pp. 295-309. DOI: 10.1016/B978-0-12-810530-6.00014-6
10. Zeng Y, Zhang J. (2016) Assessment of Cow's milk-related symptom scores in early identification of cow's milk protein allergy in Chinese infants. *BMC Pediatrics*. Vol. 19. pp. 1-8. <https://doi.org/10.1186/s12887-019-1563-y>
11. Dhesi A., Ashton G., Raptaki M., Makwana N. (2020) Cow's milk protein allergy. *Paediatrics and Child Health*. Vol. 30, no.7. pp. 255-260. <https://doi.org/10.1016/j.paed.2020.04.003>
12. Simonenko S.V., Manujlov B.M., Sidorova E.V. (2019) Optimal'nyj metod sushki kombinirovannogo moloka. *Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij zhurnal*. Vol. 9-1, no. 87. P. 116-121. DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2019.87.9.020>
13. Usupkozhoeva A.A., Jelemanova R.Sh. (2017) Vlijanie temperaturnogo rezhima sushki na kachestvennye pokazateli suhogo kobyl'ego moloka. *Tehnologii pishhevoj i pererabatyvajushhej promyshlennosti APK – produkty zdorovogo pitaniya*. Vol. 6, no. 20, P. 39-45.
14. Bogatko N.M., Ljasota V.P., Bukalova N.V., Artemenko L.P., Bogatko L.M., Salata V.Z., Dashkovs'kij O.O. (2018) Sanitarno-gigienichna ocinka moloka korov'jachogo riznih virobnikiv vidpovidno do

mizhnarodnih vimog. Naukovij visnik L'vivs'kogo nacional'nogo universitetu veterinarnoї medicini ta biotehnologij imeni S.Z. Ġzhic'kogo, Vol. 83. P. 88-92.

doi: 10.15421/nvlvet8317

15. Klimesova M., Tomaska M., Hofericova M., Hanus O., Vorlova L. and other. (2016) Seasonal dynamics and possible development of total count of microorganisms in sheep's milk. Acta Veterinaria Brno. 85. Pp. 157-164. DOI: 10.2754/avb201685020157
16. «Mediko-biologichni vimogi i sanitarni normi jakosti prodovol'choї sirovini i produktiv harchuvannja» vimogi № 5061-89 vid 01.08.1989r. [Elektronnij resurs]. Verhovna Rada Ukraїni. Oficijnij veb-portal. Rezhim dostupu : <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/v5061400-89>
17. Bannikova L. A., Koroleva N.S., Semenhina V.F. (1987) Mikrobiologicheskie osnovy molochного proizvodstva : spravochnik. Moscow, Agropromizdat, 399 p.

Cite as

Белінська К. О., Безпека і мікробіологічна чистота сухого кобилячого та овечого молока для виробництва дитячого харчування // Наукові праці / Одеська національна академія харчових технологій. Одеса, 2021. Випуск 85, Том 2. С. 84 – 90.

Отримано в редакцію 11.05.2021  
Прийнято до друку 20.07.2021

Received 11.05.2021  
Approved 20.07.2021

УДК 66.047

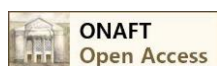
DOI <https://doi.org/10.15673/swonaft.v2i84.1879>

## ДОСЛІДЖЕННЯ КРОХМАЛЬНОЇ ПАТОКИ ЯК ОБ'ЄКТУ РОЗПИЛЮВАЛЬНОГО СУШІННЯ В СИСТЕМІ «КРАПЛЯ-ПАРОГАЗОВЕ СЕРЕДОВИЩЕ»

Турчина Т.Я., к.т.н., ст. наук. співр., Жукотський Е.К., Костянець Л.О.  
Декуша Г.В., к.т.н., Макаренко А.А., к.т.н.  
Інститут технічної теплофізики НАН України, Київ

Copyright © 2021 by author and the journal «Scientific Works»

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>

**Анотація.** Стаття присвячена дослідженням крохмальної патоки як об'єкту розпилювального сушіння в системі «крапля-парогазове середовище» на експериментальному стенді сушіння одиничних крапель у потоці нагрітого теплоносія.

Рідкий концентрат крохмальної патоки з вмістом сухих речовин 78-83% має високов'язку консистенцію, що викликає ускладнення в багатьох технологічних процесах. Отримання її у формі сухого порошку методом розпилювання дозволить поліпшити умови використання та розширити галузі її застосування.

Наявність цукристих речовин у складі відносно кислих розчинів сприяє прояву властивостей, характерних для аморфних речовин та полімерних матеріалів. За рахунок цього крохмальна патока належить до категорії термoplastичних матеріалів – одних з найскладніших об'єктів розпилювального сушіння.

Здатність до висушування колоїдної системи, якою є крохмальна патока, а також адгезійність висушених часток у камері розпилювального сушарки, закладені в її фізико-хімічні характеристики та реологічних властивостях. Саме вони визначають кінетику сушіння крапель її розчинів, морфологію та міцність висушених часток під впливом різних температурних режимів.

Дослідження процесу сушіння крапель крохмальної патоки з масовою часткою редуруючих речовин 38-42% проводились з розчинами концентрацією сухих речовин 40%, 45%, 50%, 55%, 60% і температурах теплоносія 140 °C, 160 °C, 180 °C, 200 °C. Встановлено, що при вмісті сухих речовин у розчинах  $\geq 50\%$  і підвищенні температури теплоносія до 200 °C відбувається миттєве зростання градієнтів концентрації та тиску на поверхні щільної непроникливої оболонки висушуваної краплі, що характерно для колоїдних систем. Свідченням тому є наведені фотоматеріали різких змін форми, розмірів та структури крапель у стадіях кипіння та досушування.

Більш того, різке зростання дифузійного опору процесам вологопереносу призводить до утримання залишкової вологи всередині краплі. Підтвердженням тому стало зафіксоване в процесі вивчення фізичного стану висушених крапель (часток) даних розчинів ( $\geq 50\%$ ) кипіння водяної пари у вигляді бульбашок, які виникали з отворів крапель під час їх зондування у потоці теплоносія.

Більшу здатність висушуватись до сухого стану, визначену за кінетичними залежностями відносно тривалості зневоднення крапель до крапки кр.3, встановлено для розчинів з концентрацією  $< 50\%$  при температурі теплоносія 180-190 °C. Однак, у потоці теплоносія висушені краплі усіх досліджених концентрацій розчинів патоки перебували у в'язко-пластичному стані і проявляли адгезійність. За результату аналізу фізичного стану висушених крапель крохмальної патоки у потоці теплоносія та поза його межами лише після охолодження частки набували твердості при відсутності адгезійних властивостей.

**Ключові слова:** крапля, температура теплоносія, крохмальна патока, кінетика сушіння, адгезійність.

## STUDY OF MALTODEXTRIN SOLUTIONS AS AN OBJECT OF SPRAY DRYING IN THE "DROP-STEAM ENVIRONMENT" SYSTEM

Turchyna T.Y., Ph.D., Senior Researcher, Zhukotsky E.K., Kostianets L.O.,

**Dekusha H.V., Ph.D., Makarenko A.A. Ph.D.**  
**Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine, Kyiv**

**Abstract.** An article is devoted to the study of maltodextrin as an object of spray drying in the system "drop-vapor medium" at an experimental apparatus for drying single droplets in a flow of heat transfer agent.

Liquid maltodextrin concentrate containing 78-83% dry matter is characterized by a high-viscosity consistency, which causes complications in many technological processes. Obtaining it in the dry powder form by spraying will improve its conditions of use and expand its application.

The presence of sugary substances, which are present in mildly acidic solutions, contributes to the manifestation of properties typical for amorphous substances and polymeric materials. This is the reason why maltodextrin belongs to the category of thermoplastic materials which are ones of the most difficult spray drying objects.

The drying ability of the maltodextrin colloid system as well as the adhesion of the dried particles in the spray dryer chamber are inherent in its physicochemical characteristics and rheological properties. It is they that determine the kinetics of drying droplets of the solutions, morphology and strength of the dried particles under the influence of different temperature parameters.

Studies of drying droplets of maltodextrin solutions having a mass fraction of reducing sugars of 38-42% were carried out at concentrations of 40%, 45%, 50%, 55% and 60% of dry matter and heat transfer agent temperatures of 140°C, 160°C, 180°C and 200°C. It has been determined that when the solutions are  $\geq 50\%$  dry matter and the heat transfer agent temperatures rises to 200°C, an instant increase in the concentration and pressure gradients on the surface of the dense impermeable shell of the hanging drop occurs which is typical for colloid systems. These facts are evidenced by the photographic materials of various changes in the shape, size and structure of droplets in the stages of boiling and drying.

Moreover, a sharp increase in diffusion resistance to moisture transfer results in the retention of residual moisture inside the droplet. This fact is confirmed by boiling of water vapor in the form of bubbles which emerged from the holes of the drops during their probing in the flow of heat transfer agent. It was recorded when studying the physical state of dried droplets (particles) of the solutions ( $\geq 50\%$ ).

A higher capacity to dry to a dry state, which was determined from the kinetic dependences of the relative duration of droplets dehydration to the critical point 3, was found for solutions with a concentration of  $< 50\%$  at heat transfer agent temperature of 180-190°C. However, the dried droplets of any of investigated maltodextrin solutions in the flow of heat transfer agent were in a viscous-plastic state and revealed adhesion. An analysis of the physical state of dried drops of maltodextrin in the flow of the heat transfer agent and beyond its boundaries allowed to establish that only after cooling did the particles become solid without adhesion properties (20°C).

**Key words:** droplet, temperature of heat transfer agent, maltodextrin, drying kinetics, adhesion.

**Постановка проблеми.** Харчові продукти та інгредієнти широкого спектру дії, вироблені з натуральної природної сировини без хімічних добавок, користуються підвищеним попитом. До таких універсальних і багатofункціональних продуктів належить крохмальна (кукурудзяна) патока. Завдяки властивостям консерванта і стабілізатора, антикристалізатора і цукрозамінника, формоутворювача, розрихлювача та згущувача, поліпшувача структурних і реологічних властивостей харчових середовищ, а також як засобу для зменшення вологопоглинаючих властивостей продуктів, крохмальна патока широко використовується у кондитерській, молочній, хлібопекарській, харчопереробній, консервній, лікero-горілчаній, фармацевтичній, комбікормовій та ін. галузях промисловості [1-7].

Використання крохмальної патоки, яка для подовження терміну її зберігання виробляється у формі рідкого концентрату з вмістом сухих речовин 78-83%, в багатьох технологічних процесах (вивантаження, дозування, змішування, диспергування та ін.) зазвичай ускладнене її високою в'язкою консистенцією та адгезійністю. Отримання її у формі дисперсного порошку, що можливо лише методом розпилювального сушіння, є **актуальним** і перспективним для поліпшення умов та розширення галузей її застосування.

Здатність до висушування колоїдних систем, якою є крохмальна патока, обумовлюється структуроутворюючими та паропровідними властивостями матеріалу, а термостійкість матеріалу при термічному зневодненні, адгезійність та міцність висушених часток у камері розпилювальної сушарки визначаються фізико-хімічними характеристиками та реологічними властивостями вихідного продукту [8-11]. Визначення раціональних теплотехнологічних режимів отримання сухої форми крохмальної патоки, а також принципової схеми організації усього технологічного процесу отримання порошку методом розпилювання має базуватися на знанні особливостей кінетики сушіння даного рідкого продукту і властивостей порошкового матеріалу після висушування під впливом різних температурних умов.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Крохмальна патока – натуральна харчова добавка, яка має вигляд густої безбарвної прозорої маси. Харчові продукти з патокою у якості цукрозамінника набу-

вають присмаку та аромату карамелі. Її використовують при виготовленні зефіру, тортів, лукума, глазури, а також льодяникових карамелей та мармеладу, а наявність її у складі охолоджених десертів та морозива дозволяє знизити точку замерзання продукту [1]. Крохмальна патока цілком безпечна для здоров'я, а тому активно застосовується у виготовленні консервів з плодів та ягід, соусів, пива та безалкогольних напоїв, певних сортів хліба (у т.ч. бородинського), дієтичного та спортивного харчування. Поживні речовини у патоці представлені більше вуглеводами, а біологічно активні – вітамінами і мікроелементами: мідь, фтор, цинк, хром, кобальт, фосфор, нікель, натрій, калій, селен, кальцій, магній, органічне залізо. Патока сприяє підвищенню еластичності м'якша випічки, значному подовженню терміну свіжості продуктів, хлібобулочних виробів, запобігає утворенню плісняви [2-4].

Хімічно патока визначається як мальтодекстрин або декстринмальтоза – продукт ферментативного або неповного кислотного гідролізу крохмалю (крохмалевмісної сировини), який є побічним продуктом отримання крохмалю та цукру і складається з декстринів, глюкози та мальтози. Якщо ще нещодавно вироблявся тільки один вид крохмальної патоки – карамельна, то на сьогодні в залежності від глибини гідролізу (ступеня оцукрення крохмалю) і поєднання цих вуглеводів патока виробляється [4-9]:

- низькооцукрена, що містить 11-12% глюкози, 19-20% мальтози і 65-70% декстринів;
- середньооцукрена, відповідно 19-21%, 18-20%, і 55-60%;
- високооцукрена відповідно до 45%, ~ 40% і 6-8%,

а за вмістом масової частки редуруючих речовин (на мальтозу, %) [6]:

- карамельна низькооцукрена 30-34%;
- карамельна вищого сорту 38-42%;
- глюкозна високооцукрена 34-44%;
- мальтозна 45-60%.

В Україні крохмальну патоку виробляють шляхом ферментативного гідролізу кукурудзяного крохмалю з подальшим її очищенням і концентруванням [3, 5-7]. Характеристики крохмальної патоки, яка була обрана як об'єкт наших досліджень, наведені в таблиці 1.

**Таблиця 1 – Якісні характеристики крохмальної патоки**

| Показник                                                                                                 | [3]                                          | [5-7]         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------|
| Вид продукції                                                                                            | Ферментативний сироп глюкозний               |               |
| Сировина                                                                                                 | Зерно кукурудзи                              |               |
| <b>Опис продукту</b>                                                                                     |                                              |               |
| <i>Органолептичні характеристики</i>                                                                     |                                              |               |
| Зовнішній вигляд                                                                                         | Однорідна в'язка рідина                      |               |
| Колір                                                                                                    | Від безбарвного до слабко-жовтого            |               |
| Смак, запах                                                                                              | Властивий, без стороннього присмаку і запаху |               |
| <i>Фізико-хімічні характеристики</i>                                                                     |                                              |               |
| Декстрозний еквівалент (масова частка редууючих речовин), %                                              | 40<br>38-42                                  | 38-42         |
| Показник заломлення (20°C)                                                                               | 1,49                                         | 1,4866-1,4893 |
| Густина, кг/дм <sup>3</sup> (20°C)                                                                       | 1,41                                         | 1,4105-1,4173 |
| В'язкість, спз (40°C)                                                                                    |                                              | 4900-5100     |
| Масова доля сухих речовин, тах, %                                                                        | 83 (не менш 78,0)                            | 78-79         |
| Масова доля видимих сухих речовин, %, не менш                                                            | 80,4                                         |               |
| Масова частка SO <sub>2</sub> , тах, мг/кг                                                               | <10                                          | 20            |
| Масова доля золи, %, не більш                                                                            | 0,1                                          | 0,1           |
| Забарвленість, одиниць ICUMSA, тах одиниць RBU, не більше                                                | 2,0                                          | 25            |
| Вуглеводний склад до маси с.р., %:                                                                       |                                              |               |
| глюкоза                                                                                                  | 10-14                                        |               |
| мальтоза                                                                                                 | 14-18                                        |               |
| мальтотриоза                                                                                             | 16-20                                        |               |
| вищі цукри                                                                                               | 50-54                                        |               |
| Кислотність [NaOH 0,1 моль/дм <sup>3</sup> (0,1 н.)] для нейтралізації в 100 г с.р. см <sup>3</sup> , не | 5,0                                          |               |

|                                   |         |     |
|-----------------------------------|---------|-----|
| більш                             |         |     |
| pH                                | 4,0-6,0 |     |
| Калорійність/100 г                | 320     |     |
| Температура карамельної проби, °C |         | 145 |

Про багатофункціональність крохмальної патоки свідчить її широке використання у фармацевтичній промисловості як допоміжної речовини у зовсім різних технологічних процесах: як зв'язувальна (склеювальна) речовина в таблетках, які отримують методом грануляції (3-10%) або прямим пресуванням (2-40%), як регулятора осмотичного тиску розчинів (10-50%), як інгібітора кристалізації (5-20%), як наповнювача (10-99%), гелеутворювача та регулятора в'язкості (10-50%). Із терапевтичною метою її (патоку або мальтодекстрин) застосовують як джерело вуглеводів у складі харчових добавок [8, 9].

Для отримання сипкого дисперсного порошку методом розпилювання слід враховувати природні характеристики рідкого продукту (крохмальної патоки): хімічний склад, реологічні властивості розчинів в залежності від вмісту сухих речовин і температури, температуру фазових переходів, у т.ч. склування біополімерів в охолодженному стані та ін. [1, 6, 9, 18]. При цьому питанням управління дисперсним складом та характеристиками порошку як основних критеріїв його якості завжди приділяється особлива увага, де ключовими і визначальними вважаються процеси формо- та структуроутворення при зневодненні. Адже на якість порошкового продукту безпосередньо впливають морфологія висушених часток (форма, щільність, монолітність, міцність) та ступінь дисперсності порошку, що визначає його структурно-механічні характеристики і можливість своєчасного видалення з зони термічної дії [10-20].

При термічному зневодненні методом розпилювання вміст цукристих речовин у складі відносно кислих вихідних розчинів (табл. 1) зазвичай призводить до прояву якостей, характерних для аморфних речовин та полімерних матеріалів, що і обумовлює належність крохмальної патоки до категорії *термопластичних* та *адгезійних* матеріалів – одних з найскладніших об'єктів розпилювального сушіння [1, 6, 9, 17, 18].

Вміст декстринів у складі багатофункціональних добавок (мальтодекстрини, циклодекстрини), які вводяться у колоїдний розчин або колоїдну капілярно-пористу рідку гетерогенну систему рослинного походження для посилення їх структуроутворюючої здатності при сушінні у диспергованому стані, сприяє, за даними авторів [19-23], значному покращенню паропровідних властивостей поверхневої кірочки висушуваних крапель та збільшенню виходу порошку з сушарки завдяки більшій міцності структури (каркасу) часток і кращій їх сипкості. Такий результат досягається завдяки взаємодії усього комплексу структуроутворюючих елементів рослинної сировини (білків, пектинів, полісахаридів та ін. розчинних речовин) та декстринів біополімерної структуруючої добавки в умовах дії механізмів дискретно-імпульсного введення енергії в об'ємі колоїдної гетерогенної системи на стадії її підготовки до розпилювального сушіння і далі – при дифузійних процесах вологопереносу всередині сформованої і зневодненої у факелі розпилю краплі. У випадку ж сушіння крохмальної патоки, де введення додаткових структуруючих речовин неможливе, проблеми формування жорсткого і стійкого до фізичних навантажень каркасу висушуваних часток вимагають особливої уваги.

Враховуючи наведені вище особливості крохмальної патоки як об'єкту розпилювального сушіння, експериментальні дослідження процесу сушіння одиничних крапель її розчинів обов'язково мають включати вивчення особливостей формо- та структуроутворення крапель (часток) при зневодненні та фізичного стану висушених часток як в потоці високотемпературного теплоносія, так і поза його межами.

**Мета роботи** полягала у дослідженні процесу сушіння крапель розчинів крохмальної патоки з масовою часткою редуруючих речовин 38-42% в системі «крапля–парогазове середовище» на експериментальному стенді в потоці нагрітого теплоносія і фізичного стану висушених крапель (часток) під впливом різних температурних режимів для визначення раціональних теплотехнологічних параметрів процесу отримання її порошку методом розпилювання.

#### Науково-дослідні завдання:

- дослідити кінетичні залежності темпу прогрівання крапель крохмальної патоки у стадіях кіркування та досушування, відносної тривалості процесу у цих стадіях і тривалості зневоднення до крапки критичної кр.3 при різному вмісті сухих речовин у розчинах та різних температурах теплоносія;
- вивчити фізичний стан висушених крапель (часток) у потоці нагрітого теплоносія і поза його межами на наявність термопластичних та адгезійних властивостей.

#### Матеріали та методи досліджень

**Матеріали досліджень:** водні розчини крохмальної патоки з масовою часткою редууючих речовин 38-42 - продукту ферментативного гідролізу кукурудзяного крохмалю.

**Експериментальні дослідження.** Моделювання процесу сушіння одиничних крапель розчинів розміром  $\sim 1,5$  мм в системі «крапля-парогазове середовище» на експериментальному стенді у потоці високо-температурного теплоносія здійснювались, як показано у роботі [24], з залученням сучасного цифрового реєстратора температури краплі, цифрового мікроскопу, призначеного для трансляції зображення спаю термопар з краплею на монітор ПК під час проведення різних операцій з краплею (сушіння, охолодження, зондування за допомогою тонкого металевого щупа, вилучення її зі спаю) та відеозапису процесу сушіння краплі. Накопичені на цифровому реєстраторі температури краплі експериментальні дані за допомогою спеціальної комп'ютерної програми розгортаються у файлі Datalogger Document у відповідні термограми. За знятими з термограм числовими даними у програмі Microsoft Excel в подальшому будуються наступні кінетичні залежності: темпу прогрівання крапель у стадіях кіркоутворення  $(dT_K/d\tau)_{\text{кірк}}=f(T_n)$  та досушування  $(dT_K/d\tau)_V=f(T_n)$ , відносної тривалості окремих стадій процесу зневоднення крапель  $\tau_{\text{кр}2}/\tau_{\text{заг}}$ ,  $\tau_{\text{кр}3}/\tau_{\text{заг}}$ ,  $\tau_V/\tau_{\text{заг}}$  та загального часу їх висушування  $\tau_{\text{заг}}=f(T_n)$ . З матеріалів відеозапису формуються відповідні кінограми процесу сушіння і динаміки морфологічних змін форми та розмірів краплі в процесі зневоднення.

**Результати експериментальних досліджень та їх аналіз.** Для проведення досліджень були підготовлені розчини крохмальної патоки з масовою часткою редуруючих речовин 38-42% і вмістом сухих речовин: 40%, 45%, 50%, 55% та 60%. Дослідження процесу сушіння одиничних крапель цих розчинів проводились при температурах теплоносія (повітря): 140°C, 160°C, 180°C та 200°C.

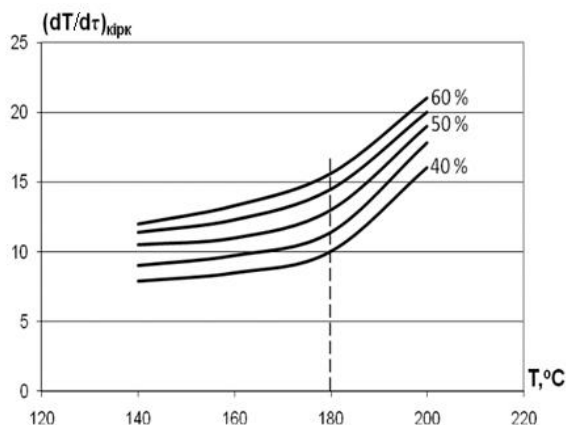
**Кінетика сушіння.** Згідно класифікації матеріалів як об'єктів сушіння методом розпилювання, розвиненої та доповненої доктором технічних наук Малецькою К.Д. [10], крохмальна патока з масовою часткою редууючих речовин 38-42% за характером термограм сушіння крапель розчинів усіх досліджених концентрацій сухих речовин відноситься до рідинних матеріалів 3-III групи. При зневодненні крапель даної групи рідких матеріалів характерно утворення на поверхні розділу фаз щільної пружної непроникливої для водяної пари оболонки, яка чинить дифузійний опір процесу вологопереносу, що викликає інтенсивні зміни розмірів та форми крапель у стадіях кипіння та досушування. До цієї групи об'єктів сушіння належать деякі розчини високомолекулярних сполук, якими є, зокрема, природні біополімери (білки, вищі полісахариди та ін.), переважна більшість концентрованих екстрактів рослинного походження (крушини, кори дуба та ін.), екстрактів зернових (солодовий, полісолодовий), концентровані фруктові соки та багато ін. рідких матеріалів, досліджених в системі «крапля-парогазове середовище» [10, 15-17].

Основною особливістю сушіння крапель розчинів даної крохмальної патоки, незалежно від вмісту сухих речовин  $C_o$ , є протікання процесу зневоднення виключно у другому «високотемпературному» сушильному періоді (періоді падаючої швидкості сушіння) в умовах кіркоутворення й багаторазового різкого роздування крапель у стадіях кипіння та досушування. На термограмах сушіння  $T_K = f(\tau)$  відмічалась характерна для цього продукту короткочасність стадії кіркоутворення (до крапки кр.2):  $\tau_{\text{кр}2}/\tau_{\text{заг}}=0,16-0,24$  в залежності від вмісту сухих речовин, і значна відносна тривалість стадій кипіння та досушування. Так, при збільшенні концентрації розчинів за сухими речовинами від 40% до 60% відносна тривалість стадії кипіння  $\tau_{\text{кип}}/\tau_{\text{заг}}$  скорочувалась від 0,30 до 0,20, а стадії досушування  $\tau_V/\tau_{\text{заг}}$  подовжувалась від 0,45 до 0,65. У зв'язку з цим більше уваги було приділено аналізу показників відносної тривалості зневоднення крапель крохмальної патоки до крапки кр.3, яка включає і стадію кипіння (відрізок кр.2-кр.3 на термограмі сушіння) як більш визначальної ступінь їх висушування.

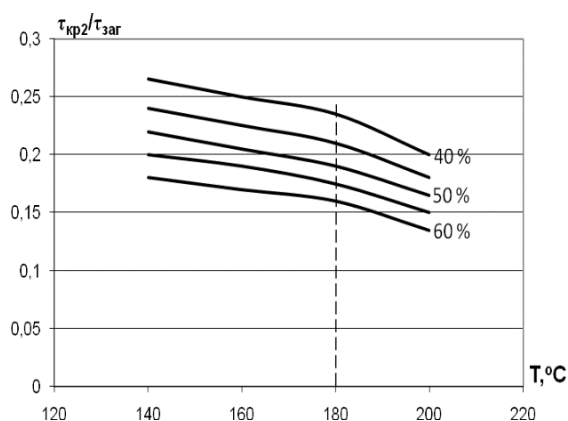
За результатами обробки термограм були побудовані кінетичні залежності процесу сушіння крапель крохмальної патоки, наведені на рис.1-6. Кінетичні залежності  $(dT_K/d\tau)_{\text{кірк}}=f(T_n)$  темпу прогрівання крапель розчинів крохмальної патоки у стадії кіркоутворення (рис. 1) мають характер помірного збільшення з перегином на рубежі температури теплоносія 180°C, вище якої (відрізок кривих в межах  $T_n=180-200^\circ\text{C}$ ) темп прогрівання крапель різко зростає на 25-30%.

Збільшення вмісту сухих речовин від 40% до 60% викликає закономірне прискорення процесу виділення сухої фази розчинених у дисперсійному середовищі речовин на поверхні розділу фаз, що призводить до підвищення темпу прогрівання цих крапель тільки при  $T_n=180^\circ\text{C}$  в 1,3-1,5 рази (рис. 1). Отже, якщо для розчину з  $C_o=40\%$  темп прогрівання крапель складає  $(dT_K/d\tau)_{\text{кірк}}=10^\circ/\text{с}$ , а для розчину з  $C_o=50\%$  –  $(dT_K/d\tau)_{\text{кірк}}=13^\circ/\text{с}$ , то для розчину з  $C_o=60\%$  – вже  $(dT_K/d\tau)_{\text{кірк}}=16^\circ/\text{с}$ . За таких умов відносна тривалість стадії кіркоутворення скорочується для усіх досліджених температур теплоносія в середньому на 35% (рис. 2). А з підвищенням температури теплоносія від 140°C до 200°C ця ж стадія процесу зневоднення (кіркоутворення)  $\tau_{\text{кр}2}/\tau_{\text{заг}}$  (рис. 2) та відносна тривалість зневоднення до крапки кр.3  $\tau_{\text{кр}3}/\tau_{\text{заг}}$  (рис. 3) скорочуються в середньому на 26-27% в залежності від вмісту сухих речовин. Виходячи з аналізу отриманих даних, зменшення темпу прогрівання крапель 40%-го та 45%-го розчинів патоки (дві криві знизу, рис. 1) позитивно позначається на показниках відносної тривалості стадії кіркоутворення (рис. 2) і, особливо,

зневоднення до крапки критичної кр.3 (рис.3): криві  $\tau_{кр2}/\tau_{заг}$  та  $\tau_{кр3}/\tau_{заг}$  для цих розчинів розташовані вище решти, що свідчить про більшу ефективність процесу вологовидалення.

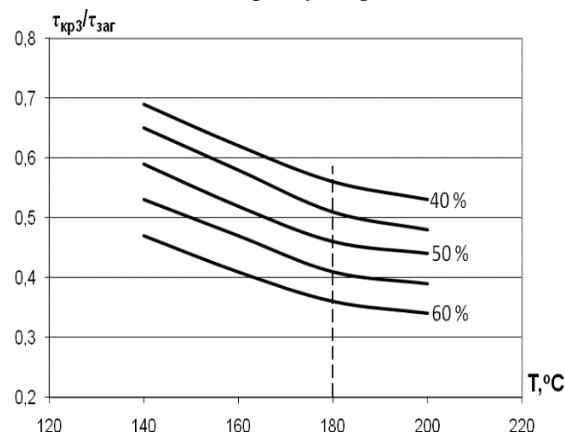


**Рис. 1 – Кінетичні залежності  $(dT_k/dt)_{крк} = f(T_n)$  темпу прогрівання крапель розчинів крохмальної патоки різного вмісту сухих речовин від температури теплоносія**

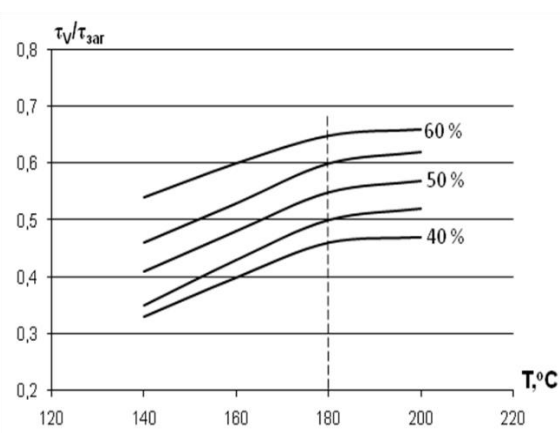


**Рис. 2 – Кінетичні залежності  $\tau_{кр2}/\tau_{заг} = f(T_n)$  відносної тривалості стадії кіркуттворення при сушінні крапель розчинів крохмальної патоки різного вмісту сухих речовин від температури теплоносія**

Як видно на рис. 4, показники відносної тривалості стадії досушування для цих двох розчинів (40% та 45%) значно менші: криві  $\tau_v/\tau_{заг}$  розташовані нижче за решту кривих. При цьому збільшення температури теплоносія вище  $180^\circ\text{C}$ , вже не має такого впливу на значення  $\tau_v/\tau_{заг}$  для усіх концентрацій розчинів. А згідно з даними [10, 11, 16, 17], чим більше значення відносної тривалості зневоднення до крапки кр.3 ( $\tau_{кр3}/\tau_{заг}$ ) і коротший час стадії досушування ( $\tau_v/\tau_{заг}$ ), тим більший відсоток вологи видалено з краплі. Завдяки цьому зростає вірогідність отримання на розпилювальній сушарці порошку меншої кінцевої вологості і більшого терміну зберігання.



**Рис. 3 – Кінетична залежність  $\tau_{кр3}/\tau_{заг} = f(T_n)$  відносної тривалості зневоднення до крапки кр.3 крапель розчинів крохмальної патоки різного вмісту сухих речовин від температури теплоносія**



**Рис. 4 – Кінетична залежність  $\tau_v/\tau_{заг} = f(T_n)$  відносної тривалості стадії досушування крапель розчинів крохмальної патоки різного вмісту сухих речовин від температури теплоносія**

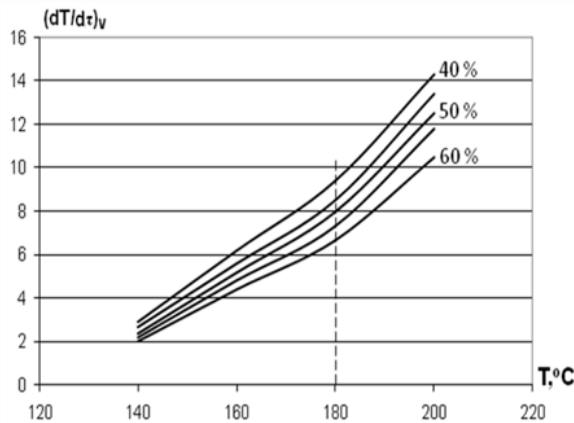
За отриманими експериментальними даними вміст сухих речовин в розчині крохмальної патоки з масовою часткою редукуючих речовин 38-42% при подачі в розпилювальну сушарку має складати 40-45%, оскільки співвідношення показників відносної тривалості зневоднення крапель до крапки кр.3 ( $\tau_{кр3}/\tau_{заг}$ ) та відносної тривалості стадії досушування ( $\tau_v/\tau_{заг}$ ), наприклад, при  $T_n = 180-190^\circ\text{C}$  перебувають в найбільш прийнятних межах:  $\sim 0,55:0,45 - 0,50:0,50$  відповідно. Вже при  $S_o = 50\%$  і вище співвідношен-

ня цих показників змінюється у бік зростання відносної тривалості стадії досушування, що неприпустимо.

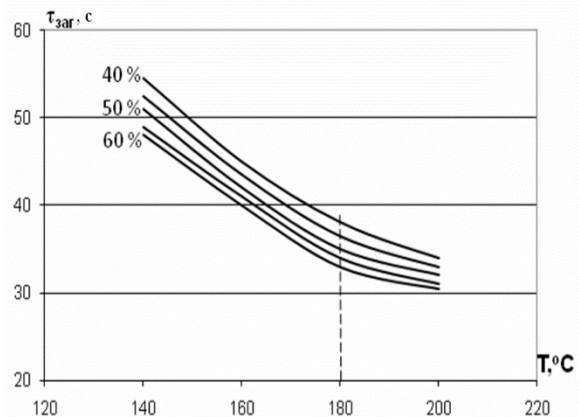
Як бачимо з графічних залежностей, наведених на рис. 5, показники темпу прогрівання крапель розчинів крохмальної патоки у стадії досушування значно нижчі, ніж у стадії кіркоутворення (рис.1), проте для менш концентрованих розчинів (40-45%) цей показник вищий, ніж для більш концентрованих розчинів патоки (50-60%). Так, наприклад, при температурі 180°C для розчинів з  $C_0=40\%$  та 45% значення  $(dT_k/d\tau)_v \approx 9,5^\circ\text{C}$  та  $8,5^\circ\text{C}$  відповідно, а для розчинів з  $C_0=50\%$  та 60% –  $(dT_k/d\tau)_v \approx 8,0^\circ\text{C}$  та  $6,5^\circ\text{C}$  відповідно. Саме більшим темпом прогрівання крапель у цій стадії пояснюються найменші показники відносної тривалості стадії досушування  $\tau_v/\tau_{\text{заг}}$  (рис. 4), що свідчить про кращу їх здатність до висушування завдяки більш ефективному протіканню процесу вологовидалення за умов меншого дифузійного опору поверхневої оболонки висушуваних крапель у порівнянні з розчинами патоки з  $C_0=50-60\%$ .

Отже, за кінетичними характеристиками сушіння одиничних крапель в системі «крапля-парогазове середовище» у потоці нагрітого теплоносія більшу здатність до висушування серед досліджених зразків крохмальної патоки проявили розчини найменшого вмісту сухих речовин  $C_0=40\%$  та 45%.

Збільшення температури теплоносія від 140°C до 200°C сприяє інтенсифікації процесу тепломасопереносу при зневодненні крапель, в результаті чого загальний час їх сушіння закономірно скорочується до 35-40% (рис. 6). Як в усіх наведених кінетичних залежностях (рис. 1-5), так і на кривих залежності загального часу сушіння крапель крохмальної патоки від температури теплоносія (рис. 6) спостерігається перегин кривих на відмітці температури 180°C, вище якої криві  $\tau_{\text{заг}}=f(T_n)$  набувають більш пологої траєкторії, що свідчить про зниження впливу температури на час сушіння. Це є підставою вважати ці температури (180-190°C) граничними, вище яких нагрівання теплоносія на вході в сушарку недоцільне.



**Рис 5 – Кінетичні залежності  $(dT_k/d\tau)_v = f(T_n)$  темпу прогрівання крапель розчинів патоки різного вмісту сухих речовин у стадії досушування від температури**



**Рис. 6 – Залежність  $\tau_{\text{заг}} = f(T_n)$  загального часу сушіння крапель розчинів крохмальної патоки різного вмісту сухих речовин від температури теплоносія**

Аналіз отриманих кінетичних залежностей (рис. 1-6) процесу сушіння крапель розчинів крохмальної патоки з масовою часткою редуруючих речовин 38-42% показує, що для даного діапазону концентрацій сухих речовин у розчинах крохмальної патоки (40-60%) значення загального часу сушіння  $\tau_{\text{заг}}$  достатньо близькі з різницею їх крайніх значень у 9-13%, що для часток мікронних розмірів в камери розпилювальної сушки може надати додаткові секунди для повного висушування і своєчасного вивантаження порошку. Таким чином, максимальне скорочення часу сушіння крапель розчинів крохмальної патоки з масовою часткою редууючих речовин 38-42% за рахунок покращення умов протікання процесів тепломасопереносу при їх зневодненні може бути досягнуто при температурі теплоносія 180-190°C, яку можна рекомендувати як раціональну для отримання порошку крохмальної патоки методом розпилювання.

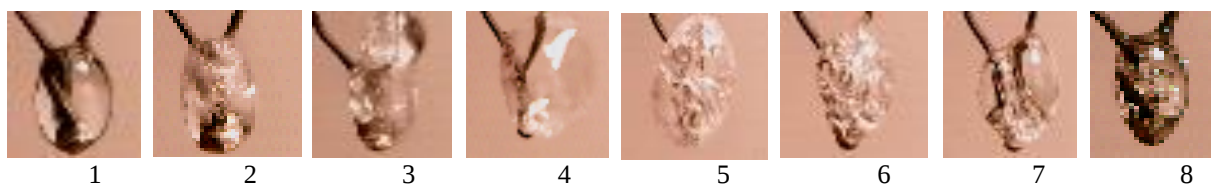
Однак в силу природного хімічного складу крохмальної патоки, зокрема, наявності цукристих речовин у складі відносно кислих розчинів (табл.1), видалення вологи ніяким чином не дає можливості уникнути прояву термопластичних і адгезійних властивостей висушених часток у гарячому стані. Тому для більш об'єктивного визначення раціональних теплотехнологічних параметрів процесу розпилювального сушіння крохмальної патоки доцільно враховувати не тільки кінетичні характеристики процесу сушіння крапель, а й фізичний стан висушених часток в залежності від їх температури.

**Фізичний стан висушених часток.** Процес зневоднення краплі колоїдного розчину, як відомо [10, 11, 16, 17], представляє собою сукупність процесів, що відбуваються одночасно:

- процеси внутрішнього тепло- і вологопереносу в краплі, протікання яких визначається не тільки складом розчинних речовин, а й їх концентрацією;
- процеси зовнішнього тепломасообміну між краплею, що висушується, та навколишнім середовищем, де швидкість, температура, вологість та ін. характеристики теплоносія (повітря) мають значення;
- процеси структуроутворення поверхневого шару висушуваних крапель (кірочки або оболонки) з розчинних речовин на поверхні краплі (стадія кіркоутворення), паропровідні якості якої визначають інтенсивність процесу вологовидалення і загальний час сушіння.

Результати досліджень впливу концентрації сухих речовин у розчині на процес сушіння крапель крохмальної патоки показали, що при більших концентраціях ( $\geq 50\%$ ) і температурах теплоносія ( $180-200^\circ\text{C}$ ) зростання темпу прогрівання крапель і прискорення процесу структуроутворення у стадії кіркоутворення (рис. 1, 2) призводить до формування висококонцентрованої в'язкої і непроникливої оболонки на поверхні краплі. Як видно на кінограмі (рис. 7), зростаючий (по мірі збільшення товщини оболонки) дифузійний опір процесу вологопереносу викликає динамічні деформаційні коливання форми та розмірів крапель у стадії кипіння та досушування, що призводить до виникнення великих порожнин в середині краплі і збільшення їх кінцевих розмірів. При цьому, значно триваліший час стадії досушування (рис. 4), пов'язаний зі зниженим темпом прогрівання часток на цій стадії (рис. 5), свідчить про погіршення умов їх висушування і низьку ефективність вологовіддачі при сушінні висококонцентрованих розчинів ( $C_0=55-60\%$ ). Тобто, дифузійний опір утвореної на поверхні висушуваної краплі оболонки, характерний для більш концентрованих високов'язких колоїдних систем, призводить до виникнення під нею нерелаксованих тисків і деформаційних трансформацій частки, що утворюється при зневодненні.

Так, на кінограмі сушіння краплі крохмальної патоки, наведеній на рис. 7, видно, як у достатньо тривалих стадіях кипіння та досушування (кадри 2-7) відбуваються складні деформаційні перетворення форми, структури висушуваної частки і інтенсивна зміна її розмірів. При цьому кінцевий розмір висушеної частки у гарячому стані (у потоці теплоносія  $T_k \approx T_n$ ) такий самий або більший за початковий  $\delta_{\text{кон}} \geq \delta_0$ , а в середині її структури зафіксовані численні порожнини у вигляді повітряних бульбашок.

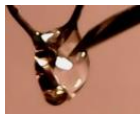
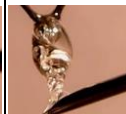
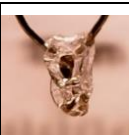
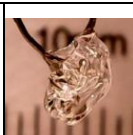
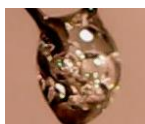


**Рис. 7 - Кінограма сушіння краплі розчину крохмальної патоки з вмістом сухих речовин 50% при температурі теплоносія  $180^\circ\text{C}$**

У потоці високотемпературного теплоносія. Як показали дослідження, висушені краплі (частки) крохмальної патоки незалежно від вмісту сухих речовин у розчині у потоці теплоносія перебувають у рідкому або в'язко-пластичному стані і проявляють адгезійні властивості.

Так, на рис. 8 (а) наведені фотографії крапель, висушених з розчинів крохмальної патоки з  $C_0=45\%$  та  $60\%$ , де у потоці теплоносія зафіксовано їх деформацію під час зондування за допомогою тонкого металевого шупа (перше, третє та п'яте фото ліворуч), налипання продукту на зонд при його вилученні з висушеної, але розплавленої, краплі та її руйнування (друге, четверте фото ліворуч і перше праворуч).

Дослідження чинників впливу на ступінь висушування крапель розчинів крохмальної патоки показали, що з підвищенням концентрації вихідних розчинів  $\geq 50\%$  при їх зондуванні у потоці теплоносія після висушування відбувались викиди водяної пари з утворенням бульбашок і подальшим закипанням розчину в середині краплі. Такі викиди спостерігались і при повторному нагріванні охолоджених часточок. Так, на рис. 8 (а) можемо спостерігати інтенсивні викиди пари (третє фото праворуч) при зондуванні висушеної при температурі  $180-200^\circ\text{C}$  краплі (частки)  $60\%$ -го розчину патоки у потоці теплоносія з утворенням і зростанням у розмірах бульбашок (друге фото праворуч) над отвором, утвореним шупом в її оболонці.

| Температура теплоносія 140-160°C                                                  |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   | Температура теплоносія 180-200°C                                                   |                                                                                    |                                                                                     |                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 45%                                                                               |                                                                                   | 60%                                                                               |                                                                                   |                                                                                    |                                                                                    |                                                                                     |                                                                                     |
|  |  |  |  |   |  |  |  |
| зондування, деформація                                                            | адгезія                                                                           | зондування, деформація                                                            | адгезія                                                                           | зондування                                                                         | викид пари                                                                         | утворення бульбашок                                                                 | адгезія                                                                             |
|  |  |  |  |  |                                                                                    |  |                                                                                     |
| пластична в гарячому стані                                                        | охолоджена, скловидна                                                             | пластична в гарячому стані                                                        | охолоджена, скловидна                                                             | в'язко-пластична у гарячому стані                                                  |                                                                                    | охолоджена, скловидна                                                               |                                                                                     |
| 6                                                                                 |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                    |                                                                                    |                                                                                     |                                                                                     |

а) у потоці високотемпературного теплоносія,  
б) до і після охолодження до 20°C

**Рис. 8 – Дослідження фізичного стану висушених крапель крохмальної патоки з концентрацією 45% та 60%, отриманих при температурі теплоносія 140-160°C та 180-200°C**

Такі викиди водяної пари з часток, висушених з висококонцентрованих розчинів патоки (55-60%) пояснюються затриманням залишкової вологи під ущільненою непроникливою оболонкою, зростаюча в'язкість якої на завершальній стадії досушування чинить надто високий дифузійний опір процесу вологопереносу і гальмує його. За таких умов зростає вірогідність отримання на розпилювальній сушарці порошку підвищеної вологості, що неприпустимо для харчових продуктів. Присутність зайвої вологи всередині часток сприяє, як відомо [17], зниженню температури їх плавлення і прояву адгезійних та когезійних явищ, що негативно впливає на структурно-механічні характеристики порошку та його вихід з камери сушарки. Через це зростає вірогідність налипання більших за розміром крапель підвищеної вологості на стінках камери, що призводить до втрат продукту. Агломерація таких часток та утворення грудок погіршує сипкість порошку та значно ускладнює процеси його сепарації на виході з камери та в сухому циклоні, а згодом ущільнення такого порошку призводить до скорочення терміну його зберігання та погіршенню якості.

Виходячи з аналізу фізичного стану висушених крапель (часток) у потоці теплоносія, для отримання високоякісного порошку крохмальної патоки мінімальної кінцевої вологості ( $\leq 4-5\%$ ) і подовженим терміном зберігання вміст сухих речовин у розчинах при подачі в розпилювальну сушарку має складати  $< 50\%$ .

*Фізичний стан висушених часток після охолодження.* Завдяки цифровому мікроскопу, який транслював еволюцію крапель в процесі висушування та при вивченні їх стану після висушування на монітор ПК, можна було спостерігати не тільки пластичність та адгезійність крапель у гарячому стані, а й миттєве їх затвердіння поза межами теплового потоку. Після охолодження до кімнатної температури відбувалось значне зменшення розмірів роздутих до того у гарячому стані висушених часток, а їх рухлива гелеподібна за консистенцією структура миттєве ущільнювалася до монолітної, прозорої та скловидної із слизькою глянцевою поверхнею.

Важливо зауважити, що процес фазового переходу аморфної речовини (або матеріалу) з розм'якшеного або, як у нашому випадку, гелеподібного стану до скловидного стану, характерний для полімерів та біополімерів, привертає увагу дослідників при створенні нових видів продуктів та матеріалів у самих різних галузях [6, 18]. Температура склування, нижче якої аморфні речовини втрачають пластичність і стають твердими (або крихкими), визначає інтервал їхнього (полімерів та біополімерів) застосування. Іншими словами, температура склування - це межа, нижче якої аморфна речовина перебуває в скловидному стані.

Так, на рис. 8 (б) видно, як роздуті в'язко-пластичні краплі (перше, третє, п'яте фото ліворуч) після охолодження (в залежності від температури їх сушіння і вмісту сухих речовин) набувають скловидного стану. Поверхня часток стає гладкою, глянцевою і не проявляє адгезійних властивостей. В залежності від вмісту сухих речовин у розчині та температури сушіння у формі, структурі та розмірах висушених крапель (часток) при охолодженні спостерігались наступні зміни:

— значне зменшення розмірів (у 2-3 рази) і збільшення монолітності набувають частки 45%-ї патоки, висушені при температурах 140-160°C;

— розміри часток 55-60%-го розчину патоки, висушених при температурі 140-160°C, значно зменшуються у порівнянні з розмірами у стадії кипіння  $\delta_{\text{кін}} < \delta_{\text{кр3}}$ , при цьому  $\delta_{\text{кін}} \geq \delta_0$ , а в їх структурі мають місце порожнини у формі бульбашки;

— розміри часток 55-60%-ї патоки, висушених при температурі 180-200°C, дещо зменшуються, але залишаються такими ж або більшими за початкові  $\delta_{\text{кін}} \geq \delta_0$ , а їх структура за відсутністю бульбашок характеризується як цілком монолітна.

**Висновки.** Дослідження крохмальної патоки з масовою долею редуруючих речовин 38-42 як об'єкту розпилювального сушіння в системі «крапля-парогазове середовище» у потоці нагрітого теплоносія підтвердили її належність до категорії колоїдних систем термопластичних і адгезійних матеріалів, сушіння яких у диспергованому стані відбувається у високотемпературному – сушильному періоді, який супроводжується виникненням високих градієнтів концентрації сухих речовин та тиску на поверхні розділу фаз, що призводить до значних трансформацій форми, розмірів та структури крапель у стадіях кипіння та досушування. Висушені частки з більшими за початкові розмірами та бульбашковою структурою у потоці високотемпературного теплоносія перебувають у в'язко-пластичному стані і проявляють адгезійні властивості.

Експериментально встановлено, зменшення розмірів, збільшення монолітності та міцності структури висушених часток крохмальної патоки, а також відсутність адгезійних властивостей досягається охолодженням їх після висушування.

За результатами проведених експериментальних та аналітичних досліджень визначені раціональні теплотехнологічні параметри отримання високоякісного порошку крохмальної патоки мінімальної вологості за вмістом сухих речовин вихідного розчину та за температурою теплоносія на вході в камеру розпилювальної сушарки.

## References

1. Hofman, D. L., Vincent J. van Buul, Fred J. P. H. Brouns (2016). Nutrition, Health, and Regulatory Aspects of Digestible Maltodextrins. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 56(12), 2091–2100. doi: 10.1080/10408398.2014.940415 [in English].
2. Kataloh konditerskoho syr'ya. (2021). Ofitsiyniy sait ChAO "SOKOMARINAD" [Official site of ChAO "SOKOMARINAD"]. Retrieved from <http://sokomarinad.com.ua/products/katalog-povidla-inachinki/napolniteli-dlya-konditerskih-izdeliy> [in Russian].
3. Interstarch. (2021). Ofitsiyniy sait Interstarch [Official site of Interstarch]. Retrieved from <https://interstarch.com.ua/uk/products> [in Ukrainian].
4. Kukuruznaya patoka – poleznye svoystva i chem ona otlichaetsya ot druhikh vidov. (2021). Ofitsiyniy sait Orehi-zerna [Official site of Orehi-zerna]. Retrieved from <https://orehi-zerna.ru/patoka/> [in Russian].
5. Patoka: sklad, vlastivosti, korist' i shkoda. (2021). Ofitsiyniy sait Edim [Official site of Edim]. Retrieved from <http://edim.com.ua/patoka-sklad-vlastivosti-ko/> [in Ukrainian].
6. Takeiti, C. Y., Kieckbusch, T. G., Collares-Queiroz, F. P. (2010). Morphological and Physicochemical Characterization of Commercial Maltodextrins with Different Degrees of Dextrose-Equivalent. *International Journal of Food Properties*. 13(2), 411–425. doi: 10.1080/10942910802181024 [in English].
7. Flagma (2021). Ofitsiyniy sait Flagma [Official site of Flagma] Retrieved from <https://harkov.flagma.ua/uk/sirop-glyukozy-kukuruznaya-patoka-patoka-o7582005.html> [in Russian].
8. Rowe, R.C., Sheskey, P.J., Quinn, M.E. (2009). *Handbook of Pharmaceutical Excipients*. London, Chicago: Press and American Pharmacists Association, 2009. Retrieved from [https://jums.ac.ir/dorsapax/Data/sub\\_7/file/Handbook%20of%20pharmaceutical%20excipients.pdf](https://jums.ac.ir/dorsapax/Data/sub_7/file/Handbook%20of%20pharmaceutical%20excipients.pdf) [in English].
9. Loret, C. L., Meunier, V., Frith, W. J., & Fryer, P. J. (2004). Rheological characterisation of the gelation behaviour of maltodextrin aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*, 57, 153–163. doi: 10.1016/j.carbpol.2004.03.026 [in English].

10. Dolinskiy, A. & Maletskaya, K. (2011). *Teplofizicheskie osnovy. Metody intensifikatsii i enerhosbere-zheniya Raspylitel'naya sushka v 2 tomakh. [Spray drying in 2 volumes]. (Vol. 1). Kiev: Akademperiodika [in Russian].*
11. Kremnev, O. A., Borovskiy, V. R., Dolinskiy, A. A. (1963). *Skorostnaya sushka [High-speed drying]. Kiev: Hostekhzdat USSR [in Russian].*
12. Baker, C. G. J. & Mckenzie, K. A. (2002). Energy Consumption of Industrial Spray Dryers. *Drying 2002 Proc. 13th International Drying Symposium (IDC 2002), Beijing, China, 27-30 Aug. 2002. [in English].*
13. Baker, C. G. J. (2003). *Energy Efficient Design and Operation of Dryers: The Roles of Practice. Theory and Legislation, PRES'03. Hamilton, Canada [in English].*
14. Kudra, T. & Arun, S. Mujumdar (2009). *Advanced Drying Technologies: CRC Press [in English].*
15. Dolinsky, A., Maletskaya, K., Snezhkin, Y. (2000). Fruit and vegetable powders production technology on the bases of spray and convective drying methods. *Drying Technology*, 18(3), 747–758. doi: 10.1080/073739300008917735 [in English].
16. Dolinskiy, A. A. & Ivanitskiy, H. K. (1984). *Optimizatsiya protsessov raspylitel'noy sushki [Optimization of spray drying processes]. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].*
17. Dolinskiy, A. & Maletskaya, K. (2015). *Teplotekhnologii i oborudovanie dlya polucheniya poroshkovykh materialov. Raspylitel'naya sushka v 2-kh tomakh. [Spray drying in 2 volumes]. (Vol. 2). Kiev: Akademperiodika [in Russian].*
18. Siemons, I., Politek, R. G. A., Boom, R. M., et al. Dextrose equivalence of maltodextrins determines particle morphology development during single sessile droplet drying. *Food research International*, 131. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996920300132> [in English].
19. Turchina, T. Ya. & Zhukotsky, E. K. (2014). *Doslidzhennya vplivu protseciv strukturoutvorenniya na efek-tivnist` znevodnenniya skladnikh koloyidnykh sistem metodom znevodnenniya [Research of the effect of structure formation on the efficiency of the process of dehydration complex colloidal systems by spraying]. Promyshlennaya teplotekhnika*, 36(5), 27–33 [in Ukrainian].
20. Dolinskiy, A. A., Turchyna, T. Y. & Zhukotsky, E.K. (2015). *Suchasni metodi vplivu na strukturuyuchi vlastivosti skladnikh materialiv yak ob'yektiv rozpilyuval'noho sushinnya [Modern methods of influencing the structural properties of complex materials as objects of spray drying]. In Mikro- i nanourovnevy protsessy v tekhnolohiyakh DIVE [Micro and nanolevel processes in DIEP technologies]. (pp. 351–357). Kyiv: Akademperiodika [in Ukrainian].*
21. Turchyna, T. Y., Zhukotsky, E. K., Avdieieva, L. Y., Makarenko, A. A. (2018). *Vpliv mal'todekstrinu yak strukturuyuchoyi dobavki na protses sushinnya krapel` emul'siy z fosfolipidnimi nanostrukturami [Influence of maltodextrin as a structural additive on the process of drying drops of phospholipid suspensions]. Promislova teplotekhnika*. 40(4), 19–24. doi: <https://doi.org/10.31472/ihe.4.2018.03> [in Ukrainian].
22. Turchyna, T. J., Zhukotsky, E. K., Kostyanets, L. A., Makarenko, A. A. (2019). *Modelyuvannya vplivu  $\beta$ -tsiklodekstrinu yak strukturuyuchoyi dobavki na kinetiku sushinnya vodnoyi suspenziyi yistivnoho hriba shiyitake [Modeling of the influence of  $\beta$ -cyclodextrin as a structural supplement on the drying kinetics for mushroom shiitake suspension]. Naukovi pratsi*. 83(1), 152–156 [in Ukrainian].
23. Turchyna, T. Y. (2008). *Fiziko-khimichniy sklad i strukturuyucha zdatsnist` roslinnikh materialiv rozpilyuval'noho sushinnya [Physicochemical composition and structuring ability of plant materials for spray drying]. Kharchova i pererobna promislovist`*. 5, 17–20 [in Ukrainian].
24. Sharkova, N., Turchyna, T., Zhukotsky, E., Kostyanets, L. (2017). *Modernizatsiya eksperimental'noho stendy dlya doslidzhennya protsesu sushinnya odinichnykh krapel` ridin-nikh sistem. [Modernization of the experimental stand for studying the drying process of single drops of liquid systems]. Naukovi pratsi NU-KHT*. 23(4), 120–126 [in Ukrainian].

Cite as

Турчина Т.Я., Жукотський Е.К., Костянець Л.О., Декуша Г.В., Макаренко А.А. Дослідження крохмальної патоки як об'єкту розпилювального сушіння в системі «крапля-парагозове середовище» study of maltodextrin solutions as an object of spray drying in the "drop-steam environment" system // Наукові праці / Одеська національна академія харчових технологій. Одеса, 2021. Випуск 85, Том 2. С. 90–101.

Отримано в редакцію  
Прийнято до друку

11.05.2021  
20.07.2021

Received  
Approved

11.05.2021  
20.07.2021

УДК 664.8.047

DOI <https://doi.org/10.15673/swonaft.v2i84.1879>

## КОМПЛЕКСНА ЕНЕРГОЕФЕКТИВНА ТЕПЛОТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ АНТИОКСИДАНТНОГО БУРЯКОВО-ТОМАТНОГО БАРВНИКУ ТА НАСІННЯ ТОМАТІВ

Петрова Ж.О., д.т.н., ст.н.с., Пазюк В.М., д.т.н., доцент, Самойленко К.М., к.т.н.  
Інститут технічної теплофізики НАН України, м. Київ

Copyring © 2021 by author and the journal «Scientific Works»

This work is licensed under Vthe Creative Commons Attribution International License (CC By).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>



**Анотація.** Сучасні технології, особливо процеси сушіння, є енергозатратними. То ж, основними завданнями при розробці теплотехнологій в харчовій промисловості є зменшення витрат енергоносіїв на процес зневоднення. Такі наукові розробки дадуть можливість підвищити рівень енергетичної безпеки держави та конкурентоспроможності національної економіки, зменшити залежність України від імпортованих енергоносіїв в цілому.

В зв'язку із поширенням таких хвороб як серцево-судинні захворювання, рак, зміна серцевого м'язу, неправильне перетравлення їжі, послаблення репродуктивної функції основним завданням працівників харчової промисловості є максимально замінити в готових продуктах харчування синтетичні ароматизатори, барвники на натуральні.

На сьогоднішній день в Україні недостатньо виробництва рослинної сировини в порошки, що дозволяють зберегти якість вихідної сировини. Сучасні способи отримання порошку зі столового буряка дають можливість зберегти бетанін на рівні 50-70 % у кінцевому продукті.

Тому розробка нових методів та удосконалення існуючих технологій сушіння столового буряка з метою отримання натурального барвника є важливою та значущою.

Основною сировиною, яка має високий вміст бетаніну з антиоксидантними властивостями є червоний столовий буряк. Ця культура традиційна в харчуванні населення України. Важливим акцентом при переробці методом сушіння антиоксидантної сировини є зниження енергозатрат на процес зневоднення, максимальне збереження біологічно активних речовин та зниження собівартості кінцевого продукту. Користь природних антиоксидантів полягає в тому, що вони здатні вступати в реакції з вільними радикалами, нейтралізуючи їх згубну дію на організм людини. Столовий буряк один із небагатьох культур, до складу якого входить бетанін – продукт ферментативного розпаду холіну, що відіграє важливу роль при обміні речовин в організмі людини.

В даній статті висвітлено безвідходну енергоефективну теплотехнологію отримання антиоксидантного буряково-томатного барвника та насіння томатів. Завдяки використанню м'якоті та шкірки томатів, як натурального стабілізатора бетаніну та двостадійному конвективному сушінню одержуємо якісний насіннєвий матеріал та порошкоподібний натуральний продукт, який завдяки високому вмісту каротиноїдів, пектинів, клітковини, бетаніну, мікро- та мікроелементів може використовуватись в лікувально-профілактичному збалансованому харчуванні.

Буряково-томатний антиоксидантний барвник покращує структуру та консистенцію виробів, додає забарвлення продуктам, збільшує їх біологічну та харчову цінність і може знайти широке застосування у виробництві лікувально-профілактичного призначення.

**Ключові слова:** теплотехнологія, енергоефективність, сушіння, столовий буряк, насіння томатів.

## COMPLEX ENERGY EFFICIENT HEAT TECHNOLOGY OBTAINING OF ANTIOXIDANT RED BEETROOT-TOMATO DYE AND TOMATO SEEDS

Zh. Petrova, Doctor of Engineering, Senior researcher, V. Paziuk, Doctor of Engineering, docent,  
K. Samoilenko, Ph.D.

**Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine, Kyiv**

**Abstract.** Modern technologies, especially drying processes, are energy consuming. Also, the main tasks in the development of heat technology in the food industry is to reduce energy costs for the dehydration process. Such scientific developments will make it possible to increase the level of energy security of the state and the competitiveness of the national economy, to reduce Ukraine's dependence on imported energy in general.

Due to the spread of diseases such as cardiovascular disease, cancer, changes in heart muscle, poor digestion, impaired reproductive function, the main task of food industry workers is to replace as much as possible in the finished food synthetic flavors, dyes for natural.

Today in Ukraine there is not enough production of vegetable raw materials in powders that allow to preserve the quality of raw materials. Modern methods of obtaining red beetroot powder make it possible to keep betanine at the level of 50-70% in the final product. Therefore, the development of new methods and improvement of existing technologies for drying red beetroot in order to obtain a natural dye is important and significant.

The main raw material, that has a high content of betanine with antioxidant properties is red beetroot. This culture is traditional in the diet of the population of Ukraine. An important emphasis in the processing method of drying antioxidant raw materials is to reduce energy consumption for the dehydration process, the maximum preservation of biologically active substances and reduce the cost of the final product. The benefit of natural antioxidants is that they are able to react with free radicals, neutralizing their harmful effects on the human body. Red beetroot is one of the few crops that contains betanine - a product of enzymatic decomposition of choline, which plays an important role in metabolism in the human body.

This article presents waste-free energy-efficient heat technology for antioxidant red beetroot-tomato dye and tomato seeds. Thanks to the use of tomato pulp and peel as a natural stabilizer of betanine and two-stage convective drying, we obtain high-quality seed material and powdered natural product, which due to the high content of carotenoids, pectins, fiber, betanine, micro- and microelements can be used in therapeutic and prophylactic balanced diet.

Red beet-tomato antioxidant dye improves the structure and consistency of products, gives color to products, increases their biological and nutritional value and can be widely used in the production of therapeutic and prophylactic purposes.

**Key words:** heat technology, energy efficiency, drying, red beetroot, tomato seeds.

Одним із основних аспектів при сушінні антиоксидантної рослинної сировини є зменшення енергозатрат, оскільки нестача енергетичних ресурсів є актуальною проблемою України. Тому раціональне їх використання одна із основних вимог сьогодення. В процесі літературного огляду виявлено, що відомі способи переробки антиоксидантної рослинної сировини характеризуються або високими енерговитратами та низькою продуктивністю, або великою кількістю відходів та низькою якістю отриманого продукту. Здебільшого закордонними та українськими вченими задля збереження бетаніну досліджується сік столового буряка, що тягне за собою велику кількість відходів, застосовуються енергозатратні методи сушіння. Дослідженням процесів переробки столового буряку займаються в країнах Європи, Азії, Південної Америки [1-4].

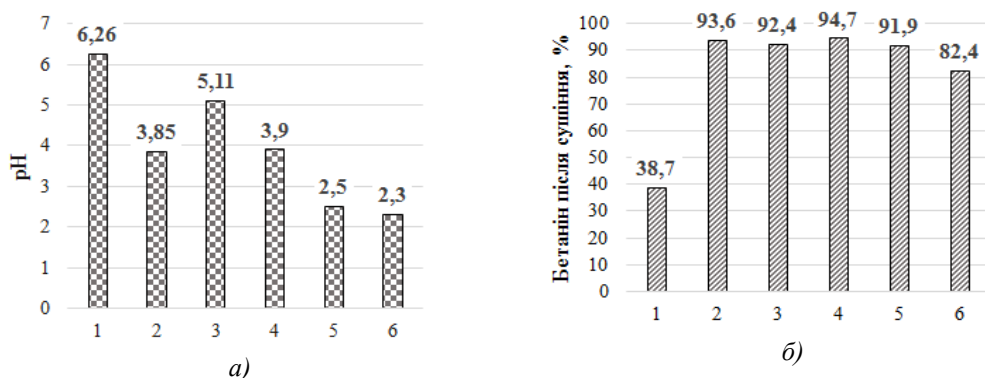
Основна задача – це зберігання природного кольору столового буряка після термічної обробки. Це обумовлено тим, що антоціанові пігменти столового буряку вкрай чутливі сполуки. Вони руйнуються під дією різноманітних факторів: високої температури (вище 65°C), ферментів, кисню повітря, денного світла, важких металів, рН середовища. При жорсткій температурній обробці та взаємодії з повітрям бетанін окислюється змінюючи колір з бордо на жовто-коричневий. При додаванні кислоти реакція йде в зворотну сторону – з жовто-коричневого в червоно бордовий. Додавання до столового буряка рослинної сировини, що містить підвищений вміст органічних кислот (лимон, ревіль, томат). В результаті, утворюється потрібне значення рН 3,2-4,0, що є важливою умовою для збереження бетаніну столового буряка як при переробці, так і в процесі зберігання [5-6].

При отриманні насіння з томатів м'якоть потрапляє у відходи та забруднює навколишнє середовище. При використанні відходів томатів для стабілізації бетаніну суттєво зменшується собівартість антиоксидантного барвника та вирішується екологічна проблема утилізації відходів (шкірки та м'якоті томатів), яка становить до 80%.

При розробці теплотехнології отримання антиоксидантного буряково-томатного барвнику важливе значення має попередня підготовка сировини до сушіння та фізико-хімічний контроль якісних характеристик. Були проведені експериментальні дослідження впливу рН середовища на збереження бетаніну під час переробки, впливу органічних кислот рослинної сировини на клітинну оболонку столового буряка, кінетики сушіння антиоксидантної рослинної сировини та вмісту бетаніну антиоксидантної рослинної

сировини в кінцевому продукті в залежності від режимів зневоднення.

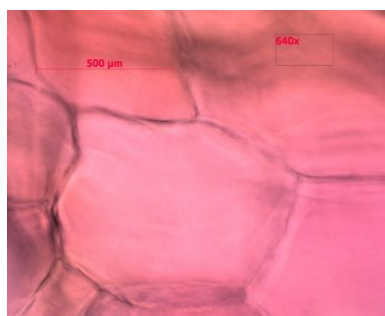
Як відомо, для збереження бетаніну потрібно кисле середовище. Оскільки рН столового буряка становить 6,26 (рис. 1.а), було застосовано метод купажування для підбору оптимального рН, при якому максимально зберігається бетанін.



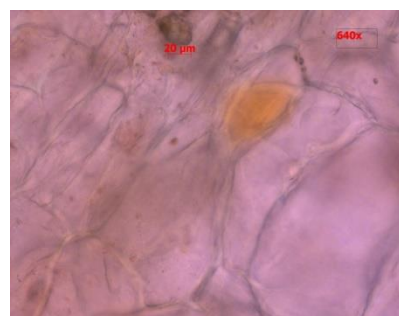
1 - буряк столовий; 2 - буряк гідротермічний; 3 - буряк-томат (4:1); 4 - буряк-томат (3:1); 5 - буряк-томат (2:1); 6 - буряк-томат (1:1)

**Рис. 1 – Вплив рН середовища на збереження бетаніну під час переробки антиоксидантної сировини (буряково-томатної)**

Метод купажування полягає у поєднанні столового буряка і рослинної сировини з підвищеним вмістом органічних кислот томату у різних співвідношеннях [7-8]. Було визначено рН столового буряка, гідротермічно обробленого та купажованого (буряково-томатного) у різних співвідношеннях (рис. 1 а,б). Найбільш оптимальним для буряково-томатної композиції є співвідношення 3:1, при якому рН становить 3,9 (рис. 1.а), а бетанін зберігається на 94,7 % (рис. 1.б).



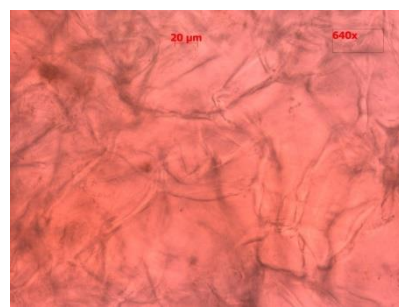
а)



б)



в)



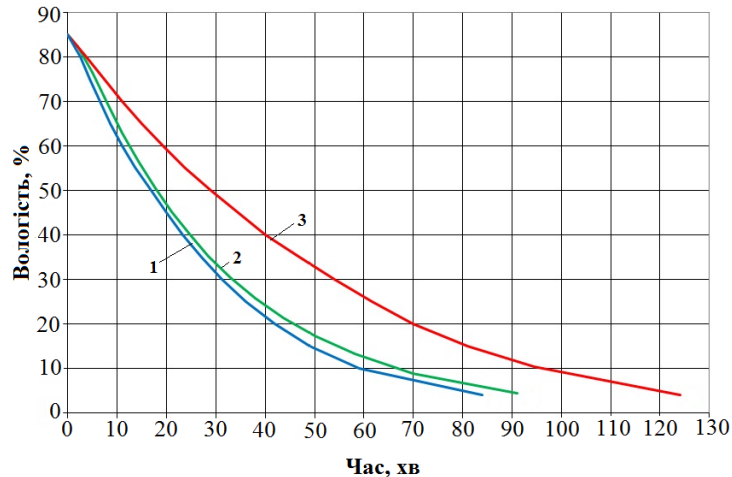
г)

**Рис. 2 – Зображення клітини столового буряку а) та буряково-томатної композиції у співвідношенні б) (3:1), в) (2:1), г) (1:1)**

Також нами було досліджено механізм стабілізації бетаніну в процесі підготовки до сушіння досліджували за допомогою світлового (оптичного) мікроскопу Axio Imager Z1. Збільшували у 640 разів. На рис. 2 представлені мікроструктурні дослідження зрізів паренхімної тканини столового буряка та буряково-томатної композиції.

На рисунку 2.а. чітко видно округлі випуклі клітини столового буряка, які оточені клітинною мембраною. При співвідношенні складових композиції 3 частини столового буряка та 1 частина томату (рис. 2.б.) оболонки клітини майже неушкоджені, проте спостерігається очевидний вплив органічних кислот томату на оболонку клітини столового буряка. Вона стає витягнутою і збільшується її гранична проникність, і речовини дифундують всередину клітини, змінюючи рН середовища. При співвідношенні 2:1 (рис. 2.в.), відбувається часткове руйнування клітинних оболонок. При співвідношенні компонентів 1:1 (2.г.) повністю зруйновані всі клітинні мембрани, що призводить до витікання соку під час сушіння.

Отже, пошкодити частково клітину, тобто надати їй властивості напівпроникності можна за допомогою створення композиції буряк-томат у співвідношенні 3:1 (рис. 2.б.).

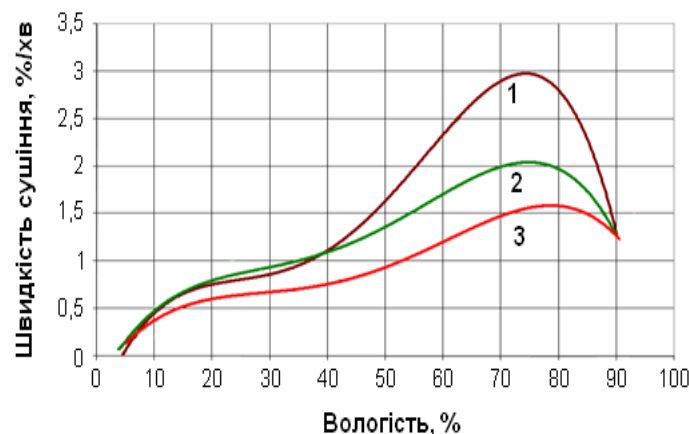


$$t = 60^{\circ}\text{C}, V = 3,5 \text{ м/с}, \delta = 10 \text{ мм}, d = 10 \text{ г/кг с. п.}.$$

1 – буряк-томат (3:1), 2 – томат; 3 – столовий буряк

Рис. 3 – Вплив компонентів композиції на кінетику процесу сушіння

Дослідження кінетики сушіння антиоксидантної сировини проводились на експериментальному конвективному стенді, з автоматичним збором та обробкою інформації за допомогою розробленої прикладної програми «Sooshka». Було досліджено вплив температури теплоносія на кінетику сушіння буряково-томатної композиції в широкому температурному діапазоні. Із збільшенням температури теплоносія інтенсивність процесу сушіння композиції збільшується [9-10].

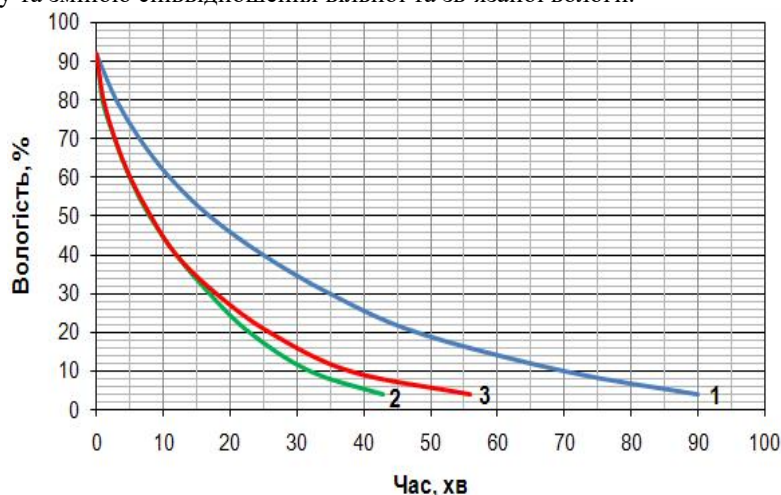


$$t = 60^{\circ}\text{C}, V = 3,5 \text{ м/с}, \delta = 10 \text{ мм}, d = 10 \text{ г/кг с. п.}.$$

1 – буряк-томат (3:1), 2 – томат; 3 – столовий буряк

Рис. 4 – Вплив компонентів композиції на кінетику процесу сушіння

Досліджено вплив компонентів композиції на кінетику процесу сушіння (рис. 3). Композиція (крива 1) досягає значення кінцевої вологості в 1,5 рази швидше у порівнянні зі столовим буряком (крива 3). З кривих швидкості сушіння компонентів композиції та самої композиції (рис. 4.) видно, що найбільша швидкість у буряково-томатної композиції і складає 3,0 %/хв, швидкість столового буряку становить 2,1 %, найменша у томаті – 1,6 %/хв. Це пояснюється впливом органічних кислот томату на клітинну оболонку столового буряку та зміною співвідношення вільної та зв'язаної води.

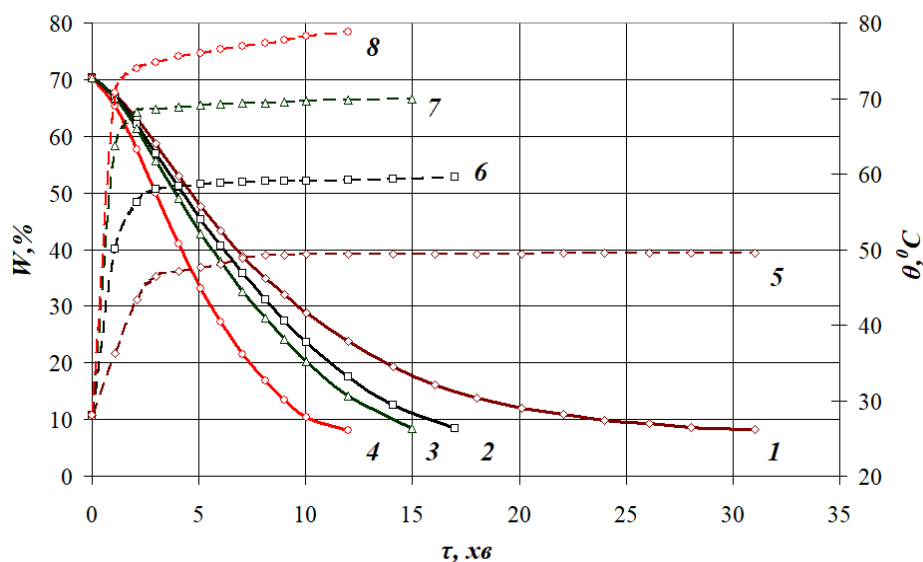


$V = 3,5 \text{ м/с}$ ,  $\delta = 10 \text{ мм}$ ,  $d = 10 \text{ г/кг с. п.}$ :  
1 – 60°C; 2 – 100°C; 3 – 100/60°C.

**Рис. 5 – Вплив ступеневого режиму сушіння на кінетику процесу сушіння композиції буряк – томат (3:1)**

Був розроблений ступеневий режим сушіння (рис. 5), який показує, що відбувається інтенсифікація процесу сушіння майже в 2 р. у порівнянні із режимом сушіння 60 °С, а бетанін при цьому зберігається на рівні 95-97 %.

При сушінні рослинної сировини важливо зберегти якісні характеристики матеріалу. Максимальне значення збереження бетаніну 96,5 % відповідає режиму сушіння 60 °С [5].



$W_{\text{п}} = 70\%$ ,  $V = 1,5 \text{ м/с}$ ,  $d = 10 \text{ г/кг с. п.}$ ,  $\delta = 2 \text{ мм}$ :  
1,5 – 50°C, 2,6 – 60 °C, 3,7 – 70°C, 4,8 – 80°C.

**Рис. 6 – Вплив температури теплоносія та температури нагрівання матеріалу на тривалість сушіння насіння томату сорту «Сливки»**

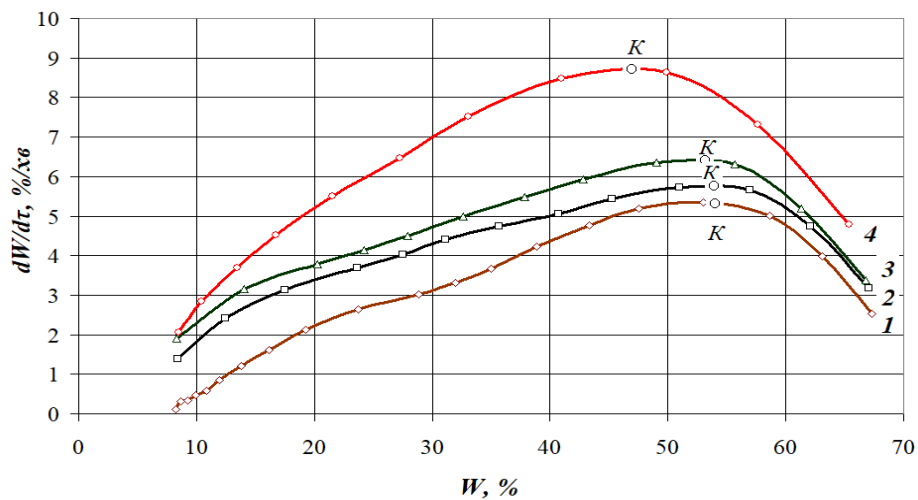
На основі проведених досліджень був розроблений спосіб одержання антиоксидантного буряково-томатного барвнику та насіннєвого матеріалу томатів, який завдяки використанню м'якоті та шкірки томатів, як натурального стабілізатора бетаніну та двостадійному конвективному сушінню дозволяє одержати якісний насіннєвий матеріал та порошкоподібний натуральний продукт.

Насіння томатів не потребує стратифікації і може проростати в плодах дозрілих томатів, тому його потрібно швидко сушити [6].

Сушіння насіння томату на конвективному стенді в елементарному шарі відбувалось від початкової вологості 70 % до 8 %, що при сушінні склало 31 хв. Збільшення температури від 50 до 80°C зменшує тривалість в 2,58 рази (рис. 6).

На термограмах нагрівання насіння томату відбувається від 8 до 12 хв. В режимі сушіння при температурі теплоносія 80°C відбувається видалення вологи та нагрівання на протязі всього процесу сушіння, в інших режимах після прогрівання температура нагрівання майже не змінюється.

Підвищення температури підвищує значення швидкості сушіння, так при температурі теплоносія 80°C швидкість сушіння складає 8,8%/хв. (рис. 7).

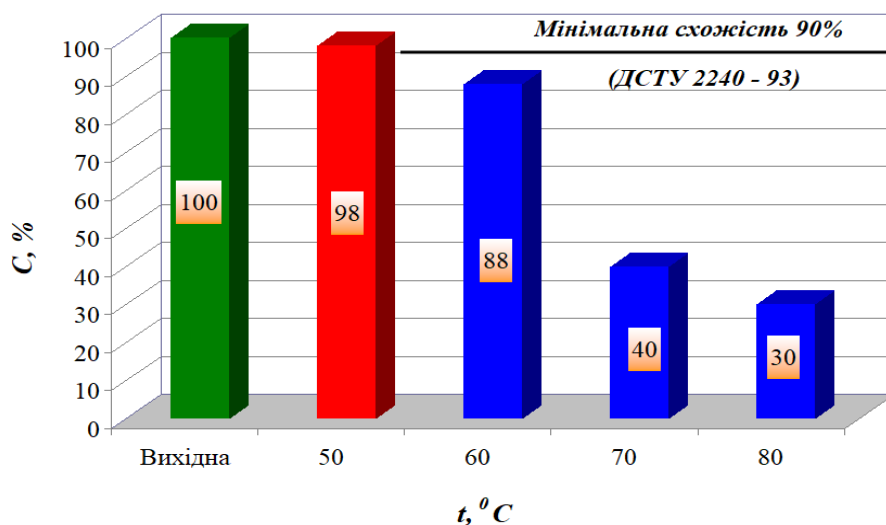


$W_n = 70\%$ ,  $V = 1,5 \text{ м/с}$ ,  $d = 10 \text{ з/кг с. н.}$ ,  $\delta = 2 \text{ мм}$ :

1 – 50°C, 2 – 60°C, 3 – 70°C, 4 – 80°C.

**Рис. 7 – Вплив температури теплоносія на швидкість сушіння насіння томату**

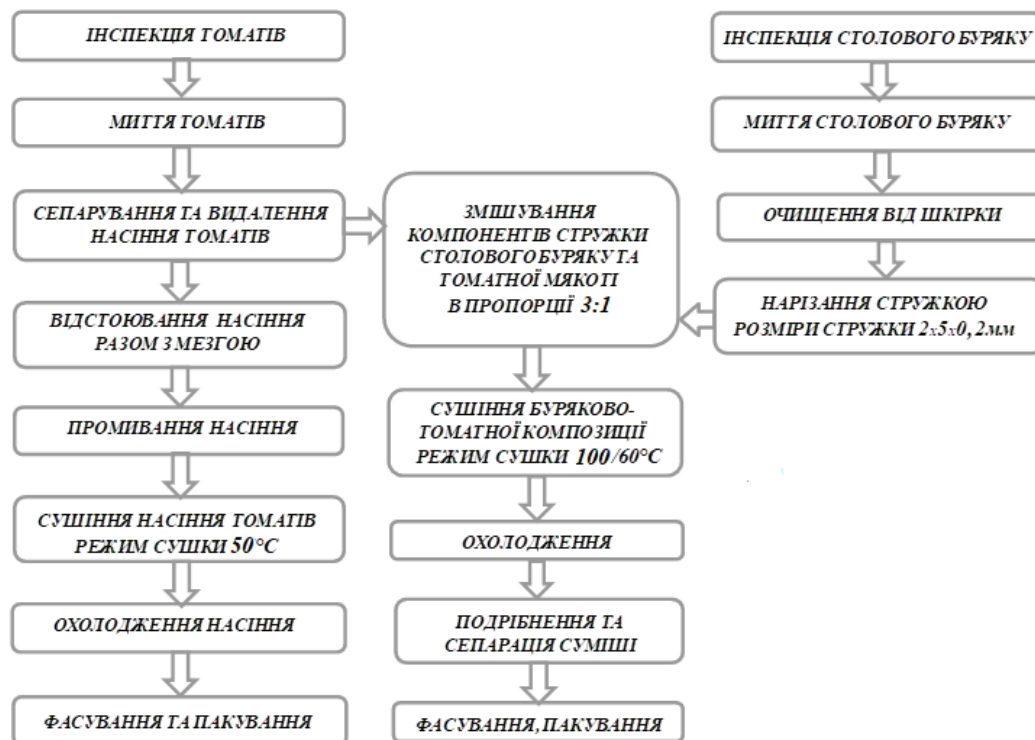
Насіння томату для кращої схожості доцільно сушити при температурі теплоносія 50°C схожість на 7 день пророщування становить 98% (рис. 8).



**Рис. 8 – Схожість насіння томату сорту «Сливки» на 7 день пророщування від впливу режимів сушіння**

Підвищення температури негативно впливає на якісні показники. Так при температурі теплоносія 60°C схожість знижується до 88%, при 70°C – 40%, 80°C – 30%.

Запропонована теплотехнологія одержання антиоксидантного буряково-томатного барвнику та насіннєвого матеріалу томатів дозволяє раціонально консервувати рослинну сировину у вигляді порошку при зниженій собівартості за рахунок використання відходів насіннєвого виробництва (рис. 9).



**Рис. 9 – Теплотехнологія одержання антиоксидантного буряково-томатного барвнику та насіннєвого матеріалу**

Одержаний у такий спосіб продукт, завдяки високому вмісту органічних кислот, не потребує гідротермічної обробки перед сушінням, має підвищені антиоксидантні властивості, високий вміст цинку, який збільшує дію інсуліну в організмі.

Сировину буряк і томати інспектують, миють, видаляють насіння з томатів, очищують від шкірки буряк, після чого нарізаний столовий буряк на стружку 2х5х0,2 мм і відходи томатів змішують в пропорціях 3:1. Відбувається стабілізація бетаніну органічними кислотами томату.

Видалене насіння томату направляється на ферментацію у власному соку при температурі навколишнього повітря 23 - 25°C протягом доби, після цього рідину зливали, а насіння яке залишилось у ємності промивали декілька разів водою.

Сушіння буряково-томатної суміші відбувається при температурі теплоносія 100°C на початковій стадії, потім температуру теплоносія знижували до 60°C, висушений матеріал надходив в зону охолодження, для сушіння насіннєвого матеріалу томатів в сушильній камері встановлюють інший режим зневоднення з температурою теплоносія 45 °C до кінцевої вологості 10 – 12 % з наступним охолодженням.

Температура буряково-томатної суміші при сушінні не перевищує 60°C, що дозволяє отримати продукт високої харчової якості з антиоксидантними властивостями, завдяки бетаніну та лікопіну. Під час сушіння насіннєвого матеріалу температура нагрівання насіння не перевищує 50°C, що дозволяє отримати якісний посівний матеріал вітчизняного виробництва.

#### Висновки

Отриманий новий комбінований універсальний продукт, збалансований за вмістом вітамінів, мінеральних речовин, клітковини, органічних кислот. Характерною ознакою якого є підвищена кількість бета-

ніну, що перевищує встановлений рівень для лікувальних препаратів, завдяки клітковині та пектину, які відповідно підвищують термостійкість продукту, збільшуючи при цьому термін зберігання.

Буряково-томатний антиоксидантний барвник покращує структуру та консистенцію виробів, додає забарвлення продуктам, збільшує їх біологічну та харчову цінність і може знайти широке застосування у виробництві лікувально-профілактичного призначення.

### Література

1. Székely D., Ill'és B., Steger-Mate M., Monspart-S'enyi J. (2016) Effect of drying methods for inner parameters of red beetroot (*Beta vulgaris* L.). *Acta Univ. Sapientiae, Alimentaria*, 9, 60–68.
2. Duenha, J. L., Cassia, R. (2018). Grasielle Scaramal Effect of pH on the stability of red beet extract (*Beta vulgaris* L.) microcapsules produced by spray drying or freeze drying. *Food Sci. Technol*, Campinas, 38 (1), 72-77.
3. Kowalski, S. J., Lechtanska, J. M. (2015). Drying of red beetroot after osmotic pretreatment: Kinetics and quality considerations. *Chemical and Process Engineering*, 36 (3), 345-354.
4. Mei Ling Ng, Sulaiman R. (2018) Development of beetroot (*Beta vulgaris*) powder using foam mat drying. *Food Science and Technology*, 88, 80-86.
5. Петрова Ж.О., Снежкін Ю.Ф. Енергоефективні теплотехнології переробки функціональної сировини: монографія. Київ: Наукова думка, 2018, 187 с.
6. Снежкін Ю. Ф., Петрова Ж. О., Пазюк В.М. Енергоефективні теплотехнології виробництва функціональних харчових порошків. Монографія. Вінниця (ВНАУ), 2016. 456 с.
7. Снежкін Ю.Ф., Пазюк В.М., Петрова Ж.О., Самойленко К.М. Ефективні технології сушіння насіння овочів. Монографія. Віддруковано у редакційно-видавничому відділі Вінницького національного аграрного університету, м. Вінниця, 2019. 129 с.
8. Petrova, Zh.O., Paziuk, V.M., Samoilenko, K.M., Chepeliyk, O.P. (2018). Effect of treatment modes on quality and antioxidant properties of tomato and beet processing products. *Ukrainian food journal*. Volume 7, Issue 2, 291-302.
9. Zh. Petrova, Yu. Sniezhkin, K. Samoilenko (2021) Blending and drying of antioxidant raw materials. Monograph. LLC "Tvory", Vinnitsa, 107.
10. Petrova, Zh.O., Sniezhkin, Yu.F., Hetmaniuk, K.M., Dmytrenko, N.V., Vorontsov, M.Ye. (2014) Intensifying Drying Process with Creation of Functional Plant Compositions. *Ukrainian Food Journal*, 3 (2), 167-174.

### Cite as

Петрова Ж.О., Пазюк В.М., Самойленко К.М. Комплексна енергоефективна теплотехнологія одержання антиоксидантного буряково-томатного барвника та насіння томатів // Наукові праці / Одеська національна академія харчових технологій. Одеса, 2021. Випуск 85, Том 2. С. 102– 108.

Отримано в редакцію 11.05.2021  
Прийнято до друку 20.07.2021

Received 11.05.2021  
Approved 20.07.2021

УДК 637.54'65.05

DOI <https://doi.org/10.15673/swonaft.v2i84.1879>

## ПІДВИЩЕННЯ ЯКІСНИХ ПОКАЗНИКІВ ВИРОБІВ З М'ЯСА ПТИЦІ ШЛЯХОМ ВНЕСЕННЯ СТАРТОВОЇ МІКРОФЛОРИ

Поварова Н.М, канд. техн. наук, доцент, Мельник Л.А., здобувач, Шлапак Г.В., канд. техн. наук, доцент, Кірович Н.О., к. вет. наук, доцент  
Одеська національна академія харчових технологій  
Одеський державний аграрний університет

Copyright © 2021 by author and the journal «Scientific Works»

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>

**Анотація.** В представленій роботі наведені матеріали щодо розробки технології пролонгування термінів зберігання варених ковбас із м'яса птиці шляхом використання біотехнологічного прийому, а саме, «стартових» культур мікроорганізмів. Пропонується вводити спеціально підібрану стартову мікрофлору у фарш варених ковбас, що є принципово новим підходом для вирішення даного питання.

За останні роки м'ясо птиці стало одним із самих популярних видів сировини для м'ясопереробної промисловості. М'ясо птиці - якісний, багатий білками продукт з низькою калорійністю у порівнянні зі свининою та яловичиною. Різноманітність сировини, володіє різними функціональними властивостями (темне і світле м'ясо, механічно обвалене м'ясо, внутрішні органи), надає необмежені можливості для створення птахопродуктів широкого асортиментного спектру, включаючи харчові, спеціальні, кормові продукти, в тому числі комбіновані, з заданим хімічним складом і властивостями, препарати біологічно активних речовин і т.д.

До складу м'язової тканини птиці входять майже всі водорозчинні вітаміни. М'ясо є одним з найбільш цінних постачальників вітамінів групи В. Також, м'язи птиці багаті макроелементами (серед яких виділяють за кількістю калій, сірка, фосфор, натрій, кальцій, хлор), а також мікроелементами (залізо, цинк, мідь, марганець), мають важливе значення в обміні речовин. Мінеральні речовини активізують перетравлюваність білків і їх засвоюваність.

Властивість м'яса утримувати воду або її поглинати робить істотний вплив на його якість, технологічні та кулінарні показники. Чим вище водоутримувальна, вологовбирна здатність м'яса птахів, тим соковитіша й ніжніше виходить готова до споживання продукція, тим вище її вихід.

Проведено скрінінг та науково обґрунтовано використання «стартової» мікрофлори шляхом дослідження ряду функціонально-технологічних, мікробіологічних, токсикологічних та органолептичних показників.

Економічно обґрунтовано використання інноваційної розробки для виробництва ковбасних виробів; складена технологічна схема виробництва вареної ковбаси із внесенням стартової мікрофлори; підтверджено підвищення якісних показників виробів з м'яса птиці шляхом внесення стартової мікрофлори.

В результаті отримана продукція високої якості із стабільними у часі показниками.

**Ключові слова:** «бар'ерна» технологія, біомодифікація фаршу, м'ясо птиці, якість варених ковбасних виробів, терміни зберігання.

## IMPROVING THE QUALITY OF POULTRY PRODUCTS BY INTRODUCING STARTING MICROORGANISMS

Povarova N.M., phd, associated professor, Melnik L.A., Kirovich N.O., phd, associated professor, Shlapak G.V., phd, associated professor,  
Odessa national academy of food technologies,  
Odessa state agrarian university

**Annotation.** This paper presents materials on the development of technology for prolonging the shelf life of cooked poultry sausages through the use of biotechnological techniques, namely, the "starting" cultures of mi-

croorganisms. It is proposed to introduce a specially selected starting microflora in the stuffing of cooked sausages, which is a fundamentally new approach to this issue. In recent years, poultry has become one of the most popular raw materials for the meat processing industry. Poultry is a high-quality, high-calorie, low-calorie product compared to pork and beef. A variety of raw materials, with different functional properties (dark and light meat, mechanically roasted meat, internal organs), provides unlimited opportunities to create a wide range of poultry products, including food, special, feed products, including combined, with a given chemical composition and properties, preparations of biologically active substances, etc.

The composition of bird muscle tissue includes almost all water-soluble vitamins. Meat is one of the most valuable suppliers of B vitamins. Also, poultry muscles are rich in macronutrients (among which are potassium, sulfur, phosphorus, sodium, calcium, chlorine), as well as trace elements (iron, zinc, copper, manganese). ), are important in metabolism. Minerals activate the digestibility of proteins and their digestibility.

The property of meat to retain or absorb water has a significant impact on its quality, technological and culinary performance. The higher the water-retaining, moisture-absorbing capacity of poultry meat, the juicier and softer the ready-to-eat products are, the higher their yield.

Screening was carried out and the use of "starting" microflora was scientifically substantiated by studying a number of functional-technological, microbiological, toxicological and organoleptic indicators.

The use of innovative development for the production of sausages is economically justified; the technological scheme of production of boiled sausage with introduction of starting microflora is made; confirmed the increase in the quality of poultry meat products by introducing the starting microflora.

The result is high quality products with stable performance over time.

**Key words:** "hurdle" technology, biomodification of minced meat, poultry, quality of boiled sausages, storage times.

### Постановка проблеми.

Мікробіологічна стійкість та безпека більшості харчових продуктів базується на поєднанні декількох консервуючих факторів («бар'єрів»), які не можуть подолати присутні в них мікроорганізми. На цій підставі було вперше запропоновано поняття «бар'єрного ефекту». «Бар'єрний ефект» має головне значення для зберігання якості харчових продуктів, оскільки «бар'єри» в стійкому продукті контролюють якість, пов'язану з розвитком мікроорганізмів, від яких залежать процеси ферментації. В подальшому це привело до виникнення «бар'єрних технологій», які дозволяють досягати підвищення безпеки та якості продуктів шляхом розрахованих та продуманих комбінацій «бар'єрів» [1,2].

### Аналіз останніх досліджень та публікацій.

Існує велика кількість методів, які забезпечують стійкість та безпеку харчових продуктів при зберіганні, такі як нагрів, охолодження, заморожування, сушіння, соління, копчення, додавання цукру, окислення, ферментація та інші. Однак, багато з цих процесів базується на відносно невеликій кількості параметрів чи «бар'єрів», таких як висока температура обробки, низька температура зберігання, активність води, активна кислотність, окислювально-відновлювальний потенціал, застосування консервантів та конкуруючої мікрофлори рис. 1 [3,4]. Як відомо, поняття «бар'єрного» ефекту вперше ввів професор Л. Ляйстнер у 1978 р. [5]. Бар'єрний ефект має першочергове значення для збереження харчових продуктів з високою проміжною вологістю, оскільки бар'єри контролюють процеси, які викликають мікробіологічне псування та призводять до харчових отруєнь.

Найважливішими «бар'єрами» для харчових продуктів є: низьке початкове мікробіологічне забруднення, низька температура зберігання, низьке значення рН, низька активність води, мінімальний вплив кисню, висока температура теплової обробки, достатня концентрація консервантів, конкуруюча мікрофлора, вид упаковки. Низьке початкове обсіменіння м'ясної сировини є першим і найбільш значущим «бар'єром», що визначає подальшу «зберігаємість» готової продукції.

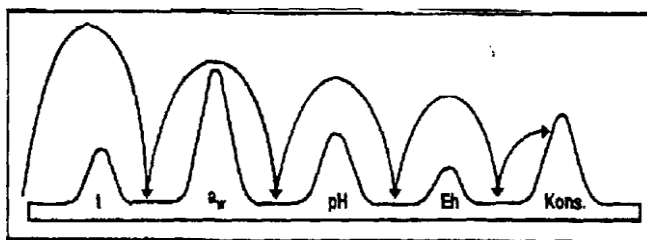


Рис. 1 – Приклад «бар'єрної» технології

Кожен стійкий та безпечний харчовий продукт повинен мати декілька «бар'єрів» одночасно, які забезпечують контроль нормативної кількості мікроорганізмів. Слід зазначити, що мікроорганізми, які є присутніми «на старті», не повинні «перестрибнути» існуючі бар'єри продукту, у протилежному випадку – вони є недієвими. На рис. 1 проілюстровано харчовий продукт, який має 6 бар'єрів, а саме: висока температура, низька температура зберігання, активність води, кислотність, окисно – відновний потенціал та наявність консервантів.

Однак цей приклад є «ідеальним» рішенням питання зберігання, адже всі бар'єри мають однакову висоту, а значить і однакову інтенсивність впливу.

На даному етапі та рівні наукових досліджень серед перспективних напрямків розвитку технології м'ясної промисловості вважають розробку нових біотехнологічних прийомів з метою подовження термінів зберігання ковбасних виробів. До найбільш ефективних додаткових «бар'єрів» можна віднести: використання бактеріостатичних добавок і стартових культур. Розвиток технології, харчової мікробіології, підвищення рівня санітарно-гігієнічних вимог до умов виробництва відкрило широкі горизонти використання стартових культур для ферментованих м'ясопродуктів. Це дозволяє досягти не тільки правильної ферментації з утворенням головним чином молочної кислоти (більше 90%) і лише незначної кількості побічних продуктів (розвиток гомоферментативних культур), але і поліпшити смак, колір і аромат готового продукту. Кольороутворення в значній мірі залежить від наявних у стартових культурах селекціонованих стафілококів. В утворенні запаху важливу роль грають бактерії з родів мікрококків, лактобактерій тощо. Як стартові культури в основному використовуються денітрифікуючі коки й гомоферментативні молочнокислі бактерії. Завдяки молочнокислим бактеріям відбувається здійснення біохімічних перетворень основних компонентів м'яса з утворенням з'єднань, що обумовлюють смак й аромат, консистенцію. Разом із цим відбуваються зміни фізико-хімічних параметрів м'ясного фаршу в напрямку, несприятливою для розвитку мікробів, здатних викликати псування м'яса; придушення розвитку небажаної й патогенної мікрофлори шляхом утворення різних речовин, що володіють антимікробною дією [6].

Один з можливих способів дії молочнокислих мікроорганізмів, результатом якого є придушення небажаної й становлення певної мікрофлори, це виділення антибактеріальних речовин, таких як органічні кислоти, діоксин вуглецю, пероксид водню, діацетил, а також бактеріоцинів. Цим пояснюється їх комплексна антимікробна дія, що дає можливість використовувати їх як природні консерванти продуктів харчування. Бактеріоцини педіококів, педіоцини, активні проти *Listeria* і мають значний потенціал у якості біоконсерванту для м'ясної промисловості. На продукцію бактеріоцинів бактеріями впливають склад поживного, середовища, рН, температура, час інкубації продуцента, а також достатня кількість живильних речовин, необхідних для клітинного й енергетичного обміну лактобактерій, основними з яких є вуглеводи й фосфати. Для стабільного синтезу бактеріоцинів молочнокислими бактеріями потрібні середовища складного складу, що забезпечують клітини необхідними компонентами. Створення умов, що сприяють нагромадженню клітинної маси, забезпечує найбільшу продукцію бактеріоцинів. Багато бактерій синтезують антибіотичні речовини білково-пептидної природи, що вбивають родинні види або штами, або гальмують їх ріст, або мають більш широкий спектр антибактеріальної дії. Ці речовини з досить специфічною дією одержали назву бактеріоцинів, біосинтез яких кодується, найчастіше, особливими плазмідами й відбувається в більшості випадків на рибосомах. Молочнокислі бактерії утворюють широкий спектр бактеріоцинів: курвацин, діацетин, лактококцин, ацидоцин, лактоцин, плантацин, плантарицин й ін. Бактеріоцини молочнокислих бактерій розділяють на дві групи. Представники першої групи характеризуються вузьким спектром антибактеріальної дії – викликають загибель організмів, близьких до організму-продуцента. У цю групу входять лактоцин В і F-27, аміловорин, педіоцин N5P, термофілін А, курвацин А, аміловорин L471, ентерококцин. Бактеріоцини, що належать до другої групи, інгібують ріст багатьох видів грампозитивних мікроорганізмів, у тому числі *Listeria monocytogenes*, *Clostridium botulinum*, *Clostridium sporogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Pediococcus acidilactici*, *Bacillus* spp., *Enterococcus faecalis*. Перераховані бактерії викликають псування харчових продуктів, серед них є й патогенні види. До бактеріоцинів другої групи належать педіоцин А, ацидоцин В, діацетин В-1, курвацин FS47, лактицин 3147, плантарицин С, ентерококцини, саліварцин, нізин, саркацин 674, мутацин. Показано, що більша частина цих бактеріоцинів не токсична й не імуногенна. Бактеріоцини, що продукуються групою молочнокислих бактерій, використовуються в складі заквасочної культури в різних харчових виробництвах як природні консерванти для харчових продуктів. Бактеріоцин, що утвориться, забезпечує домінування потрібної мікрофлори й придушення сторонньої мікрофлори, що забезпечує безпечне протікання мікробіологічних процесів. Молочнокислі бактерії, виділені з м'яса й м'ясних виробів – кращі мікроорганізми для мікробіологічної безпеки цих харчових продуктів, тому що вони добре пристосовані до умов у м'ясі й тому більш конкурентоздатні, ніж молочнокислі бактерії з інших джерел. Стартові культури, внесення яких за рахунок збільшення кількості бажаною мікрофлори запобігає зростання патогенних і небажаних мікроорганізмів, що викликають псування, і забезпечує тим самим безпеку продукту. Стартові культури цілеспрямовано витісняють небажану мікрофлору, вже на початку дозрівання створюючи оптимальні мікробіологічні передумови для контрольованого процесу ферментації і забезпечуючи стабільність і надійність виробництва, що особливо актуально при сучасному непостійності якості сировини. Відомо, що кислото-і бактериоциноутворюючі штами молочнокислих бактерій, що використовуються у складі стартових культур, ефективно пригнічують ріст лістерій, знижують активність сальмонел та інших патогенних мікроорганізмів. Для м'ясної сировини з підвищеним рівнем рН (> 6.0) – DFD - рекомендуємо

використовувати культуру Бактоферм™ С-Р-77S, яка складається з комбінації штамів *Staphylococcus carnosus* і *Lactobacillus pentosus*, яка також володіє високою толерантністю до солі. Молочнокислі бактерії незначно знижують рН в продукті завдяки цьому поліпшуються технологічні властивості м'ясної сировини. Культура може застосовуватися при сухому або мокрому посолі м'яса, а також у складі шпріцюючих розсолів. *Staphylococcus carnosus* - один з найбільш поширених видів, застосовуваних у виробництві м'ясних продуктів. Спочатку він був класифікований як *Micrococcus*, але на основі сучасних таксономічних критеріїв, таких як гомологія ДНК, а також біохімічних властивостей, у тому числі хімічного складу пептидоглікану, даний мікроорганізм був перейменований в *Staphylococcus*. Застосування денітрифікуючих мікроорганізмів при виробництві м'ясопродуктів сприяє формуванню стабільної традиційної забарвлення і зниження деякої кількості залишкового нітриту. Однак застосовувані в даний час денітрифікуючі мікроорганізми при максимально допустимих концентраціях не забезпечують достатнього синтезу кількості ферменту нітрітредуктази, що дозволяє значно знижувати або повністю виключати наявність залишкового нітриту в м'ясних продуктах.

#### **Мета та завдання дослідження.**

Мета роботи – наукове обґрунтування і розробка способу подовження термінів зберігання варених ковбас із застосуванням стартових культур.

#### **Завдання роботи:**

Провести скринінг бактеріальних культур, вибрати етап внесення захисної культури, визначити раціональну масову частку внесеного препарату, встановити раціональний термін зберігання варених ковбас, встановити якісні характеристики біомодифікованного фаршу варених ковбас.

#### **Наукова новизна отриманих результатів.**

Експериментально встановлено та науково обґрунтовано уповільнення росту гнильної мікрофлори під дією обраних бактеріальних культур – *Lactobacillus sakei*.

#### **Практичне значення отриманих результатів.**

Подовження терміну зберігання варених ковбас з 2 до 7 діб.

#### **Об'єкти та матеріали досліджень.**

В якості об'єктів досліджень було використано м'ясо птиці різних виробників і стартові культури фірми Hg. Hansen (Данія). Дослідження функціонально-технологічних властивостей проводили на прикладі модельних зразків м'яса від різних виробників, а саме: ТМ «НАША Ряба», ТМ «Гаврилівські курчата» і м'ясо імпортного виробника ТМ «К'Окюле», з метою отримати об'єктивні результати дослідження. Водночас проводили скринінг стартових культур, та зупинили свій вибір на культурі *Lactobacillus sakei*. Вибір обґрунтований тим, що *Lactobacillus sakei* стійка до впливу високих і низьких температур, нітриту, солейлюбива, тобто є галофілом.

#### **Викладення основного матеріалу дослідження.**

Сучасний розвиток технології виробництва ковбасних виробів, а також розвиток культури виробництва відкрило широкі горизонти для використання біотехнологічних прийомів, а саме «стартових» культур. При правильному підборі культур для виробництва варених ковбас, слід враховувати особливості виробництва та основні функції внесеного препарату. Крім того, мікроорганізми, які вносяться повинні задовольняти таким вимогам: добре розвиватися в умовах зберігання м'ясопродуктів. Внесена захисна мікрофлора має виконувати свої основні функції щодо пригнічення власної (патогенної, гнильної) мікрофлори м'ясопродуктів.

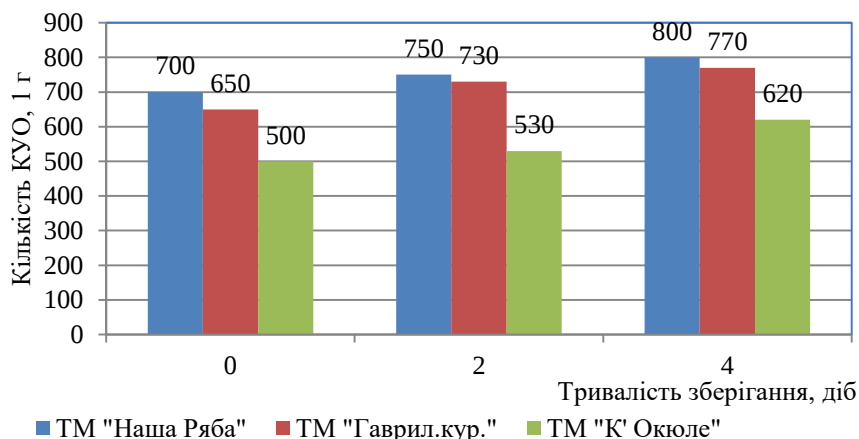
При проведенні скринінгу різних видів мікрофлори, яка використовується у виробництві ковбасних виробів, особливу увагу приділили психрофільним і галофільним мікроорганізмів, які здатні розвиватися в полікомпонентній фаршевій системі. На етапі відбору мікроорганізмів перевагу віддавали тим, які здатні продукувати бактеріоцини, тобто природні консервуючі агенти [7]. Бактеріоцини інгібують ріст багатьох видів грампозитивних мікроорганізмів, у тому числі *Listeria monocytogenes*, *Clostridium botulinum*, *Clostridium sporogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Pediococcus acidilactici*, *Bacillus* sp., *Enterococcus faecalis*. До бактеріоцинів належать: педіоцин А, дицетин В-1, курвацин FS47, лактицин 3147 та саакацин. Результати скринінгу мікроорганізмів дозволили зупинити вибір на штамі *Lactobacillus sakei* фірми Hg. Hansen. Крім того *Lactobacillus sakei* володіє здатністю сприяти розвитку кольору і володіє антиокислюючою дією. Масова доля внесення даної культури в сировину складає 0,25% до маси фаршу.

В якості сировини, яка була використана для виробництва фаршу варених ковбас, обрали сировину торгових марок ТМ «НАША Ряба», ТМ «Гаврилівські курчата» і м'ясо імпортного виробника ТМ «К'Окюле». Нами проведено аналіз постачальників сировини на м'ясопереробні заводи і було визначено, що найбільш розповсюдженими є самі ці.

Як відомо, вхідний контроль сировини, матеріалів, засобів індивідуального захисту - запорука якості готової продукції, безпеки праці. На сучасному підприємстві основними задачами вхідного контролю є одержання з великою достовірністю оцінки якості продукції, поставленої постачальником, який про-

диться за параметрами (вимогами), установленними в НД в цілях запобігання запуску у виробництво невідповідної продукції в питанні забезпечення необхідного рівня якості поставленої продукції та, в разі необхідності, за параметрами для своїх внутрішніх цілей, а приймального — оцінка якості готової продукції та прийняття рішення про її придатність до використання споживачем.

На першому етапі проведення досліджень нами були встановлені мікробіологічні показники з метою визначення санітарного стану сировини. Результати досліджень представлені на рис. 2.



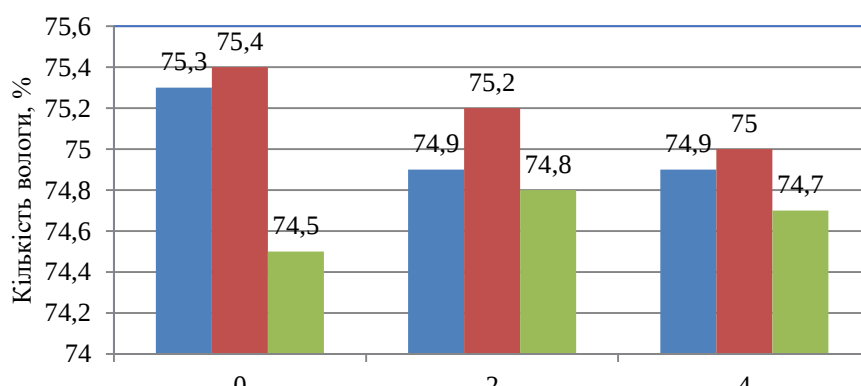
**Рис. 2 – Динаміка накопичення колонієутворюючих у дослідних зразках**

Як видно з рис. 2, кількість колонієутворюючих одиниць в залежності від тривалості зберігання збільшується, але початкове обсіменіння різниця і при цьому залишається в межах вимог ДСТУ. При цьому слід зазначити, що, навіть, при задовільних результатах вхідного контролю сировини існує проблема подальшої переробки. Пов'язане це може бути з цілою низкою факторів: наприклад, якісний склад мікрофлори, який може бути представлений, в тому числі, спороносними мікроорганізмами і при сприятливих умовах вони почнуть розвиватися і зможуть стати причиною псування сировини і готової продукції, підвищена кількість вологи, яка сприяє у будь-яких випадках розмноженню будь-якої мікрофлори, як корисної так і гнильної, значення активності води ( $a_w$ ), активна кислотність сировини (pH) та інші.

На наступному етапі проведення досліджень визначили вміст вологи дослідних зразків та зміну її кількості в залежності від тривалості зберігання рис. 3.

Вміст вологи є важливим показником, тому що волога є чинником розвитку мікрофлори, а також вона обмежена ДСТУ. На рис. 3 зображена залежність кількості вологи фаршу від тривалості зберігання. З рисунка можна зробити висновки, що кількість вологи у дослідних зразках суттєво відрізняється і має граничні значення у зразків ТМ «НАША Ряба» та ТМ «Гаврилівські курчата». Цей факт пояснюється тим, що в процес вирощування птиці у теперішній час уже зменшився, що в свою чергу впливає на кількість вологи і на форми зв'язку вологи у сировині і таке м'ясо характеризується певною незрілістю перед проведенням переробки [8]. Крім цього спостерігається тенденція до зниження кількості вологи за весь період зберігання, що пояснюється і тим, що відбувається дифузія вологи у навколишнє середовище і тим, що мікрофлора, яка присутня у сировині споживає вологу для розмноження.

Як було зазначено вище, одним із факторів, які впливають на якість і безпечність м'ясних продуктів є значення активної кислотності (pH).



Процес дозрівання м'яса характеризується розпадом АТФ до АДФ та АМФ і фосфорної кислоти, м'язового глікогену, що спричиняє різке зростання рН у бік кислотності. Кисле середовище запобігає розвитку в м'ясі мікроорганізмів, частково змінює хімічний склад і фізико-колоїдну структуру білків. При цьому відбувається зміна проникності м'язових оболонок та ступеня дисперсності білків. Кислоти вступають у взаємодію з протеїнами кальцію, що спричиняє відщеплення від нього білка. Перехід кальцію в екстракт зменшує дисперсність білків. Як наслідок, відбувається часткова втрата гідратно-зв'язаної води, що в комплексі з протеолітичними ферментами і кислим середовищем сприяє пом'якшенню саркомери м'язових волокон та набухання колагену і зростання соковитості м'яса. Слід зважати на той факт, що біохімічні процеси у м'ясі, отриманому від хворих тварин, проходять інакше, ніж у м'ясі від фізіологічно здорового покоління. Енергетичні та окисні процеси в організмах хворих особин прискорюються, крім того, ще за життя у м'язовій тканині накопичуються проміжні та кінцеві продукти білкового метаболізму. У цих випадках у м'ясі птиці відбувається зростання аміно-аміачного азоту, зниження глікогену та продуктів його розпаду: глюкози і молочної кислоти. У м'ясі, отриманому від хворого поголів'я, відбувається накопичення азотистих екстрактивних речовин, а рН не зазнає істотного зміщення в кислий бік, що сприяє інтенсивному розмноженню мікроорганізмів у м'ясі та знижує часові проміжки зберігання. Зважаючи на це визначення цього показника є надважливим в процесі оцінки якості та безпечності м'яса птиці. Результати досліджень наведені на рис. 4.

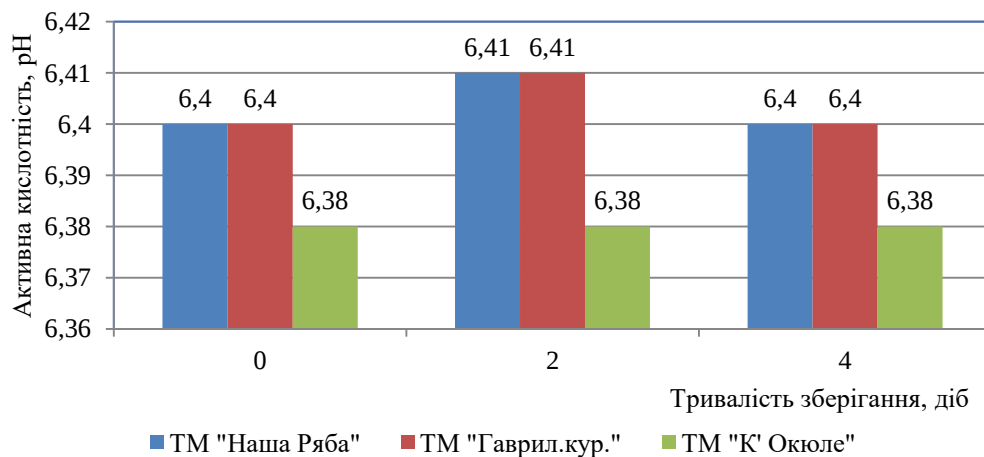


Рис. 4 – Кінетика зміни рН дослідних зразків

Із рисунку 4 слідує, що значення рН майже не змінюється. З рН м'яса тісно пов'язані колір, вологоутримуюча здатність, ніжність, соковитість, втрати при тепловій обробці, збереження і інші якісні показники м'яса. В умовах сучасного промислового виробництва птиці часто спостерігаються відхилення в якісному стані м'яса. З підвищеним рівнем активної кислотності (рН) м'ясо розкладається швидше, оскільки вона визначає склад мікрофлори. Підвищений рН викликає зміну смаку і швидко приводить до появи поганого запаху. У тварин, що знаходяться перед забоем у спокої, підвищується вміст в м'язах гліко-

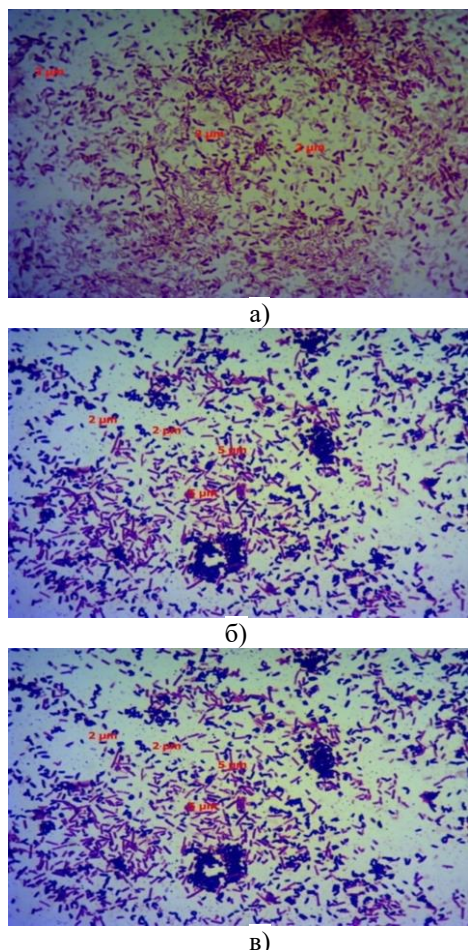
гену і молочної кислоти, що обумовлює низьке значення рН м'яса. Великі навантаження тварин перед забоєм призводять до зниження вмісту глікогену в м'язовій тканині і незначного утворення молочної кислоти, що в результаті обумовлюють високе значення рН м'яса.

Наступним етапом проведення роботи було виділення тест-культур, які знаходяться у переважній більшості у фарші та несуть собою загрозу безпечності споживача.

Відповідно до сучасних нормативних документів ДСТУ 4436:2005 варених ковбасних виробів із м'яса птиці регламентуються такі мікробіологічні показники: мезофільні аеробні і факультативно анаеробні мікроорганізми, бактерії групи кишкової палички, сульфитредукуючі клостридії, бактерії роду *Salmonella*. В умовах виробництва промисловості ці норми виконуються. Але термін зберігання ковбасних виробів має свої обмеження. Це пов'язано з погіршенням станом екології, внаслідок чого відбуваються генетичні зміни мікроорганізмів, що призводить до підвищення їх стійкості. Саме тому в даній роботі було прийнято рішення провести виділення тест-культури безпосередньо з м'яса, і використати її в якості показової кількісно та якісно [9].

Тест-культури виділяли з фаршу із м'яса птиці, який входить до рецептури оскільки він має найбільше мікробіальне забруднення. У ході дослідів було виділено 3 тест – культури:

1. тест – культура №1 стрептобацили
2. тест – культура №2 бактерії
3. тест – культура №3 бактерії



**Рис. 5 - Морфологічні характеристики виділених тест – культур з дослідних зразків фаршу : а) №1, б) №2, в) №3**

*Lactobacillus sakei* є термостійкими і виконують роль біозахисту протягом усього терміну зберігання.

Отримані дані свідчать, що зі збільшенням концентрації внесеного препарату збільшується кількість бактериоцинів, що згубно впливає на метаболізм клітин тест-культур. З метою визначення раціональної

За морфологічними ознаками були виділені наступні мікробіологічні культури:

а) переважно стрептобацили, клітини розташовані у вигляді ланцюжка довжиною 2 мкм,  $\text{Gr}^+$ , неспороутворюючі;

б) бактерії, клітини розташовані поодинокі, є диплобактерії, довжиною 2 та 5 мкм,  $\text{Gr}^+$ , неспороутворюючі;

в) бактерії, клітини розташовані поодинокі, є диплобактерії та стрептобактерії довжин. 1 та 2 мкм,  $\text{Gr}^+$ , неспороутворюючі.

Всі тест-культури характеризувалися нездатністю доне спороутворення. Пояснити це можна тим, що мазок брали із свіже вирошеної біомаси, згідно ДСТУ.

Наступним етапом нашої роботи була перевірка антагоністичної дії бак препаратів до отриманих тест-культур.

Антагоністичну активність бак препаратів на основі *Lactobacillus sakei* по відношенню до тест-культур досліджували методом лунок, вимірюючи діаметр зон відсутності росту тест-культур на твердому живильному середовищі, яке було оптимізоване додаванням молока.

При використанні спільного вирощування використовували середовище МПА, тест-культури накопичували в свіжоскошеному МПА, використовували добові культури. Титр культури антагоніста і тест-культури відповідав  $2 \cdot 10^{10}$  мікроорганізмів / г продукту. Проаналізувавши отримані дані можна зробити висновок, що антагоністична дія по відношенню до усіх тест-культур спостерігається у *Lactobacillus sakei* з концентрацією 0,25%. Дані наведені у таблиці 1.

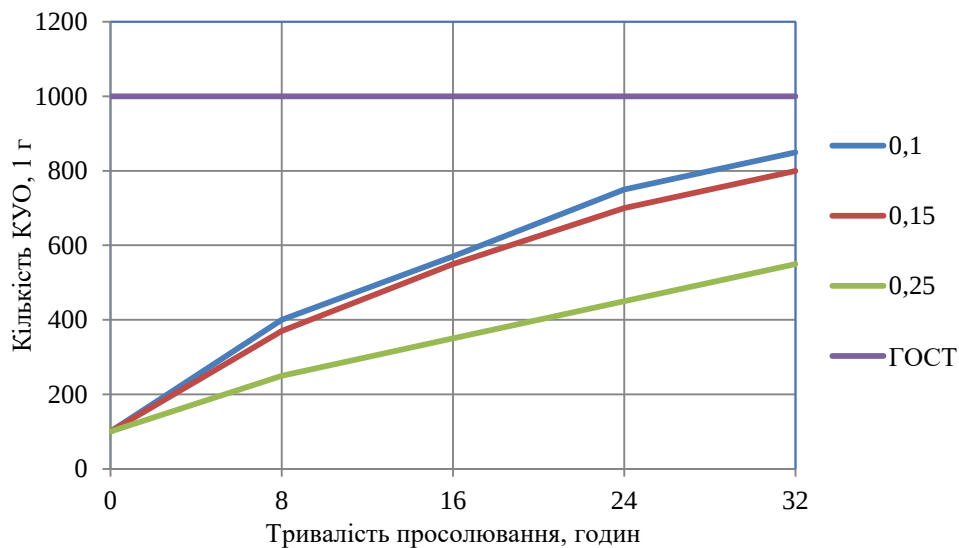
Можна стверджувати, що навіть при повторній контамінації аеробними та факультативно-анаеробними мікроорганізмами продукт буде мікробіологічно стабільним, оскільки бактериоцини, що продукуються

масової частки бактеріального препарату проведені мікробіологічні дослідження. Згідно ДСТУ 4436:2005 на варені ковбаси до них висуваються певні вимоги, а саме: загальне бактеріальне обсіменіння не повинно перевищувати  $1 \cdot 10^3$  колонієутворюючих одиниць (КУО) в 1 г продукту, не допускається наявність бактерій групи кишкової палички, сульфітредукуючих клостридій, бактерій роду *Salmonella*, *Proteus* та *S. Aureus*. Для подальших досліджень наведені вище санітарно-показові мікроорганізми були обрані в якості тест-культури для проведення контролю за санітарним станом продукту.

**Таблиця 1 – Динаміка затримки росту тест-культур, мм<sup>2</sup>**

| Назва тест-культури | Назва бактеріального препарату | Концентрація бактеріального препарату | Площа інгібування росту, мм <sup>2</sup> |
|---------------------|--------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------|
| Тест-культура №1    | Lactobacillus sakei            | 0,1                                   | 170±5                                    |
|                     |                                | 0,15                                  | 220±5                                    |
|                     |                                | 0,25                                  | 290±5                                    |
| Тест-культура №2    |                                | 0,1                                   | 175±5                                    |
|                     |                                | 0,15                                  | 230±5                                    |
|                     |                                | 0,25                                  | 310±5                                    |
| Тест-культура №3    |                                | 0,1                                   | 195±5                                    |
|                     |                                | 0,15                                  | 240±5                                    |
|                     |                                | 0,25                                  | 345±5                                    |

Як відомо, *Lactobacillus sakei* продукує ряд термостабільних бактеріоцинів, які починають свою роботу зі знищення патогенної мікрофлори вже на етапі осадження, згідно рисунку 6.



**Рис. 6 – Кінетика накопичення біомаси у дослідних разках фаршів протягом засолювання при введенні різної кількості *L. Sakei***

Кількість залишкової мікрофлори знижується пропорційно внесенню додаткової молочнокислої мікрофлори. Відповідно до рис. 6 при внесенні препарату з масовою часткою 0,25 % спостерігається мінімальна кількість залишкової мікрофлори. Крім впливу бактеріоцинів, зниження КУО може бути викликане дією протеолітичних ферментів, які на етапі осадження вивільняються і призводять до лізису патогенної мікрофлори, що в свою чергу супроводжується різким підвищенням рН.

При визначенні складу залишкової мікрофлори варених ковбас важливим є визначення якісного складу. Якісний склад залишкової мікрофлори ковбасних виробів контрольного зразка відрізняється від якісного складу залишкової мікрофлори дослідного зразка згідно з таблицею 2

При визначенні якісного і кількісного складу мікрофлори ми не виявили патогенних мікроорганізмів.

Таким чином, встановлено, що продуценти досліджуваної закваски здатні запобігати зростанню гнильної мікрофлори у разі її потрапляння у фарш. Це підтверджує бактерицидну дію закваски та її ефективність для запобігання псування ковбас при зберіганні. На підставі проведених досліджень встановлено, що оптимальна кількість закваски становить 0,25%.

Таблиця 2 – Якісний склад залишкової мікрофлори варених ковбас

| Мікробіологічні показники              | Норма за ДСТУ  | Дослідні зразки |                |                |
|----------------------------------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
|                                        |                | «Наша Ряба»     | «Гаврил. кур»  | «К'Окюле»      |
| МАФАнМ, КОЕ                            | $1 \cdot 10^3$ | $7 \cdot 10^2$  | $7 \cdot 10^2$ | $2 \cdot 10^2$ |
| Бактерії групи кишкових паличок, в 1 г | -              | -               | -              | -              |
| Сульфітрeredуючі клостридії, в 0,01 г  | -              | -               | -              | -              |
| Бактерії роду Сальмонела, в 25 г       | -              | -               | -              | -              |
| <i>S. aureus</i>                       | -              | -               | -              | -              |

Наступним етапом роботи було проведення комплексної оцінки оцінка варених ковбас у процесі зберігання та визначення терміну зберігання. При виробництві варених ковбас за традиційною рецептурою терміни зберігання відповідно до ДСТУ не перевищують 48 годин при холодильному зберіганні ( $t=5...8^{\circ}\text{C}$ ).

Оскільки з представлених вище даних встановлено можливість збільшення термінів зберігання готових виробів, досліджували термін зберігання варених ковбас з бактеріальною закваскою. З цією метою були проведені комплексні дослідження, що характеризують зміни жирів, мікрофлори, структурно-механічних і органолептичних показників у продукті в процесі зберігання.

Перша точка контролю – визначення санітарного стану продукту відразу після проведення циклу термічної обробки. За результатами проведених досліджень можна відзначити, що внесення бактеріальної закваски має певну бактеріцидну дію. Це пов'язано з тим, що мікроорганізм який вносився добавкою, *Lactobacillus sake*, продукує ряд термостабільних бактериоцинів, які проявляють свої антисептичні властивості [10].

Дослідження зміни кількості мікрофлори (рис. 7) показало, що при внесенні добавки рівень колонієутворюючих одиниць навіть через 7-8 діб нижче, ніж показники, що допускаються ДСТУ (таблиця 2). Більш тривале зберігання не доцільно через негативний вплив на органолептичні показники (усушка).

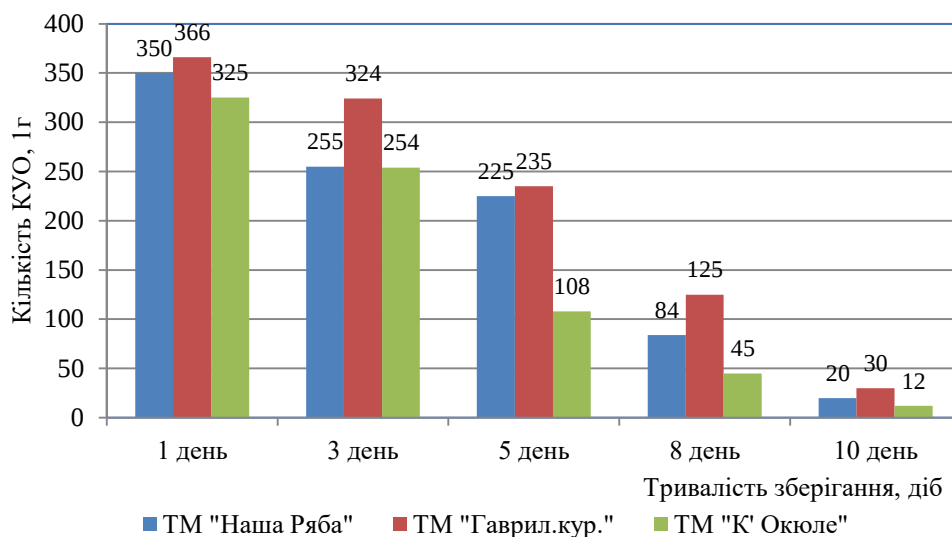


Рис. 7 – Дослідження мікробіологічної стабільності варених ковбас протягом зберігання

Згідно рис. / кількість колонієутворюючих одиниць в залежності від тривалості зберігання зменшується. З наукової точки зору це можна пояснити тим, що продуценти *Lactobacillus sake*, а саме бактериоцини і молочна кислота згубно впливають на гнильну, залишкову мікрофлору, а також відомо, що кількість мікроорганізмів зменшується при умові зменшення поживних речовин.

Зберігання ковбасних виробів супроводжується зміною активної кислотності в результаті впливу протеолітичних ферментів. Під час зберігання ми спостерігаємо зниження рН, що пов'язано з низькою кислотоутворюючою здатністю молочнокислих бактерій даного виду, які входять до складу стартової культури – *Lactobacillus sakei*, і є важливою властивістю при використанні в м'ясній промисловості. Зауважимо, що при оптимальному значенні рН 5,5 активна кислотність стабілізується. Це пов'язано зі стабілізацією розвитку мікрофлори та можливим припиненням дії ферментів. Слід зазначити, що молочнокислі бактерії шляхом зміни співвідношення продуктів метаболізму можуть регулювати і стабілізувати рН, підтримуючи на певному рівні, що важливо при виробництві варених ковбас.

Вміст вологи є важливим показником, тому що волога є чинником розвитку мікрофлори, а також вона обмежена ДСТУ. Що стосується зміни вологи, можна зробити висновки, що вологість фаршу змінюється в залежності від залишкової мікрофлори. Спочатку мікроорганізми споживають вологу і тому її кількість зменшується, а далі при приготуванні ковбасних виробів – збільшується, так як були зруйновані зв'язки між самими клітинами і, крім цього, додаткова волога могла потрапити із холодильника. Далі йде процес усушки і кількість вологи знову зменшується.

#### Висновки.

Проведено скрінінг бактеріальних заквасок для виробництва ковбасних виробів із м'яса птиці та науково – обґрунтовано використання *Lactobacillus sakei* у виробі варених ковбас;

Встановлено закономірність впливу бактеріальних заквасок роду *Lactobacillus* на мікробіологічні (МАФАНМ, бактерії групи кишкових паличок, сульфитредукуючі клостридії, бактерії роду *Proteus*, *Staphylococcus Aureus*, бактерії роду *Salmonella*), фізико-хімічні, біохімічні показники;

Розроблено технологію біомодифікації фаршу з метою покращення показників якості та безпечності ковбасних виробів із м'яса птиці, а саме: кількість МАФАНМ зменшується, активна кислотність стабілізується, та з метою збільшення терміну зберігання варених ковбас за рахунок продукування бактерицидів, комплексу органічних кислот та ферментів.

#### References

1. Leistner, L. (1998). Znachennia bariernoї tekhnolohii dlia zberezhenia yakosti kharchovykh produktiv. *Miasna industriia*, 1(2), 23–25.
2. Bal-Prylypko, L. V. (2009). Tekhnolohichni aspekty yakosti produktyvnoho pokolinnia. *Miasnoe delo*, 1(9), 30–32.
3. Chaharovskiy, O. P., Bohach, O. M., & Kruchek, O. A. (1999). Faktory, yaki vplyvaiut na termin zberihannia kharchovykh produktiv. *Naukovi pratsi*, 2(23), 42–45.
4. Kozak, V. L. (1993). Mikrobne psuvannia kovbasnykh vyrobiv. *Miasna promyslovist*, 1(3), 18.
5. Leistner L. (1978): Hurdle effect and energy saving. In. «Food Quality and Nutrition» (W.K. Downey, ed). Applied Science Publishers, London.
6. Khorolskiy, V. V., Mitaseva, L. F., & Mashentseva, N. H. (2006). Molochnokysli mikroorhanizmy v tekhnolohii miasnykh produktiv. *Miasna industriia*, 1(5), 34–36.
7. Vinnikova, L. H., Povarova, N. M., & Kyshenia, A. V. (2013). Byotekhnolohiya vareno-kopchenykh kolbas s yspolzovanyem startovykh kultur s antahonytychekymy svoistvamy. *Zbirnyk naukovykh prats*, 2(44), 253–257.
8. Vinnikova, L. H., Povarova, N. M., & Synytsia, O. V. (2020). Osnovy ptakhivnytsstva ta pererobky ptytsi. K.: "Osvita Ukrainy". (Oryhinal opublikovano 2020 r.)
9. Vogel R.F. Pohle B.S., Tichaczek P.S. et al. (1993) The competitive advantage of *Lactobacillus curvatus* LTH 1174 in sausage fermentation is caused by formation of curvacin A. *Syst Appl Microbiol*, 16(3), 457–462
10. Povarova N. , Melnik L. , Shlapak G. ( 2015) Investigation of the properties of boiled sausages from the biomodified stuffing during storage. *Food science and technology* , ONAFT, Kxerson, 69.

Cite as

Поварова Н.М., Мельник Л.А., Шлапак Г.В., Кірович Н.О. Підвищення якісних показників виробів з м'яса птиці шляхом внесення стартової мікрофлори // Наукові праці / Одеська національна академія харчових технологій. Одеса, 2021. Випуск 85, Том 2. С. 110– 119.

Отримано в редакцію 11.08.2021

Прийнято до друку 20.08.2021

УДК 602.3:579.864:664.843:582.683.2

Received 11.08.2021

Approved 20.08.2021

DOI <https://doi.org/10.15673/swonaft.v2i84.1879>

## РОЗРОБКА БІОТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН З КЛІТИННИХ СТІНОК *LAC. PLANTARUM*

Безусов А.Т., д.т.н., проф., Доценко Н.В., канд. техн. наук, доцент, Афанасьєва Т.М. канд. техн. наук, доцент, Палвашова Г.І., канд. техн. наук, доцент  
Одеська національна академія харчових технологій

Copyring © 2021 by author and the journal «Scientific Works»

This work is licensed under Vthe Creative Commons Attribution International License (CC By).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>



**Анотація.** В умовах пандемії інфекційних захворювань, є особливо актуальними дослідження з розробки та впровадженню препаратів, дія яких направлена на підвищення імунітету до широкого спектру збудників. Таким джерелом активних речовин для отримання імуномодуляторів можуть виступати мікроорганізми, зокрема бактерії.

Приведено аналіз з вивчення структури клітинних стінок різних біологічних об'єктів, який показав, що доцільно вивчати способи отримання клітинних стінок грампозитивних бактерій. Саме розщеплення муреїнового каркасу клітин з вивільненням активних речовин може бути основою для створення імуномодуючих лікарських препаратів.

В роботі розроблено технологію біотехнологічного отримання мурамідпептидів із клітинних стінок анаеробних молочнокислих бактерій *Lac. plantarum*. Культивування дослідних бактерій проводили у термостаті глибинним способом, і контролювали накопичення біомаси за оптичною густиною.

Досліджували кінетику автолізу біомаси *Lac.plantarum* та умови його проведення із використанням лізоциму. Клітинні стінки після відділення рідкої фази промивали розчином NaCl. Вологу масу клітинних стінок змішували з лізоцимом, доводили до pH=7 і проводили процес при температурі 37°C протягом декількох годин. Лізоцим розщеплює глікозидні зв'язки між N-ацетилмурамовою кислотою N-ацетилглюкозаміном. Глибину гідролізу муреїну клітинних стінок лізоцимом контролювали за накопиченням фрагментів з вмістом N-ацетилглюкозаміну.

Розроблено і наведено технологічну схему отримання мурамідпептидів із клітинних стінок молочнокислих бактерій, починаючи з вирощування біомаси, умов автолізу, та ферментолізу муреїнового комплексу клітинних стінок.

Дослідження показали, що автоліз біомаси та ферментоліз муреїну клітинних стінок дозволяє отримати концентрат з високою біологічною активністю. Отримані препарати клітинних стінок можна використовувати в розробці лікарських препаратів для лікування шлунково-кишкових розладів, для підвищення антиоксидантної активності та посилення бар'єрної функції проти певних видів мікроорганізмів.

**Ключові слова:** клітинні стінки, молочнокислі грампозитивні бактерії, мурамідпептид, ферментативний гідроліз, автоліз, лізоцим, імуномодулятор

## DEVELOPMENT OF BIOTECHNOLOGY FOR OBTAINING BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES FROM CELL WALLS *LAC. PLANTARUM*

Bezusov A.T., doctor of techn. sciences, Professor,  
Dotsenko N.V., PhD, Associate Professor , Afanasieva T.M., PhD, Associate Professor ,  
Palvashova G.I., PhD, Associate Professor  
Odessa National Academy of Food Technologies

**Abstract.** In the context of the pandemic of infectious diseases, experiments on the development and implementation of drugs whose action is aimed at enhancing immunity to a wide range of pathogens are particularly relevant. Microorganisms, in particular bacteria, can be such a source of active substances for obtaining immunomodulators.

An analysis of studying the structure of cell walls of various biological objects is presented, which showed that it is reasonable to study the methods for obtaining cell walls of Gram-positive bacteria. The very cleavage of the murein framework of cells with the release of active substances can serve as the basis for the creation of immunomodelling drugs.

The work developed a technology for biotechnological production of muramylpeptides from cell walls of anaerobic lactic acid bacteria *Lac. planetarium*. Experimental bacteria were cultured in an in-depth thermostat and biomass accumulation was monitored by optical density.

The kinetics of *Lac. planetarium* biomass autolysis and its conditions were studied using lysozyme. After separation of the liquid phase, cell walls were washed with NaCl solution. The moist mass of cell walls was mixed with lysozyme, adjusted to pH=7, and the process was carried out at 37°C for several hours. Lysozyme cleaves the glycosidic bonds between N-acetylmuramic acid and N-acetylglucosamine. The depth of hydrolysis of cell wall murein by lysozyme was controlled by the accumulation of fragments containing N-acetylglucosamine.

The technological scheme for obtaining muramylpeptides from cell walls of lactic acid bacteria with the conditions of all stages of the process was developed and presented.

Studies have confirmed that autolysis of biomass and enzymatic hydrolysis of cell walls murein allows obtaining a concentrate with high biological activity. The obtained cell wall preparations can be used for drug development.

**Keywords:** cell walls, lactic acid gram-positive bacteria, muramylpeptide, enzymatic hydrolysis, autolysis, lysozyme, immunomodulator

### Постановка проблеми у загальному вигляді

Сьогодні, в умовах пандемії інфекційних захворювань, є особливо актуальними дослідження з розробки та впровадженню препаратів, дія яких направлена на підвищення імунітету до широкого спектру збудників.

Таким джерелом активних речовин, як основи для отримання імуномодуляторів можуть виступати мікроорганізми, зокрема бактерії.

### Аналіз останніх досліджень

Імуностимулюючий ефект - це одна з головних функцій природної мікрофлори кишківника, яка сприяє підвищенню всіх видів імунітету в організмі людини [1].

Лактобактерії сприяють стимуляції зниженого імунітету, при цьому не впливають на імунний статус організму в разі його нормального стану [2]. Вони посилюють систему перитонеальних макрофагів, активують структури, які сприяють підвищенню клітинного імунітету [3, 4]. Налаштовуючи злагоджену роботу системи шлунково-кишкового тракту і стимулюючи продукцію ряду різних цитокінів, молочнокислі бактерії забезпечують оптимальний баланс між гуморальним і клітинно-опосередкованим типами імунної відповіді [5, 6].

Молочнокислі бактерії *Lac. planetarium*, *Lac.acidophilus*, *Lac.casei* та ін. при певних умовах стимулюють певні реакції шляхом антигістоутворення в клітинах.

Існує цілий ряд фармакологічних препаратів на основі муреїнового комплексу клітинних стінок грампозитивних молочнокислих бактерій. Препарат «Ліастем» (ДП «Ензим», Україна) містить імуномодулятор глюкотоамінілмурамільпентапептид (N-ацетилглюкозамініл-N-ацетилмураміль-L-аланініл-D-глутамініл-L-лізініл-D-аланініл-L-аспаргініл) [1, 2, 7].

Бактерії *Lac. planetarium* представляють собою одиночні без'ядерні клітини, що відрізняються великим різноманіттям форм та розмірів. Незважаючи на маленькі розміри, прокаріоти мають носії закодованої генетичної інформації, що міститься в нуклеїдах чи плазмідах.

В останні роки для лікування і профілактики респіраторних захворювань стали застосовувати імунокоректори бактеріального походження, що викликають формування селективної імунної відповіді проти конкретного збудника. Серед найбільш вивчених препаратів слід виділити «Біостим», «Ібуфрен», «Імунал», «Імунофан», «ІРС 19», «Мієлопід». Ці препарати викликають вироблення специфічних антитіл до тих мікробів, лізати яких входять до складу препарату. Лізис бактерій призводить до зникнення деяких антигенних фракцій (зокрема - рибосом), чим пояснюється їх слабка і нестійка активність [7, 8].

Лізати бактерій позитивно впливають на імунітет, і широко використовуються для профілактики і лікування різних патологічних станів.

Препарати на основі лізатів вигідно відрізняються від використання вакцин. При виготовленні вакцин застосовують ослаблені або вбиті віруси чи бактерії, які викликають специфічний імунітет і можуть, в разі ослабленого організму, спровокувати розвиток захворювання в легшій формі. Такі випадки спровокували в суспільстві негативне відношення частини людей до масової вакцинації. До того ж у вакцин досить обмежені можливості. Так, щорічно з'являються нові вакцини проти пневмокока, гемофі-

льної палички, але проти більшості респіраторних патогенів вакцин не існує. Крім того, для респіраторних патогенів характерна швидка мінливість, а специфічний імунітет проти них нетривалий [9].

Лізати бактерій цілеспрямовано діють на підвищення неспецифічного імунітету, а саме підвищуючи опір інфекції самого організму. Так, основним механізмом дії бактеріальних лізатів є ініціація імунної відповіді на бактеріальні антигени за рахунок стимуляції процесів фагоцитозу та презентації антигену макрофагами лімфоцитам, які знаходяться в слизових оболонках респіраторного та шлунково-кишкового тракту, посилення продукції протизапальних цитокінів, розвиток ад'ювантного ефекту. В результаті продукуються специфічні антитіла до антигенів збудників, що містяться в бактеріальних лізатах [10-13].

Сучасна імунологія активно використовує лізати лакто- і біфідобактерій, які представляють собою безклітинні екстракти, що утворюється після лізису бактеріальних клітин [14, 15]. Їх особливістю є здатність підвищувати протиінфекційний захист і знижувати сенсibilізацію організму.

При ферментативному гідролізі бактеріальних клітин отримують мурамідпептиди, продукти гідролізу муреїну. Вони є джерелом унікальних речовин завдяки особливостям їх структури.

Клітинні стінки бактерій виконують роль осмотичного бар'єра цитоплазматичних мембран, які регулюють проникнення в клітину речовин.

Бактеріальні клітинні стінки – це тонкі еластичні утворення, що забезпечують структурну цілісність клітин. Клітинна стінка бактерій відрізняється від інших тим, що її основним компонентом є пептидоглікан муреїн, шар якого розміщується на поверхні цитоплазматичної мембрани. Муреїн з'єднаний з пептидом, до складу якого входить 4-6 різних амінокислот [18].

Клітинна стінка грамнегативних бактерій багатошарова, товщина її складає 14-17 нм. Внутрішній шар клітинної оболонки представлений муреїном, який складає 1-10% від її сухої маси. Грамнегативні бактерії мають другу, так звану, зовнішню мембрану, що складається з фосфоліпідів, ліпополісахаридів, ліпопротеїдів і білків. Негативно заряджені ліпополісахариди надають клітині такий самий негативний електричний заряд. Хімічна структура ліпополісахаридів зовнішньої мембрани часто унікальна для окремих штамів бактерій і відповідає за реакцію антигенів з представниками цих штамів.

Грампозитивні бактерії мають більш товсту оболонку, яка від 50 до 80% складається з муреїнової основи.

Проведений аналіз структури клітинних стінок різних біологічних об'єктів показав, що доцільно вивчати способи отримання клітинних стінок грампозитивних бактерій, як потенційного джерела біологічно активних препаратів. Саме розщеплення муреїнового каркасу клітин з вивільненням тейхоєвих кислот може бути основою для створення імуномодельючих лікарських препаратів.

Основним компонентом клітинної стінки бактерій є пептидоглікан (глікопептид, мукопептид, муреїн). Пептидоглікан виявлено тільки у клітин прокаріотів.

Специфічний гетерополімер пептидоглікан складається:

- із залишків N-ацетилглюкозаміну та N-ацетилмурамової кислоти, з'єднаних між собою  $\beta$ -1,4-глікозидними зв'язками. N-ацетилглюкозамін є похідною сполукою глюкози, в якій гідроксильна група при другому атомі вуглецю заміщена на аміногрупу. N-ацетилмурамова кислота — це ефір N-ацетилглюкозаміну та D-молочної кислоти (рис.1);

- із діамінокислот, з яких найчастіше зустрічаються мезодіамінопімелінова кислота, LL-діамінопімелінова кислота, лізин, орнітин. Наявність таких амінокислот з двома аміногрупами має принципове значення для просторової організації пептидоглікану. Вони забезпечують утворення двох пептидних зв'язків між пептидними угрупованнями в молекулі;

- з інших амінокислот (D- та L-аланін, D-глутамінова кислота, L-серин, гліцин) [19-20].

У грампозитивних бактерій частка муреїнової сітки становить 30-90 % сухої маси клітинної стінки (завтовшки 40 шарів). У клітинній стінці грампозитивних бактерій полісахариди, зв'язані між собою ковалентно, вміст ліпідів і білків невисокий. У білках клітинних стінок грампозитивних бактерій набір амінокислот менший (4-12), ніж у грамнегативних (містяться практично всі амінокислоти, з яких складаються білки).

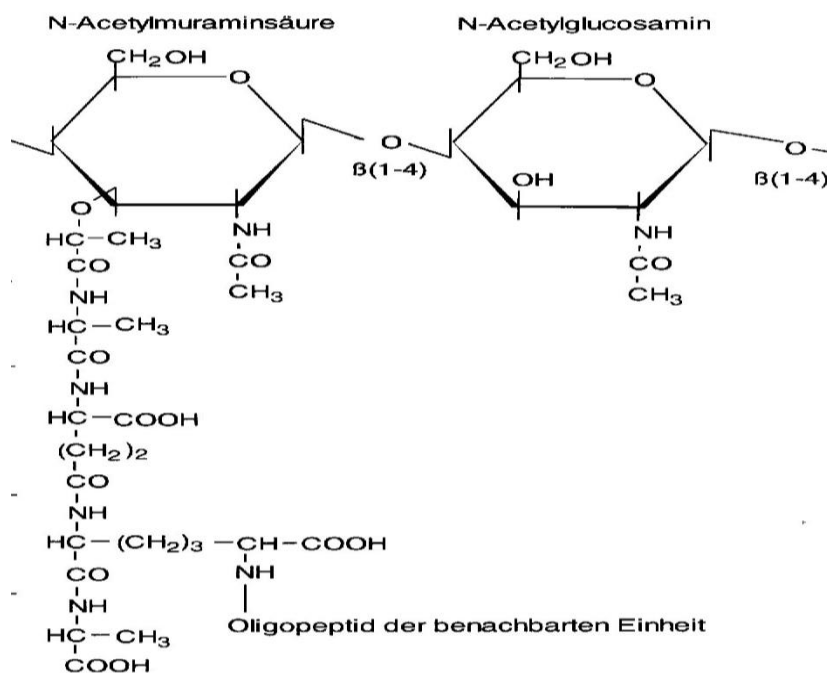


Рис. 1 – Структура гетерополімеру пептидоглікану

**Формулювання цілей статті**

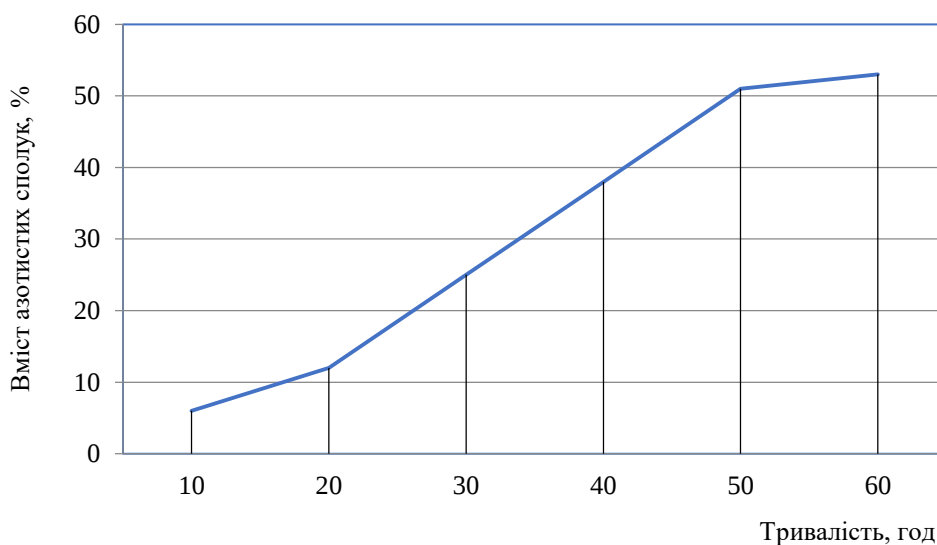
Мета роботи – розробка технології отримання препаратів з клітинних стінок, що володіють біологічною активністю.

**Виклад основного матеріалу дослідження**

В дослідженні використовували грампозитивні анаеробні молочнокислі бактерії штаму *Lactobacillus plantarum* LP-01. Мікроорганізми вносили в поживне середовище із розрахунку  $10^5$  КУО/см<sup>3</sup>. Культивування дослідних бактерій проводили у термостаті ТС-80М-2 глибинним способом. Періодично вимірювали накопичення біомаси за оптичною густиною на фотокolorиметрі КФК-3-01 при  $\lambda=540$  нм.

Біомасу *Lac. plantarum* отримували на стадії початку стаціонарної фази і вона складала 33 г/дм<sup>3</sup>. Після центрифугування вологу ( $W=78\%$ ) масу бактерій піддавали автолізу при температурі  $55\pm 2^\circ\text{C}$ , pH – 5,3, стимулятором автолізу виступав етиловий спирт в кількості 5% до біомаси.

Глибину лізису контролювали за вмістом азотистих сполук [22] в автолізаті, який становив 53% білка і пептидів. Вміст білку визначали рефрактометричним методом. Отримані дані наведені на рис.2.

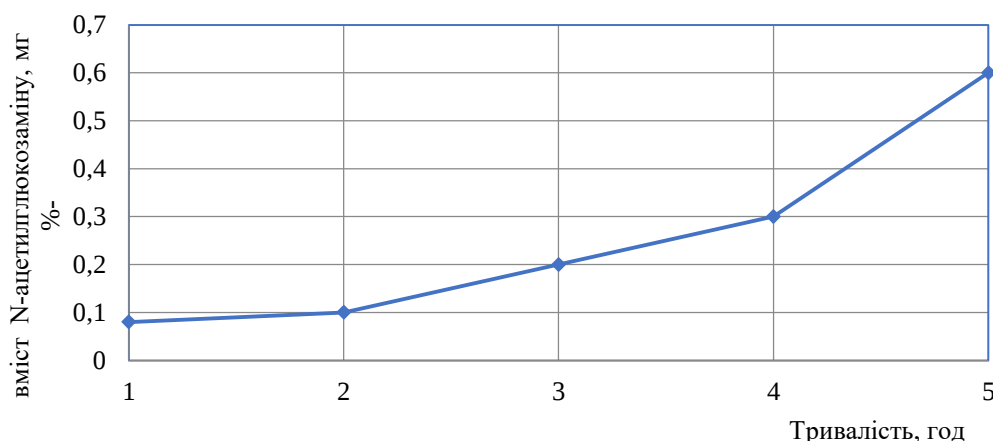


**Рис. 2 – Кінетика автолізу біомаси *Lac.plantarum* (концентрат біомаси - 10%; pH=5,5; t=55°C)**

Клітинні стінки після відділення рідкої фази промивали в 15%-ому розчині NaCl. Вологу масу клітинних стінок змішували з лізоцимом курячого білку, доводили до pH=7 0,1н NaCl і проводили процес при температурі 37°C протягом 5 год.

Лізоцим розщеплює глікозидні зв'язки між N-ацетилмурамовою кислотою і N-ацетилглюкозаміном. При дії лізоцима на суспензію клітинних стінок в концентрації 1,5 мкг лізоцима на 1 см<sup>3</sup> ланцюги муреїну розщеплюються до дисахаридів. При цьому лізоцим є N-ацетилмурамідазою.

Глибину ферментолізу муреїну клітинних стінок лізоцимом контролювали за накопиченням фрагментів з вмістом N-ацетилглюкозаміну [23]. Результати досліджень наведені на рис.3.



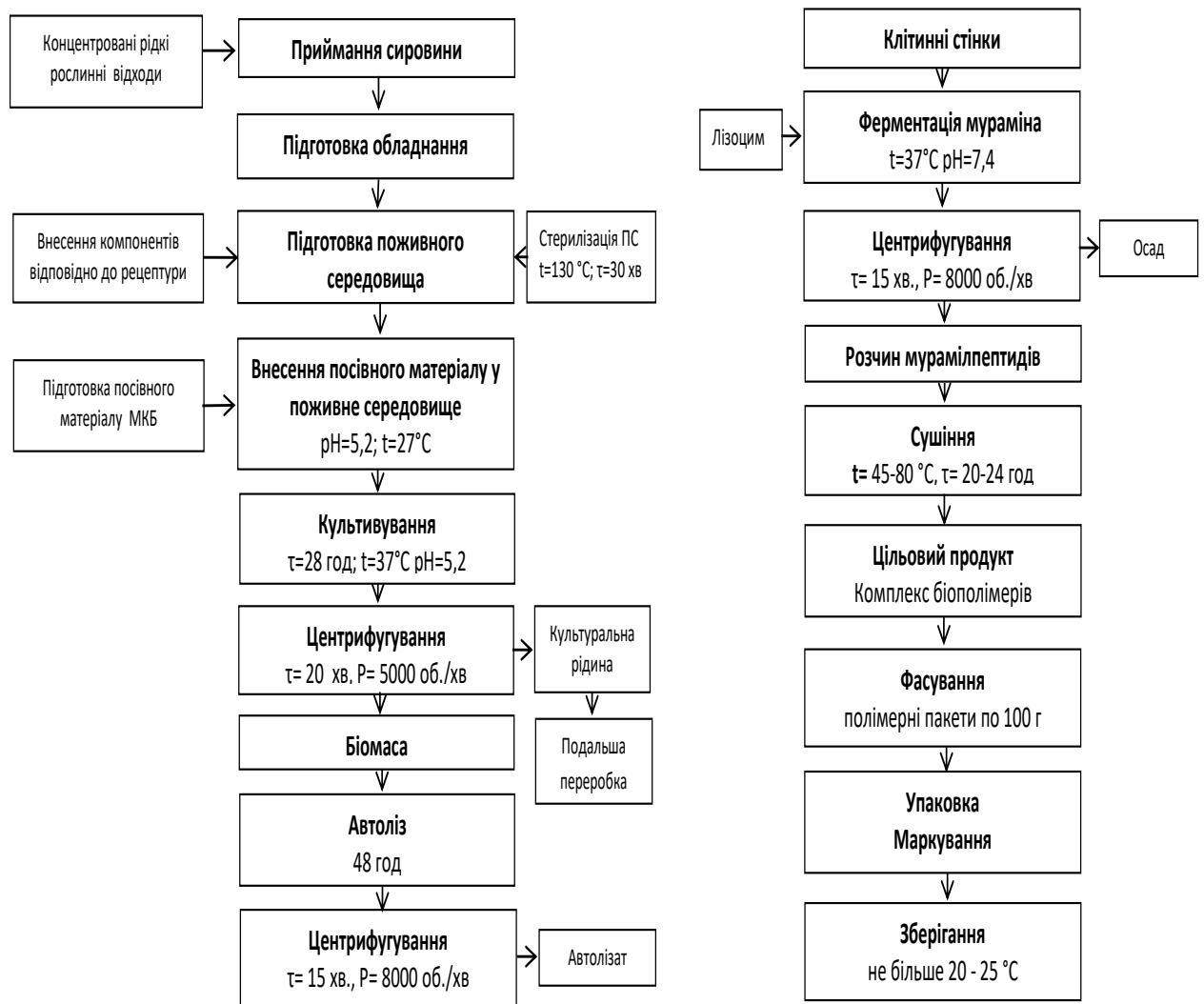
**Рис. 3 – Кінетика гідролізу муреїну клітинних стінок *Lac.plantarum* (1% розчин суспензії муреїну; pH=7,5; t=37°C)**

Розчинні продукти ферментативного гідролізу муреїну клітинних стінок виділяли фільтруванням. В фільтраті визначали вміст мурамілпептидів за кольоровою реакцією на N-ацетилглюкозамін і вміст олігопептидів за реакцією з CuSO<sub>4</sub> в лужному середовищі з нінгідрином [22].

Протеоліз мурамілпептидів ферментом папаїном виявив наявність вільних амінокислот за реакцією нінгідрином при ферментативному гідролізі мураміну з утворенням мурамілпептидів зі зв'язками амінокислот D і L- аланіна, лізіна L-глутамінової кислоти.

Розчин мурамілпептидів висушували при температурі 50°C у вакуумі.

Розроблена технологічна схема отримання мурамілпептидів із клітинних стінок молочнокислих бактерій наведена на рис. 4.



**Рис. 4 – Технологічна схема отримання мурамідпептидів із клітинних стінок молочнокислих бактерій**

Біомаса молочнокислих бактерій надходить з ферментатора, після стадії культивування мікроорганізмів-продуцентів проводиться відділення культуральної рідини та біомаси клітин. Культуральна рідина – це складна багатофазна система, що вміщує 5% та більше сухої речовини у вигляді окремих мікробних клітин, продуктів біосинтезу та залишків поживного середовища. Для виділення бактеріальних клітин із такої складної суміші використовували метод центрифугування. Центрифугування проводили протягом 20 хв при 5000 об/хв<sup>-1</sup>, культуральна рідина теж містить активні речовини, тому може використовуватись для подальшої переробки.

Отриману біомасу перекачували до реактора для автолізу. До біомаси у реакторі додавали, на початку біосинтезу, фермент мурамідазної дії – лізоцим та витримували 48 год при температурі 55 °C і pH середовища – 5,5. Контроль за протіканням автолізу проводили за спостереженням наявності клітин (за допомогою мікроскопу) та за вмістом білкових речовин в автолізаті.

Мікроорганізми мають дві системи деградації власних білків. Одна з них активується в умовах нестачі поживного середовища і не вимагає затрат на метаболітичні процеси, друга – постійно діюча система білкової деградації для гідролізу аномальних білків, які з'являються в процесі мутації або пошкодження в біосинтезі, та білків, що виконують регуляторну функцію, дія яких повинна бути обмежена. При амінокислотній недостатності, дефіциту азоту, вуглецю, фосфору, сірки збільшується швидкість протеолізу до 5% від загального вмісту клітинного білку на 1 год.

Після проходження автолізу біомасу піддають центрифугуванню для отримання клітинних стінок та відділення рідкої фази. Центрифугування проходить протягом 15 хв при певних обертах центрифуги -  $8000 \text{ хв}^{-1}$

Відділена рідка фаза (автолізат) виступає вторинним продуктом і також йде на фасування, як безклітинний препарат (у рідкому вигляді), який має лікувальні властивості. Рідка фаза містить у собі білкові речовини-ферменти, амінокислоти, ліпіди, пуринові і піримідинові нуклеотиди, вуглеводи, мінеральні речовини.

Автолізат молочнокислих бактерій, який має високий вміст нативних біологічно-активних речовин має перспективи у сучасній промисловості. Такий безклітинний автолізат можна використовувати при виробництві молочнокислих продуктів, для збагачення різних продуктів харчування, а також створення пробіотиків у формі лікарських препаратів і біологічно-активних добавок.

Такий автолізат можна фасувати у скляні флакони по 100 мл, який може зберігатися при температурі від +2 до +8 °C, і використовувати для потреб промисловості.

Автолітичні процеси біомаси не призводять до деструкції клітинних стінок і отримання низькомолекулярних мурамільпептидів, тому проводили ферментоліз пептидоглікану клітинних стінок.

Для дезінтеграції клітинних стінок процес гідролізу мурамільпептиду проводили у присутності ферменту лізоциму при температурі 37°C та pH середовища – 7,5. По закінченню ферментаційного процесу проводили центрифугування протягом 15 хв при  $8000 \text{ хв}^{-1}$  задля відділення осаду.

Вміст мурамільпептидів в гідролізаті за розрахунковими даними склав 49г із 100г вологої біомаси. Вміст мурамільпептидів в сушеному препараті склав  $1,9 \text{ г/дм}^3$ . Для отримання сухої форми продукту, як найбільш привабливої для реалізації планується застосовувати сушіння. Сублімаційне сушіння отриманого концентрованого комплексу мурамільпептидів у виробничих лабораторних умовах може проводитися протягом 22-24 год. При ліофілізації вода з об'єктів видаляється без змін у структурі препарату, всі біохімічні реакції припиняються, і отриманий біотехнологічний продукт стає більш стійким до факторів зовнішнього впливу та зберігає свої властивості протягом тривалого зберігання.

#### Висновки:

1. Розроблена технологія виробництва мурамільпептидів із клітинних стінок *Lac. plantarum*, вторинної сировини молочної кислоти.
2. Встановлені технологічні параметри основних процесів: автолізу мікробних клітин і ферментолізу муреїну клітинних стінок лізоцимом, який володіє мурамідазною активністю.
3. Встановлено хімічний склад мурамільпептидів за наявністю в їх складі N-ацетилглюкозаміну і амінокислот, характерних для протеоглікану клітинних стінок грампозитивних молочнокислих бактерій.

#### References

1. Bondarenko B.M. (1998). Immunostimulatory action of lactobacilli used as the basis of probiotic drugs. Journal. Microbiology. № 5, 107-112 (in Russian).
2. Lopatin J.A. (1997). Immunomodulatory effect of eubiotic drugs. Vest. RAMS.. № 3, 30-34 (in Russian).
3. Lenzner A.A. (1987). Lactoflora and colonization resistance. Antibiotics and medical biotechnology. № 3, 173-179 (in Russian).
4. Hajime S. (1986). Effects of Lactobacillus casei on Pseudomonas aeruginosa infection in normal and dexamethasone – treated mice. S. Hajime, W. Takashi, H. Yoshiya. Microbiol. and Immunol. Vol. 30. № 3, 249–259.
5. Kolesnikova N.V., Koschayev A.G., Guryanova S.V. (2017). Secondary immunodeficiencies in small domestic animals and their correction with muramyl dipeptides. Polythematic network electronic scientific journal of the Kuban State Agrarian University (Scientific Journal of KubGAU) [Electronic resource]. - Krasnodar: KubGAU, 2017. no. 07(131), 559 - 571. (in Russian).
6. Yankovsky D.S. (2005). Human microbial ecology: modern possibilities of its maintenance and restoration. Kiev: Expert LTD, 326. (in Russian).
7. Kozlov V.N. (2003). Possible directions in solving the problem of classification of immunomodulatory drugs. Allergology and Immunology. № 2, 15-20. (in Russian).
8. Molokeev A.V., Zykova N.A., Molokeeva N.V., Ilina R.M., Sokolova T.V. (2010). Possibilities of application in medicine enzymatic lysates of probiotic microorganisms. Biopreparations. Prevention, diagnosis, treatment. №3 (39). (in Russian).
9. Kireev I.V. (2019). Lysate bacteria in the prevention of acute respiratory infections. Kireev I.V., Zhabotinskaya N.V., Bakumenko M.G. et al: Materials of the Third International Practical Conference "Modern problems of pharmacotherapy and prescription drugs". Kharkov: NFaU. 100-104. (in Ukrainian).

10. Rozy A., Chorostowska-Wynimko J. (2008). Bacterial immunostimulants-mechanism of action and clinical application in respiratory diseases. *Pneumonol.Alergol.Pol.* Vol. 76, №5, 353-359.
11. Afinogenova V.P., Lukachev I.V., Kostinov M.P. (2010). Immunotherapy: mechanism of action and clinical application of immunocorrective drugs. *Lechaychuu doctor [The doctor who heals]* №4, 2010, 15-18. **(in Russian)**.
12. Drannik G.N. (2010). *Clinical Immunology and Allergology Kiev*, 552. **(in Russian)**.
13. Abaturov E.E., Tokareva N.M. (2015). Effectiveness of treatment of respiratory viral diseases in children using bacterial lysates. *Clinical Pediatrics*. №1(60), 21-24. (in Ukrainian).
14. Vistovskaya V.P., Gordachenko V.M., Becker O.A. (2014). Enzymatic hydrolysates of milk proteins. *Proceedings of the Altai State University* 3 (83). **(in Russian)**.
15. Yurinova G.V., Osipova S.V., Permyakov A.V., Sobenin A.M., Popkova S.M., Leshchuk S.I. (2018). Protein and amino acid composition of *Bifidobacterium bifidum* cell wall I. *Proceedings of the Irkutsk State University. Series: Biology. Ecology*. №1. **(in Russian)**.
16. Koschaev A.G., Lysenko Yu.A., Luneva A.V., Radchenko V.V., Aniskina M.V., Volchanskaya A.A. (2017). Development of an optimal method for producing lactic acid bacteria hydrolyzate. *Scientific journal KubSAU*, №132. **(in Russian)**.
17. Oryabinska L.B., Karpenko V.V., Bogdan T.Z. (2018). Development of the method of hydrolysis of lactic acid bacteria of the genus *Lactobacillus* with an enzyme preparation of *Streptomyces recifensis* var. *Lyticus* 2435. *Successful advances in pharmaceutical technology and biotechnology: collection of scientific works*, issue: 4th-November 5th. **(in Russian)**.
18. Naumova I.B., Shaikov A.S. (1997). Polymers of cell walls of gram-positive bacteria. *Biochemistry*. 62, No. 8, 947-982. **(in Russian)**.
19. Draing C., Sigel S., Deininger S., Traub S., Munke R., Mayer C., Hartunga T. (2018). Cytokine induction by grampositive bacteria. *Immunobiology*. 213, 285–296.
20. VC. Pozur, N.V. Senchilo, I.P. Pasichnyk. (2000) Teichoic acids and bacteria and biological powers. *Biopolymers and cells*. T. 16, No. 4, 260-269. **(in Russian)**.
21. Guzman-de-Peña D., Garcia H. Hernandez-Mendoza A. (2009). Key role of teichoic acids on aflatoxin B binding by probiotic bacteria. *J Appl. Microbiol.* N 2, 395-403.
22. Senchenko S.P., (2006). Development of methods of analysis and optimization of the composition of a medicinal product based on hydrolyzate of lactic acid bacteria [text]: Ph.D. in pharmacy. Sciences: 15.00.02. Pyatigorsk, 165. **(in Russian)**.
23. Bukharin O.V., Valishchev A.V. (2006). Microbial inhibitors of lysozyme. *Journal Microbiology, epidemiology and immunology*. No. 4, 8–13. **(in Russian)**.

Cite as

Безусов А.Т., Доценко Н.В., Афанасьєва Т.М. Палвашова Г.І. Розробка біотехнології отримання біологічно активних речовин з клітинних стінок LAC. PLANTARUM // Наукові праці / Одеська національна академія харчових технологій. Одеса, 2021. Випуск 85, Том 2. С. 110– 117.

Отримано в редакцію 11.09.2021  
Прийнято до друку 20.09.2021

Received 11.09.2021  
Approved 20.09.2021

## ЗМІСТ

|                                                                                                                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Post-package pasteurization of packaged whole-muscle product                                                                                                                                                 |     |
| <b>L. Vinnikova, O. Synytsia</b> .....                                                                                                                                                                       | 5   |
| Biopolymer food compositions based on caramelized honey, wax and propolis for prevention of periodontosis                                                                                                    |     |
| <b>S. Kurta, O. Khatsevich, I. Solonytska, N. Basiurkina, N. Boyko, L. Horzov</b> .....                                                                                                                      | 11  |
| Обґрунтування вибору сировинних інгредієнтів при виробництві сиркового десерту з наповнювачами                                                                                                               |     |
| <b>Скрипніченко Д.М., Дец Н.О., Ланженко Л.О.</b> .....                                                                                                                                                      | 30  |
| Introduction of food encapsulated emulsions with rutin to prevent alimentary diseases                                                                                                                        |     |
| <b>L. Telezhenko, S. Kolesnichenko</b> .....                                                                                                                                                                 | 31  |
| Production of biosorbents from waste of processing of plant raw materials and their application in water treatment technologies                                                                              |     |
| <b>O. Kovalenko, A. Kokhanska</b> .....                                                                                                                                                                      | 38  |
| Increasing the efficiency of poultry and fish freezing using protective pectin coatings                                                                                                                      |     |
| <b>Palamarchuk, N. Kushnyrenko, S. Patyukov</b> .....                                                                                                                                                        | 47  |
| Container for juice-containing products. commodity assessment and safety of use                                                                                                                              |     |
| <b>Y. Verhivker, E. Myroshnichenko, S. Pavlenko</b> .....                                                                                                                                                    | 55  |
| Technological expertise, quality and safety management systems of food products. validation of the technological processes control measures                                                                  |     |
| <b>Kapustian, N. Chernov, O. Antipina, L. Gural, K. Naumenko, O. Malinka</b> .....                                                                                                                           | 60  |
| Дослідження якісних показників м'ясних паштетів, збалансованих за жирнокислотним та вітамінним складом                                                                                                       |     |
| <b>Котляр С.О., Топчий О.А., Чабанова О.Б., Левчук І.В., Паламарчук А.С.</b> .....                                                                                                                           | 68  |
| Технологічні та економічні аспекти виробництва спирту етилового різного цільового призначення                                                                                                                |     |
| <b>Бабич І.М., Бойко П.М., Бондар М.В., к.т.н.</b> .....                                                                                                                                                     | 77  |
| Безпека і мікробіологічна чистота сухого кобилячого та овечого молока для виробництва дитячого харчування                                                                                                    |     |
| <b>Белінська К. О.</b> .....                                                                                                                                                                                 | 83  |
| Дослідження крохмальної патоки як об'єкту розпилювального сушіння в системі «крапля-парагове середовище» study of maltodextrin solutions as an object of spray drying in the "drop-steam environment" system |     |
| <b>Турчина Т.Я., Жукотський Е.К., Костянець Л.О., Декуша Г.В., Макаренко А.А.</b> .....                                                                                                                      | 91  |
| Комплексна енергоефективна теплотехнологія одержання антиоксидантного буряково-томатного барвника та насіння томатів                                                                                         |     |
| <b>Петрова Ж.О., Пазюк В.М., Самойленко К.М.</b> .....                                                                                                                                                       | 102 |
| Підвищення якісних показників виробів з м'яса птиці шляхом внесення стартової мікрофлори                                                                                                                     |     |
| <b>Поварова Н.М., Мельник Л.А., Шлапак Г.В., Кірович Н.О.</b> .....                                                                                                                                          | 110 |
| Розробка біотехнології отримання біологічно активних речовин з клітинних стінок LAC. PLANTARUM                                                                                                               |     |
| <b>Безусов А.Т., Доценко Н.В., Афанасьєва Т.М., Палвашова Г.І.</b> .....                                                                                                                                     | 120 |

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                   |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Grain of naked oats and naked barley. features of technological properties of grain<br><b>S. SOTS, Y. Chumachenko, I. Kustov, Y. Kuzmenko.....</b>                                | <b>5</b>  |
| Justification of the choice of raw material ingredients in the production of cheese desert with fillers<br><b>D. Skripnichenko, N. Dets, L. Lanzhenko.....</b>                    | <b>10</b> |
| Specialized food mixtures for use in the postoperative period<br><b>A. Salavells, L. Telezhenko M., S. Pavlovskiy.....</b>                                                        | <b>17</b> |
| Combined bifid-containing desserts for military servants with radio protector properties<br><b>N. Tkachenko, O. Chagarovskii, A. Kopyiko.....</b>                                 | <b>23</b> |
| Technology of a natural skin toner based on aqueous extract from crushed apricot kernels<br><b>E. Kotlyar, N. Tkachenko, S. VIKul, Ph.D., I. Levchuk.....</b>                     | <b>30</b> |
| Raw materials of vegetable origin for production of baby nutritional products functional purpose<br><b>I. Mazurenko, Li Yunbo, Shao Zhengzheng, O. Melnyk, H. Palvashova.....</b> | <b>38</b> |
| The use of secondary fish resources from inland fish in the development of gel-like fillings technology<br><b>N. Kushnirenko, A. Palamarchuk, S. Patukov, O. Glushkov.....</b>    | <b>49</b> |
| Use of natural biopolymers as protective coatings during cold treatment and storage of inland water fish<br><b>S. Patyukov, A. Fugol, A. Palamarchuk, N. Kushnirenko.....</b>     | <b>57</b> |
| Influence of structuring additive on output mushrooms powder when drying by spraying method<br><b>T. Turchina, E. Zhukotsky, G. Dekusha Ph.D., A.Makarenko.....</b>               | <b>67</b> |
| Selection and substantiation of the composition of a protein supplement using the principles of food combinatorics<br><b>N. Povarova, L. Melnyk.....</b>                          | <b>76</b> |

# Наукове видання

## НАУКОВІ ПРАЦІ

### ТОМ 85, ВИПУСК 2

|                                 |                                                                         |                                                                                                     |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Головний редактор:              | Станкевич Г.М.                                                          | д-р техн. наук, проф.                                                                               |
| Заступники головного редактора: | Поварова Н.М.<br>Бурдо О.Г.                                             | канд. техн. наук, доц.<br>д-р техн. наук, проф.                                                     |
| Відповідальний редактор:        | Солоницька І.В.                                                         | канд. техн. наук, доц.                                                                              |
| Технічні редактори:             | Паламарчук А.С.<br>Кушніренко Н.М.<br>Ружицька Н.В.<br>Левтринська Ю.О. | канд. техн. наук, доц.<br>канд. техн. наук, доц.<br>канд. техн. наук, доц.<br>канд. техн. наук, ас. |

Наукові праці внесені до **Переліку наукових фахових видань України** наказом Міністерства освіти і науки України 11.07.2019 № 975

Збірник засновано в Одесі у 1937 р. Відновлено з 1994 р.  
Реєстраційне свідоцтво КВ № 12577-146 ПР від 16.05.2007 р.  
видано Міністерством юстиції України.

Підписано до друку **08.12.2021 р.**  
Формат 60×84/8. Папір офсетний.  
Ум. друк. арк. 18,14. Замовлення № 0318/18.  
Тираж 500 прим.

Видавництво і друкарня – Видавничий дім «Гельветика»  
73034, Україна, м. Херсон, вул. Паровозна, 46-а, офіс 105  
Телефон: +38(0552)39-95-80  
E-mail: mailbox@helvetica.com.ua  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4392 від 20.08.2012 р.