

ISSN 1311-3321 (print)  
ISSN 2535-1028 (CD-ROM)  
ISSN 2603-4123 (on-line)

**UNIVERSITY OF RUSE “Angel Kanchev”**  
**РУСЕНСКИ УНИВЕРСИТЕТ “Ангел Кънчев”**

**BSc, MSc and PhD Students & Young Scientists**  
**Студенти, докторанти и млади учени**

# **PROCEEDINGS**

**Volume 57, book 10.3.**

**Chemical technologies**

**&**

**Biotechnologies and food technologies**

# **НАУЧНИ ТРУДОВЕ**

**Том 57, серия 10.3.**

**Химични технологии**

**&**

**Биотехнологии и хранителни технологии**

**Ruse**  
**Русе**  
**2018**

Volume 57 of PROCEEDINGS includes the papers presented at the scientific conference RU & SU'18, organized and conducted by University of Ruse "Angel Kanchev" and the Union of Scientists - Razgrad. Series 10.3. contains papers reported in the Chemical technologies & Biotechnologies and Food Technologies section.

Book	Code	Faculty and Section
<b>Razgrad Branch of the University of Ruse</b>		
<b>10.1</b>	FRI-LCR-1-CT(R) SAT-LB-2-CT(R)	Chemical Technologies
<b>10.2</b>	FRI-LCR-1-BFT(R) SAT-LB-P-2-BFT(R)	Biotechnologies and Food Technologies
<b>10.3</b>	TUE-SSS-CT(R)	Chemical Technologies
	TUE-SSS-BFT(R)	Biotechnologies and Food Technologies

The papers have been reviewed.

**ISSN 1311-3321 (print)**

**ISSN 2535-1028 (CD-ROM)**

**ISSN 2603-4123 (on-line)** Copyright © authors

The issue was included in the international ISSN database, available at <https://portal.issn.org/>.  
The online edition is registered in the portal ROAD scientific resources online open access



## PROGRAMME COMMITTEE

- **Prof. Velizara Pencheva, PhD,**  
University of Ruse, Bulgaria
- **Prof. Leon Rothkrantz**  
Delft University of Technology, Netherlands
- **Assoc. Prof. Antonio Jose Mendes,**  
University of Coimbra, Portugal
- **Prof. Ville Leppanen,**  
University of Turkey, Finland
- **Assoc. Prof. Marco Porta,**  
University of Pavia, Italy
- **Prof. Douglas Harms,**  
DePauw University, USA
- **Prof. Ismo Hakala, PhD,**  
University of Jyväskylä, Finland
- **Prof. Dr. Artur Jutman,**  
Tallinn University of Technology, Estonia
- **Prof. RNDr. Vladimír Tvarozek, PhD,**  
Slovak University of Technology in Bratislava, Bratislava, Slovakia
- **Doc. Ing. Zuzana Palkova, PhD,**  
Slovak University of Agriculture in Nitra, Nitra, Slovakia
- **Andrzej Tutaj, PhD,**  
AGH University of Science and Technology, Krakow, Poland
- **Assoc. Prof. Behiç TEKİN, PhD,**  
EGE University, Izmir, Turkey,
- **Prof. Valentin NEDEFF Dr. eng. Dr.h.c.,**  
“Vasile Alecsandri” University of Bacău, Romania
- **Dr. Cătălin POPA,**  
“Mircea cel Bătrân” Naval Academy, Constantza, Romania
- **Prof. dr Larisa Jovanović,**  
Alfa University, Belgrade, Serbia
- **Prof. dr hab. Edmund LORENCOWICZ,**  
University of Life Sciences in Lublin, Poland
- **Assoc. Prof. Ion MIERLUS - MAZILU, PhD,**  
Technical University of Civil Engineering, Bucharest, Romania
- **Prof. Dojčil Vojvodić PhD,**  
Faculty of Philosophy, University of Novi Sad, Serbi
- **Assoc. Prof. Alexandrache Carmen, PhD,**  
Department of Teacher Training, “Dunarea de Jos”, Galati University, Romania
- **Prof. Alberto Cabada,**  
University of Santiago de Compostela, Faculty of Mathematics, Santiago de Compostela, Spain
- **Assoc. Prof. Dr. Mehmet Şahin,**  
Necmettin Erbakan University, Ahmet Keleşoğlu Faculty of Education, Konya, Turkey
- **Assoc. Prof. Erika Gyöngyösi Wiersum, PhD,**  
Eszterházy Károly University, Comenius Campus in Sárospatak, Institute of Real Sciences, Sárospatak, Hungary
- **Anna Klimentova, PhD,**  
Constantine the Philosopher University in Nitra, Slovakia
- **Prof. Igor Kevorkovich Danilov, DSc,**  
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Russia

- **Prof. Aleksander Valentinov Sladkowski, DSc,**  
Silesian University of Technology, Poland
- **Prof. Pether Shulte, PhD,**  
Institute for European Affairs (INEA), Dusseldorf, Germany
- **Prof. Aslitdin Nizamov, DSc., PhD,**  
Bukhara Engineering-Technological Institute, Bukhara, Uzbekistan
- **Prof. Marina Sheresheva, PhD,**  
Lomonosov Moscow State University, Russia
- **Prof. Erik Dahlquist, PhD,**  
Mälardalen University, Sweden
- **Prof. Erik Lindhult, PhD,**  
Mälardalen University, Sweden
- **Prof. Annika Kunnasvirta, PhD,**  
Turku University of Applied Sciences, Finland
- **Prof. Walter Leal, Dr. (mult.) Dr.h.c. (mult.),**  
Hamburg University of Applied Sciences, Germany
- **Prof. Dr. Gerhard Fiolka,**  
University of Fribourg, Switzerland
- **Prof. Haluk Kabaalioglu, PhD,**  
Yeditepe University, Turkey
- **Prof. Silva Alves, PhD,**  
University of Lisbon, Portugal
- **Hanneke van Bruggen,**  
Appeldoorn, The Netherlands
- **Nino Žganec,**  
President of European Association of Schools of Social Work, Assoc. Prof. at the Department of Social Work,  
University of Zagreb, Croatia
- **Prof. Violeta Jotova,**  
Направление „Педиатрия“ в УМБАЛ „Св. Марина“ – Варна, България
- **Assoc. Prof. Tanya Timeva, MD, PhD,**  
Obstetrics and Gynecology Hospital "Dr. Shterev", Sofia, Bulgaria
- **Prof. Kiril Stoychev, PhD,**  
Institute of Metal Science, Equipment and Technologies “Acad. A. Balevsci” with Hydroaerodynamics centre  
– BAS, Bulgaria
- **Assoc. Prof. Mark Shamtsyan, PhD,**  
Technical University, Saint Petersburg, Russia
- **Assoc. Prof. Oleksii Gubenia, PhD,**  
National University of Food Technologies, Kiev, Ukraine
- **Assoc. Prof. Olexandr Zaichuk, DSc,**  
Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine
- **Prof. Eugene Stefanski, DSc,**  
Samara University, Russia
- **Doc. Dr. Tatiana Strokovskaya,**  
International University of Nature “Dubna”, Dubna, Russia
- **Prof. DSc. Petar Sotirow,**  
Maria Curie-Skłodowska University of Lublin, Poland
- **Prof. Papken Eghiasar Hovsepian,**  
Sheffield Hallam University, Sheffield, UK
- **Assoc. Prof. Krassimir Dochev Dochev, PhD,**  
University of Portsmouth School of Engineering, UK
- **Mariana Yordanova Docheva, PhD,**  
University of Portsmouth School of Engineering, UK

- **Assoc. Prof. Ivan Antonov Lukanov, PhD,**  
University of Botswana, Faculty of Engineering and Technology, Gaborone, Botswana
- **Assoc. Prof. Petko Vladev Petkov, PhD,**  
Research Associate Cardiff University, UK
- **Prof. Stepan Terzian DSc,**  
Bulgarian Academy of Science, Bulgaria
- **Prof. Dr. Gabriel Negreanu,**  
University Politehnica of Bucharest, Romania

## ORGANISING COMMITTEE

- ♦ **ORGANIZED BY: University of Ruse (UR) and Union of Scientists (US) - Ruse**
- ♦ **ORGANISING COMMITTEE:**
  - **Chairpersons:**  
COR. MEM Prof. Hristo Beloev, DTSc – Rector of UR, Chairperson of US - Ruse
  - **Scientific Secretary:**  
Prof. Diana Antonova PhD, Vice-Rector Research,  
dantonova@uni-ruse.bg, 082/888 249
- ♦ **MEMBERS:**  
Assoc. Prof. Kaloyan Stoyanov, PhD  
Assoc. prof. Velina Bozduganova, PhD,  
Assoc. Prof. Kiril Sirakov, PhD,  
Assoc. Prof. Milko Marinov, PhD,  
Pr. Assist. Elena Ivanova, PhD,  
Assoc. Prof. Simeon Iliev, PhD,  
Assoc. Prof. Pavel Vitliemov, PhD,  
Assoc. Prof. Mimi Kornazheva, PhD,  
Boryana Stancheva, PhD,  
Prof. Vladimir Chukov, DESc,  
Pr. Assist. Krasimir Koev, PhD,  
Prof. Juliana Popova, PhD,  
Pr. Assist. Hristina Sokolova, PhD,  
Pr. Assist. Magdalena Andreeva, PhD,  
Assoc. Prof. Emilia Velikova, PhD,  
Assoc. prof. Bagryana Ilieva, PhD,  
Pr. Assist. Reneta Zlateva, PhD,  
Pr. Assist. Velislava Doneva, PhD,  
Assoc. Prof. Stefka Mindova,  
Assoc. prof. Sasho Nunev, PhD,  
Assoc. Prof. Despina Georgieva, PhD,  
Pr. Assist. Vanya Panteleeva, PhD,  
Assoc. Prof. Emil Trifonov, PhD,  
Assoc. Prof. Galina Lecheva;  
Assist. Prof. Milen Sapundzhiev, PhD;  
Assoc. Prof. Tsvetan Dimitrov, PhD,  
Assoc. Prof. Nastya Ivanova, PhD,

◆ **REVIEWERS:**

Assoc. Prof. Mark Shamtsyan, PhD

Assoc. Prof. Olena Karasyk, PhD

Prof. Venelin Enchev, DSc

Prof. Stefan Stefanov, PhD

Prof. Stanka Damianova, DSc

Prof. Neyko Stoyanov, PhD

Assoc. Prof. Temenujka Haralanova, PhD

Assoc. Prof. Nastya Ivanova, PhD

Assoc. Prof. Iliana Kostova, PhD

# CHEMICAL TECHNOLOGIES & BIOTECHNOLOGIES AND FOOD TECHNOLOGIES

## Content

1. TUE-SSS-CT(R)-01	
<b>Development of optical glass for mid-infrared transmission</b>	10
<i>Yurii Hordieiev, Victor Goleus, Tsvetan Dimitrov, Alexandra Amelina</i>	
2. TUE-SSS-CT(R)-02	
<b>The properties of silicon</b>	14
<i>Teodora Dimitrova, Miluvka Stancheva</i>	
3. TUE-SSS-CT(R)-03	
<b>The kaolin - the main raw material in the silicate industry</b>	19
<i>Magdalena Todorova, Miluvka Stancheva</i>	
4. TUE-SSS-CT(R)-04	
<b>Synthesis and study of Co-doped willemite ceramic pigments with Ni, Mn and Fe</b>	24
<i>Tsvetalina Ibrev, Tsvetan Dimitrov, Irena Markovska</i>	
5. TUE-SSS-CT(R)-04	
<b>Determination of methanol tracks in kinds of homemade rakia</b>	30
<i>Pavlina Todorova, Iliana Nikolova</i>	
6. TUE-SSS-BFT(R)-01	
<b>Goat milk yougurt as a potentially functional food</b>	34
<i>Cristina Popovici, Renata Brînza, Anatoli Cartasev, Olga Migalatiev, Nina Bogdan, Roman Golubi, Irina Grumeza, Ghenadie, Vavil Caragia</i>	
7. TUE-SSS-BFT(R)-02	
<b>Investigation the process of superfine grinding of components of pharmaceutical and cosmetic products on the bead mill</b>	41
<i>Kateryna Hrininh, Ruslan Hordeichuk, Oleksii Gubenia</i>	
8. TUE-SSS-BFT(R)-03	
<b>Ascertainment of the addiction of the temperature of the working bodies on the grinding degrees of pigment suspension on the basis of acetyltributyl citrate on the industrial three-roll mill</b>	46
<i>Kateryna Hrininh, Ruslan Gordeychuk</i>	
9. TUE-SSS-BFT(R)-04	
<b>Uninterrupted mode of water treatment for growing crops</b>	50
<i>Iryna Dubovkina, Oleksandr Ustinov</i>	
10. TUE-SSS-BFT(R)-05	
<b>Realization of an optimum mode of formation of a dose of liquid production by weight metod</b>	55
<i>Borys Mykhailyk, Oleksandr Gavva</i>	
11. TUE-SSS-BFT(R)-06	
<b>Peculiarities of controlling processes of secondary fermentation of wine materials in acratophores</b>	61
<i>Inna Vinnichenko, Iryna Maksymenko</i>	
12. TUE-SSS-BFT(R)-07	
<b>Milk processing using pulsed electric fields</b>	64
<i>Roman Svyatnenko, A. Marynin, D. Shtepa</i>	



13. **TUE-SSS-BFT(R)-08**  
**Differential-diagnostic culture media for some gram-positive cocci bacteria** 67  
*Mariyan Boyanov, Sevdalina Todorova*
14. **TUE-SSS-BFT(R)-09**  
**Physical characteristics of biscuits enriched with einkorn flour** 73  
*Mariyan Boyanov, Nadejda Anastasova-Stoyanova, Nurie Ahmedova, Teodora Dimitrova, Pavlina Todorova, Maria Yordanova, Gjore Nakov*
15. **TUE-SSS-BFT(R)-10**  
**Selective and differential-diagnostic culture media for detecting of colibacteria** 78  
*Nevena Georgieva, Sevdalina Todorova*
16. **TUE-SSS-BFT(R)-11**  
**Differential-diagnostic and chromogenic culture media for some rod-shaped non-spore-forming bacteria** 83  
*Slavina Petkova, Sevdalina Todorova*

TUE-SSS-CT(R)-01

---

## DEVELOPMENT OF OPTICAL GLASS FOR MID-INFRARED TRANSMISSION<sup>1</sup>

---

**Yurii Hordieiev – PhD Student**

Department of Ceramics and Glass,

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

E-mail: yuriihordieiev@gmail.com

**Prof. Victor Goleus, Doctor of Technical Science**

Department of Ceramics and Glass,

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

Phone: +380562473896

E-mail: holvik22@gmail.com

**Assoc. Prof. Tsvetan Dimitrov, PhD**

Department of Chemistry and Chemical Technologies

“Angel Kanchev” University of Ruse, Razgrad Branch

E-mail: tz\_dimitrov@abv.bg

**Research assoc. Alexandra Amelina, PhD**

Department of Ceramics and Glass,

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

E-mail: amelinaalex1@gmail.com

**Abstract:** *In this work, we researched and developed improved lead-boron-silicon-germanium heavy metal oxide glasses that show promise as host materials for lasers operating in the 2,5-5,5  $\mu\text{m}$  spectral regions for medical, military and sensing applications. Glasses were optimized for stability and high transmission in the Mid-Wave Infra-Red (MWIR). Targeted glass specifications included low hydroxyl concentration, extended MWIR transmission window. These optical glasses are also characterized by a high index of refraction, greater than 1.90, high dispersion, between 19 and 23.*

**Keywords:** *lead oxide glasses, MWIR glasses, optical glass, high refractive index, heavy metal oxide glasses, dispersion.*

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования материалов прозрачных для ИК-лучей обусловлено необходимостью развития и совершенствования оптоэлектронной техники в таких областях как телекоммуникации, медицина, приборостроение. Большой научный и практический интерес представляют оптические материалы работающие в средней ИК-области спектра (2 - 6 мкм).

Весьма распространенными оптическими материалами для инфракрасной техники являются стеклообразные материалы, которые обладают некоторыми преимуществами по сравнению с кристаллами. Во-первых, стекла отличаются высокой оптической однородностью и из них можно изготавливать детали достаточно больших размеров, удовлетворяющие в оптическом отношении самым высоким требованиям. Во-вторых, большинство стекол устойчивы к воздействию атмосферы. Кроме того, процессы получения и отжига стекол значительно проще процессов выращивания и отжига кристаллов.

---

<sup>1</sup> Докладът е представен на студентската научна сесия на Русенски университет филиал- Разград на 15.05.2018г. в секция Химични технологии с оригинално заглавие на руски език: Разработка оптических стекол прозрачных в средней области ик-спектра

Силикатные, боратные и фосфатные стекла в своем большинстве прозрачны до  $\sim 3$  мкм. Прозрачность в этой области ограничена существованием «водных» полос поглощения, которые обусловлены наличием в стекле молекулярной и химически связанной воды.

Кварцевое стекло ( $\text{SiO}_2$ ) может быть прозрачным до  $\sim 4$  мкм, кальциевоалюминатные и кальциевогаллатные стекла – до 4-5 мкм, германатные - до 6 мкм.

Цель работы - для стекол в оксидной системе  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$  установить зависимость оптических постоянных от их химического состава и обосновать выбор наиболее перспективных составов оптических стекол, прозрачных в средней области ИК-спектра (до 5,5 мкм). Кроме того, оптические постоянные стекол должны быть близкими к следующим показателям:  $n_D = 1.945 \pm 0,01$ ;  $(n_F - n_C) = 425,1 \pm 10$ ;  $v_D = 22,6$ .

## ИЗЛОЖЕНИЕ

Оптические стекла с похожими свойствами созданы в системах с высоким содержанием оксидов свинца, теллура, висмута или германия [1-3]. Однако теллуратные стекла непрозрачные для видимого света, а стекла с высоким содержанием оксида висмута характеризуются высокой кристаллизационной способностью. Получение стабильных стекол с похожими свойствами возможно в оксидной системе  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$ . В состав этих стекол также могут входить  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$  и другие компоненты, влияние которых на оптические свойства оксидных стекол еще недостаточно изучено.

### Прогнозирование оптических постоянных стекол в $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$ системе

С целью существенного уменьшения объема экспериментальных исследований, разработка новых составов оптических стекол с заданным комплексом свойств, проводилась с использованием расчетных методов оценки их свойств. Разработка указанных методов базировалась на большом количестве экспериментальных данных о свойствах различных оксидных стекол, которые накоплены в течение многих лет как отечественными, так и зарубежными исследователями (электронная база данных SciGlass).

Экспериментальная выборка, включала 860 составов стекол, в большинстве которых содержание компонентов находилось в следующих пределах (мол.%):  $\text{PbO} - 10...85$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2 - 0...60$ ;  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{ZnO}$ ;  $\text{CdO} - 0...20$ ;  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O} - 0...10$ . Стекла, которые вошли в экспериментальные выборки, отличались высокими средними значениями показателя преломления ( $n_D = 1,848 \pm 0,125$ ) в сочетании с низкими значениями коэффициента дисперсии ( $v_D = 25,5 \pm 5,8$ ).

Разработку математических моделей проводили методом множественной корреляции. Для описания зависимости оптических постоянных стекол от их состава использовали линейное уравнение регрессии вида:

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^n b_i x_i \quad (1)$$

где  $\hat{y}$  – расчетное значение свойства стекла;  $b_i$  – коэффициенты регрессии;  $x_i$  – содержание компонентов в стекле, мол. %.

Расчет эмпирических коэффициентов в уравнении регрессии проводился методом наименьших квадратов. Качество аппроксимации уравнением (1) оценивалось коэффициентом множественной корреляции (R), а также по критерию Фишера.

Полученные уравнения регрессии адекватно описывают экспериментальные данные и позволяют с достаточно высокой точностью рассчитывать оптические постоянные  $n_D$ ,  $(n_F - n_C)$  и  $v_D$  для стекол с указанными пределами содержания компонентов, что подтверждается результатами расчета оптических постоянных для отдельных практических составов свинецсодержащих стекол, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Значения оптических свойств стекол

Стекло	Свойства стекол					
	Экспериментальные			Расчетные		
	$n_D$	$(n_F - n_C)$	$\nu_D$	$n_D$	$(n_F - n_C)$	$\nu_D$
№1	1,857	363,7	23,5	1,860	370,8	23,3
№2	2,030	565,0	18,2	2,022	555,0	18,4
№3	1,947	411,7	23,0	1,946	411,5	23,5

### Исследование спектральных характеристик стекол в системе PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>

Расчет оптимального количественного содержания оксидов в базовых стеклах производился на ЭВМ методом линейного программирования на основе полученных уравнений регрессии. При поиске оптимальных составов рассматривались все стекла, расчетные значения оптических постоянных которых попадают в заданные пределы ( $n_D = 1.945 \pm 0,01$ ;  $(n_F - n_C) = 425,1 \pm 10$ ;  $\nu_D = 22,6$ ). Оптимальные составы оптических стекол, попадающие в указанные пределы, были получены в системе PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>. Кроме указанных компонентов стекла в небольших количествах содержали также Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, BaO, CdO.

В зависимости от содержания основных стеклообразующих оксидов B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и GeO<sub>2</sub> прозрачность стекол в средней области ИК-спектра изменялась от 2,5 мкм до 5,5 мкм (рис. 1). Так многосвинцовые стекла, содержащие в своем составе B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, характеризовались ограниченной прозрачностью до 2,5 мкм (рис. 1, стекло №1), из-за высоких частот колебания, которые обусловлены химической связью В-О и наличием «водных» полос поглощения.

Частичная или полная замена B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на SiO<sub>2</sub> в многосвинцовых стеклах позволяет увеличить прозрачность стекол до 4,5 мкм (рис. 1, стекло №2), однако эти стекла также характеризуются наличием «водных» полос поглощения.

Наибольшей прозрачностью в средней области ИК-спектра характеризуются свинцовогерманатные стекла, которые прозрачны до 5-5,5 мкм (рис. 1, стекло №3).

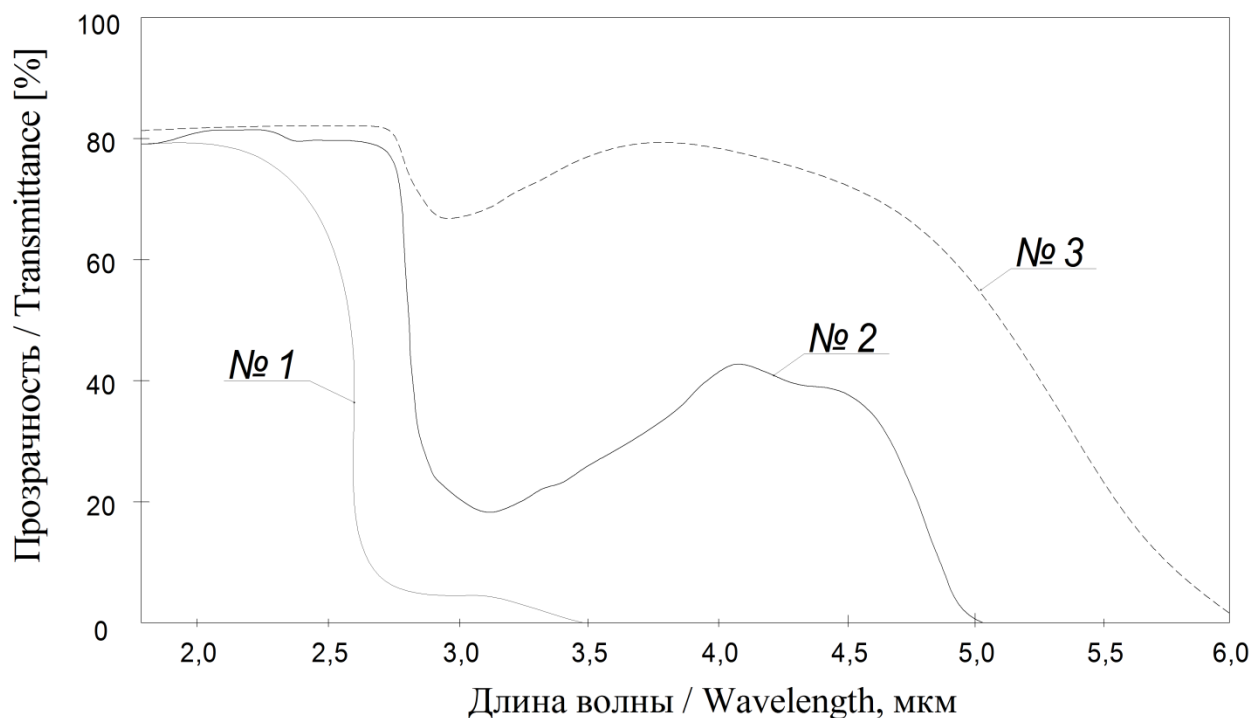


Рис. 1. Сравнение ИК спектров пропускания стекол в системе PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для многокомпонентных стекол в оксидной системе  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$  разработаны математические модели, которые с высокой точностью позволяют рассчитывать оптические постоянные стекол в зависимости от их химического состава. Свинцовогерманатные стекла в сравнении с боратными и силикатными характеризуются наибольшей способностью пропускать ИК-лучи с длиной волны в интервале до 5,5 мкм.

## REFERENCES

Sanghera J. S., Aggarwal I.D. (1998) *Infrared fiber optics*, Boca Raton, FL: CRC Press LLC.

Jiang X., Lousteau J., Jha A. (2010) The structural, thermal, and optical analyses of multicomponent germanium oxide glasses for engineering mid-infrared fiber chemical sensing, J. Am. Ceram.Soc., 93(10), 3259–3266

Billy D.O. Richards; Animesh Jha; Gin Jose; Xin Jiang. (2011). *Oxide glasses for mid-infrared lasers*. Paper presented at the Laser Technology for Defense and Security VII, 25-29 APRIL 2011, Orlando.

Demkina L.I. (1976). *Physical and Chemical Bases of the Manufacture of Optical Glass*, Leningrad: Chemistry. (in Russian)

TUE-SSS-CT(R)-02

---

## THE PROPERTIES OF SILICON<sup>2</sup>

---

**Teodora Dimitrova, Student**

Branch Razgrad,

“Angel Kanchev” Univesity of Ruse

E-mail: teodora\_g\_d@abv.bg

**Assoc. Prof. Miluvka Stancheva, PhD**

Branch Razgrad,

“Angel Kanchev” Univesity of Ruse

Phone: +359898552747

E-mail: mstancheva@uni-ruse.bg

**Abstract:** *Silicone is an oligoelement without which the body can not exist, because it provides the health of connective tissue anywhere in the body - in the muscles, skin, cartilage, skin, joints, blood vessels.*

*It stimulates the production of collagen fibers, maintains the moisture of the tissues, tones and tightens the skin. Silicon also enters the keratin structure to give hair denseness and prevent nail fragility.*

*The valuable oligoelement also participates in the mineralization of bones because it helps to fix calcium. But silicon is not produced in the body, it has to be deposited and "stored" in it.*

*We can get silicon from some mineral water, as well as whole grains, beer, dates, bananas, coffee and tea. The largest amount is found in wheat, oats, nettles, bamboo (which bends but does not break thanks to silicon).*

**Keywords:** *Silicon, organic silicon, nutritional supplements.*

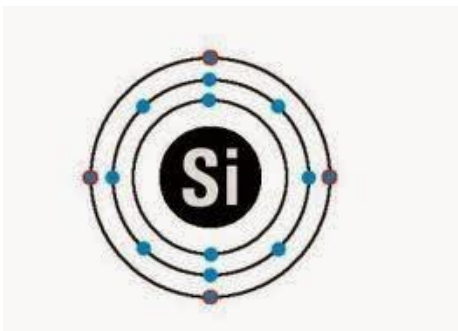
### ВЪВЕДЕНИЕ

Силицийт е един от най-разпространените минерали на планетата, но има много малко храни, които съдържат количество достатъчно за да осигури дневните нужди от които човешкият организъм се нуждае. В днешния модерен свят, обсебени от забързания начин на живот, замърсяването, прекалено преработени храни и бедни на минерали хранителни стоки се оказва, че масово хората страдат от хранителни дефицити. Силицийт играе твърде важна роля за нашето здраве и не бива да се допуска липса на силиций в човешкият организъм. Нашето тяло съдържа силиций в косата, ноктите, щитовидната жлеза, хипофизата и надбъбречните жлези и липсата му отключва редица тежки болести: остеомалация (размекване на костите), влошаване на състоянието на ставния хрущял, болести на очите, зъбите, косата, кожата и ноктите, дисбактериоза, атеросклерозата, камъни и пясък в бъбреците, диабет, артрит, проказа, рак

Въглеродът се намира на шесто място в Менделеевата таблица. (Kolarov N., 1975) В същото време това е най-важният за нас елемент, понеже сме съставени точно от него (ако не взимаме под вниманието най-популярната съставка – водата). Въглеродът създава нашата органична химия, благодарение на него имаме тела. В училище ни учат, че единственият “жив” елемент от Периодичната Таблица на Елементите е въглеродът и, че само “органичната химия ражда живот”. Обаче не е така – през петдесетте години на миналия век става ясно, че елементът силиций, който се намира на “малко по-далечно място” в Менделеевата Таблица (с една октава по-високо) също лежи в основата на живота. Силицийт, подобно на въглерода, участва в многобройни процеси във всеки организъм, влиза в химически реакции с почти всичко, което се намира наоколо – това е основната му черта, заради която го наричаме “жив атом”. (Lazarov D., 1993)

---

<sup>2</sup> Докладът е представен на студентската научна сесия на Русенски университет филиал- Разград на 15.05.2018г. в секция Химични технологии с оригинално заглавие на български език: Биогенни свойства на силиция



Фиг.1. Електронна схема на атома на силиция

Кислородът е най-разпространеният елемент на Земята – 47%. Второ място заема силиций – 29.5%. Съдържанието на другите елементи е много по-малко. (Barnett, E., & Wilson, C., 1959) Силиций има в пясъка, глината, чакъла, водата, земята, растенията, зърното. (Berri, L. & Meison, B., & Ditrih, R., 1987). Човекът представлява своеобразно отражение на Земята, понеже гледайки химическия състав на човешкото тяло виждаме, че най-голямо е съдържанието на кислорода, следван от силиция, а чак след тях идва ред на другите елементи. Силиций представлява елемент на живота и поддържането на неговото правилно ниво в организма е един от най-важните ключове към доброто здраве.

### ИЗЛОЖЕНИЕ

Всички знаем, че без кварц (т.е. силициев диоксид), не би имало работещи компютри, телефони, радио и телевизионни предаватели. (Ugai, A., 1984) Кварцът е основен материал в съвременната електроника (за производство на транзистори и интегрални схеми). Няма никакво съмнение, че без неговото участие (на силициевия диоксид) не би настъпила ерата на Интернет

Светът на енергоинформационния обмен в природата ясно показва и ни помага да оценим последствията от човешката грешка, свързана с недооценяването на ролята на силиция за доброто здраве. За да се разбере това, трябва внимателно да се погледнат етапите на развитие на божествения интелект на Природата – светът на минералите, на растенията, на планетите, светът на животните и светът на човека. Гледайки всеки от тези светове, не е трудно да се забележи, колко много място е "резервирала" природата за силиция в "Живата Субстанция на Земята". Да се подмине силиция при изследване на "Живата Субстанция" на човека е абсурдно.

Човекът е солта на Земята. Той е земно създание. Земята е неговата майка. Всички, които живеят на Земята, могат да съществуват само в съгласие със законите, според които живее Тя. Полетата, в чиято почва липсва силиций, са безплодни – земята не е в състояние да събира слънчевата енергия и да я предава на растенията. Това го "умее" само силиций. Също и в човешкия организъм животът утихва, когато съдържанието на силиций намалява и резервите не се попълват редовно с храната. (Antonova T., & Nikiforov, B., 1993).

Според биохимиките, силиций е осемкратно използван в човешкия организъм - участва в различни междинни реакции като катализатор и играе основна роля при протичането на информация между мозъка и останалите органи - информация, която поддържа живота и жизнените функции. След осемкратно използване, силиций се отвежда от организма. Ако количеството му не се попълва с храна и течности, животът утихва.

### Силиций и усвояването на другите минерали.

Недостигът на силиций е причина за недоброто усвояване или пълната липса на усвояване от страна на организма на над 70 други елементи. Недостигът на минерали често бива предизвикан от ниско ниво на силиций, а при такова положение суплементиране с минерали не може да бъде ефективно. Как да решим този проблем? С приемане на силиций!

Калций е главната съставка на твърдите структури в костно-ставната система, но силиций е главният градивен елемент на меките структури - отговаря за тяхната еластичност. Меките структури включват съединителната тъкан, сухожилията,

кръвоносните съдове, храносмилателната система, надкостницата, хрущялите, ставната течност. Когато има недостиг на силиций в меките структури, неговото място се заема от калций - така тези структури стават твърди. Така се развива атеросклероза, атония на червата, полиартрит, калциране на сърдечните клапи и др. Изключително много силиций се намира в косата, кожата и ноктите. Всички заболявания на горепосочените органи са винаги съпътствани от недостиг на силиций.

### **Силиций и атеросклероза**

При болните от атеросклероза (атеросклерозата е хронично заболяване на кръвоносната система с поражения върху аорти със среден и голям размер) винаги е налице по-ниско съдържание на силиций в стените на кръвоносните съдове, в сравнение с това при здравите хора. Силицийт осигурява еластичност на кръвоносните съдове, а когато липсва, калцийт заема неговото място. Това е възможно, защото в групата на електрохимичната активност на елементите калцийт заема по-високо място от силиция. Заместването на силиция с калций е причината кръвоносните съдове да стават твърди (калцирани) и да не "чуват" командите на мозъка относно разширяването и стесняването на вените и артериите. Последствията от атеросклерозата (сърдечни и мозъчни удари) са резултат от недостиг на силиций в организма. Доставяйки силициевы съединения на организма, болестните процеси спират, стените на кръвоносните съдове се изчистват и тяхната функционалност се възвръща.



Фиг.2. Схема на холестеролна плака

Силицийт, съдържащ се в тъканите на кръвоносните съдове, възпрепятства проникването на холестерол в плазмата и отлагането на липиди върху стените на съдовете. С възрастта нивото на силиций може да спадне поради неподходящо хранене – главно с млечни продукти. Такива обстоятелства водят до атеросклероза, понеже стените на кръвоносните съдове губят богатата на силиций тъкан, отговорна за тяхната еластичност. В кръвта обикновено не се получават съществени изменения. Обаче върху стените на кръвоносните съдове се образуват холестеролни плаки. Това са липиди, закрепени върху скелета от калций, заедно с колонии от паразити, които причиняват стесняване на съдовете. Започват да се появяват симптоми на: ангина пекторис, инфаркт, кардиосклероза, сърдечна аритмия, удар, психични смущения и др.

### **Силиций и комуникация между мозъка и другите органи**

Силицийт, като носител на информация, е необходим за протичане на комуникация между мозъка и тялото. Липсата на силиций води до липса на тази връзка и загуба на контрол над жизнените функции, т.е. до болест. При здрав човек съдържанието на силиций в организма е 4,7%.

### **Силиций, детоксикация и здравна профилактика**

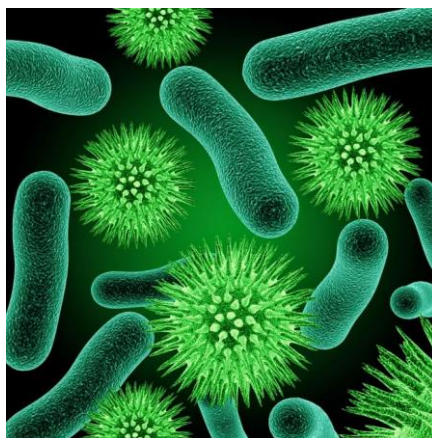
В кръвта и в червата, при достатъчно наличие на силиций, са налице колоидни разтвори. Те "връзват" замърсяванията и имат способността да "прилепват" към себе си вируси и патогенни организми, които след това биват отвеждани от организма. Благодарение на тази притегляща сила от кръвта и червата могат да бъдат отведени: вируси на грип и



други, предизвикващи възпаление на черния дроб, артрит, ревматизъм, плесен, кандида (чумата на нашето време, причиняваща най-различни симптоми, напомнящи ангина, инфекции на носа, гърлото, горните дихателни пътища, храносмилателния тракт, бъбреците, пикочните канали, гениталиите). Това означава, че хиляди болести не биха могли да се развият в човешкото тяло, ако нивото на силиций е коректно.

### **Причини за недостиг на силиций**

Главната причина за недостиг на силиций в човешкия организъм са паразитите: глисти, гъби, бактерии и вируси. Всички те използват нашите органи и кръв, като среда за живот и растеж. За да предават на своето потомство генетична информация за вида си, паразитите се нуждаят от силиций, който (бъдейки елемент с пиезоелектрически свойства - бел. авт.) е способен да трансформира енергия. Паразитите крадат силиция от нашия организъм, тъй като се нуждаят от него за да живеят и да се размножават. Консумирайки силиций в огромни количества, те значително намаляват неговото количество в човешкото тяло. В резултат на това настъпват нарушения в предаването на информация между мозъка и тялото и организъм губи контрол върху жизнените функции. На мястото на здрав, екологичен ред, се появява хаос.



Фиг.3 Снимка - бактерии

Най-важната роля на силиция се състои в поддържането на връзката между мозъка и тялото, и по-точно неговите органи. Липсата на силиций в организма предизвиква слаба комуникация между мозъка и отделните органи. Стига се до ситуация, когато мозъкът не може да изпрати към инфектирания от паразити орган импулс – нареждане за унищожаване на паразитите. Така организъмът се озовава безпомощен, което води до безпрепятственото развитие на паразитите и - в крайна сметка - до инфектиране на най-важната човешка телесна течност – кръвта. Замърсената кръв не е асептична и не може да изпълнява своята дезинфекцираща функция, в това число унищожаване на паразити. И така се затваря магическия кръг.

Когато доставим достатъчно силиций на организма си, възвръщаме комуникацията между мозъка, вътрешните органи и хомеостатичните механизми започват да работят правилно, благодарение на което нашия мозък получава информация за актуалното състояние на организма и изпраща адекватни команди за ликвидиране на нежеланите обитатели. Колоидните разтвори на силиция, които се образуват в храносмилателната система и кръвта прочистват нашия организъм от бактерии, вируси, гъби и паразити. Да повторим - силиций е необходим за възстановяване на правилната комуникация – връзката между мозъка и органите, и за възстановяването на контрол върху процеси отговарящи за здравето на нашето тяло.

### **Къде има силиций**

Силиций има в ръжените и пшеничните трици, в овесените ядки, в пълнозърнестия хляб (но само в приготвения с натурален квас, защото маята е вид гъба, която буквално "изяжда" силиция) в кората на плодовете (яж ябълките, крушите, гроздето,

цариградското грозде с обелките), в чесъна, зеления лук, в пчелното млечице, в растителните продукти, богати на целулоза. Много силиций съдържа изворна вода, а в тази от водопровода почти няма. Рафинираните хранителни продукти нямат въобще силиций (това се отнася за всичко, което е приготвено с участието на бяло брашно и бяла захар).

Дневната нужда от силиций се равнява на 20-30мг и в днешно време е доста трудно да си я осигурим с храната и водата. Имай предвид, че наваксването на липсите изисква големи количества силиций.

Много високо количество силиций се съдържа в някои растения, например: - хвощ - до 60% съдържание на силиций; - коприва; - подбел.

Билките, източник на силиций, трябва да се варят дълго на бавен огън, защото силицийт много трудно се разпуска във вода. Добре е да се пие 2 пъти на ден по половин чаша отвара от 1 супена лъжица коприва и хвощ (половин на половин) залята с 2 чаши вода и варена на бавен огън до изпаряване на половината от течността.

Най-добрият източник на силиций е диатомит (съдържа около 90% силиций), който се характеризира с удивителни здравословни свойства, както за хората, така и за животните.

### **Какво "умее" да прави силицийт**

- Стимулира възстановяването на костната тъкан, спира и обръща остеопорозата.
- Намалява болки в ставите и изпълнява огромна роля при възстановяване на костния хрущял.
- Редуцира отлагането на плака върху стените на кръвоносните съдове.
- Регенерира лигавиците.
- Забавя процеса на стареене на тъканите. Стимулира метаболизма на клетките и образуването на нови клетки.
- Предотвратява възпаления в устната кухина и развитието на кариеси.
- Предотвратява образуването на камъни в бъбреците и жлъчката.
- Уплътнява кръвоносните съдове, предотвратява подкожни кръвоизливи, обилно кървене и облекчава болки по време на менструация.
- Поправя еластичността и здравината на кожата. Присъствието на силиций е основен фактор за красива и блестяща коса.
- Подпомага зрението.
- Влияе положително върху кожа, активирайки необходимите ензими.
- Подобрява кондицията на нокти и коса, намалява тяхната чупливост.
- Помага при астма.

### **ИЗВОДИ**

Силицийт е олигоелемент, без който организъмът не може, защото той осигурява здравето на съединителната тъкан навсякъде в тялото – в мускулите, кожата, хрущялите, кожата, ставите, кръвоносните съдове.

Силицийт е елемент, чиято концентрация намалява с възрастта дори с 80%. Неговото ниско ниво увеличава риска от атеросклероза, сърдечни заболявания, счупвания на кости, деформация на ставния хрущял и много други. Поддържайки правилното му ниво с помощта на подходяща диета, можем да си осигурим правилно функциониране на нашия организъм.

### **REFERENCES**

- Kolarov, N., (1975). Inorganic Chemistry, Sofia, Tehnika.  
 Lazarov, D., (1993). Inorganic Chemistry, Sofia, "Sv. Kliment Fhridski".  
 Berry, L., Mason, B., Dietrich, R., (1987), Mineralogy, Moscow  
 Barnett, E., (1959). Inorganic Chemistry, Lomdon,  
 Ugai, A., General Chemistry, (1984), High school, Moscow.  
 Antonova, T., Nikiforov, B., (1993), Hygiene and healthcare, Sofia.

TUE-SSS-CT(R)-03

---

## THE KAOLIN - THE MAIN RAW MATERIAL IN THE SILICATE INDUSTRY<sup>3</sup>

---

**Magdalena Todorova, Student**

Branch Razgrad

“Angel Kanchev” Univesity of Ruse

E-mail: magdalena\_todorova.85@abv.bg

**Assoc. Prof. Miluvka Stancheva, PhD**

Branch Razgrad

“Angel Kanchev” Univesity of Ruse

Phone: +359898552747

E-mail: mstancheva@uni-ruse.bg

**Abstract:** *Enriched kaolin – the main raw material in the silicate industry. Kaolin-  $Al_4[Si_4O_{10}][OH]_8$ .*

*It is name comes from Kao Ling in China, where it was mined by ancient times. It crystallizes in its monoclinic Ngonia, but the crystals reach up to 1 mm. Its aggregates are finely ground. It is formed during the weathering of feldspars, especially in the case of low- temperature hydrothhermal solutions. There are mines also around Kaolinovo, Senovo, Vetovo and others. It is used in the ceramic and paper industry, for fire materials, etc.*

**Keywords:** *kaolin, clays, mineral raw materials*

### ВЪВЕДЕНИЕ

Каолинът представлява светло оцветена прашеста маса, изградена главно от каолинит. (Berri, L.& Meison, B., & Ditrih, R., 1987). Каолинитът принадлежи към планетарните алумосиликати. Той е триклинно-педиален, а кристалите му представляват псевдохексангонални люспи с микроскопични размери. (Dimov, B., & Maleev, M., 1981). Каолинът се образува при изветряне или при хидротермална промяна на алумосиликатни материали, което протича при ниска температура и в кисела среда. Така нареченото каолиново изветране е характерно за области с умерен климат. Каолините са първични и вторични. Първичните каолини се отнасят към три генетични типа: изветрителни, хидротермални и солфатарни. Вторичните каолини са седиментогенни: алувиални, езерни и плиткоморски.

Най големи находища на каолини в света са:

- Изветрителни находища – Украйна, Чехия, Китай, Германия, Бразилия;
- Хидротермални находища – Англия;
- Седиментогенни находища - САЩ (Petrov, P., & Georgieva, O., 1997).

В нашата страна находищата на кварц- каолинова суровина са съсредоточени в Североисточна България. Добива се в открити рудници в Русенско, Разградско и Шуменско. Източник на суровина за фабрика „Сеново“ е кариера „Ветово“ и кариера „Есенниците“, намиращи се в Община Ветово, Русенска област.

Каолините са основна суровина в порцеланова-фаянсовата, електропорцелановата, огнеупорната и някои отрасли на химическата промишленост. Много важна е ролята на каолините като инертна добавка за подобряване на технико-икономическите показатели в целулозно-хартиената, пластмасовата, каучуковата и други промишлености.

---

<sup>3</sup> Докладът е представен на студентската научна сесия на Русенски университет филиал- Разград на 15.05.2018г. в секция Химични технологии с оригинално заглавие на български език: Каолинът - основна суровина в силикатната промишленост

## ИЗЛОЖЕНИЕ

При използването на каолините имат значение различията на разнообразните им свойства: бял цвят, висока дисперсност, лесна диспергируемост, покриваща способност, ниска абразивност, химическа инертност, към които различните консуматори предявяват диференциални изисквания.

Физикомеханичните и химични показатели са определени съгласно методики подробно описани в (Dimitrov, Ts. & Stancheva, M., 2013).

**Химичен анализ** – съдържание на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO.MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  – използвани са апаратури Рентгено-флуоресцентен спектрофотометър Bruker S4 Explorer и Атомно Емисионен спектрофотометър AES-ICP, VISTA-MPX. AES –ICP е вид атомно-емисионен анализ с използване на плазма. Плазмата се поддържа по индуктивен начин /за сметка енергията на високочестотно магнитно поле/ в аргонова среда и атмосферно налягане в специално конструирана горелка на апарата. Пробата под формата на разтвор се въвежда в индуктивно-свързаната плазма.

**Зърнометричен състав** – използвана е аналитична система SediGraph 5100, Micromeritics. Разпределението на частиците по големина отразява статистично тяхната зърнометрия. Размерът за големината на зърната в случая, представлява седиментационния еквивалентен диаметър или т.н. диаметър по Стокс на сферообразни частици с еднаква скорост на утаяване и плътност.

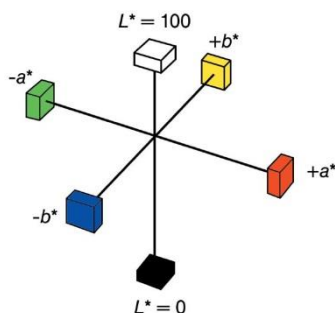
**Белота на пробите след изпичане** – използван е апарат за цветови измервания Datascolor ELREPHO 450 – белотата се измерва като коефициент на отражение R при 457 нанометра дължина на вълната. Освен белота измерват се и показателите:

$L^*$  - по оста бяло - черно от цветовата диаграма /фиг.1/

$a^*$  - по оста зелено ( $-a^*$ ) – червено ( $+a^*$ )

$b^*$  - по оста синьо( $-b^*$ ) – жълто ( $+b^*$ )

Това са много важни показатели за керамичната промишленост, защото се получава информация и за цветовия нюанс на пробите след изпичане.



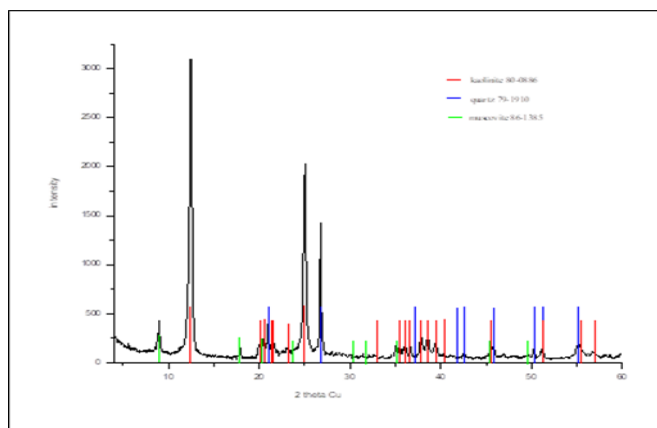
Фиг.1. CIE Lab диаграма

На каолинът марка Д1 е определен веществения състав посочен в табл.1.

Таблица 1. Химичен състав на изследваните каолини

Показатели, %	Д1
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$34.50 \pm 1.50$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$0.60 \pm 0.10$
$\text{TiO}_2$	$0.30 \pm 0.05$
$\text{SiO}_2$	$50.00 \pm 2.00$
$\text{CaO}$	$0.15 \pm 0.05$
$\text{MgO}$	$0.25 \pm 0.05$
$\text{K}_2\text{O}$	$0.90 \pm 0.20$
$\text{Na}_2\text{O}$	$0.15 \pm 0.05$
Загуби при налягане	$13.00 \pm 0.60$

**Минерален състав** – определен е на Апарат XRD Siemens D 500. Н фиг. 2 е показана рентгенограма на изследвания каолин, а в табл.2 - минералния състав.



Фиг.2. Рентгенограма на каолин марка Д1

Таблица 2 Минерален състав на каолин марка Д1

2.Минерален състав /XRD Siemens D 500/, %	каолинит ~ 76
	кварц ~ 13
	слюди ~ 9
	други ~ 2

### Зърнометричен състав - дисперсен анализ

Този анализ е най- важен за хартиената промишленост, която е основният консуматор на каолин в световен мащаб 70%.

При ползването му за пълнител има изисквания размера на частиците да е основно под 0.03 мм.

Когато се използва за меловане частичките да са с големина 100% под 0.01 мм, и 80% под 0.002 мм. В таблица 3 са поместени данни за дисперсията на каолина.

Таблица 3 Дисперсен анализа на каолин марка Д1

Дисперсен състав /Седиграф 5100/, %	
<10µm	97,6
<5µm	87,0
<2µm	66,3
<1µm	52,5
<0,5µm	37,9
D50µm	0,901

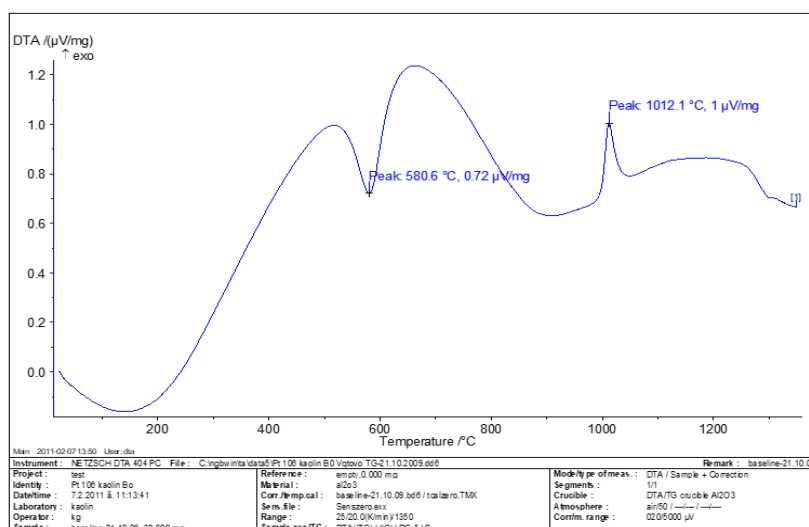
### Пластичност

Пластичността е едно от най- главните свойства на глинестите материали, на което се основават повечето от процесите в керамичната промишленост. Колкото е по- пластична, толкова по големи са формовъчната влажност, свиваемост при сушене което протича по бавно. Пластичните свойства зависят от дисперсност и минерален вид на основния глинест компонент, наличност на други пластични и непластични минерали, органични вещества и др. Определена е по метода на Пфеферкон – стойност 31,6.

### Деструкция на каолина при нагряване.

Определението е извършено на Апарат за Диференциално термичен анализ /ДТА 404 PC, Netzsch/

С диференциално термичният анализ се изследват химичните реакции и физичните изменения, които протичат в съединенията под влияние на топлината. Поради това може да се наблюдава поглъщане на топлина- ендотермичен процес (разлагане на изследваното вещество), или отделяне на топлина –екзотермичен процес (образуване на ново съединение). Анализът се състои в постепенно нагряване на изследваното вещество и проследяване на температурните промени в него. На фиг. 3 и табл.4 са показани резултатите от ДТА



Фиг.3. Дериватограма на каолин марка Д1

Таблица 4 Диференциално термичен анализ на каолин марка Д1

Диференциално термичен анализ /ДТА 404PC, Netzsch/	
Ендотермичен ефект, $^{\circ}\text{C}$	580,6
Екзотермичен ефект, $^{\circ}\text{C}$	1012

### Оценка на резултатите по отношение на цветовите характеристики

Измерването на анализираната проба се извършва трикратно и се оценяват статистически получените резултати. Резултатът се определя като средно аритметично.

Обогатен каолин Д1 е с по-добри цветови характеристики след изпичане при високи температури. Например при 1200  $^{\circ}\text{C}$  каолин Д1 има белота около 92 %, а каолин В0 около 87 %. Това е свързано с по-ниско съдържание на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в обогатен каолин Д1. /Таблица 5/

Таблица 5. Показатели белота и механична якост на огъване на изследваните каолини

Белота, %	В0	Д1
при 110 $^{\circ}\text{C}$	73.0 $\pm$ 1.5	80.0 $\pm$ 1.5
при 1180 $^{\circ}\text{C}$	87.0 $\pm$ 1.5	91.1 $\pm$ 1.5
при 1200 $^{\circ}\text{C}$	87.5 $\pm$ 1.5	92.1 $\pm$ 1.5
при 1280 $^{\circ}\text{C}$	85.5 $\pm$ 1.5	89.9 $\pm$ 1.5
при 1350 $^{\circ}\text{C}$	82.4 $\pm$ 1.5	89.0 $\pm$ 1.5
Механична якост на огъване на пластично тяло при 110 $^{\circ}\text{C}$ , $\text{kg/cm}^2$	min 10.50	min 7.50

## ИЗВОДИ

Наличните машини, апарати, технологични линии, съчетани с разнообразните технологии във фабрика Сеново, позволяват добиването на поредица продукти от кварц-каолиновата суровина, в зависимост от изискванията на клиентите-потребители в България и чужбина:

- обогатен каолин за порцелано-фаянсовата и керамичната промишленост;
- каолин за пълнител за хартиената промишленост;
- каолин за покритие за хартиената промишленост;

Порцелан и фаянс се произвежда при смесване на каолин, фелдшпати и кварц в определени съотношения. Сместа се смила много финно, филтрува се и от нея се формоват съответните изделия, които се изпичат при висока температура. Изискванията към каолина са основно върху химичния му състав и неговите якостни и пластични свойства. Колкото съдържанието на  $Al_2O_3$  е по- високо и това на  $Fe_2O_3$  по- ниско, толкова той е по качествен по отношение на химичен състав.

## REFERENCES

- Berry, L., Mason, B., Dietrich, R., (1987), Mineralogy, Moscow
- Dimov, B., Maleev, M., (1981), Elektronno-mikroskopicheskoe izuchenie mineralov – primersi v kaolinah Vetovskoe mestorojdeniia, *Geohim. Miner. I Petrol.*, 14, 67-72
- Petrov, P., Georgieva, O., (1997), Kaolins of Bulgaria, “Prof. Marin Drinov”, Sofia
- Dimitrov, Ts., Stancheva, M., (2013), Tehnologiy kd silikatnite materialy – rakovodstvo za laboratorni uprajneniy, Izdatelski centar na Ruse University "Angel Kanchev".

TUE-SSS-CT(R)-04

---

## SYNTHESIS AND STUDY OF Co-DOPED WILLEMITE CERAMIC PIGMENTS WITH Ni, Mn AND Fe<sup>4</sup>

---

**Tsvetalina Ibrevva PhD - Student**

Department of Silicate Tehnology  
Assen Zlatarov University, Bourgas, Bulgaria  
E-mail: cvetila@abv.bg

**Assoc. Prof. Tsvetan Dimitrov PhD**

Department of Chemistry and Chemical Technologies,  
University of Ruse "Angel Kanchev", Branch Razgrad  
E-mail: tz\_dimitrow@abv.bg

**Prof. Irena Markovska PhD**

Department of Silicate Tehnology  
Assen Zlatarov University, Bourgas, Bulgaria  
E-mail: imarkovska@abv.bg

*The aim of paper the synthesis of new Co-doped willemite ceramic pigments. The blend prepared was ground in a ball mill and subjected to heat treatment. Willemite ceramic pigments were synthesized at 800°C-1200°C. The optimal temperature for the synthesis and the most appropriate mineralizer were defined. The phases established by X-ray diffraction and infrared spectroscopy are determined.*

*The colour characteristics were measured spectrophotometrically with Tintometr RT 100 Lovibond. The particle sizes of the pigments were determined by transmission electron microscopy. The best pigments are applied in white cover glaze for faience.*

**Key words:** pigments, colour, ceramic, willemite

### ВЪВЕДЕНИЕ

Керамичните пигменти са неорганични, оцветени фино-дисперсни прахове, които добавени към дадена среда и придават съответен цвят и променят някои нейни свойства. Освен оцветяваща способност, керамичните пигменти притежават устойчивост на атмосферни и химически въздействия, на високи температури, на разлагащото действие на силикатни стопилки и действието на светлината. Тези цветни неорганични вещества са с висок коефициент на пречупване на светлината, неразтворими във вода, органични разтворители и свързващи материали, но имат способността да се диспергират в тях, като ги оцветяват с определен цвят.

Оцветяването на пигмента възниква благодарение на избирателното поглъщане от кристалната му решетка, на светлинни вълни с определена дължина на вълната. В резултат на това пигментите се оцветяват в цвят, който допълва поглънатия. В пигментите най-често носители на цвета са хромофорите. Една от най-съвършените се явява класификацията на Туманов въз основа на кристалната структура на основната фаза. Съгласно тази класификация пигментите са шпинелни, гранатови, цирконови, вилемитови, мулитови и др. (Maslennikova G.N., & Pishch I.V., 2009).

---

<sup>4</sup> Докладът е представен на студентската научна сесия на Русенски университет филиал- Разград на 15.05.2018г. в секция Химични технологии с оригинално заглавие на български език: Синтез и изследване на Со-вилемитови керамични пигменти с участието на Ni, Mn и Fe



Керамичните пигменти трябва да притежават следните свойства: висока интензивност на цвета, устойчивост към действието на високи температури, устойчивост към разяждащото действие на силикатни стопилки при температурата на изпичане, покривност, светлоустойчивост. Съединенията, които отговарят на тези условия са предимно безцветни. За да могат да играят ролята на пигменти, трябва да се оцветят изкуствено със субстанции, които имат оцветяващи свойства. Такива свойства имат главно съединенията на преходни d- или f- елементи като ванадий, желязо, кобалт, манган, никел, хром, мед, празеодим и др. (Erpler R., 1987).

Вилемитът е минерал – цинков силикат. Той е бил открит във вид на малки кафяви кристали и е бил кръстен през 1830г. в чест на краля на Холандия Вилем I (Вилем Фредерик). Вилемитът може да бъде зелен, жълт, кафяв, червено-кафяв, оранжев, син. В природата се среща във вид на призматични прозрачни и малки иглести кристали. Той е един от немногото силикати с тригонална сингония, която е по-характерна за карбонатите.

Изследователи от различни страни са работили по синтезирането и изследването на вилемитови керамични пигменти, изучаване структурата на тези пигменти и възможността за частична замяна на ZnO с CoO (Ozel E., Yurdakul H., Turan S., Ardit M., Cruciani G., & Dondi M., 2010)., (Chandrappa G. T., Ghosh S., & Patil K.C., 1999)., (Llusar M., Forés A., Badenes J., Calbo J., Tena M., & Monrós G., 2001)., NiO (Masslennikova G. N., Glebicheva A. I., & Fomina N.P., 1974)., FeO (Masslennikova G. N., Fomina N. P., & Glebicheva A. I., 1975). и MnO (Chandra Babu B., Vengla Ra, Ravi M., & Babu S., 2017).

При досегашните ни изследвания сме доказали ефекта на CoO, като оксид, който дава наситен син цвят при синтеза на вилемитовите пигменти (Dimtrov Ts., Markovska I., & Ibrevva Ts., 2018)., (Dimitrov Ts., 2016).

Целта на дадената работа е синтезиране, изследване и охарактеризиране на Со-съдържащи вилемитови керамични пигменти с добавки на Ni, Mn, Fe, Cu и V.

## ИЗЛОЖЕНИЕ

За получаването на вилемитови керамични пигменти в системата CoO.ZnO.SiO<sub>2</sub> рецептурните състави се определят като се изхожда от основния минерал вилемит.

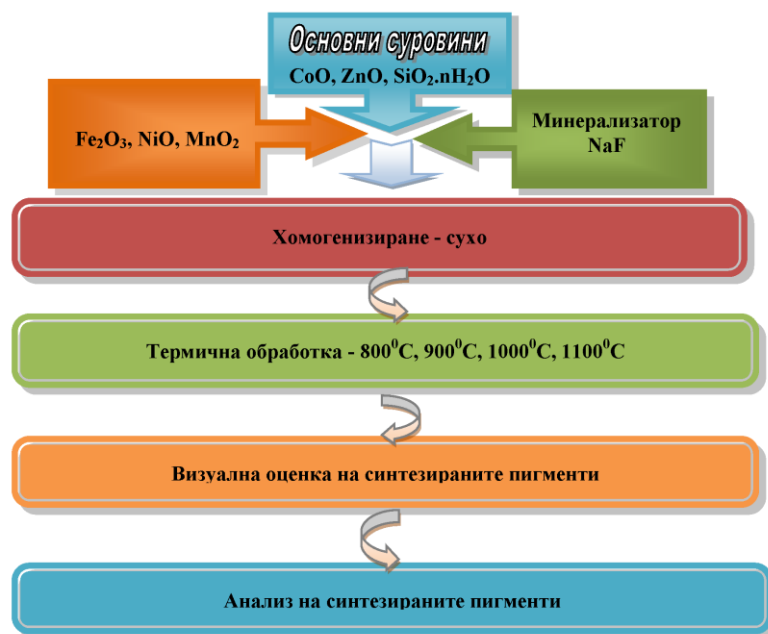
Уточнени са следните състави на пигменти: CoO.ZnO.SiO<sub>2</sub>, CoO.ZnO.SiO<sub>2</sub>.0,1Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO.ZnO.SiO<sub>2</sub>.0,1NiO и CoO.ZnO.SiO<sub>2</sub>.0,1MnO. При синтеза се използва минерализатор NaF за намаляване температурата на синтеза и ускоряване процесите на образуване на новата фаза. Материалите използвани за синтеза са CoO, ZnO, SiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO и NaF. Използваната суровина за внасяне на SiO<sub>2</sub> в системата - SiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O е значително по-реактивоспособна от обикновения кварцов пясък и е със степен на дисперсност на частиците в диапазона 2-7µm. Първоначално след накаляване в платинов тигел е определено съдържанието на SiO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в SiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O и то е както следва : SiO<sub>2</sub> - 76,3% и H<sub>2</sub>O - 23,7%. В таблица 1 са представени съставите на синтезираните пигменти.

Таблица 1 Състави на синтезираните пигменти

	пигмент	CoO	ZnO	SiO <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	MnO <sub>2</sub>	NaF
		g	g	g	g	g	g	g
1	CoO.ZnO.SiO <sub>2</sub>	3,5	3.8	3.6	-	-	-	0.2
2	CoO.ZnO.SiO <sub>2</sub> .0,1NiO	3,4	3.6	3.5	-	0,4	-	0.2
3	CoO.ZnO.SiO <sub>2</sub> .0,1MnO	3.4	3.6	3,5	-	-	0,5	0,2
4	CoO.ZnO.SiO <sub>2</sub> .0,1Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,4	3.6	3.5	0,3	-	-	0,2

Количествата от материалите по рецептата за 100g. шихта се претеглят на везни с точност до 0,1 g., след което се смесват и хомогенизират в планетарна мелница PULVERIZETE – 6 на фирмата “FRITCH” на сухо.

Изпичането се проведе в лабораторна муфелна пещ със скорост на нагряване - 300-400°C/час при атмосфера въздух в покрити порцеланови тигли с изотермична задръжка при крайната температура от 2 часа. Пигментите бяха изпечени при 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C и 1200°C. Технологичната схема за синтез на пигментите е представена на фиг.1.



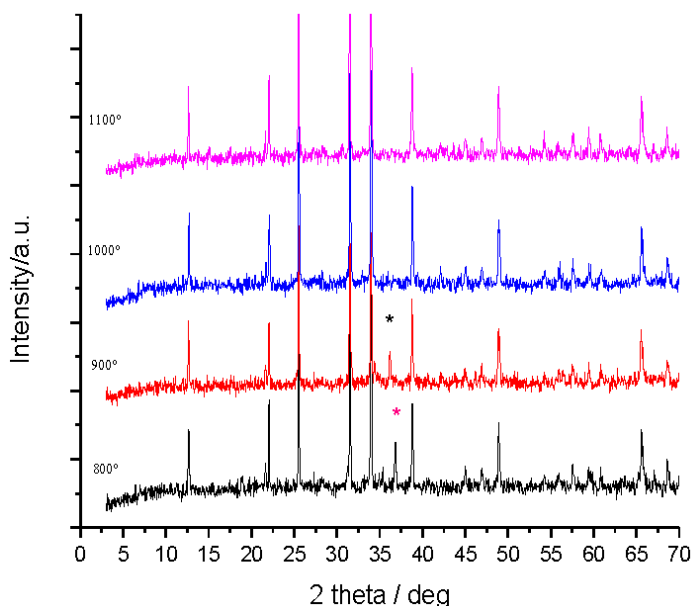
Фиг. 1 Технологичната схема за синтез на пигментите

## ИЗСЛЕДВАНЕ НА СИНТЕЗИРАНИТЕ ПИГМЕНТИ

### Рентгенофазов анализ на получените керамични пигменти.

Рентгенофазовият анализ е пряк метод за идентификация на фазите. В основата на метода лежи дифракцията на рентгеновите лъчи. Основна задача при рентгенофазовия анализ е идентифициране на различни фази поотделно или в техни смеси на основата на дифракционната картина, давана от изследвания образец.

Рентгеноструктурните изследвания са извършени на апарат IRIS при  $\text{Cu K}\alpha$  излъчване с никелов филтър в ъгловия интервал от 2 до 80°. Рентгенограми на синтезираните керамични пигменти са представени на фиг.2.

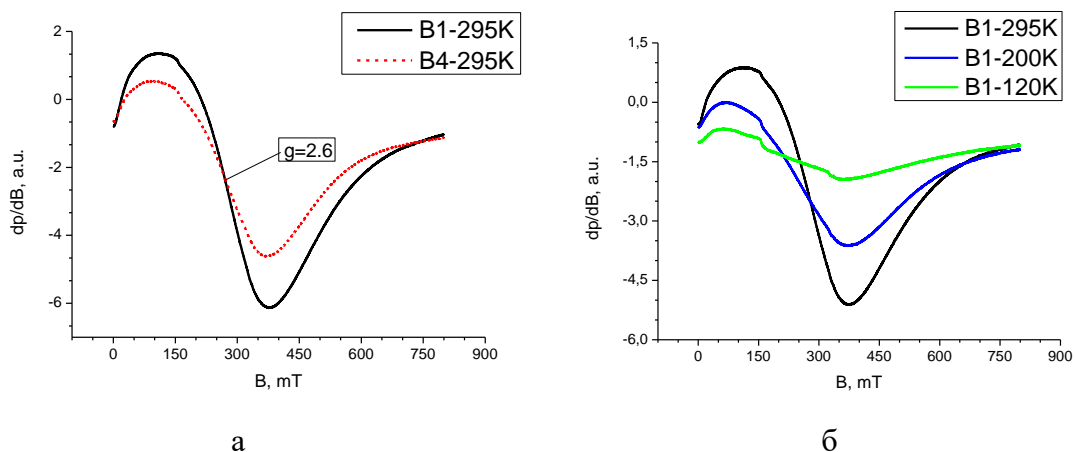


Фиг. 2 Рентгенограми на синтезирани при 1000°C пигменти в системата  $\text{CoO.ZnO.SiO}_2, 1\text{NiO}$ : осн. фаза – вилемит -  $(\text{Zn, Co})_2\text{SiO}_4$ , \* - цинков силикат  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$

От представените рентгенограми се вижда, че основната фаза е кобалтов вилемит, като се наблюдават и рефлексии на цинковия силикат. Основната фаза е синтезирана напълно при 1000°C.

### Електронен парамагнитен резонанс на получените керамични пигменти.

ЕПР спектрите на проба  $\text{CoO.ZnO.SiO}_2, 1\text{NiO}$  регистрирани при 295K, показват идентични, широки и асиметрични сигнали, характеризиращи се с ефективен  $g \approx 2.6$  и ширина на линията  $\Delta H_{\text{pp}} \approx 270\text{mT}$  (фиг.3а). На фиг.3б е показана температурната зависимост на ЕПР-спектъра на проба 1 - с понижаване на температурата се наблюдава изместване на сигнала към по-слабо поле, забелязва се засилване асиметричността и нарастване ширината на сигнала. Характерната форма на наблюдавания сигнал и температурната му зависимост са указание за съществуване на суперпарамагнетизъм в проба 1. Причина за наличие на суперпарамагнитни взаимодействия в изследваните проби са наноразмерни-области, съдържащи частици  $\text{Co}^{2+}$ -O, свързани чрез обменни магнитни взаимодействия.



Фиг.3. ЕПР-спектри на пигмент  $\text{CoO.ZnO.SiO}_2, 1\text{NiO}$  при различни температури

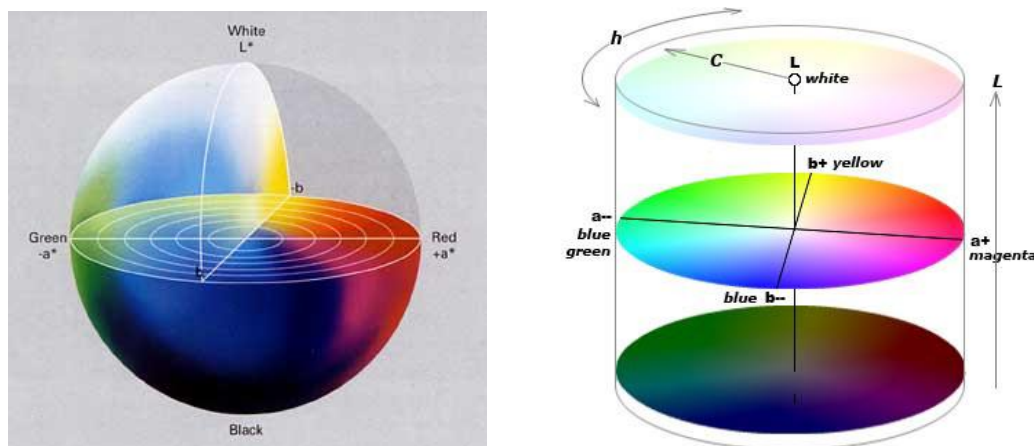
### Измерване на цвета

Цветът е един от най-важните показатели за качеството на пигментите. Оцветените вещества поглъщат и преобразуват светлинни лъчи с определена дължина на вълната във видимата част на спектъра, което се дължи на атомния им строеж. Чрез системата CIELab се определят цветове не само на керамични пигменти, но и на други материали, което показва че тази система е универсална и има широко приложение.

В системата CIELab цветовите координати са съответно :

- $L^*$  - яркост,  $L^*=0$  - черен цвят,  $L^*=100$  - бял цвят
- $a^*$  - зелен цвят ( - ) / червен цвят ( + )
- $b^*$  - син цвят ( - ) / жълт цвят ( + )

Цветовото пространство на система CIELab е представено на фиг.5.



Фиг.5 Цветова диаграма на система CIELab

Цветът на пигментите е определен с тинтометър на фирмата Lovibont Tintometer RT 100 Colour по спектрален начин. В табл. 2 са представени резултатите от измерванията цветовите координати на пигментите при 1000°C.

ПИГМЕНТ	R	G	B	L*	a*	b*
CoO.ZnO.SiO <sub>2</sub>	16,1	92,2	168,6	38,5	8,4	-47,2
CoO.ZnO.SiO <sub>2</sub> .0,1FeO	40,2	73,4	108,4	29,6	-0,1	-24,4
CoO.ZnO.SiO <sub>2</sub> .0,1NiO	51,2	100,4	161,6	41,6	3,9	-37,5
CoO.ZnO.SiO <sub>2</sub> .0,1MnO <sub>2</sub>	142,9	146,1	196,2	62,3	10,5	-26,8

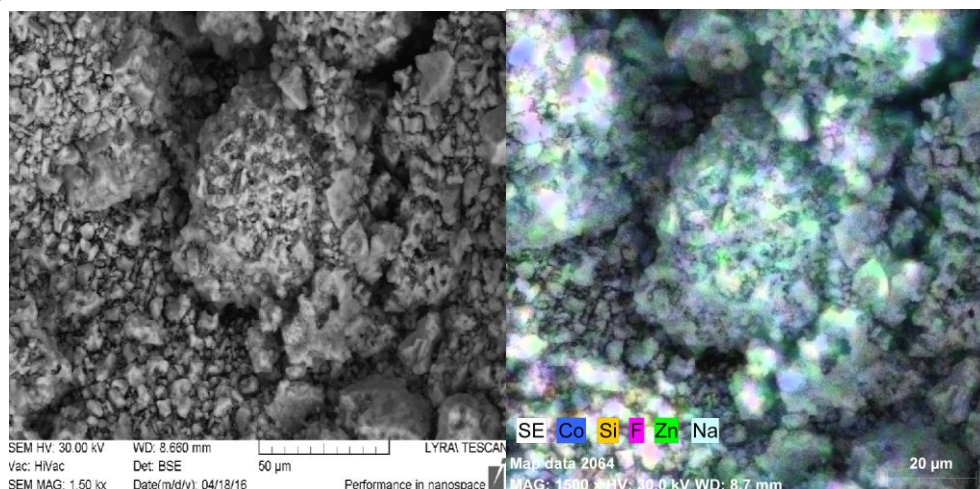
От представените данни се вижда, че най-интензивен син цвят е получен при пигмента CoO.ZnO.SiO<sub>2</sub> синтезиран при 1000°C. След въвеждането на добавки от FeO, NiO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> се забелязва намаляване на синия цвят – параметъра -b\*, като количеството на синия цвят намалява при пигментите в следния ред: 0,1NiO, 0,1MnO<sub>2</sub> и 0,1FeO. С повишаване температурата на синтеза, количеството на синия цвят се увеличава.

#### Електронно - микроскопско изследване на пигментите

Електронната микроскопия е метод за непосредствено изучаване на структурата на изследваните образци. За определяне на топографията на изследваните образци, беше приложена Сканираща Електронна Спектроскопия. Електронно-микроскопските наблюдения бяха проведени с апарат TESCAN, SEM/FIB LYRA I XMU при 30 kV ускорително напрежение 30 kV. Наблюденията бяха съчетани с Енергийно Разпределителна Рентгенова Спектроскопия, проведена с детектор на Bruker.

Синтезираните пигменти бяха наблюдавани в режим на отразени електрони, при ниско - (1500 пъти) и високо – (3000 пъти) увеличения. Електронно-микроскопските наблюдения при ниски увеличения бяха съчетани с картон EPPC за да се наблюдава разпределението на елементите по кристалните фази.

Частичите са непрозрачни за електронния сноп и от направените снимки могат да се направят заключения само за формата и размерите на кристалите, както и за тяхната склонност към агрегация. На фиг.4 са представени микрофотографиите на синтезираните пигменти.



Фиг. 4 Микрофотографии на синтезираните вилемитови керамични пигменти

От фигурата се вижда, че пробата е полидисперсна и се наблюдават два типа кристали: с големина на частиците 3- 5 μm и между 6 – 8 μm.

## ИЗВОДИ

Синтезирани са сини керамични пигменти на основа вилемит по метода на твърдофазно спичане. Установени са оптималните параметри на процеса на синтез. Най-добри резултати са получени при пигмента в системата  $\text{CoO.ZnO.SiO}_2$  синтезирани при температура на изпичане  $1100^\circ\text{C}$ . Синтезираните пигменти са подходящи и могат успешно да се прилагат в глазури за облицовъчни плочки и санитарна керамика.

## REFERENCES

- Maslennikova G.N., & Pishch I.V., (2009). *Keramicheskiye pigmenti*. Moskva, Stroymaterialy, 223.
- Eppler R., (1987). Selecting ceramic pigments, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66, 1600 – 1610 – 1604.
- Ozel E., Yurdakul H., Turan S., Ardit M., Cruciani G., & Dondi M., (2010). Co-doped willemite ceramic pigments: Technological behaviour, crystal structure and optical properties, *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (16), 3319 - 3329.
- Chandrappa G. T., Ghosh S., & Patil K.C., (1999). Synthesis and Properties of Willemite,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , and  $\text{M}^{2+}:\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  (M = Co and Ni), *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 7(5), 273 - 279.
- Llusar M., Forés A., Badenes J., Calbo J., Tena M., & Monrós G., (2001). Colour analysis of some cobalt-based blue pigments, *Journal of the European Ceramic Society*, 21(8), 1121 - 1130.
- Masslennikova G. N., Glebicheva A. I., & Fomina N.P., (1974). Willemite pigments with NiO addition, *Glass and Ceramics*, 8, 23 - 25.
- Masslennikova G. N., Fomina N. P., & Glebicheva A. I., (1975). Synthesis of iron-containing Willemite pigments, *Glass and Ceramics*, 4, 26 - 27.
- Chandra Babu B., Vengla Ra, Ravi M., & Babu S., (2017). Structural, microstructural, optical and dielectric properties of  $\text{Mn}^{2+}$ : Willemite  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  nanocomposites obtained by a sol-gel method, *J. Mol. Struct.*, 1127(5), 6 - 14.
- Dimtsov Ts., Markovska I., & Ibrev Ts., (2018). Synthesis and investigation of cobalt - willemite pigments, *Eurasian Union of Scientists (EUS)*, 5(50), 55-58.
- Dimitrov Ts., (2016). Synthesis and study of Co-doped willemite ceramic pigments, *Proc. of University of Ruse Angel Kanchev*, 55(10.1), 102 - 106.

TUE-SSS-CT(R)-05

---

## DETERMINATION OF METHANOL TRACKS IN KINDS OF HOMEMADE RAKIA<sup>5</sup>

---

**Pavlina Todorova – Student**

Department of Biotechnology and Food Technologies,  
University of Ruse “Angel Kanchev”, Branch Razgrad

**Chief Assistant Iliana Nikolova, PhD**

Department of Chemistry and Chemical Technologies,  
University of Ruse “Angel Kanchev”, Branch Razgrad  
Phone: +359 899892855  
E-mail: inikolova@uni-ruse.bg

**Abstract:** *The current article aims at carrying out a study to determine the amount of methanol in homemade grape and apricot distillate. The study was conducted according to established Bulgarian State Standard ( BDS ) methods. A certain amount of methanol has been found and it is within normal range for the respective sample.*

**Keywords:** *Methanol, Ethanol, Rakia, Adsorption*

### ВЪВЕДЕНИЕ

#### Каква напитка е ракията?

Ракията е високоалкохолна напитка, произвеждана масово в страните от югоизточна Европа (България, Сърбия). В по-ограничени количества се произвежда още в Румъния под името цуйка, в Италия - грапа и др. За производството и се използват основно селскостопански суровини: грозде (ферментирали гроздови джибри) и плодове от почти всички овощни видове в това число ябълки, круши, сливи, джанки, кайсии и др. ( Tsakov, D., 2003)

По отношение на алкохолно съдържание разнообразието е в доста широки граници (от 38-40 до 45-50 алкохолни градуса). Различие съществува и в цвета (от безцветен до златист, понякога и в конячни тонове).

Ароматът се дължи основно на изходната суровина и по-рядко на допълнително прибавени билки и други ароматични инградиенти. Ароматни съединения се образуват и при ферментацията, дестилацията и отлежаването. Окончателният вкус, цвят и аромат се оформят по време на отлежаването, което до голяма степен зависи от съда, в който протича, от продължителността на процеса и от температурата (Tsakov, D., 2006).

#### От какво зависи качеството на ракията?

В основни линии, качеството на ракията зависи от изходната суровина и от технологията:

➤ В категорията суровина влизат преди всичко продукти от селското стопанство - плодове, кореноплоди, зърно и др. От решаващо значение е тяхното технологично състояние. От зелени, развалени, повредени и гнили плодове не може да се очаква добиването на качествена ракия. От плодовете най-често се използват ябълки, круши, сливи, джанки, кайсии, праскови, дюли, малини, къпини и др. Берат се в технологична зрялост, когато са натрупали максимално количество захар и ароматни вещества.

---

<sup>5</sup> Докладът е представен на студентската научна сесия на Русенски университет филиал- Разград на 15.05.2018г. в секция Химични технологии с оригинално заглавие на български език: Откриване на следи от метанол в домашно произведена ракия

- Технологията обхваща следните технологични практики:
  - преценка на технологичната зрелост на изходната суровина
  - бране и транспортиране
  - преработка
  - алкохолна ферментация
  - дестилацията на ферментирания материал (режим на дестилацията)
  - коригиране на алкохолния градус
  - обработка за подобряване на цвета, вкуса и аромата на ракията
  - отлежаване на ракията (съд, условия и продължителност).
  - бутилиране - наливане на ракията в бутилки.

### **Метанол в ракиите**

Метанолът  $\text{CH}_3\text{OH}$  (метилов алкохол, дървесен спирт), представлява безцветна леко подвижна течност със слаб мирис на етанол (обикновен спирт). Кипи при  $65,7^\circ\text{C}$ . Запален гори с бледо син пламък. При окисляване се превръща в мравчен алдехид и мравчена киселина. Повечето от изследователите го смятат за по-силна отрова от етанола. Поради силното му токсично действие и през кожата не се допуска използването му и за фрикции (натривки).

Метанолът се среща в почти всички алкохолни напитки, като продукт на алкохолната ферментация. Количеството му в червените вина е около 150-160 mg/L, в розовите -90-100 mg/L и в белите до 70 mg/L. Гроздовата (джибровата) ракия съдържа до 2-3 g/L, а плодите до 5-6 g/L метанол. Изключение правят водката и мастиката, които се произвеждат от чист ректифициран етанол.

Основен източник за образуване и натрупване на метанол в спиртните напитки са съдържащите се в плодовете и в растителната тъкан пектинови вещества, в състава на които влизат протопектин, пектин, полизахариди, естери, на галоктуроновата киселина и др. По време на алкохолната ферментация под действието на пектолитичните ензими пектинът се разгражда на пектинова киселина и метанол (Tsakov, D., 2010).

## **ИЗЛОЖЕНИЕ**

### **Същност на метода**

Методът се основава на окисляването на съдържащия се в напитката метанол с калиев перманганат в сяркокисела среда до формалдехид, който дава виолетово оцветяване с фуксинсернистата киселина (реактив на Шиф). Интензитетът на полученото оцветяване се измерва с колориметър или спектрофотометър при дължина на вълната 570 nm (Chervenкова-Veleva, V. & Venkov, A, 2000).

### **Апаратура**

- спектрофотометър, мерителни колби, пипети, ерленмайерови колби

### **Реактиви и разтвори**

- калиев перманганат, сярна киселина, оксалова киселина, фуксинсернистата киселина (реактив на Шиф), етанол (несъдържащ метанол), метанол, проба за анализ

### **Подготовка на определянето**

Пробата за анализ на безцветни и несъдържащи екстрактни вещества напитки (плодови дестилати, винени дестилати и др.) се разрежда при необходимост до 30%.

### **Извършване на определянето**

При извършване на определянето са спазени изискванията на БДС 7404-79. Използвани са реактиви със степен на чистота ч.з.а. и дестилирана вода. Пробите са приготвени съобразно методика по БДС стандарт.

Всяка проба е заложена поотделно, за да се гарантира пълната еднаквост на времето за манипулациите. Интервалът на престой на всяка проба след залагането ѝ е 150 min.

Резултатите от спектрофотометъра се отчитат по стандартна крива.

### Построяване на стандартната крива

Паралелно с изследваните проби се залагат и стандартни разтвори с определено съдържание на метанол. Стандартните разтвори се приготвят по следния начин: 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7 mL метанол се поставя в мерителни колби от 100 mL и се доливат до марката с 30% етанол.

Залагането на стандартните разтвори се извършва по същият начин, както и на определяните компоненти. Въз основа на отчетената абсорбция се построява стандартна права в равнинната координатна система, като на ординатната ос се нанасят отчетените абсорбции, а на абсисната – концентрациите на метилов алкохол (mL/100mL).

В таблица 1 са дадени резултатите, получени за построяването на стандартната крива:

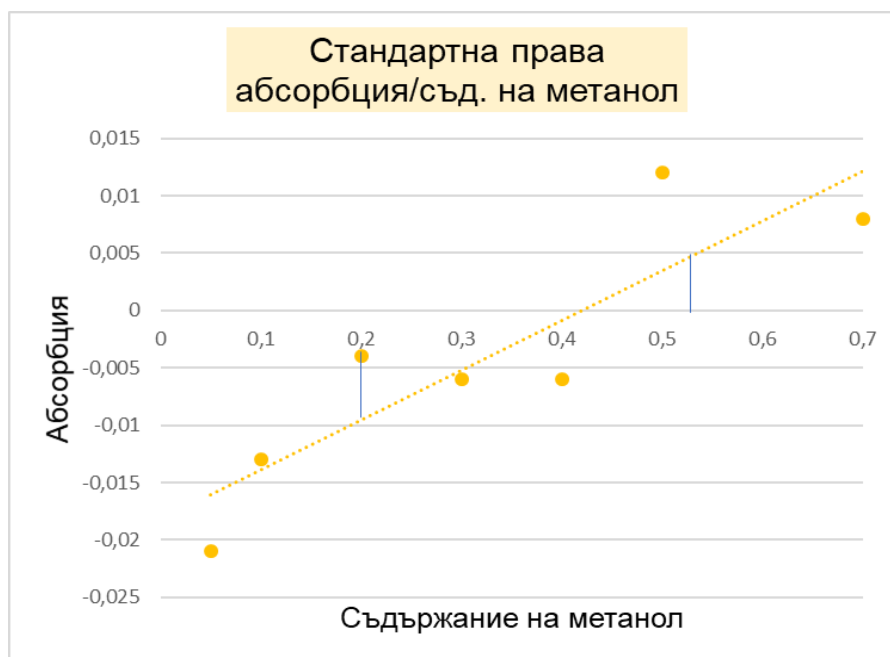
Таблица 1. Абсорбция на приготвените разтвори

Съдържание на метанол	Измерена абсорбция
0,05	-0,021
0,1	-0,013
0,2	-0,004
0,3	-0,006
0,4	-0,006
0,5	0,012
0,7	0,008

Стойностите на абсорбцията измерена за домашната ракия са съответно:

- за гроздова – 0,004

- за кайсиева - -0,009



Фиг. 1 Стандартна права спрямо измерената абсорбция на разтвори с известна концентрация и нанесени стойности на разтворите с неизвестна концентрация



### Изчисляване на резултатите

Съдържанието на метанол X в пробата, g/L, се определя по формулата:

$$X = A \cdot K \cdot 0,796 \cdot 10 \quad \text{където:}$$

A – количеството метанол в изследваната проба, отчетено по стандартната права, mL/100mL

K – коефициентът на разреждане = алкохолно съдържание, % (об.)/30

0,796 – плътността на метанол

10 – коефициент за преизчисляване на резултата в  $\text{dm}^3$

ЗА ГРОЗДОВИЯТ ДЕСТИЛАТ:

$$X = 0,2 \cdot 30\% \cdot 0,796 \cdot 10 = 0,4776 \text{ g/L}$$

ЗА КАЙСИЕВИЯТ ДЕСТИЛАТ:

$$X = 0,53 \cdot 30\% \cdot 0,796 \cdot 10 = 1,26566 \text{ g/L}$$

### ИЗВОДИ

Изследвани са два вида домашно произведена ракия. От получените резултати може да се направи извод, че и в двете проби има метанол. Резултатите показват съдържание 0,4776g/L в гроздовият дестилат и 1.2656g/L в кайсиевият. Получените резултати, сравнени с литературните стойности показват, че наличието на метанол в пробите съответства на допустимото количество.

### REFERENCES

Chervenкова-Veleva, V., Venkov, A,(2000). Rakovodstvo za laboratorni uprezhnenia po organichna himia, Plovdiv, UI „Paisiy Hilendarski“

Tsakov, D. (2003) Proizvodstvo na domashni vina i rakii, Sezoni 7 OOD

Tsakov, D. (2006) 64 unikalni retsepti za domashno proizvodstvo na rakia. Dionis, Sofia

Tsakov, D. (2010) Greshki, slabosti i propuski v proizvodstvoto na rakii i vina. Dionis, Sofia

TUE-SSS-BFT(R)-01

---

## GOAT MILK YOGURT AS A POTENTIALLY FUNCTIONAL FOOD<sup>6</sup>

---

**Assoc. Prof. Cristina Popovici, PhD**

Department of Food and Nutrition, Faculty of Food Technology

Technical University of Moldova

E-mail: cristina.popovici@toap.utm.md

**Renata Brînză, BSc Student**

Department of Food and Nutrition, Faculty of Food Technology

Technical University of Moldova

E-mail: renata.brinza1@gmail.com

**Anatoli Cartasev, Young Scientist**

**Olga Migalatiev, Young Scientist**

**Nina Bogdan, Young Scientist**

Laboratory of Food Biotechnology, SPIHFT, Moldova

**Roman Golubi, Young Scientist**

Laboratory of Food Quality Assurance, SPIHFT, Moldova

**Irina Grumeza, Young Scientist**

**Ghenadie Coev, PhD**

**Vavil Caragia, PhD**

Laboratory of Food Technology, SPIHFT, Moldova

**Abstract:** *Recently, there is a growth in the usage of goat's milk products, which have valuable nutritional properties for humans and can be positioned as a healthy diet product. Goat milk and goat's milk dairy products can be used as a part of a therapeutic nutritional program for all categories of the population as well as for kids and cow's milk sensitive people. In this study goat milk was analyzed for chemical composition. The research also includes recipes and technological schemes developed for the production of yoghurts from goat milk with increased nutritional value due to the introduction of industrial tomato waste CO<sub>2</sub> - extract containing such antioxidants as beta-carotene, lycopene and tocopherol. The antioxidant activity of the extract was determined by the DPPH free radical method. The obtained yoghurts were analyzed in terms of chemical composition and organoleptical properties.*

**Key words:** *goat milk, yoghurt, CO<sub>2</sub> - extract, chemical composition, biological properties.*

### INTRODUCTION

Goat milk has a promising source of protein, vitamins, minerals and fatty acids (Asresie A. & Adugna M., 2014; Beshkova D.M., Simova E.D., Dimitrov Zh.P. & Simov Zh.I., 2011; Domagała J., 2008). Goat milk has better digestibility, reduced allergenicity, due to the low content of lactose (Hassan F.A.M., Abbas H.M., Abd El-Gawad M.A.M. & Enab A.K., 2014; Paz N.F., Oliveira E.G., Kairuz M.S.N. & Ramon A.N., 2014). From goat milk usually is obtained butter, yogurt, sour milk, etc. Fermented dairy products have delicious sensory properties, fine consistency and pleasant specific taste. Especially fermented goat milk products have significant commercial potential, large destination and multiple health benefits for population. Considering the importance of fermented dairy products from goat milk, which are in demand on internal and external markets, elaboration of the technological process for manufacturing of the products is necessary.

---

<sup>6</sup> Докладът е представен на студентската научна сесия на филиал Разград, проведена на 15.05.2018г. в секция „Биотехнологии и хранителни технологии” с оригинално заглавие на английски език: Goat milk yogurt as a potentially functional food.

Internationally the theme proposed for research is carried out on the preparation and optimization of manufacturing technology of yougurt from goat milk (Aswal P., Shukla A. & Priyadarshi S., 2012; Garcia V., Rovira S., Boutoial K. & Lopez M.B., 2014; Ribeiro A.C. & Ribeiro S.D.A., 2010). There are also conducted research on the analysis of physical-chemical, microbiological and sensorial properties of yougurt from goat and cow milk (Serhan M., Mattar J. & Debs L., 2016). There are comparative studies on influence of the incorporation of synthetic and natural preservatives on the yoghurt characteristics (Caleja C., Barros L., Antonio A.L., Carocho M., Oliveira M.B.P.P. & Ferreira I.C.F.R., 2016). Some researchers conducted studies regarding the improvement of goat milk yougurt by adding aromatic oils and plant (Abou Ayana I.A.A. & Gamal El Deen A.A., 2011). The study conducted by scientists from Bulgaria showed the possibility of yougurt supplimentation with fruit juice (Boycheva S., Dimitrov T., Naydenova N. & Mihaylova G., 2011). Documented results are aimed to understand the correlation between fortification with shell pineapple and physico-chemical and rheological properties of yogurt with probiotics (Saha B.N.P., Vasiljevica T., McKechnieb S. & Donkor O.N., 2016). The results of researchers from Sri Lanka have shown that incorporation of beetroot juice can be an insight to improve the characteristic organoleptic properties of goat milk (Abou Ayana I.A.A. & Gamal El Deen A.A., 2011). A group of scientists studied the effect of Cinnamomum verum yogurt fortification with Allium sativum and the bifidobacteria (Shori A.B. & Baba A.S., 2015).

The aim of this study is to develop and diversify fermented goat milk products with functional potential, by adding lactic acid bacteria obtained from natural sources with symbiotic properties and bioactive compounds.

## **MATERIALS AND METHODS**

### **Materials**

As components for obtaining experimental samples of yougurt, goat milk, starter culture, fruits (apple and prunes), sugar, cinnamon and vanilla CO<sub>2</sub> - extract of industrial tomato waste were used. Tomato waste was collected from the industrial scale production of tomato juice at "Orhei-Vit" JSC, Orhei, Republic of Moldova. All materials used correspond to requirements for quality of the specifications and technical documentation.

### **Chemicals**

1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) as free radical form (95% purity) was supplied by Sigma-Aldrich. Ethanol (99.9%), methanol (99.8%), chloroform, glacial acetic acid, potassium hydroxide, phenolphthalein, potassium iodide, sodium thiosulfate (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> × 5H<sub>2</sub>O) and starch were provided by Eco-Chimie Ltd (Chisinau, Moldova). All the chemicals used were of HPLC or analytical grade. Distilled water was used throughout.

### **Supercritical CO<sub>2</sub> extraction**

The supercritical extraction with carbon dioxide from tomato waste was carried out under laboratory conditions at the HA 120-50-01C pilot plant. The technical parameters of the installation are: P<sub>max</sub>=50 MPa (500 atm), T<sub>max</sub>= 75°C, volume of the extractor vessel –1,0 l and maximum extract volume–0,6 l. From the storage tank, the carbon dioxide is pumped through the heat exchanger into the extractor vessel with raw material –tomato waste.

Using the pressure and temperature control system the required extraction pressure and temperature were created in the extractor vessel. Once the supercritical CO<sub>2</sub> and the feed reach equilibrium in the extraction vessel, through the manipulation of pressure and temperature to achieve the operating conditions, the extraction process proceeded. The mobile phase, consisting of the superctitical CO<sub>2</sub> fluid and the solubilized components, is transferred to the separators I and II where the fluid is reduced by decreasing the pressure of the system. The extract precipitates in the I or II separator while the superctitical CO<sub>2</sub> fluid is either released to the atmosphere or recycled back to the extractor.

### **DPPH Assay**

The radical scavenging activity of CO<sub>2</sub> – extracts from tomato waste as well as the kinetics of inhibition of free radicals were studied in terms of radical scavenging ability using the stable DPPH<sup>•</sup>

method. 0.1 ml of the extract sample was added to 3.9 ml of 60  $\mu$ M solution of DPPH $\cdot$  in methanol. The reaction was carried in dark and the absorbance was recorded at 515 nm to determine the concentration of remaining DPPH $\cdot$ . Methanol as instead of DPPH $\cdot$  solution was used as blank solution. The values of [DPPH $\cdot$ ]<sub>t</sub> at each reaction time were calculated according to the standard curve. The reaction was carried in dark and the absorbance was recorded at 515 nm to determine the concentration of remaining DPPH $\cdot$ . Methanol as instead of DPPH $\cdot$  solution was used as blank solution. The values of [DPPH $\cdot$ ]<sub>t</sub> at each reaction time were calculated according to the standard curve. Concentration range of DPPH was of 0.38-38  $\mu$ g/ml ( $A_{515\text{ nm}} = 0.0293 [\text{DPPH}\cdot]_t - 0.0072$ ), where the concentration [DPPH $\cdot$ ]<sub>t</sub> is expressed in  $\mu$ g/ml). The coefficient of linear correlation of the above relation is  $R = 0.9999$ . The radical scavenging activity (RSA) was calculated using the equation:

$$\text{RSA} = 100\% \cdot ([\text{DPPH}\cdot]_0 - [\text{DPPH}\cdot]_{30}) / [\text{DPPH}\cdot]_0$$

where [DPPH $\cdot$ ]<sub>0</sub> is the concentration of the DPPH $\cdot$  solution (without sample) at t=0 min and [DPPH $\cdot$ ]<sub>30</sub> is the remained DPPH $\cdot$  concentration at t=30 min. Lower [DPPH $\cdot$ ]<sub>t</sub> in the reaction mixture indicates higher free radical scavenging activity.

#### Chemical composition

The quantification of ashes, fat content and proteins was carried out in the goat milk and yougurt samples according to the AOAC Official Methods AOAC 16.006, AOAC 945.16 and AOAC 958.48 respectively. All the determinations were performed in duplicate.

#### Statistical analysis

Variance analysis of the results was carried out by least square method with application of Microsoft Office Excel program. Differences were considered statistically significant if probability was greater than 95% ( $q < 5\%$ ). All assays were performed at room temperature,  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Experimental results are represented according to standard rules.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Analysis of antioxidant properties of tomato waste extracts

In this study was used a tomato waste extract, developed by the Institute of Food Technologies of the Republic of Moldova in the framework of the Food Technology Laboratory under the guidance of Professor Vavil Caragia (Migalatiev O., 2017; Popovici C., Migalatiev O. *et al.*, 2017; Popovici C., Migalatiev O. *et al.*, 2018).



Fig. 1. Appearance of tomato waste and their extract used in the study

For the used tomato waste extract, was taken the UV spectrum, on which peaks of such biologically active substances as polyphenolic compounds (380 nm), beta-carotene (420-480 nm) and tocopherol (680 nm) were recorded. The resulting spectrum is shown in Fig. 2.

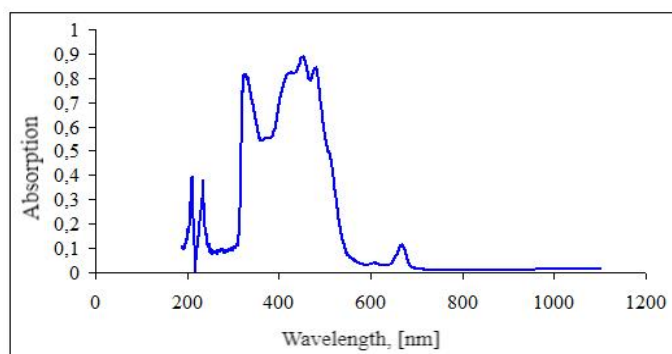


Fig. 2. UV spectrum of the tomato waste extract

Subsequently, in the study was analyzed the antioxidant activity of the extract, the interaction in time, of the free radical of DPPH and the extract is shown in Fig. 3.

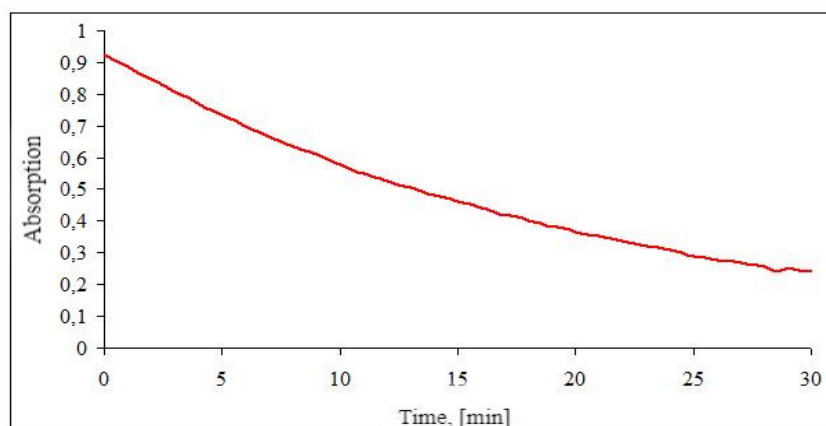


Fig. 3. The interaction in time of the free radical DPPH and the extract

Based on the obtained experimental data, the antioxidant activity of the DPPH tomato waste extract was calculated, which value is 87.5%. Subsequently, the studied extract was used in developing the yoghurt recipes based on goat milk and flavoring food ingredients.

#### Analysis of the chemical composition of goat milk

In this study, a comparative analysis of the fat, protein, fat and ash content of the goat milk was made. Table 1 presents experimental data on the chemical composition of goat milk.

Table 1. The chemical composition of goat milk, g / 100g

№	Indicator name	Content, g
1.	Protein content, g	3,35±0,01
2.	Fat content, g	1,5±0,02
3.	Lactose content, g	4,52±0,01
4.	Ash content, g	0,8±0,01

The lactose content of raw goat milk was determined in accordance with the standard method ISO 22662: 2007, which provides high performance liquid chromatography (HPLC) with refractometric detection.

#### The recipe development and technology for obtaining goat milk yoghurt

Goat milk, given its chemical composition is more valuable, compared to cow's milk. Because of the goat milk proteins and fats molecule structure, these substances are easily absorbed by the human body. A special interest have hypoallergenic and biological properties of goat milk.

The technology of goat's milk products requires serious theoretical and practical elaboration. High-tech food products based on goat milk, cheeses, yoghurts and other protein products can provide a rational, full and healthy diet for the population.

As a result of the enzymatic activity of the probiotic microorganisms of the starter, the protein and carbohydrate component of goat's milk is modified, which facilitates the easy assimilation of goat yoghurt by the body. Goat yoghurt is a source of calcium and phosphorus, contains valuable animal protein, a number of vitamins (B<sub>2</sub> and B<sub>12</sub>) and mineral compounds (copper, potassium, magnesium, selenium). Included in the composition of the starter microorganisms contribute to the normalization of the intestinal microflora inhibiting the development of decay processes.

The tomato waste extract addition enriches the biological value of this product due to contained in it lycopene, beta-carotene, tocopherol and polyphenolic compounds.

In this study, recipes and appropriate samples of yoghurts based on goat milk were developed. These formulations are presented in Table 2.

Table 2. Recipes of yoghurt samples (yield 100 g)

Ingredients	<i>Samples of the studied yoghurt</i>				
	Cow milk yoghurt	Goat milk yoghurt	Goat milk yoghurt with vanilla	Goat milk yoghurt with apple and cinnamon	Goat milk yoghurt with prunes and vanilla
Cow milk	90	-	-	-	-
Goat milk	-	82	82	72	72
Tomato waste extract		3	3	3	3
Starter culture	10	10	10	10	10
Apple paste	-	-	-	10	-
Prunes paste	-	-	-	-	10
Sugar	-	-	4	4	4
Cinnamon	-	-	-	1	-
Vanilla	-	-	1	-	1
Total:	100	100	100	100	100

The investigated yoghurt samples were examined for protein, fat and ash content. The experimental obtained data are presented in Table 3.

Table 3. Chemical composition of the studied yoghurts

Ingredients	<i>Samples of the studied yoghurt</i>				
	Cow milk yogurt	Goat milk yogurt	Goat milk yogurt with vanilla	Goat milk yogurt with apple and cinnamon	Goat milk yogurt with prunes and vanilla
Protein content, g	2,5±0,1	2,5±0,2	2,5±0,1	2,5±0,1	2,5±0,2
Fat content, g	1,5±0,2	1,5±0,1	1,5±0,1	1,5±0,1	1,5±0,1
Ash content, g	0,7±0,1	0,7±0,1	0,7±0,1	0,7±0,2	0,7±0,2

### **The study of the organoleptic properties of yogurt from goat's milk**

In this study, an organoleptic evaluation of the quality of the yoghurt samples was performed. During the analysis of this product, a tasting commission was created. To each tasting participant was presented a special developed tasting sheet, samples of yoghurts in plastic, disposable cups and mineral water.

Based on the described organoleptic standard characteristics for yoghurts, it can be said that in appearance and consistency, yoghurt should be a homogeneous mass, moderate viscous, with the

addition of thickening agents or stabilizing additives - jelly or creamy. Inclusions of insoluble particles characteristic for the introduced components are allowed. Smell and taste is characteristic to a sour milk, without foreign flavors and smells, moderate sweet taste (when working with sweetening ingredients), with the appropriate taste and flavor of the introduced ingredients. The color, according to the standard, must be milky white or of the color of induced components, homogeneous or interspersed with insoluble particles

Based on the received data from the tasting commission, estimates were made for each quality index of the tested yoghurt samples, which are shown in Fig. 4.

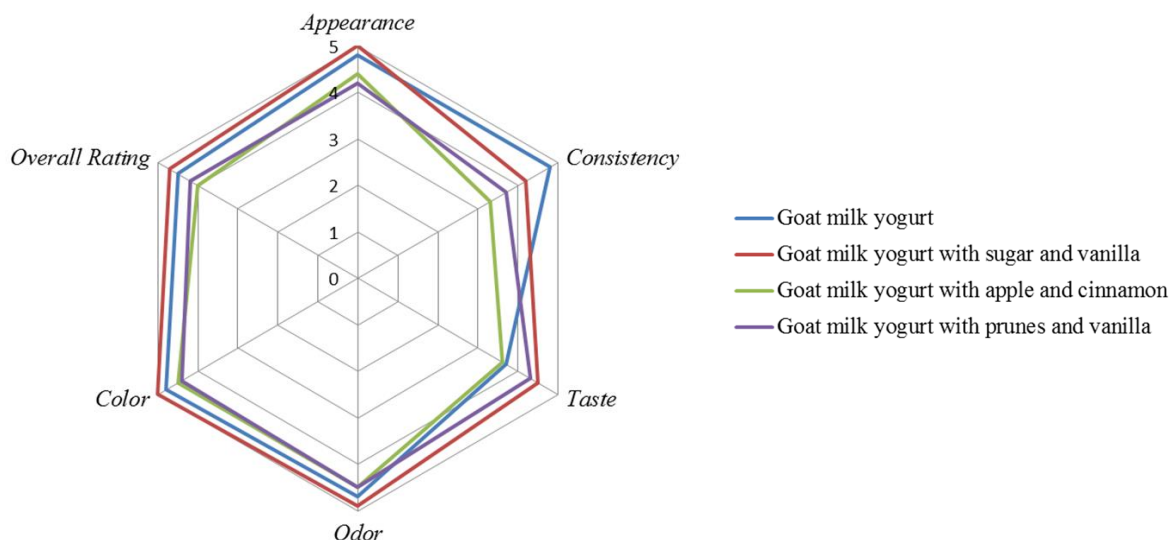


Fig. 4. General diagram of organoleptic evaluation of yoghurt

According to Fig. 4, which was made on the data obtained from the tasting commission, we can conclude that the most acceptable yoghurt from goat milk is yoghurt with the addition of sugar and vanilla. Almost all members of the commission gave their preference to this type of yoghurt, describing it as the most delicious yoghurt. As for the apple and cinnamon yoghurt and prunes and vanilla yoghurt samples, the commission gave them the same preference, but to a lesser extent in comparison with the sugar and vanilla sample.

## CONCLUSIONS

In this study, the antioxidant activity of the tomato waste extract was determined, which was 87.5%. The interaction between the extract and the free radical DPPH was also analyzed. The chemical composition of the goat milk sample was determined, namely, the protein content is 3.35 g / 100 g, the fat content is 1.5 g / 100 g, the lactose content is 4.52 g / 100 g and the ash is 0.8 g / 100 g. Formulations and technology of goat milk yoghurt production with the introduction of tomato waste extract and flavoring food ingredients such as apple paste, prunes, cinnamon, vanilla, sugar have been developed. The organoleptic properties of the obtained yoghurt samples were evaluated, which showed that yoghurt from goat milk with addition of sugar and vanilla, apple paste and prunes possesses the most pleasant flavor properties. The chemical composition of the yogurt was determined, namely the protein content was 2.5 g / 100 g, fat 1.5 g / 100 g and ash 0.7 g / 100 g.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was done in the framework of Independent Project for Young Researchers 16.80012.51.23A "Innovative product from goat milk with high biological properties" (InoBioProd), cofounded by the Ministry of Agriculture and Food Industry and coordinated by the Academy of Science of Moldova.

## REFERENCES

- About Ayana I.A.A., Gamal El Deen A.A. (2011) Improvement of the properties of goat's milk Labneh using some aromatic and vegetable oils. *International Journal of Dairy Science*, Volume 6 (2), p. 112-123.
- Asresie A., Adugna M. (2014) Bioactive Properties of Goat Milk: It's Hypoallergenic, Nutritional and Therapeutic Significance: A Review. *Global Journal of Animal Scientific Research*, Volume 2 (4), p. 315-320.
- Aswal P., Shukla A., Priyadarshi S. (2012) Yoghurt: Preparation, characteristics and recent advancements. *Cibtech Journal of Bio-Protocols*, Volume 1 (2), p. 32-44.
- Beshkova D.M., Simova E.D., Dimitrov Zh.P., Simov Zh.I. (2011) Enhancing Proteolytic Activity, Nutritional and physiological benefits of caprine yogurt. *Proceedings of IDF International Symposium on Sheep, Goat and other non-Cow Milk*, 16-18 May 2011, Athens, Greece, p. 154-156.
- Boycheva S., Dimitrov T., Naydenova N., Mihaylova G. (2011) Quality characteristics of yogurt from goat's milk, supplemented with fruit juice. *Czech Journal of Food Science*, Volume 29 (1), p. 24-30.
- Caleja C., Barros L., Antonio A.L., Carocho M., Oliveira M.B.P.P., Ferreira I.C.F.R. (2016) Fortification of yogurts with different antioxidant preservatives: A comparative study between natural and synthetic additives. *Food Chemistry*, Volume 210, p. 262-268.
- Domagała J. (2008) Sensory evaluation and rheological properties of yogurts prepared from goat, cow and sheep milk. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities*, Volume 11 (3), p. 1-8.
- Garcia V., Rovira S., Boutoia K., Lopez M.B. (2014) Improvements in goat milk quality: A review. *Small Ruminant Research*, Volume 121 (1), p. 51-57.
- Hassan F.A.M., Abbas H.M., Abd El-Gawad M.A.M., Enab A.K. (2014) Goats dairy products as a potentially functional food. *Life Science Journal*, Volume 11 (9s), p. 648-657.
- Migalatiev O. (2017) Optimisation of operating parameters for supercritical carbon dioxide extraction of lycopene from industrial tomato waste, *Ukrainian Food Journal*, Vol. 6, Is. 4, pp. 698-716.
- Paz N.F., Oliveira E.G., Kairuz M.S.N., Ramon A.N. (2014) Characterization of goat milk and potentially symbiotic non-fat yogurt. *Food Science and Technology (Campinas)*, Volume 34 (3), p. 629-635.
- Popovici C., Migalatiev O., Golubi R., Caragia V., Cartasev A., Coev Gh., Bogdan N., Grumeza I. (2017) Smart valorisation of industrial tomatoes by-products, *NEFOOD 2017*, p. 42.
- Popovici C., Migalatiev O., Golubi R., Caragia V., Cartasev A., Coev Gh., Bogdan N., Grumeza I. (2018) Turning tomato industrial waste into a resource of bioactive compounds. *84 International scientific conference of young scientist and students "Youth scientific achievements to the 21st century nutrition problem solution"*, Book of abstract, Part 1, p. 51.
- Ribeiro A.C., Ribeiro S.D.A. (2010) Specialty products made from goat milk. *Small Ruminant Research*, Volume 89, p. 225-233.
- Saha B.N.P., Vasiljevica T., McKechnie S., Donkor O.N. (2016) Physicochemical, textural and rheological properties of probiotic yogurt fortified with fibre-rich pineapple peel powder during refrigerated storage. *LWT – Food Science and Technology*, Volume 65, p. 978-986.
- Serhan M., Mattar J., Debs L. (2016) Concentrated yogurt (Labneh) made of a mixture of goats' and cows' milk: Physicochemical, microbiological and sensory analysis. *Small Ruminant Research*, Volume 138, p. 46-52.
- Shori A.B., Baba A.S. (2015) Survival of Bifidobacterium bifidum in cow- and camel milk yogurts enriched with Cinnamomum verum and Allium sativum. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, Volume 18, p. 7-11.



TUE-SSS-BFT(R)-02

---

## INVESTIGATION THE PROCESS OF SUPERFINE GRINDING OF COMPONENTS OF PHARMACEUTICAL AND COSMETIC PRODUCTS ON THE BEAD MILL <sup>7</sup>

---

**Kateryna Hrininh, Master student**

**Ruslan Hordeichuk, Student**

Department of Machines and apparatus of food and pharmaceutical productions

National University of Food Technologies, Ukraine

E-mail: neackriss@gmail.com

**Assoc. Prof. Oleksii Gubenia, PhD**

Department of Machines and apparatus of food and pharmaceutical productions

National University of Food Technologies, Ukraine

Phone: +380989612869

E-mail: gubena@meta.ua

*The process of grinding the components of pharmaceutical and cosmetic preparations in a bead mill is considered. The degree of grinding was measured with a "Klin" grindometer, the temperature was measured by a contactless pyrometer, the power was measured by current clamps. The smaller the particle size and the higher density of the suspension, the greater the energy required to conduct the process, and the more heat will be released. When grinding titanium dioxide over a period of 0 to 30 minutes, the power increases from 205 to 209 W, with the most intensive increase observed in the interval from 5 to 10 minutes at 2.33 W. In addition, the temperature of the suspension increases from 21.9 to 23.4 °C, the density of the suspension increases from 889 to 1176 kg/m<sup>3</sup>, and the particle size decreases from more than 100 µm to 10 µm, the most intensive grinding in the first 5 minutes of the process. When the quinacridone red Red 122 is grinded, the power is increased from 205 to 210 W, the slurry temperature is from 22.4 to 24.3 °C, the density is from 870 to 952 kg/m<sup>3</sup>, and the particle size decreases from more than 60 µm to 2 µm, while the most intensive grinding occurs in the first 5 minutes of the process.*

*Key words: grinding, beads, mill, pharmacy, cosmetics, suspension.*

### INTRODUCTION

In the modern production of pharmaceuticals and cosmetics, a high degree of grinding of the raw material for further use is of great importance. During the storage and transportation of raw materials, the particles get stick together, forming agglomerates. In addition, the powder particles have an irregular shape and a non-uniform particle size distribution. Such raw materials can't give the product the necessary efficiency and quality. Therefore, the obligatory stage in the manufacture of cosmetics and pharmaceuticals is the grinding stage (Drögemeier, R., Leschonski, K. 1994).

### EXPOSITION

#### Research Methodology

#### Materials

The following materials were used for the research: vaseline oil perliquidum pharmaceutical, white pigment titanium dioxide (food additive E171) pharmaceutical, pigment quinacridone red Red 122.

---

<sup>7</sup> Докладът е представен на студентската научна сесия на филиал Разград, проведена на 15.05.2018г. в секция „Биотехнологии и хранителни технологии“ с оригинално заглавие на английски език: Investigation the process of superfine grinding of components of pharmaceutical and cosmetic products on the bead mill.

**Vaseline oil perliquidum pharmaceutical** - mineral oil, a mixture of liquid hydrocarbons of petroleum distillate. The quality of vaseline oil is characterized by its color. It is determined by the Saybolt scale. The dark one is "- 16", the light one is 30 (Kanda, Y., Kotake, N., 2007).

Vaseline oil in pharmaceuticals is used as a basis for creating multi-component ointments and creams, injectable suspensions, as a solvent for some medicines, and as a separate medicinal product. In the cosmetic industry, oil is used as a base for the preparation of a wide range of creams, but only if it has been multistage cleaned and completely cleared of foreign smell and impurities. Also, it is used in the production of decorative cosmetics (Kanda, Y., Kotake, N., 2007).

Appearance: colorless, clear, oily liquid. Virtually insoluble in water, slightly soluble in ethanol 96%, mixed with carbohydrates. Color (Saybolt) - +30. The kinematic viscosity at 40 °C is 11-15 cSt. Dynamic viscosity at 20 °C is 33-45 MPa·s. The relative density at 20 °C is 818-880 kg/m<sup>3</sup> (Kanda, Y., Kotake, N., 2007).

**Titanium dioxide (titanium white, E171)** is a white pigment. In the pharmaceutical industry, titanium dioxide is used for high chemical cleanliness to provide a high whitening and crusting effect. It is used for cosmetic products for giving white color and light tightness. In addition, it is used for the preparation of concentrated pigment pastes for various types of lipsticks, lip glosses, nail polishes, powders, tonal creams and other decorative products (Kanda, Y., Kotake, N., 2007).

Appearance: powder from white to slightly colored. The residue on the sieve with a mesh of 45 µm is 0.08%. Bulk density of 82 kg/m<sup>3</sup>; Specific density 4 000 kg/m<sup>3</sup>. Insoluble in water and organic solvents (Kanda, Y., Kotake, N., 2007).

**Quinacridone red Red 122.** Universal dry pigment, which has a stable purple hue among the violet-red pigments. It also has an increased stability of flocculation, good flowability. Used in the cosmetic industry for the preparation of concentrated pigment pastes for various types of lipsticks, lip glosses, nail polish (Kanda, Y., Kotake, N., 2007).

Appearance: powder of bright red color with a blue hue. Specific density is 1460 kg/m<sup>3</sup>; bulk density 540 kg/m<sup>3</sup>; The residue on the sieve with a mesh of 320 µm is 23,4%; the average particle size is 0,09 µm; specific surface area of 59 m<sup>2</sup>/g. Resistant to acids, alkalis, water, organic solvents (Kanda, Y., Kotake, N., 2007).

## METHODS

### Experimental installations were used:

**Bead laboratory mill.** Equipped with three capacity (glasses) with a shirt for water cooling and a sampler on the lid of a glass with a sieve cartridge. The rotor consists of a shaft on which 4 guide discs with 4 symmetrically located holes with a diameter of 1 cm are fixed. The working members are a glass bead that has a diameter of 2 mm. The motor operates at 380 V with a current of 1.0 A with a rotor speed of 1350 rpm (Salenko, YU., 2008; Rowe, W.B., 2014; Mende, S., Rappl, M., 2014).

**Pyrometer** is a non-contact digital thermometer. Infrared principle of action. The temperature range is -50 °C to + 330 °C (-58 °F to 626 °F). The accuracy is ±1.5% (Nakach, M., Authelin, J., Agut, C., 2017; Rowe, W.B., 2014).

**Grindometer "Klin"** is intended for the analysis of the particle size and agglomerates in determining the degree of grinding when testing pigmented suspension materials in different measuring ranges. The measuring range is from 0 to 100 µm. The scale division is 10 µm. The limit of the permissible absolute error is ±10 µm. Dimensions: measuring plate - 175×35×20; The scraper is 60×40×6 mm (Nakach, M., Authelin, J., Agut, C., 2017; Rowe, W.B., 2014).

**The current clamps** is a model of a multimeter with clamps, which opens up to a width of 5 cm. Clamps work on the principle of electromagnetic induction.

With it, you can measure AC and DC voltage, resistance, temperature, test diodes, ring connections, measure frequency. Equipped with a liquid crystal display with a resolution of 3½, which displays the results of all measurements (Nakach, M., Authelin, J., Agut, C., 2017; Rowe, W.B., 2014).

The scheme of the experimental setup is shown in Fig.1 (Mende, S., Rappl, M., 2014; Rowe, W.B., 2014).

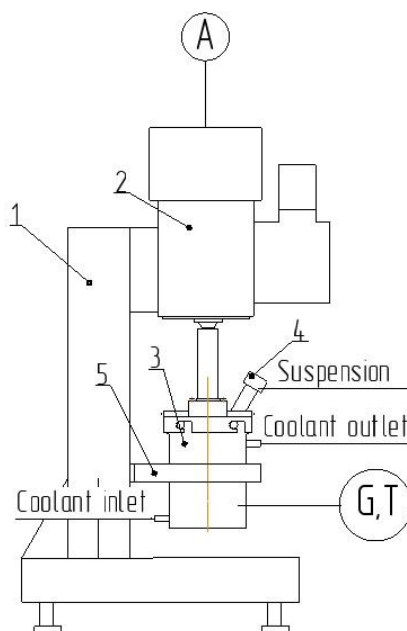


Fig.1. The scheme of the experimental setup: 1 – bedplate; 2 – motor; 3 – glass; 4 – sampler; 5 – clamp.

The preparation of the samples was as follows: in three clean glasses with a volume of 250 ml hung pigments and vaseline oil according to the following recipe (Nakach, M., Authelin, J., Agut, C., 2017; Rowe, W.B., 2014):

Composition A: vaseline oil - 250 g;

Composition B: titanium dioxide 50 g, vaseline oil 200 g;

Composition C: Red 122 - 30 g, vaseline oil - 200 g.

There were weighed on an analytical scale with a precision of 0.01 g. The compositions B and C were mixed on an agitator.

Composition A was tested for temperature only. Compositions B and C were tested for the temperature of the suspension by means of a pyrometer, the particle size with a "Klin" grindometer, the density before and after the test was determined by means of formula:

$$\rho = \frac{m}{V}, \text{kg/m}^3 \quad (1.1)$$

After testing, the compositions took turns taking part in the experiment (Nakach, M., Authelin, J., Agut, C., 2017; Rowe, W.B., 2014).

The bead mill operated in a batch mode with cooling, after each experiment the installation was washed. The samples were analyzed and the instruments readings were taken every 5 minutes for 30 minutes. The obtained samples were analyzed for the degree of grinding by a grindometer, the pyrometer measured the temperature of the suspension, the amperage at three phases was measured with a current clamps (Salenko, YU., 2008; Drögemeier, R., Leschonski, K. 1994).

## RESULTS AND DISCUSSION

The results of the research are shown in the graphs below. The graphs show that the greatest power is consumed for grinding the suspension of titanium dioxide (Fig. 1), which may be due to the fact that the suspension has the highest density after grinding - 1,176 kg/m<sup>3</sup> (Fig. 5), as well as the largest size of agglomerates at the beginning of the experiment (more than 100 µm). In addition, less heat is produced by grinding a suspension of titanium dioxide than the grinding of a suspension of quinacridone red Red 122 (Figure 4), although Red 122 has a greater bulk density (540 kg/m<sup>3</sup>) than titanium dioxide (82 kg/m<sup>3</sup>), which can also be related to the density of the suspension (Hrininh, K., Gubenia, O., Dimitrov TS., 2018).

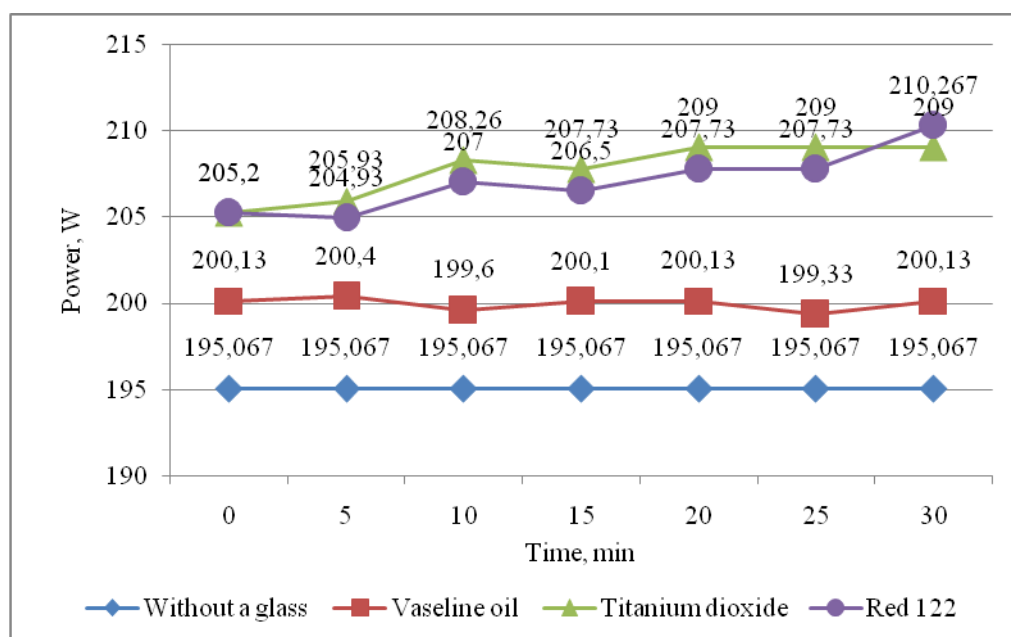


Fig. 2. Change in power, W.

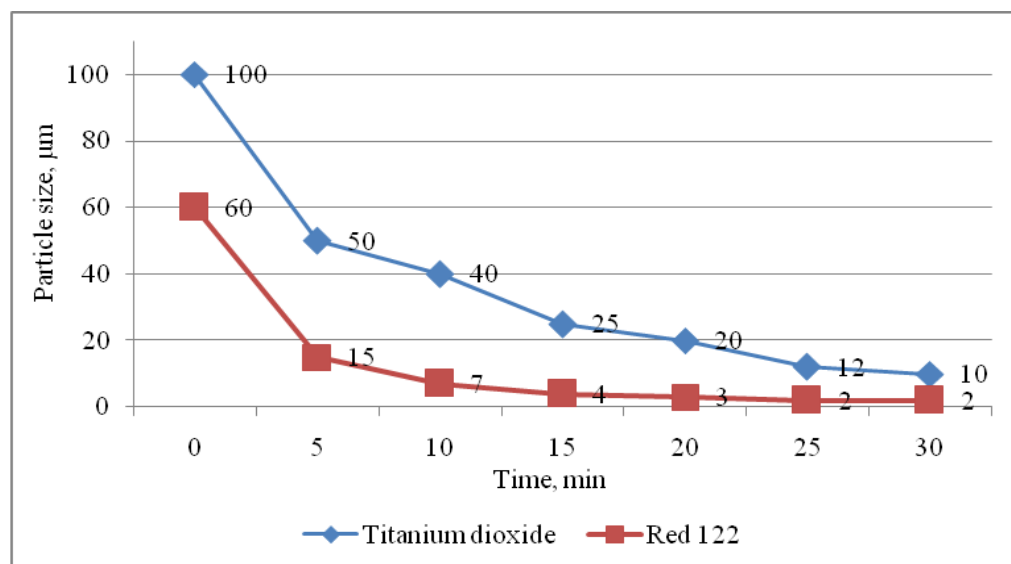


Fig.3. Change in particle size, μm.

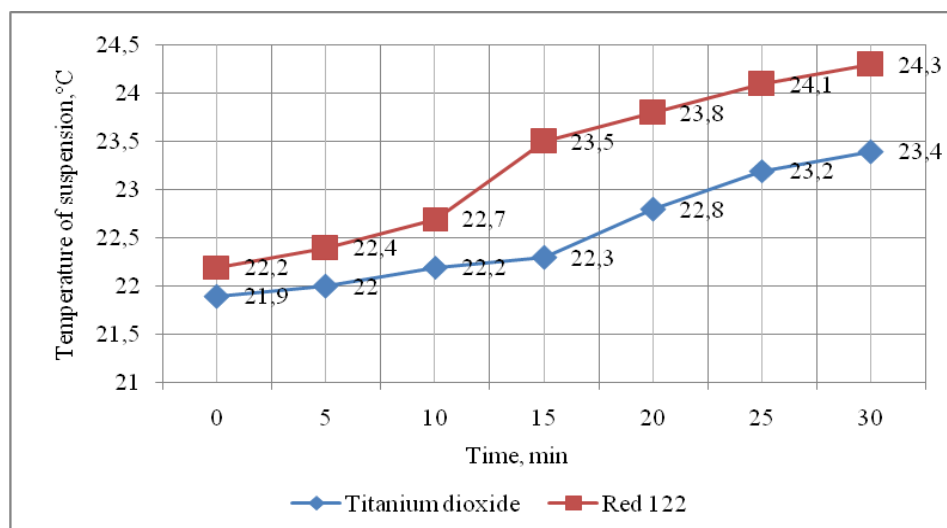


Fig.4. Change in temperature of the suspension, °C.

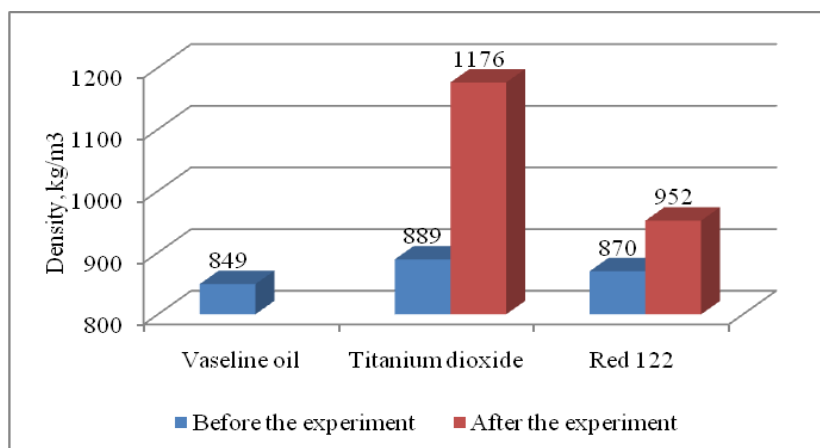


Fig.5. Change in suspension density, kg/m<sup>3</sup>.

## CONCLUSION

When grinding titanium dioxide over a period of 0 to 30 minutes, the power increases from 205 to 209 W, with the most intensive increase observed in the interval from 5 to 10 minutes at 2.33 W. In addition, the temperature of the suspension increases from 21.9 to 23.4 °C, the density of the suspension increases from 889 to 1176 kg/m<sup>3</sup>, and the particle size decreases from more than 100 μm to 10 μm, the most intensive grinding in the first 5 minutes of the process from 100 μm to 50 μm.

When the quinacridone red Red 122 is grinding for 30 minutes, the power increases from 205 to 210 W, the suspension temperature increases from 22.4 to 24.3 °C, the density of the suspension increases from 870 to 952 kg/m<sup>3</sup>, and the particle size decreases from more than 60 μm to 2 μm, with the most intensive grinding occurring in the first 5 minutes of the process - from 60 μm to 15 μm.

When the pure pharmaceutical vaseline oil is dispersed, the power remains practically unchanged (199-200 W).

In results, the smaller the particle size and the higher density of the suspension that needs to be ground, the more energy is needed to conduct the process and the more heat will be released.

## Acknowledgements

The authors would like thanks the perfumery and cosmetics firm “Astra Cosmetic” (Kyiv, Ukraine) for its practice help and transmitted experience.

## REFERENCES

- Drögemeyer, R., Leschonski, K. (1994). Comminution. Elsevier.
- Hrininh, K., Gubenia, O., Dimitrov TS. (2018). Osobennosti sverkh-tonkogo izmel'cheniya mokrym sposobom v bisernykh mel'nitsakh. Mirovaya ekonomika i biznes-administrirvaniye malykh i srednikh predpriyatiy: Materialy 14-go Mezhdunarodnogo nauchnogo seminara, provodimogo v ramkakh 16-y Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii «Nauka – obrazovaniyu, proizvodstvu, ekonomike», January 25-27, 2018. Book of abstract. BNTU, Minsk, 303.
- Kanda, Y., Kotake, N. (2007). Handbook of Powder Technology. Elsevier.
- Mende, S., Rappl, M. (2014). Mill performance matched to the task. Throughput enhanced by optimising cooling and disc configuration // European Coatings Journal, 12, 88-91.
- Nakach, M., Authelin, J., Agut, C. (2017). New Approach and Practical Modelling of Bead Milling Process for the Manufacturing of Nanocrystalline Suspensions. Journal of Pharmaceutical Sciences, 106(7), 1889-1904.
- Rowe, W.B. (2014). Principles of Modern Grinding Technology. William Andrew Applied Science Publisher.
1. Salenko, YU. (2008). Obladnannya dlya podribnennya materialiv: drobarki ta mlini. Kremenchuk: KDPU.

TUE-SSS-BFT(R)-03

---

## ASCERTAINMENT OF THE ADDITION OF THE TEMPERATURE OF THE WORKING BODIES ON THE GRINDING DEGREES OF PIGMENT SUSPENSION ON THE BASIS OF ACETYLTRIBUTYL CITRATE ON THE INDUSTRIAL THREE-ROLL MILL<sup>8</sup>

---

**Kateryna Hrininh, master student**

Department of Machines and apparatus of food and pharmaceutical productions

National University of Food Technologies, Ukraine

E-mail: neackriss@gmail.com

**Ruslan Gordeychuk, student**

Department of Machines and apparatus of food and pharmaceutical productions

National University of Food Technologies, Ukraine

E-mail: ruslan\_gord@ukr.net

**Abstract:** *It was conducted the research for a purpose to determine the dependence of the temperature of the working members of the roll mill on the degree of grinding of the pigment suspension. The degree of grinding was carried out with a "Klin" grindometer, the temperature was measured by a noncontact pyrometer. Than smaller the particle size that needs to be grinded, than greater the energy needed to lead to the process, and the more heat will be released. When the suspension is grinded, its temperature increases from 26.4 to 32.6 °C, with the intensive increase in temperature from 29.3 to 32.6 °C, and the particle size decreases from more than 90 µm to 10 µm, with the most intensive grinding for the first pass.*

**Key words:** *Ultra-Fine Grinding, Three-Roll Mill, Degree of Grinding, Temperature, Pigment, Suspension.*

### INTRODUCTION

In the modern production of pharmaceuticals and cosmetics, the high degree of grinding of the raw material for further use is important it great extend. During storage and transportation of the raw material, the particles stick together, forming agglomerates. In addition, the powder particles have irregular shape and non similar granulometric composition. Such raw materials cannot give the necessary efficiency and quality of a product. Therefore, the mandatory stage in the manufacture of cosmetics and pharmaceutical preparations is the grinding stage (Mende, S., Rappl, M., 2014).

The method of the raw materials grinding has great importance. Thus, during dry grinding, which occurs due to impact and fracture it is impossible to achieve a sufficiently high quality material processing. However, grinding by wet method (in presence of a solvent), which occurs due to grinding and abrasion, it is possible to obtain a sufficiently high quality product in which the particle size is less than 10-15 µm (Hrininh, K., Gubenia, O., Dimitrov TS., 2018)..

In literary sources it is indicated that the smaller the degree of milling of the suspension of the powder with the solvent (large area of the new surface), the more the temperature of the working organs grows (the excess of kinetic energy), the power changes, the productivity of the machine decreases, and the duration of the process increases. This can be explained by an increase in the amount of energy that goes into the destruction of a substance particle due to the overcoming of the crystal lattice bonds and the change in the density of the suspension. It was also noted in our own

---

<sup>8</sup> Докладът е представен на студентската научна сесия на филиал Разград, проведена на 15.05.2018г. в секция „Биотехнологии и хранителни технологии” с оригинално заглавие на английски език: Ascertainment of the addition of the temperature of the working bodies on the grinding degrees of pigment suspension on the basis of acetyltributyl citrate on the industrial three-roll mill.

experience that the greater the specific gravity of the grinding product, the greater the temperature increase of the working bodies of the grinding machine (Mende, S., Rappl, M., 2014; Hrininh, K., Gubenia, O., Dimitrov TS., 2018; Drögemeier, R., Leschonski, K., 1994).

## MATERIAL AND METHODS

### Material

During the experiment it was used materials with the following characteristics:

**Acetyltributylcitrate (ATBC).** Universal plasticizer. Appearance: clear, odorless, oily liquid. Relative density (at 25°C) - 1,045 kg/m<sup>3</sup>; Dynamic viscosity (at 25 °C) – 33 MPa·s. It well mixes with acetone, ethanol, vegetable oils and does not mix with water. Non-toxic substance, does not cause irritation. It is used in the cosmetic industry for the preparation of concentrated pigment pastes of nail polishes; in the pharmaceutical industry - to ensure the rapid prolonged action of oral medications (tablets, capsules, granules) that come into contact with food (Kanda, Y., Kotake, N., 2007; Drögemeier, R., Leschonski, K., 1994).

**Ruby Red 57:1.** Monoazo-organic pigment. It is used in the cosmetic industry for the preparation of concentrated pigment pastes for decorative cosmetics.

Appearance: red powder with a bluish hue. Specific density of 1600 kg/m<sup>3</sup>; bulk density 480 kg/m<sup>3</sup>; The residue on a sieve 80 µm is 1.4%; specific surface area 55 m<sup>2</sup>/g. Resistant to acids, alkalis, water, organic solvents (Kanda, Y., Kotake, N., 2007; Drögemeier, R., Leschonski, K. 1994).

**Quinacridone Red 122.** Universal dry pigment with a stable violet hue among the violet-red pigments. It also has an increased stability of flocculation, good flowability. It is used in the cosmetic industry for the preparation of concentrated pigment pastes for decorative cosmetics.

Appearance: powder of bright red color with a blue hue. Specific gravity is 1460 kg/m<sup>3</sup>; bulk density 540 kg/m<sup>3</sup>; The rest on a sieve with a grid of 320 µm is 23.4%; the average particle size is 0.09 µm; specific surface area of 59 m<sup>2</sup>/g. Resistant to acids, alkalis, water, organic solvents (Kanda, Y., Kotake, N., 2007; Drögemeier, R., Leschonski, K., 1994).

**Titanium dioxide** (titanium white, E171) is a white pigment. In the pharmaceutical industry, titanium dioxide is used for high chemical purity to provide a high whitening and crusting effect. It is used for cosmetic products for giving white color and light tightness. In addition, it is used for the preparation of concentrated pigment pastes for decorative cosmetics.

Appearance: powder from white to slightly colored. The residue on the sieve of 45 µm is 0.08%. Bulk density is 82.0 kg / m<sup>3</sup>; specific gravity is 4000 kg/m<sup>3</sup>. It is Insoluble in water and organic solvents (Kanda, Y., Kotake, N., 2007; Drögemeier, R., Leschonski, K., 1994).

## METHODS

Experimental installations were used:

**Industrial three-roll mill** with manual adjustment. The working bodies (shafts) with a diameter of 80 mm and a length of 250 mm are made of aluminum oxide. The flow capacity is from 0.02 to 200 l/h depending on the material. Grinding can be performed less than 20 µm depending on the material. Equipped with a two-speed three-phase motor 200-220 V, 50/60 Hz. The product is removed using a scraper blade made of aluminum oxide. Shafts lubricated by ATBC to prevent wear of the working parts (Rowe, W.B., 2014) .

**Pyrometer** is a non-contact digital thermometer. Infrared principle of action. The temperature range is from -50 °C to + 330 °C. The accuracy is 1.5%.

**Grindometer "Klin"** is used for the analysis of the particle size and agglomerates in determining the degree of mashing when testing pigmented suspension materials in different measuring ranges. The measuring range is from 0 to 100 µm. The scale division is 10 µm. The limit of the permissible absolute error is 10 µm. Dimensions: measuring plate - 175×35×20; The scraper is 60×40×6 mm (Rowe, W.B., 2014).

The sample was prepared as follows: the sample was weighed on an analytical scale with an accuracy of the sample of 0.01 g with a ratio of the dry components in the solvent 50% to 50%

without the addition of emulsifiers, kneaded on a stirrer and passed through a sieve 0.8 mm to prevent the large agglomerates into interstitial space (Rowe, W.B., 2014).

The three-roll mill operated in a batch mode without cooling, the suspension was passed three times. After each passage, the intervalus space was reduced. Samples were analyzed after each transmission. The obtained samples were analyzed for the degree of grinding by a grindometer and a pyrometer, the temperature of the mill's working members were measured .

## RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows a combined graph of the particle size change of the suspension and the temperature of the working members of a three-roll mill, obtained after each transmission. The graph shows that the particle size gradually decreases (up to 7  $\mu\text{m}$  from more than 94  $\mu\text{m}$ ), and the temperature of the working organs melts (to 32.6  $^{\circ}\text{C}$  from 26.4  $^{\circ}\text{C}$ ).

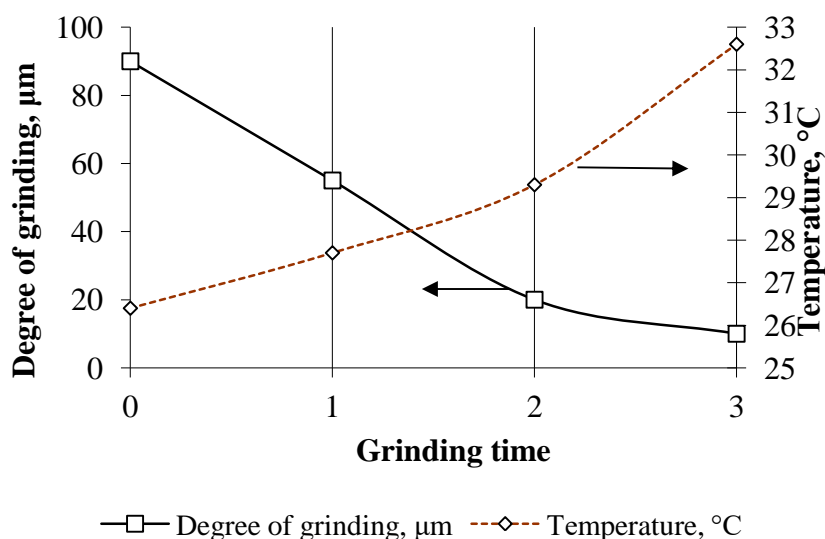


Figure 1. The relationship between the temperature of working members and the degree of grinding of the material

Before the beginning of the grinding process, the temperature of the mill shafts averaged 26.4  $^{\circ}\text{C}$ , and the particle size was more than 94  $\mu\text{m}$ , and was visible (Fig. 2, a). After the first pass, the temperature of the working members increased to 27.7  $^{\circ}\text{C}$ , and the particle size decreased to 55  $\mu\text{m}$ , some particles were still visible, and the color became more saturated (Fig. 2, b). After the second time, the temperature of the rolls was 29.3  $^{\circ}\text{C}$ , and the particle size was 20  $\mu\text{m}$  (Fig. 2 c). After the third time, the temperature of the rolls sharply increased to 32.6  $^{\circ}\text{C}$ , with an insignificant decrease in the particle size to less than 7-10  $\mu\text{m}$  (Fig. 2, d), and the color acquired saturation according to the standard.

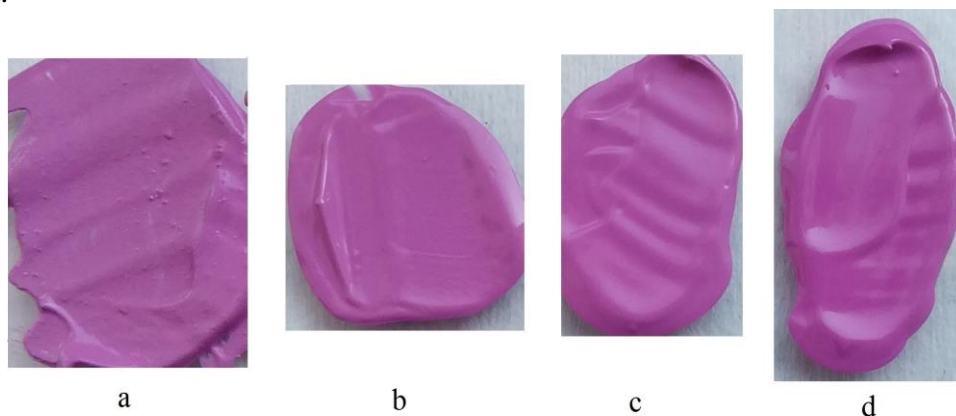


Fig.2. Visual analysis of the pigment paste:

a - before grinding ( $>94 \mu\text{m}$ ), b - after the first grinding (55  $\mu\text{m}$ )  
c - after the second grinding (20  $\mu\text{m}$ ), d - after the third grinding (7-10  $\mu\text{m}$ ).



## CONCLUSION

According to the curves in the graph in Figure 1, the temperature of the working parts of the three-roll mill has stably increased by 1.3–1.6 °C, and after the third transmission it increased sharply by 3.3 °C compared to the previous index, while the particle size steadily decreased by 35–40 µm, and after the third time it decreased only by 10–13 µm. As a result, the smaller the particle size that needs to be grinded, the more energy it takes to implement the process, and the more heat is released. A more detailed study of the change in heat generation and power consumption from the physico-chemical characteristics of the grinded material will provide an opportunity to explain in more detail and fully the process of the formation of a new surface during ultrafine grinding with the possibility of improving the design of equipment.

## Acknowledgements

The authors would like thanks the perfumery and cosmetics firm “Astra Cosmetic” (Kyiv, Ukraine) for its practice help and transmitted experience.

## REFERENCES

- Drögemeier, R., Leschonski, K. (1994). Elsevier.
- Hrininh, K., Gubenia, O., Dimitrov TS. (2018). Osobennosti sverkh-tonkogo izmel'cheniya mokrym sposobom v bisernykh mel'nitsakh. Mirovaya ekonomika i biznes-administrirovaniye malykh i srednikh predpriyatiy: Materialy 14-go Mezhdunarodnogo nauchnogo seminara, provodimogo v ramkakh 16-y Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii «Nauka – obrazovaniyu, proizvodstvu, ekonomike», January 25-27, 2018. Book of abstract. BNTU, Minsk, 303.
- Hrininh, K., Gubenia O. (2017). Features of a ultra-fine grinding by wet method in bead mills. Proceedings of University of Ruse. 56(10.2), 79-86.
- Kanda, Y., Kotake, N. (2007). Handbook of Powder Technology. Elsevier.
- Mende, S., Rappl, M. (2014). Mill performance matched to the task. Throughput enhanced by optimising cooling and disc configuration // European Coatings Journal, 12, 88-91.
- Rowe, W.B. (2014). Principles of Modern Grinding Technology. William Andrew Applied Science Publisher.

TUE-SSS-BFT(R)-04

---

## UNINTERRUPTED MODE OF WATER TREATMENT FOR GROWING CROPS<sup>9</sup>

---

**Iryna Dubovkina, Young Scientist**

Department of heat and mass exchange in disperse systems,

Institute of Engineering Thermophysics of National Academy of Sciences of Ukraine,  
Ukraine

E-mail: dubovkinai@ukr.net

**Oleksandr Ustinov, Student**

Department of Technological Equipment and Computer Design Technology,

Academician I.S. Guly Educational and Research Engineering Institute

National University of Food Technologies, Ukraine

E-mail: kaf\_toktp@ukr.net

**Abstract:** *The paper reviews active modes and processes of water treatment during growing crops in greenhouses and shows the inevitability to employ them in the cultivation plants as contemporary and very perspective. Huge interest was specified to the water treatment in uninterrupted mode for hydroponic systems of active and passive kinds. The aim of this research work was to investigate the power of hydrodynamic effects during the water treatment for hydroponic system by uninterrupted mode such as alternating impulses of pressure for modification physical and chemical properties of the liquid nutrient solutions for hydroponic systems. General scientific methods and special methods were used for the analyzing of the results of research work. Research studies have shown that the uninterrupted mode of water treatment with appliance hydrodynamic effects can be appropriate for skill of water treatment in the processes of preparation of nutrient solutions for growing crops in greenhouses. It was established that the uninterrupted mode of water treatment with appliance of hydrodynamic effects can to elevate a degree of energy efficiency, reduce raw materials and nutrients that use for growing crops in greenhouses.*

**Keywords:** *Water, Liquid, Treatment, Hydrodynamic Effect, Crop, Greenhouse.*

### INTRODUCTION

Recent foodstuff manufacture situation ever more need from manufacturers to advance the technology of food production and to purify end user quality and order trends of new technologies development to the scientists.

The feature of the food products depends of many factors. One of them is a quality characteristic of the raw material, because they are the foundation of finished food products. Raw materials include: ingredients; processing aids; packaging materials. Fruits, vegetables, corns, herbs, grains, berries are the important components of the food raw materials. The first stage of the foodstuff production begins from the growing crops. That's why many food industries depend almost entirely on agriculture and growing crops.

There are two ways of the cultivation plants. The first way is grown in open field under natural environmental conditions such as extreme temperature, cold, wind, excessive radiation, precipitation, diseases, insects etc. On 90-95% of plants, either food crops or cash crops are grown in such method. The second way is grown in modified environmental conditions, when inequitable or fully controlled environmental conditions give the ability to get most favourable growth and efficiency.

Greenhouse technology is the method of providing complimentary environment circumstances to the plants. Greenhouse production allows growers to improve growth conditions

---

<sup>9</sup> Докладът е представен на студентската научна сесия на филиал Разград, проведена на 15.05.2018г. в секция „Биотехнологии и хранителни технологии” с оригинално заглавие на английски език: Uninterrupted mode of water treatment for growing crops

for maximizing crop production, product quality and resource use efficiency (L.F.M. Marcelisa, S.De Pascale 2009).

The development of greenhouse manufacturing needs contemporary non-standard methods, new modes of grows, innovative techniques, unique equipment. The question of how much technology is nowadays needed to have an efficient greenhouse is hotly discussed (J.I. Monteroa, C. Stanghellini, N. Castilla, 2009).

## EXPOSITION

### Investigation of the Hydroponic Solutions after Greenhouse

Hydroponics is a modern agricultural production system in which the production occurs in soil less mediums using either an artificial inert soil medium with water solutions of fertilizers. However, in recent years, several new organic materials have been introduced on the market as environmental aspects have been added to the previous drivers, for example productivity and effectiveness, when choosing growing media (Barrett G., Alexander P., Robinson J. and Bragg N., 2016). Hydroponic systems cultivate plants often even without any growing media.

Different mixes of growing media have varying environmental implications, for example influencing different environmental impact indicators. However, in general, it was difficult to detect one growing media with the least or most impact across all the indicators (Elvira Molin, Michael Martin, 2018).

There are different types of hydroponic systems. It is passive hydroponic systems without any powered equipment and apparatus and active hydroponic systems, which include automatic controllers, timers, measuring systems, mechanical pumps, engines etc.

Exceptionally important feature of hydroponic cultivation is measuring and analysing of the:

- electrical conductivity;
- potential of hydrogen;
- temperature;
- relative humidity.

Water consumption of the crop by measuring supply and drain are important factors to register (Chris Blok, Erik van Os, Raed Daoud, Laith Waked and Ala'a Hasan, 2017).

Study of consist and investigation of the physical and chemical properties and parameters is the first stage of this research work. Composition features stipulate potency of the employment and quantity of nutrients and fertilizers for the water solutions

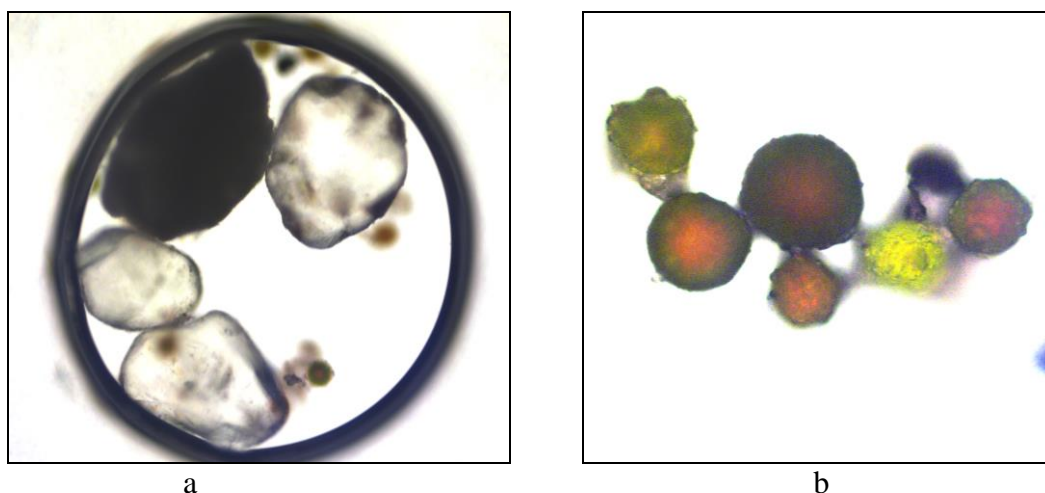


Fig. 1. . The investigation of the hydroponic water solutions after growing cucumbers (*Cucumis sativus*) in greenhouse:

a – hydroponic water solution due 120x microscope magnification

b – hydroponic water solution due 640x microscope magnification

The hydroponic water solutions from greenhouse in the technological processes of the growing crops are exceptionally multiple constituent element complex organic organization which

includes many types of biotic organisms. The investigations of such multipart systems after cultivating of different plants in greenhouse are shown on fig.1 and fig.2.

Hydroponic water solutions include microscopic organisms: various bacteria, protists, algae and cyan bacteria. Algae can give functional information about the efficiency and healthiness of hydroponic systems.

Single-celled fresh water algae, single-celled flagellate eukaryotes, small amoebas, chlorella, chlamydomonas reinhardtii, fast-moving protists, flagella, diatoms, euglena gracilis, and many other protozoa were detected throughout the investigational researches of examples of hydroponic water solutions.

The analysis of the all received examples of liquid solutions of the hydroponic from greenhouses was carried out with the application of research upright microscope system Carl Zeiss Axio Imager A2 Vario.

All liquid samples were analyzed in motorization mode in direct illumination which passes all the way through the examples of liquid water solutions of the hydroponic with different uninterrupted modes of treatment.

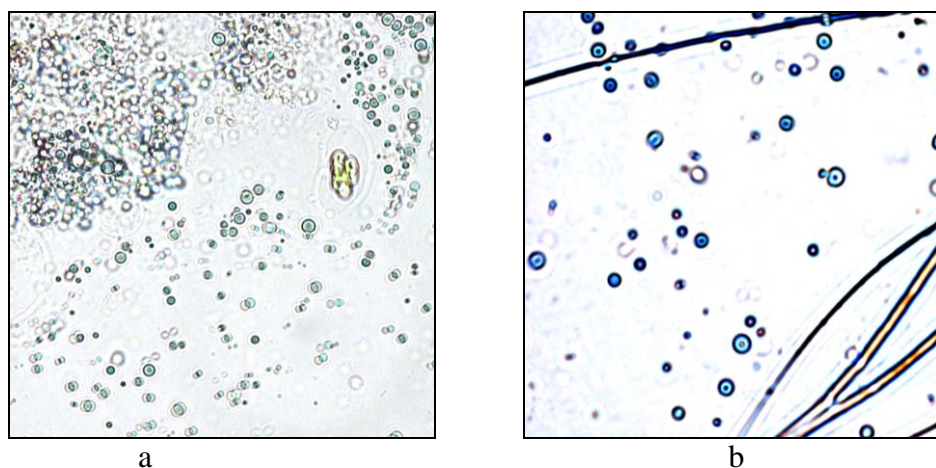


Fig. 2. . The investigation of the hydroponic water solutions after growing lettuce (*Lactuca sativa* var. *secalina*) in greenhouse:

- a – hydroponic water solution due 640x microscope magnification
- b – hydroponic water solution due 1600x microscope magnification

At fig.1 we can see a single drops of the hydroponic water solution magnified at 120 and 640, times (a, b) and at fig. 2 a single drops of the hydroponic water solution magnified at 640 and 1600 times (a, b) that include alive members. During the investigation bionic microorganisms in a drop of examples moved, ran, ate each other etc.

Research investigations have exposed that hydroponic water solutions is incredibly perception medium for research, for the reason that it gives the opportunity to evaluate the environment of the cultivating plants and to control the extent and amplification of farming of the raw materials for food industry.

### Investigation of a Water Treatment by Different Modes of Treatment

Water and water solutions were prepared on pilot unit in laboratory conditions behind greenhouse. After that the prepared examples of water and water solutions were used as the model mediums in hydroponic system for experiments.

For distribution out of processes of treatment hydroponic water solutions water provided in to processing in uninterrupted mode during special time and exceptional hydrodynamic conditions.

The interval of treatment varied from 30s to 300s. This time was found by the mathematical calculating and volume parametric imitation modelling.

At some stage in the uninterrupted mode of treatment were realized hydrodynamic effects such as:

- pressure of shift;
- local turbulence;
- cavitations effects;
- shock waves of pressure or depression;
- alternating impulses of pressure;
- forcing and dumping of pressure (Dubovkina Irina 2015).

Throughout the treatment in uninterrupted mode was used instantaneous depressurization in a working chamber. Values of depressurization were considered with the mathematical modelling and numerical calculating. The recovering of the parameters to the atmosphere pressure was spent by two ways. The first way was recovering to primary pressure during 30s. The second way was recovering to primary pressure instantly.



Fig. 3. The examples of the hydroponic water solutions from greenhouse with different modes of treatment:

- 1 – example of hydroponic water solution with duration of treatment 30s;
- 2 – example of hydroponic water solution with duration of treatment 150s;
- 3 – example of hydroponic water solution with duration of treatment 300s;
- 4 – example of hydroponic water solution with duration of treatment 30s and simultaneous evacuation (a value of depressurization is  $-85 \cdot 10^3 \text{Pa}$ );
- 5 – example of hydroponic water solution with duration of treatment 300s and simultaneous evacuation (a value of depressurization is  $-80 \cdot 10^3 \text{Pa}$ );

Throughout water treatment in uninterrupted mode with hydrodynamic effects and simultaneous evacuation the potential of hydrogen and reactionary ability of water, and water solutions varies.

The analysis of change of potential of hydrogen and the potential of reduction-oxidation reaction of liquid samples of the hydroponic water solutions is carried out with use standard potentiometry (ionometry) methods illustrated in particular literature (Kenneth Ikechukwu Ozoemena 2007).

Also throughout the investigational researches early have been established that potential of hydrogen of the water and water solutions after treatment with appliance of the alternating impulses of pressure increased on 14-16,5% (Dubovkina Iryna 2017).

Throughout treatment of hydroponic water solutions in uninterrupted mode a value of pH decreased from 8,85 to 6,68 that averages 24,5%. In hydroponic water solution, the potential of hydrogen is constantly changing as the plant grows and the plant growth depends from this parameter.

More to the point, the activity of the water in water solutions depends from the transformations and initialization of the formation hydrogen bonds which can create between molecules. The character and quickness of many physical, chemical, biological processes which take place in such water solutions transforms.

This research helped to identify the most efficient combination of hydrodynamic effects and duration of water treatment for best cultivation process in greenhouse.

## CONCLUSION

Research investigations have exposed that water and water solutions treatment by uninterrupted mode can be appropriately for technology of growing crops in hydroponic systems in greenhouses.

The appliance water treatment in uninterrupted mode can modify physical and chemical properties of the liquid nutrient solutions for hydroponic systems.

It was established that appliance of the uninterrupted mode of treatment water and water solutions with employment of hydrodynamic effects can to elevate a degree of energy efficiency, and to reduce the raw materials, water, nutrient, fertilizers, which are used for growing crops in greenhouses.

## REFERENCES

L.F.M. Marcelisa, S. De Pascale (2009). Crop Management in Greenhouses: Adapting the Growth Conditions to the Plant Needs or Adapting the Plant to the Growth Conditions?, *Proc. IS on Prot. Cult. Mild Winter Climate* Eds.: Y. Tüzel et al. *Acta Horticulturae*. 807, International Society. for Hort. Science, p. 163-174

J.I. Monteroa, C. Stanghellini, N. Castilla (2009). Greenhouse Technology for Sustainable Production in Mild Winter Climate Areas: Trends and Needs, *Proc. IS on Prot. Cult. Mild Winter Climate* Eds.: Y. Tüzel et al. *Acta Horticulturae*., 807, International Society for Horticulturae Science, p.33-44

Barrett, G., Alexander, P., Robinson, J. and Bragg, N., (2016). Achieving environmentally sustainable growing media for soilless plant cultivation systems – A review. *Scientia Horticulturae*, Volume 212, pp. 220-234.

Elvira Molin, Michael Martin (2018). Assessing the energy and environmental performance of vertical hydroponic farming, *IVL Swedish Environmental Research Institute 2018*, №. C 299, p.36

Chris Blok, Erik van Os, Raed Daoud, Laith Waked and Ala'a Hasan (2017). Hydroponic Green Farming Initiative: Increasing Water Use Efficiency by Use of Hydroponic Cultivation Methods in Jordan: Final Report, *Wageningen University & Research, BU Greenhouse Horticulture*, Report GTB-1447, p.26

Dubovkina Irina (2015), The Features of Carrying Out of Mixing of Water and Spirit in the Conditions of Alternating Impulses of Pressure, *Technology audit and production reserves*, Volume 6/1(26), p. 42-45

Kenneth Ikechukwu Ozoemena (2007), Recent Advances in Analytical Electrochemistry, *Trivandrum. Transworld Research network*, p. 307

Dubovkina Iryna (2017). Change of physical and chemical parameters of the liquid binary systems by alternating impulses of pressure, *Ukrainian Food Journal*, Volume 6, Issue. 1, p. 142-154.



TUE-SSS-BFT(R)-05

---

## REALIZATION OF AN OPTIMUM MODE OF FORMATION OF A DOSE OF LIQUID PRODUCTION BY WEIGHT METHOD<sup>10</sup>

---

**Borys Mykhailyk, Student**

Department machines and apparatus of food and pharmaceutical production

National university of food technology, Ukraine

Tel.: +0984552872

E-mail: bmykhailyk@gmail.com

**Assoc. Prof. Oleksandr Gavva**

Department machines and apparatus of food and pharmaceutical production

National university of food technology, Ukraine

E-mail: gavvaoleksandr@gmail.com

**Abstract:** In this work was deduced rational function of the dosing for the mechatronic module of weight dosing for liquid products. To provide correct the application of mathematically derived functions, the synthesis of the pneumatic drive was performed, for the pre-calculated common types of shut-off valves of various forms of valves (tapered, spherical with a nozzle that does not repeat the shape of the valve, spherical with a nozzle that repeats the form of the valve, cylindrical). Implementation, performed taking into account the accepted parameters of production, packaging, method of execution. The mathematical connection between the coordinate of the valve position and the function of the receipt of products in the container was established, which in turn gave the opportunity to derive the optimal function of movement of the valve of the shut-off valve.

**Keywords:** mechatronic module of weight dosing, shut-off valves, valve, rational dosing, movement function, pneumatic drive.

### INTRODUCTION

The development of means for dosing food products is directly connected with the improvement of technologies for the production of the food industry, which in turn is connected with an increase in the requirements for traditional indicators: productivity, economy (minimum cost), reliability, accuracy (Gavva O., Besspalko A., Volchko A., Kohan O. 2010). Today, the methods of dosing and regulating the flow have a lot of structural and design solutions that reflect the specifics of the technological process, the properties of products (Asmolova E., Krasovitskiy A., Loginov A. 2007). Thanks to the active development of computer technology, weighing dosing becomes a promising direction. With this method of dose formation, the accuracy does not depend on its magnitude, but on the dosing process.

### EXPOSITION

The structural scheme of the mechatronic weighing device (Graffin A., 1994) was adopted for the object of the study, which was conditionally divided into three blocks, in accordance with their functions: 1. the block of elements of submission of production (regulates receipt of production in container); 2. block of feedback elements (provides current data to the system); 3. block of signal processing elements (receives a signal from the feedback element block and after the processing gives a control signal to the valve drive).

---

<sup>10</sup> Докладът е представен на студентската научна сесия на филиал Разград, проведена на 15.05.2018г. в секция „Биотехнологии и хранителни технологии“ с оригинално заглавие на английски език: Realization of an optimum mode of formation of a dose of liquid production by weight method

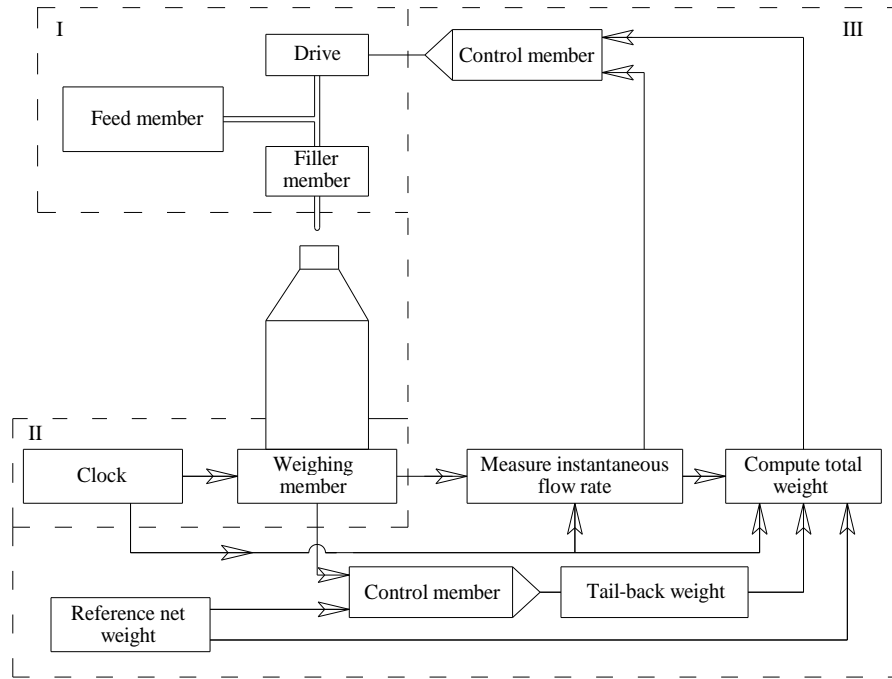


Fig. 1. Structure diagram of a weighing device: 1 - a block of elements for the supply of products; 2 - block of elements of feedback; 3 - block of signal processing elements

In the course of the theoretical definition of a rational filling law, a model of a consumer container in the form of a bottle was adopted (Zaichik R. Trynov V. 2000). It should be noted that the tensometric system perceives static  $F_c$  (tare weight) and dynamic forces  $F_D$  (from incoming and outgoing products), which affects the readings (1).

$$F_{\Sigma} = F_c + F_D = F_c + m_t \cdot g + F_t \quad (1)$$

Given the geometric parameter of the package, a system of equations was derived, which describes the dosing process at each individual time. To simplify the task, the container was conventionally divided into two parts, a cylindrical and conical (or rather a cut cone whose upper radius is the neck). Accordingly, solving the subsystem of equations (2.1) with respect to the production level  $h$ , all the necessary data were available for determining the dynamic component of the force  $F$  by means of equation (2.2). Equation (2.3), taking into account all the values obtained for a given time, describes the value of the dynamic forces that determine the strain gauge system.

$$\left\{ \begin{array}{l} W_1 = \pi \cdot \frac{d_1^2}{4} \cdot h; \quad W_2 = 0; \quad 0 < W_1 < W_{1\max} \\ W_2 = a \cdot h^3 - b \cdot h^2 + c \cdot h; \quad W_1 = W_{1\max}; \quad 0 < W_2 < W_{2\max} \end{array} \right. \quad (2.1)$$

$$F_t = \rho \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \left( v_0 + \sqrt{2 \cdot g \cdot (H - h)} \right)^2 \quad (2.2)$$

$$F_D = W_1 \cdot g \cdot \rho + W_2 \cdot g \cdot \rho + F_t \quad (2.3)$$

Dosing is carried out in several stages. The transition between them occurs when the nominal value of the total force that acts on the strain gauge system corresponds to the value of the generated dose. In each subsequent stage, the throughput of the valve decreases.



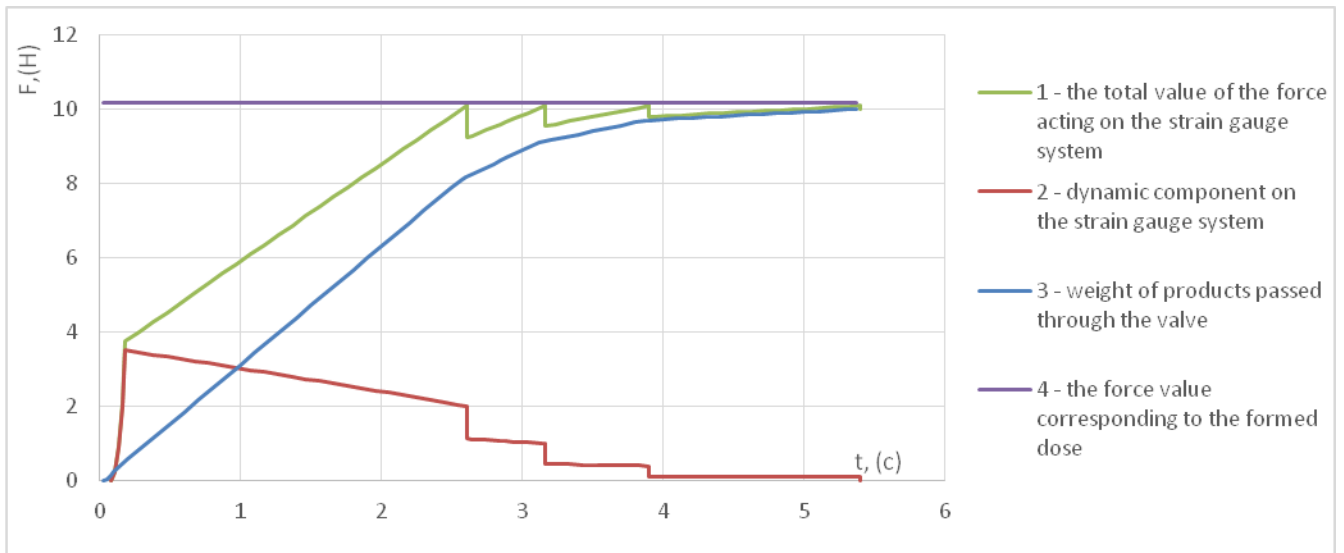


Fig. 2. Change in the weight of the force acting on the strain gauge system: 1 - the total value of the force acting on the strain gauge system.

The data obtained, which describe the packing process, were approximated using the trigonometric function (3).

$$f(t) = a + b \cdot \cos(c \cdot t + d)$$

(3)

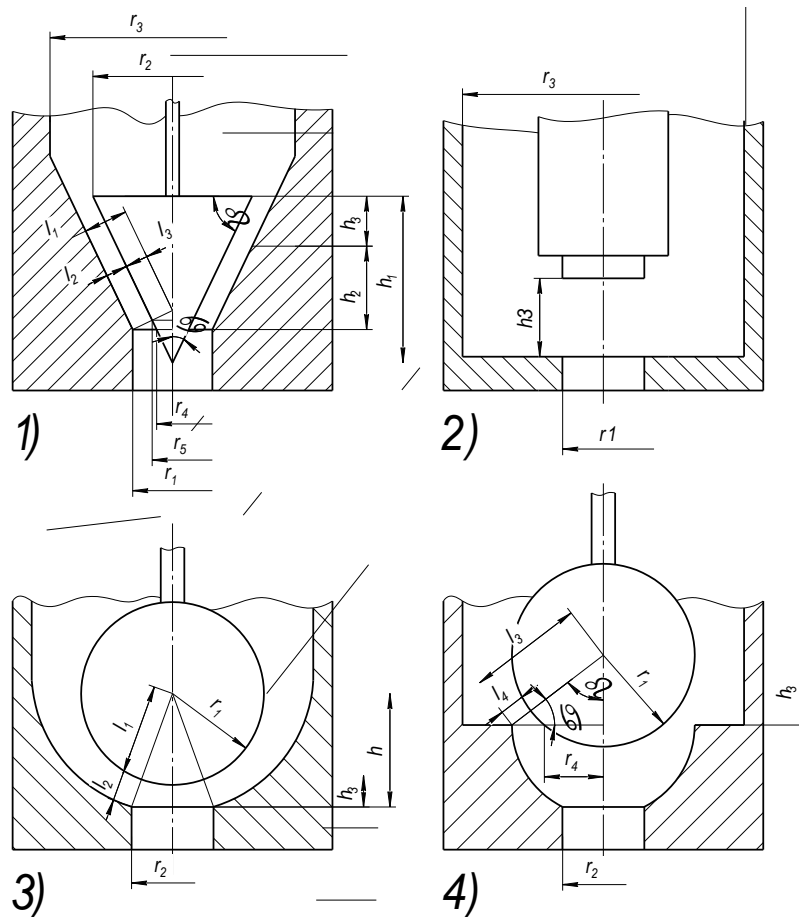


Fig. 3. Calculated models of distributed shapes of valves: 1 - conical; 2-spherical, with a nozzle repeating the shape of the valve; 3 - spherical, with a nozzle that does not repeat the shape of the valve; 4 - cylindrical shape

This dependence does not provide the necessary information for the derivation of the law of motion of the valve, precisely because it describes all the products that are in the container. At one time, the time derivative of a given function determines the instantaneous growth of a liquid, which in the future can be expressed by changing the effective cross-sectional area.

Several common design (Gvozdev O., Ialoha I. 2001) versions of valves were considered (Fig. 3). The theoretical calculations made it possible to obtain the functions of changing the cross-sectional area of the valve, from the vertical coordinate of the position (Fig. 4), which in turn were tied to the found law of increment of production at a single time for conic (4), spherical, with a nozzle not repeating the shape of the valve (5), spherical, with the nozzle repeating the shape of the valve (6) of the cylindrical shape (7).

$$\pi \cdot h \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \cdot \left[2 \cdot r_1 - h \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \cdot \sin\left(\frac{\pi - \alpha}{2}\right)\right] \cdot \rho \cdot g \cdot v = -3.5925 \cdot \sin(0.3559 \cdot t - 1.6033) \quad (4)$$

$$\pi \cdot r_1 \cdot r_2 \cdot \left(1 - \frac{\left(\sqrt{r_1^2 - \frac{r_2^2}{4}} - h\right)^2}{\sqrt{r_1^2 - \frac{r_2^2}{4}}}\right) \cdot \rho \cdot g \cdot v = -3.5925 \cdot \sin(0.3559 \cdot t - 1.6033) \quad (5)$$

$$\pi \cdot r_1 \cdot \left(\frac{1}{\sin\left(\frac{\pi - \alpha}{2}\right)} - \sin\left(\frac{\pi - \alpha}{2}\right)\right) \cdot \rho \cdot g \cdot v = -3.5925 \cdot \sin(0.3559 \cdot t - 1.6033) \quad (6)$$

$$2 \cdot \pi \cdot r_1 \cdot h \cdot \rho \cdot g \cdot v = -3.5925 \cdot \sin(0.3559 \cdot t - 1.6033) \quad (7)$$

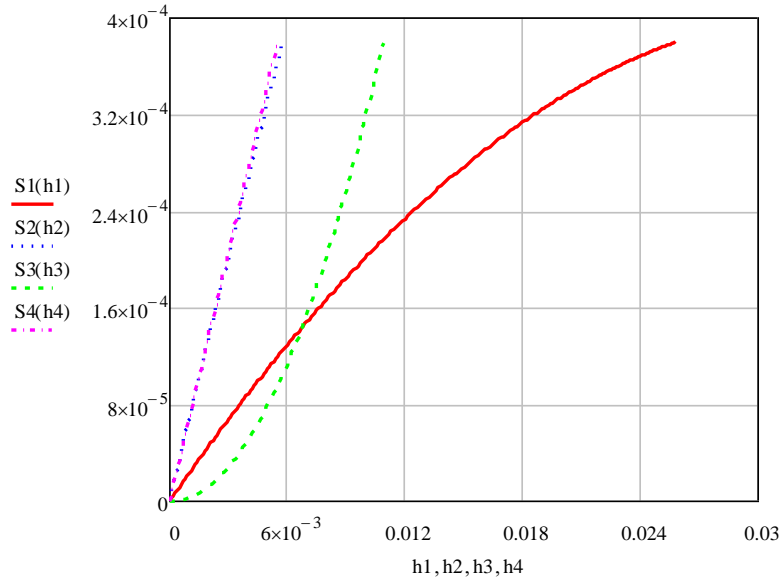


Fig. 4. Change in the cross-sectional space with respect to the coordinate of the height of the valve: 1 – conical (S1); 2-spherical, with a nozzle repeating the shape of the valve (S2); 3 - spherical, with a nozzle that does not repeat the shape of the valve (S3); 4 - cylindrical shape (S4)

Solving these equations with relatively to the vertical position of the valve  $h$ , a valve position function was obtained at each instant of the filling process, the first derivative of which characterizes the velocity, and the second velocity of the valve (Fig. 5).

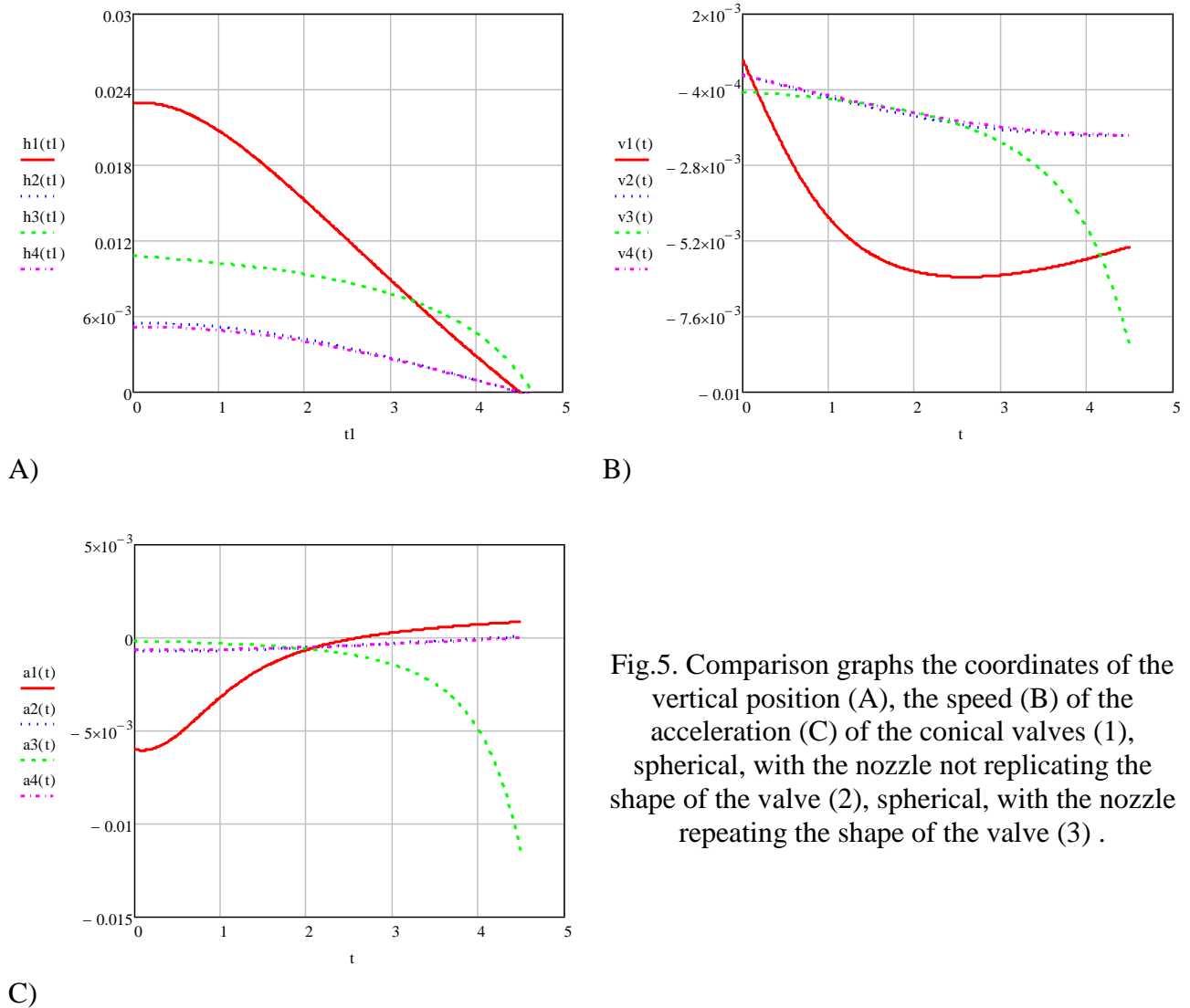


Fig.5. Comparison graphs the coordinates of the vertical position (A), the speed (B) of the acceleration (C) of the conical valves (1), spherical, with the nozzle not replicating the shape of the valve (2), spherical, with the nozzle repeating the shape of the valve (3) .

C)

The obtained dependences are purely theoretical, for their use it is necessary to take into account the operation of the drive in addition. In industry, pneumatic and electric drives are most often used (Borodulin D., Menh A., Shyshpannikov A., Potapov A., 2009).

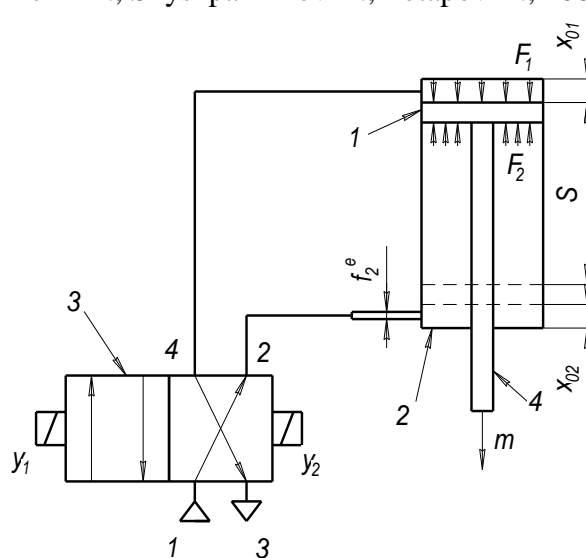


Fig. 6. Diagram of pneumatic drive with initial differential pressure in the cylinder: 1 - piston; 2 - working cylinder; 3 - the distributor; 4 – rod

Despite the fact that the drives are increasingly installing microcontrollers, which independently make corrections, the pneumatic equipment requires additional calculation. To

realize the obtained dependences, a pneumatic drive was synthesized (Herz E., 1985) (Fig.6.). Since the law of motion provides for a rapid opening and gradual decrease in capacity, throttling is carried out only on the rod cavity of the pneumatic cylinder. The specific effective area of throttling for each form of the valves considered (Fig. 7).

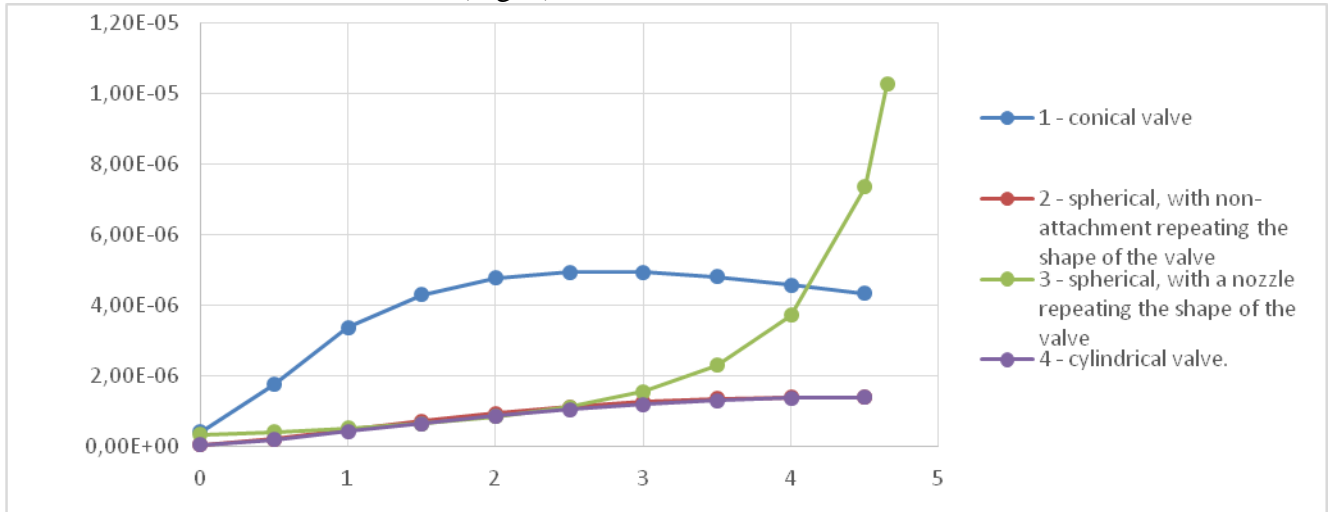


Fig. 7. Changing the cross-sectional area of the throttle in the dosing process, using different types of valves

## CONCLUSION

The scheme of realization of the weighted method of dosing liquid products, with feedback, makes it possible to study the process of filling the container, as a result of which a rational filling law was obtained. The analysis and calculations of common valve shapes made it possible to obtain rational laws of valve motion and to perform a pneumatic drive synthesis in order to ensure the fulfillment of the previously derived law of motion.

## REFERENCES

- Asmolova E., Krasovitskiy A., Loginov A. (2007), *Procesi i apparatu pishcevuha proizvodstva* [Process and apparatus of food production]. Voronez: VGTA.
- Andre Graffin – Pat. № 5515888; Eing. 25 Sept. 1994; Ver. 14 May. 1996. Measuring weight by integrating flow
- Borodulin D., Menh A., Shyshpannikov A., Potapov A., (2009) *Osnovnie konstrukcii pishchevuh apparatov* [Basics design of food apparatus]. Kemerovo (Кемерово)
- Gavva O., Bepalko A., Volchko A., Kohan O. (2010) *Pakuvalne obladnania* [Packaging equipment]. Kyiv: Upakovka.
- Gvozdev O., Ialoha I. (2001) *Obgryntyvannia konstrykcii zapornogo klapany dozatora – napovnyvacha ridkuh produktiv* [Grounding of design shut-off valve of dispenser – filler of liquid products]. Tavria State agrotechnological academy, 1(23), 40-44
- Herz E., (1985). *Pnevmaticheskii privod: teoria i raschet* [Pneumatic drive: basics and calculation]. Moscow: Mashinostroenie
- Zaichik R. Trynov V. (2000) *Ypakovuvanie tihih napitkov v bytulki* [Packaging still drink in bottle]. Moscow: DeLi

TUE-SSS-BFT(R)-06

## PECULIARITIES OF CONTROLLING PROCESSES OF SECONDARY FERMENTATION OF WINE MATERIALS IN ACRATOPHORES<sup>11</sup>

**Inna Vinnichenko, PhD Student**

**Iryna Maksymenko, Young Scientist**

Department of Processes and Apparatus of Food Production,

National University of food Technologies, Kyiv, Ukraine

E-mail: inna.vinnichenko1@gmail.com, mif63@i.ua

**Abstract.** The article deals with the peculiarities of controlling processes of secondary fermentation of wine materials in hermetic apparatuses - acratophores. The problem is solved on the basis of the Gay-Lussac equation, which implies the relationship between the quantitative ratios of carbon dioxide and ethyl alcohol synthesized in fermentation processes. Their redistribution between the liquid and gas phases in the apparatus depends on the physical and hydrostatic pressures. The latter means the influence of the geometric parameters of acratophores.

Analytic relationships between parameters are presented on the basis of the laws of Mendeleev-Clapeyron and Henry.

**Key words:** control, wine materials, anaerobic fermentation, gas phase, liquid phase, pressure, solubility.

### ВВЕДЕНИЕ

В технологиях производства шампанских вин происходит вторичное брожение виноматериалов в целью доведения концентрации растворенного диоксида углерода до 10 г/л и некоторого повышения концентрации этилового спирта. В этом случае указанная концентрация CO<sub>2</sub> есть обязательным условием окончания процесса, а необходимая концентрация спирта достигается в конечных этапах.

Наличие указанных операций имеет место как в классической технологии производства шампанских вин бутылочным способом, так и в условиях непрерывного сбраживания виноматериалов в акратофорах.

С точки зрения интересов качественных показателей процесса важной представляется возможность непрерывного контроля за концентрацией CO<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH в рабочих средах (Marinchenko, V., 2003). Исходным показателем для достижения указанных результатов является концентрация сахаров в тиражной смеси.

Данное исследование посвящено поиску возможностей непрерывного контроля за процессом брожения виноматериалов в акратофорах.

### ИЗЛОЖЕНИЕ

Материальный баланс анаэробного брожения соответствует известному уравнению Гей-Люссака (Kunze, V., 2014):



а расчетная схема акратофора приведена на рисунке.

От начала брожения жидкостная среда имеет объем V<sub>ж</sub>, а объем наджидкостной газовой фазы – V<sub>г.ф.</sub>. При этом начальная масса диоксида углерода в системе M<sub>CO<sub>2</sub>(г)</sub> = 0.

На первом этапе брожения осуществляется насыщение жидкостной среды диоксидом углерода, уровень которого определяется начальным давлением газовой фазы P<sub>г.ф.(н)</sub> и

<sup>11</sup> Докладът е представен на студентската научна сесия на филиал Разград, проведена на 15.05.2018г. в секция „Биотехнологии и хранителни технологии” с оригинално заглавие на руски език: Особенности управления процессов вторичной ферментацией виноматериалов в акратофорах

гидростатическим давлением  $\rho g y$ , где  $\rho$  – удельная масса жидкостной фазы,  $\text{кг/м}^3$ ;  $g$  – ускорение свободного падения,  $\text{м/с}^2$ ;  $y$  – координата элементарного сечения среды,  $\text{м}$ .

Если считать, что среда характеризуется изотропными свойствами по показателю скорости сбраживания сахаров, то приходим к заключению о том, что насыщение жидкостной фазы на  $\text{CO}_2$  вначале будет достигнуто в верхних слоях с наименьшими гидростатическими давлениями в соответствии с законом Генри, по которому:

$$c_n = k(P_{г.ф.} + \rho_{ж.} g y), \quad (2)$$

где  $c_n$  – постоянная насыщения на  $\text{CO}_2$ ,  $\text{кг/м}^3$ ;  $k$  – константа Генри,  $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{Па})$ .

Второму этапу брожения соответствует увеличение зоны насыщения жидкостной фазы, который сопровождается возникновением диспергированной газовой фазы и выходом последней в газовый объем, что вызывает в нем возрастание давления. Очевидно, что реакцией системы на возрастающее давление будет увеличение растворимости  $\text{CO}_2$  в полном объеме жидкостной фазы.

На третьем этапе при достижении условия

$$c_n = k(P_{г.ф.} + \rho_{ж.} g H_{ж.}) \quad (3)$$

возникновение диспергированной газовой фазы имеет место в полном объеме жидкостной среды.

Таким образом, от начала второго и на третьем этапах носителем  $\text{CO}_2$  есть газовая и жидкостная фазы. При этом в соответствии с уравнением Менделеева-Клапейрона имеем:

$$P_{г.ф.} V_{г.ф.} = M_{г.ф.} R T; \quad P_{г.ф.} = \frac{M_{г.ф.} R T}{V_{г.ф.}}, \quad (4)$$

где  $M_{г.ф.}$  – масса газовой фазы в газовом объеме,  $\text{кг}$ ;  $R$  – газовая постоянная  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ ;  $T$  – абсолютная температура газовой фазы,  $\text{К}$ .

Если имеет место условие  $M_{\text{CO}_2(п)} \neq 0$ , то

$$M_{г.ф.} = M_{\text{CO}_2(п)} + \Delta M_{г.ф.}; \quad (5)$$

$$\Delta M_{г.ф.} = M_{\text{син.}} - M_{\text{раст.}}, \quad (6)$$

где  $M_{\text{син.}}$  – общее количество синтезированного  $\text{CO}_2$  в процессе брожения,  $\text{кг}$ ;  $M_{\text{раст.}}$  – количество растворенного газа в жидкостной фазе,  $\text{кг}$ .

Для оценки  $M_{\text{раст.}}$  обратимся к расчетной схеме и, введя координату  $y$  для слоя элементарной высоты  $dy$  имеем элементарный объем  $dV_{ж.ф.}$ :

$$dV_{ж.ф.} = F dy,$$

где  $F$  – площадь поперечного сечения аппарата,  $\text{м}^2$ .

Тогда количество растворенного  $\text{CO}_2$  в элементарном объеме:

$$dM_{\text{CO}_2} = c_n(y) dV_{ж.ф.} \quad (8)$$

$$\text{Поскольку } c_n(y) = k(P_{г.ф.} + \rho_{ж.} g y), \quad (9)$$

$$\text{то } dM_{\text{CO}_2} = k(P_{г.ф.} + \rho_{ж.} g y) F dy; \quad (10)$$

$$M_{\text{раст.}} = \int_0^{H_{\text{р.д.}}} k(P_{г.ф.} + \rho_{ж.} g y) F dy = kF \left( P_{г.ф.} H_{ж.} + \rho_{ж.} g \frac{H^2}{2} \right) \quad (11)$$

Общее количество синтезированного  $\text{CO}_2$  составляет:

$$M_{\text{син.}} = kF P_{г.ф.} H_{ж.} + kF \rho_{ж.} g \frac{H^2}{2} + \frac{P_{г.ф.} V_{г.ф.}}{RT}. \quad (12)$$

Значение  $M_{\text{син.}}$  определяется также количеством сброженных сахаров:

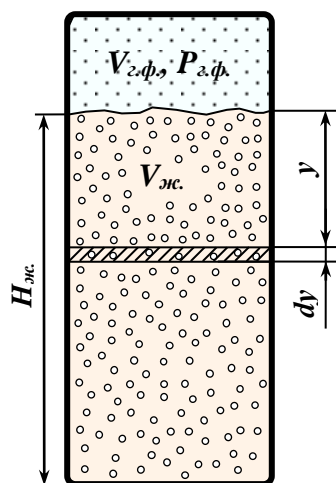


Рис.1 Расчетная схема акратофора

$$M_{\text{син.}} = M_{\text{с.}} \frac{88}{180} = M_{\text{раст.}} + M_{\text{г.ф.}} \quad (13)$$

Таким образом непрерывный контроль давления в газовой фазе акратофора позволяет судить о динамике сбраживания сахаров и накопления CO<sub>2</sub> в жидкостной среде.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Условие (12) практически дает ответ на вопрос об общем количестве синтезированного диоксида углерода и моменте достижения заданной концентрации CO<sub>2</sub> 10 г/л, что и является решением поставленной цели.

Этот результат достигнут на основе уравнения Гей-Люссака и соответствует соотношению перераспределения синтезированного диоксида углерода между газовой и жидкостной фазами в герметизированном объеме акратофора. Факторами влиянием на перераспределение есть соотношение объемов жидкостной и газовой фаз и геометрических параметров аппарата, поскольку последнее отображает значение гидростатических давлений и величины растворимости CO<sub>2</sub>.

### REFERENCES

- Marinchenko, V. (2003). *Tehnologiya spirtu* [Technology of alcohol]. Vinnitsa: Podillya.
- Sokolenko, A. (2017). *Osoblyvosti transformatsi energomateriinykh potokiv u zamknenih tsirkulyatsiynih konturah* [Features of transformations of energy-material flows in closed circuit circuits]. Scientific works of NUFT, 23(3), 101-106.
- Shevchenko, O. (2017). *Energomaterialni transformatsiyi v brodilnih tehnologiyah* [Energomaterial transformations in fermentation technologies]. Scientific works of NUFT, 23(4), 89-97.
- Sokolenko, A. (2018). *Energetichni potentsiالي gazorIdinnih seredovisch* [Energy potentials of gas-liquid media]. Scientific works of NUFT, 24(1), 107-118.
- Shevchenko O, Sokolenko A, Vasylykivskyi K, Stepanets O (2017). Thermodynamic analysis of systems anaerobic fermentation. *Ukrainian Food Journal*, 6(3), 533-561.
- Kunze, V. (2014). Technology brewing and malting. 5th revised English Edition. Berlin: VLB.

TUE-SSS-BFT(R)-07

---

## MILK PROCESSING USING PULSED ELECTRIC FIELDS<sup>12</sup>

---

**Svyatnenko Roman, PhD Student**

**Marynin A. Ph. D., senior researcher**

National University of Food Technologies, Kiev, Ukraine

E-mail: Svyatnenko@i.ua, andrii\_marynin@ukr.net

**Shtepa D.V., Student**

National University of Food Technologies, Kiev, Ukraine

**Abstract:** The work is devoted to the investigation of pulsed electric fields (IEP) influence on the medium processing for the whole milk microbiological stability.

There are presented the research results of the whole milk processing by IEP. It has been established that treatment of IEP with a voltage of 30 kV / cm for 30 s is most effective, since it contributes to the elongated shelf life of whole milk.

**Key words:** strong pulsed electric field, whole milk, microbiological indices

### ВВЕДЕНИЕ

Среди продуктов питания молоко занимает особое место, так как оно способно обеспечивать организм полноценными белками, жирами, некоторыми витаминами, биологически активными соединениями и минеральными компонентами.

Известны технологии удлинения сроков хранения молока, которые базируются на термической обработке (пастеризация и стерилизация) и применении ультрафильтрации. Также широко используется предварительная пастеризация свежесвыянного молока на фермах или заводах при температуре (72-75 °С) с последующим охлаждением и хранением при температуре (6-8 °С) до переработки. Однако эти методы имеют существенные недостатки, связанные с уменьшением содержания витаминов, незаменимых аминокислот и других показателей, которые могут быть сохранены при изменении способов и режимов тепловой обработки.

Перспективным направлением повышения бактериологической чистоты молока является применение электрофизических методов, а именно сильных импульсных электрических полей (ИЭП) без разрядов.

Представленным направлениям исследований посвящены многочисленные работы профессора Бойко М.И. В данных работах (Boyko N.I., Tour A.N., Evdoshenko L.S., Zarochentsev V and other. 1998.), представлено описание ИЭП-технологии, экспериментальных установок и камер различных типов для реализации данной технологии.

Авторы [Svyatnenko R.S., Marinin A. I., Kochubei-Litvinenko O.V. and other 2016., Svyatnenko R. S., Marinin A.I., Ukrainet A.I. and other. 2017., Svyatnenko R. S., Marinin A.I., and other. 2017) утверждают, что ИЭП позволяет сохранять пищевую и биологическую ценность опытных образцов по сравнению с традиционной тепловой пастеризацией, а тем более высокотемпературной стерилизацией.

---

<sup>12</sup> Докладът е представен на студентската научна сесия на филиал Разград, проведена на 15.05.2018г. в секция „Биотехнологии и хранителни технологии“ с оригинално заглавие на руски език: Обработка молока с использованием импульсных электрических полей



# ИЗЛОЖЕНИЕ

Целью исследования является изучение влияния сильных импульсных электрических полей на микробиологические показатели и срок хранения цельного молока.

Молоко является весьма благоприятной питательной средой для развития многих микроорганизмов. После употребления в пищу инфицированного молока и молочных продуктов могут возникать такие инфекции как дизентерия, холера, эшерихиозы, бруцеллез, туберкулез, отравление стафилококковыми энтеротоксинами и др.

Определение наличия микроорганизмов используется как индикатор для установления микробиологической безопасности сырья и пищевых продуктов, поскольку их присутствие свидетельствует об уровне соблюдения санитарно-гигиенических требований в ходе производственных процессов.

При проведении исследований использовалась экспериментальная установка, разработанная специалистами в НТУ «Харьковский Политехнический Институт» (Boyko N.I., Evdoshenko L. S., Ivanov 2001.)

При определении общего бактериального обсеменения использовали универсальные питательные среды: мясопептонный агар (МАП), и среды для определения (КМАФАнМ)

После обработки цельного молока в микробиологической лаборатории происходил количественный подсчет выживших бактерий.

Результаты проведенных исследований по изучению влияния ИЭП на микробиологические показатели приведены в таблице 1 и 2.

Таблица 1 - Влияние параметров импульсных электрических полей на количество (КМАФАнМ)

Время обработки, с	Контроль КУО/см <sup>3</sup>	Режим обработки	
		U = 15 кВ/см	U = 30 кВ/см
10	1×10 <sup>5</sup>	1×10 <sup>3</sup>	1×10 <sup>2</sup>
15		1×10 <sup>2</sup>	300
20		400	10
25		255	0
30		98	0

Таблица 2 — Влияние параметров импульсных электрических полей на количество (БГКП)

Время обработки, с	Контроль КУО/см <sup>3</sup>	Режим обработки	
		U = 15 кВ/см	U = 30 кВ/см
10	1×10 <sup>5</sup>	1×10 <sup>4</sup>	1×10 <sup>3</sup>
15		2×10 <sup>3</sup>	1×10 <sup>2</sup>
20		1×10 <sup>2</sup>	250
25		800	75
30		400	0

Полученные экспериментальные данные показывают, что с увеличением напряжения и длительности обработки происходит существенное снижение количества микроорганизмов во всех образцах. Снижение жизнедеятельности микроорганизмов, на наш взгляд, можно объяснить комплексным воздействием возникающих при ИЭП обработке сильных импульсных электрических полей и нетеплового эффекта роста температуры.

На рисунке 1 показано изменение величины pH обработанного молока с напряжением 30 кВ/см в течении 20-30с й контроля (пастеризованное молоко) в процессе хранения молока при температуре 6 ... 8 °С.

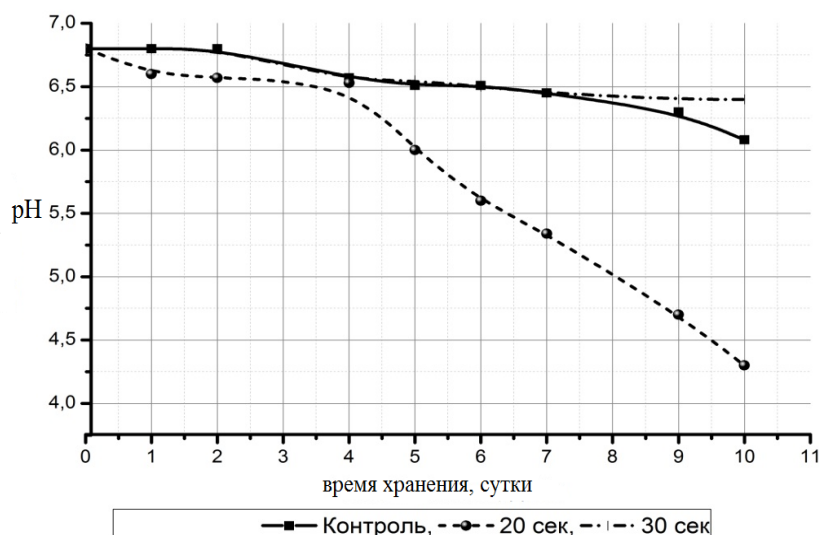


Рис. 1. Изменение величины pH в процессе хранения молока

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ приведенных результатов показывает, что при обработке ИЭП с напряжением 30 кВ/см в течение 20 с, величина pH уменьшалась уже после первых суток до pH 6,57 и продолжала стремительно снижаться в течение десяти суток до pH 4,12. Данный стремительный спад можно объяснить тем, что при обработке ИЭП в заданном режиме не была достигнута температура пастеризации.

Также установлено, что показатели контрольного образца и обработанного молока оставались почти без изменений на протяжении восьми суток. А вот на девятые и десятые сутки данный показатель для контрольного образца ухудшился и составлял pH 6,45 и 6,3 соответственно. На десятые сутки pH для обработанного молока в течение 30 с составлял pH 6,4. Это можно объяснить тем, что при обработке ИЭП, клетки бактерий подвергаются целому комплексу воздействий: сильное импульсное электрическое поле, импульсное магнитное поле, и тому подобное.

### REFERENCES

- Boyko N.I., Tour A.N., Evdoshenko L. S., Zarochentsev A.I., Ivanov V.M. (1998) High-voltage pulse generator with average power up to 50 kW for food processing. Instruments and techniques of experiment, 2(3),120-126.
- Boyko N.I., Evdoshenko L. S., Ivanov V.M., Zarochentsev A.I., Rudakov V. V., Bozhkov A. I. (2001) Installation for processing fluids with the help of a complex of high-voltage impulse effects and results of research, 8(4),59-63.
- Svyatnenko R.S., Marinin A. I., Kochubei-Litvinenko O.V. (2016) Influence of pulsed electric fields on the composition and properties of whole milk. Scientific works of the National University of Food Technologies, 22(4), 241-247.
- Svyatnenko R. S., Marinin A.I., Ukrainet A.I., Kochyubey-Litvinenko O.V. (2017) Influence of pulsed electromagnetic field on the viability of Escherichia coli in model water solution. Scientific Bulletin of NUBiP of Ukraine. Series: Engineering and Power Engineering of Agroindustrial Complex, 252(2), 185-190.
- Svyatnenko R. S., Marinin A.I., Kochyubey-Litvinenko O.V., Boyko N.I.(2017) Investigation of the effect of pulsed electromagnetic fields on the organoleptic parameters of whole milk. Scientific herald of Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnology named after SZ Gzhytsky, 19(75), 157-160.

TUE-SSS-BFT(R)-08

---

## DIFFERENTIAL-DIAGNOSTIC CULTURE MEDIA FOR SOME GRAM-POSITIVE COCCI BACTERIA<sup>13</sup>

---

**Mariyan Boyanov, Student**

Department of Biotechnologies and Food Technologies,  
“Angel Kanchev” Univesity of Ruse, Razgrad Branch, Bulgaria  
E-mail: boyanov\_81@abv.bg

**Assoc. Prof. Sevdalina Todorova, PhD**

Department of Biotechnologies and Food Technologies,  
“Angel Kanchev” Univesity of Ruse, Razgrad Branch, Bulgaria  
Phone: +359882692828  
E-mail: stodorova@uni-ruse.bg

**Abstract:** Culture media are solutions containing all the nutrients and physical growth parameters necessary for microbial growth. Selective and differential media are used to isolate or identify particular organisms. Selective media allow certain types of organisms to grow, and inhibit the growth of other organisms. Differential media are used to differentiate closely related organisms or groups of organisms. Owing to the presence of certain dyes or chemicals in the media, the organisms will produce characteristic changes or growth patterns that are used for identification or differentiation. A variety of selective and differential media are used in medical, diagnostic and water pollution laboratories, and in food and dairy laboratories. Recently, chromogenic media were used for rapid detection of pathogenic agents isolated from different materials (food, water and stool). By the inclusion of chromogenic enzyme substrates targeting microbial enzymes, such media are able to target pathogens with high specificity.

**Keywords:** Selective and differential media, Chromogenic media, Chromogenic enzyme substrates, *Staphylococcus*, *Streptococcus*.

### ВЪВЕДЕНИЕ

Микроорганизмите се нуждаят от хранителни вещества, източник на енергия и определени условия на околната среда, за да растат и да се размножават. В околната среда, микробите са адаптирани към най-подходящите за нуждите им условия, но в лабораторията тези изисквания трябва да бъдат изпълнени от хранителната среда. Хранителните среди са изкуствено приготвени субстрати за култивиране на микроорганизмите. Представяват основно воден разтвор, към който са добавени всички необходими хранителни вещества. Използват се за изолиране, култивиране и съхраняване на микроорганизмите, а така също и за изучаване на тяхната биология.

Грам-положителните коковидни бактерии включват представители основно на стафилококите и стрептококите.

#### **Стафилококи (*Staphylococcus*)**

Стафилококите (*Staphylococcus*) са род бактерии с най-малко 40 вида. Повечето от тях са безвредни и обикновено живеят по кожата и лигавицата на хора и други организми. Някои видове са причина за стафилококови инфекции. Отделяните от тях токсини са честа причина за хранителни отравяния, тъй като стафилококите могат да се размножават бързо в неправилно съхранявана храна.

#### **Стрептококи (*Streptococcus*)**

Стрептококите (*Streptococcus*) са род бактерии от семейство Стрептококови (*Streptococcaceae*). Представяват голяма група грам положителни коки. Тъй като се делят по

---

<sup>13</sup> Докладът е представен на студентската научна сесия на филиал Разград, проведена на 15.05.2018г. в секция „Биотехнологии и хранителни технологии” с оригинално заглавие на български език: Диференциално-диагностични хранителни среди за някои грамположителни коковидни бактерии

една ос на клетката, те образуват характерни верижки от клетки, за разлика от стафилококите, които се делят във всички посоки и образуват гроздовидни струпвания. Стрептококите са широко разпространени. Сред тях има видове, причинители на млечно-киселата ферментация и причинители на различни заболявания при хората.

## ИЗЛОЖЕНИЕ

### Видове хранителни среди

По състав хранителните среди биват:

#### ➤ *Комплексни*

Комплексните среди са богати на хранителни вещества с природен произход, точният състав на които не се знае. Обикновено съдържат разтворими във вода екстракти от растителна или животинска тъкан.

#### ➤ *Синтетични*

Тези среди са с определена дефинирана структура. Съставени са от чисти химични неорганични и органични съединения в точно измерени концентрации, разтворени в двойно дестилирана вода, т.е. известен е точният химичен състав на средата. Обикновено те съдържат проста захар като източник на въглерод и енергия, неорганичен източник на азот, различни минерални соли и, ако е необходимо, растежни фактори (пречистени аминокиселини, витамини, пурини и пиримидини) (Tankeshwar, A., 2010).

По консистенция хранителните среди биват: течни и твърди.

Твърдите хранителни среди се получават от течните, като се прибави втвърдител. Най-често за получаване на твърди хранителни среди се използва агар, желатин и силикагел. Агарът се разтопява при 90 °C и се втвърдява при 40 - 45 °C. Той се прибавя към хранителните среди в концентрация 1,5 – 2 % (Tankeshwar, A., 2010).

По предназначение хранителните среди биват (Tankeshwar, A., 2010):

- ❖ Обикновени - подходящи за култивиране на повечето микроорганизми.
- ❖ Елективни - благоприятстват развитието само на някои микроорганизми, без да потискат това на останалите.
- ❖ Селективни (обогаляващи) - благоприятстват само развитието на някои микроорганизми, като потискат това на останалите.
- ❖ Диференциалнодиагностични - прилагат се при изучаване на биохимичните свойства на микроорганизмите и позволяват по-бързо и по-точно да се диференцира и определи микробният вид (Virtual Interactive Bacteriology Laboratory, 2010).

### Диференциално-диагностични хранителни среди

Диференциалните диагностични среди са специални смеси от хранителни вещества, използвани за определяне на отделните видове микроорганизми и за изследване на техните свойства. Тези среди се наричат още цветни, тъй като включват в състава си различни индикатори.

В диференциално - диагностичните среди протичат различни химични процеси, поради наличието на специфични ензими в микробната клетка. Някои от тези ензими са способни да разграждат протеини, други - въглехидрати, трети - да причинят реакции на окисление или редукция (Tankeshwar, A., 2010).

Под действието на микробните ензими в диференциално – диагностичните среди се появяват подходящи промени, свързани с промяната на цвета на индикаторите.

Това дава възможност да се диференцират отделните микробни видове (Virtual Interactive Bacteriology Laboratory, 2010).

От 1990 г. насам е разработена широка гама от хромогенни хранителни среди. Всъстава им са включени хромогенни субстрати, насочени към откриването на специфични микробни ензими. Такива среди са разработени за насочено идентифициране на някои патогени, например *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus agalactiae*. Микробните ензими хидролизират хромогенните субстрати, които освобождават цветни багрила и по този начин патогените образуват цветни колонии, които лесно могат да бъдат открити и диференцирани на хромогенните среди (Perry, J. D., & Freydière, A. M., 2007).

### Агар на Бърд-Паркър

Това е селективен агар за *Staphylococcus* (Siegrist, J., 2010). Тази среда се използва широко за откриване на *S. aureus* в храни, млечни продукти и други материали. Средата е изключително селективна чрез включване в състава ѝ на литиев хлорид и калиев телурит. Стафилококите произвеждат тъмно сиви до черни колонии, дължащи се на редуцирането на телуритите (Фиг. 1).



Фиг. 1. Черни колонии (със или без ореол) на *S. aureus* върху среда Бърд-Паркър

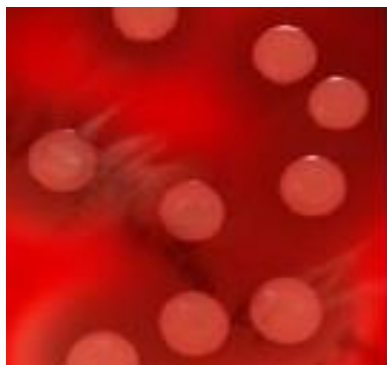
Стафилококите, които произвеждат ензима лецитиназа, разграждат яйчния жълтък в средата на Бърд-Паркър и предизвикват ясни зони около съответните колонии (Фиг. 2) - *Staphylococcus aureus* (1) – положителен, *Staphylococcus epidermidis* (2) – отрицателен.



Фиг. 2. Колонии на *S. aureus* и *S. epidermidis* на среда на Бърд-Паркър

### Колумбия агар с 5% дефибринирана овнешка кръв

Традиционно кръвният агар дава възможност за бърз растеж на микроорганизмите с образуване на големи колонии и ясно определени зони на хемолиза (Tankeshwar, A., 2010). Колумбия агар с 5% дефибринирана овнешка кръв е много подходяща среда за култивиране на възбудители на заболявания и за диференциация на определени видове по типа на хемолитичната реакция (Фиг. 3).



Фиг. 3. Колониите на *S. aureus*, култивиран на Колумбия агар за 24 часа в аеробна среда при 37°C, са заобиколени от зона на бета-хемолиза.

### Brain Heart Infusion Agar (инфузионен агар от говеждо сърце и мозък)

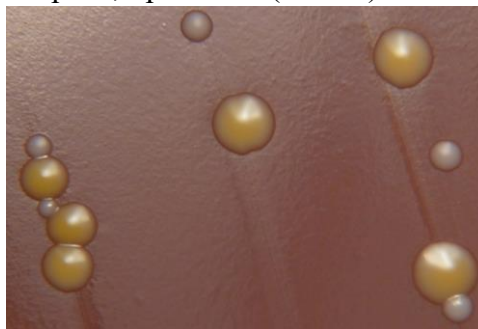
Това е богата на хранителни вещества среда. По-специално, тя се използва за култивиране на стрептококи, пневмококи и менингококи. Често се използва при определяне безопасността на храните, на водата и при тестовете за чувствителност към антибиотици.



Фиг. 4. Жълти пигментирани колонии от *S. aureus* върху Brain Heart Infusion Agar

### Шоколадов агар

Върху шоколадов агар coloniите на *S. aureus* са жълти, а на *S. epidermidis* са бели (Murdjeva, M., & Atanasova, M., 2009). Характерните колонии на бактериите се образуват след култивиране 24 часа в аеробна среда, при 37 °C (Фиг. 5).



Фиг. 5. Колонии на *S. aureus* (в жълто) и *S. epidermidis* (в бяло) на шоколадов агар

### Brilliance MRSA хромогенен агар за метицилин резистентни стафилококи

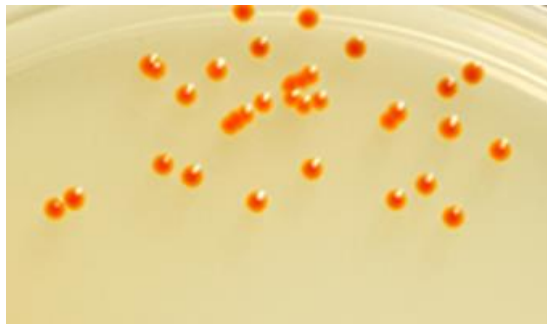
Резистентният към метицилин *S. aureus* (MRSA) е бактерия, отговорна за някои трудно лечими инфекции при хора. Тя е всеки щам на *S. aureus*, който е развил резистентност към бета-лактамни антибиотици, включващи пеницилините и цефалоспорините. Метицилин-резистентен *S. aureus* (MRSA) върху MRSA хромогенен агар образува сини колонии (Hou Yu-chao, Li Bing, Brian M. P., Li Lin, Xu Zhen-bo, & Shirtliff M. E., 2015), при култивиране само за 18 часа в аеробна среда при 35 °C (Фиг. 6).



Фиг. 6. *S. aureus* (MRSA) със сини колонии на Brilliance MRSA хромогенен агар

### Гранада агар (Granada)

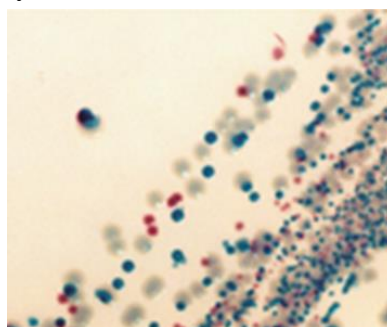
Granada средата е селективна и диференциална хранителна среда. Използва се за скриниране и идентифициране на стрептококи от група В – *Streptococcus agalactiae*, при инкубация 18-24 часа (De La Rosa-Fraile, M., 2003). Идентификацията на група В - *Streptococcus* е ясна и се основава на откриване на гранадаен, червен пигмент, специфичен за тези микроорганизми.



Фиг. 7. Колонии на *S. agalactiae* на Granada агар

### Хромогенна среда Strepto B ID

Тази хромогенна среда е за откриване на стрептококи от група В. Има данни за нейната по-висока чувствителност в сравнение със средата на Гранада или селективен кръвен агар при идентифициране на *S. agalactiae* (Morita, T., Feng, D., Kamio, Y., Kanno, I., Somaya, T., Imai, K., Inoue, M., Fujiwara, M., & Miyauchi, A., 2014).



Фиг. 8. *S. agalactiae* с червени колонии сред смес от други стрептококи и ентерококи

### ИЗВОДИ

Диференциално-диагностичните среди дават възможност за идентифициране и диагностициране на отделни микробни групи или даже видове от останалите микробни култури.

В много изследвания хромогенните среди показват доказано предимство пред конвенционалните диференциални среди, тъй като в тях става по-бързо, по-лесно и по-сигурно откриването на целевите микроорганизми.

Употребата на хромогенни среди вероятно през следващите години ще бъде насочена към по-широк диапазон от патогени, особено за скрининг на резистентни форми, като ще се включват и нови хромогенни субстанции.

### REFERENCES

- De La Rosa-Fraile, M. (2003). Granada agar sensitivity and detection of group B streptococcus. *J Clin Microbiol.*, 41(8), 4007
- Hou Yu-chao, Li Bing, Brian M. P., Li Lin, Xu Zhen-bo, & Shirtliff M. E. (2015). Chromogenic Media for MRSA Diagnostics. Proceedings of 2nd Forum on Science and Technology Development for Sugars Industry, 540-553. At: Guangzhou, Guangdong, China, July 2015.

Morita, T., Feng, D., Kamio, Y., Kanno, I., Somaya, T., Imai, K., Inoue, M., Fujiwara, M., & Miyauchi, A. (2014). Evaluation of chromID strepto B as a screening media for *Streptococcus agalactiae*. *BMC Infectious Diseases*, <https://doi.org/10.1186/1471-2334-14-46> (Published: 29 January 2014).

Murdjeva, M., & Atanasova, M. (2009). Mikroskopski preparati, hranitelni sredi i nyakoi prakticheski testove po mikrobiologia. *Prakticheski atlas za studenti po medicina, dentalna medicina i farmacia*. Medicinski universitet - Plovdiv.

Perry, J. D., & Freydière, A. M. (2007). The application of chromogenic media in clinical microbiology. *Journal of Applied Microbiology*, 103(6), 2046-2055.

Siegrist, J. (2010). Detection and Differentiation of *Staphylococcus aureus* on Baird Parker Agar. *AnalytiX*, 10(4), 6.

Tankeshwar, A. (2010). Bacterial Culture Media: classification, types and uses. MicrobeOnline. <https://microbeonline.com/types-of-bacteriological-culture-medium/>

Virtual Interactive Bacteriology Laboratory. (2010). *Differential Media*. Michigan State University. <http://learn.chm.msu.edu/vibl/content/differential.html#>



TUE-SSS-BFT(R)-09

---

## PHYSICAL CHARACTERISTICS OF BISCUITS ENRICHED WITH EINKORN FLOUR<sup>14</sup>

---

**Mariyan Boyanov, Nadejda Anastasova-Stoyanova, Nurie Ahmedova, Teodora Dimitrova, Pavlina Todorova – Students / Young Scientists**

Department of Biotechnology and Food Technologies,  
University of Ruse "Angel Kanchev", Branch Razgrad, Bulgaria

**Maria Yordanova – Student / Young Scientist**

Department of Chemistry and Chemical Technology,  
University of Ruse "Angel Kanchev" – Branch Razgrad, Bulgaria

**Assistant Gjore Nakov, MSc**

Department of Biotechnology and Food Technologies  
University of Ruse "Angel Kanchev", Branch Razgrad, Bulgaria  
Phone: +359882956044  
E-mail: gnakov@uni-ruse.com

**Abstract:** Functional foods are foods that are not only consumed in everyday life but also favorably affect one or more functions in the body and improve the health and wellbeing of the body or reduce the risk of disease. Biscuits as part of confectionery can be an important factor in the growing market for functional foods. They are most often made from flour, fat and sugar. The trend towards the production of functional foods is based on a change of white wheat flour with another type of flour. Einkorn flour (*Triticum monococcum* L.) is a wild durum wheat that can be consumed by people suffering from celiac disease. Spoil contains a large amount of protein as well as carotenoids. The aim of this paper is to investigate the possibility of producing functional biscuits from barley flour and einkorn flour in a different ratio (0: 100%, 30:70%, 50:50%; 70:30% and 100:0%). From the research we have established that there is a real possibility of production of functional biscuits from wheat flour and einkorn flour. The highest baking loss was found in biscuits made from 100 % einkorn flour ( $13.77 \pm 0.60\%$ ). When determining the color of biscuits, biscuits enter the group with large visibility differences ( $> 6$ ).

**Keywords:** Biscuits, Functional food, Einkorn

### ВЪВЕДЕНИЕ

През последните десетилетия търсенето на потребителите, в областта на храните, се е променило значително. Потребителите все повече и повече вярват, че храните допринасят пряко за тяхното здраве. В повечето страни няма законова дефиниция за термина „функционални храни“, както и няма точно определена граница между конвенционалните и функционалните храни (Siro, I. et al., 2008). Лимецът (*Triticum monococcum* L.) е диплоид ( $2n=2x=14$ ) на олющена пшеница и близък роднина на твърдата пшеница (Hidalgo, A & Brandolini, A. 2008). Размерът на зърната на лимаца оказва значително влияние върху състава и качеството му, тъй като големите и тежки зърна имат по-високо съотношение на ендосперма и по-малки количества от външните перикарп и алейронови слоеве (Hidalgo, A. & Brandolini, A. 2013). Бисквитите са широко консумирана и популярна закуска и представляват сладкарски изделия, които най-често се получават от брашно, мазнини и захар (Nakov et al., 2018). Направени са опити за подобряване на хранителните качества на бисквитите. В последно време се правят опити да се подобрят функционалните им свойства, чрез използване на комбинирано брашно (Gurung, B., Ouyha P. & Subba, D. 2016).

---

<sup>14</sup> Докладът е представен на студентската научна сесия на филиал Разград, проведена на 15.05.2018г. в секция „Биотехнологии и хранителни технологии“ с оригинално заглавие на български език: Физични характеристики на бисквити, обогатени с брашно от лимац.

## ИЗЛОЖЕНИЕ

### Материали и Методи

За производство на функционални бисквити бяха използвани два вида брашна: бяло пшенично брашно (Мелница Попово) и пълнозърнесто брашно от еднозърнест лемец (*Triticum monoccosum* L.) от района на град Пловдив. Като подсладител е използвана глюкоза, под формата на глюкозен разтвор. Останалите суровини бяха закупени от търговската мрежа.

Производството на бисквити, както и определянето на физичните им характеристики е направено съгласно AACC Method 10-50D.

Цветът на бисквитите е определен с помощта на тинтометър на фирмата Lovibont Tintometer RT 100 Colour по спектрален начин, чрез CIE L\*a\*b\* системата. След това е изчислена средната аритметична стойност. Общата промяна на цвета е определена по формула (1) (Budžaki, S. et al., 2014):

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (b - b_0)^2 + (a - a_0)^2} \quad (1)$$

където: показателите с индекс „0“ се отнасят за изпечните бисквити, а останалите - за суровото тесто.

Параметърът  $\Delta E$  показва връзката между човешкото възприятие на цвета на бисквитите и общата промяна на цвета (Таблица 1).

Таблица 1. Връзка между човешкото възприятие на цвета на бисквитите и общата промяна на цвета ( $\Delta E$ ) (Nakov, Gj. et al., 2017)

Човешко възприятие	( $\Delta E$ )
Няма голямо различие	<2
Много малко видимо различие	0.2 – 1
Малко видимо различие	1 – 3
Средни разлики на видимостта	3 – 6
Големи разлики на видимостта	>6

## РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

В последното десетолетие иновациите в производството на бисквити се ориентират към получаване на бисквити с намалено съдържание на захари, замяна на захарите с други подсладители, използване на мазнини с различни характеристики, както и обогатяване на бисквитите с различни добавки, които имат функционални свойства (Nakov, Gj. et al. 2018). В таблица 2 са представени загубите при изпичане на произведените бисквити.

По време на изпичането става изпаряване на водата от формираното тесто и това води до получаване на бисквити с характерна структура (Nakov, Gj. 2017).

Таблица 2. Загуби при изпичане

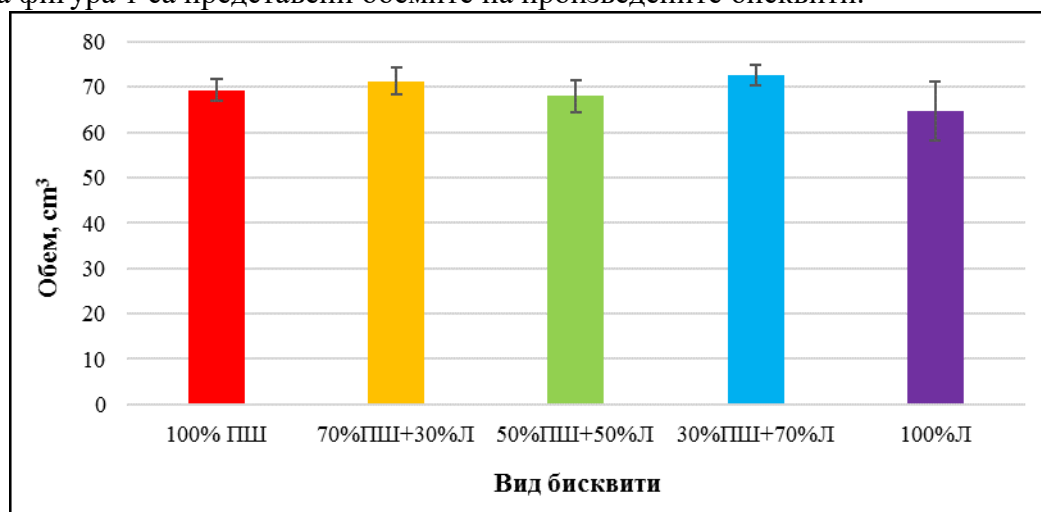
Вид бисквити	Загуби при изпичане (%)
100 % ПШ	11.91±0.17
70 % ПШ + 30 % Л	12.57±1.30
50% ПШ + 50 % Л	12.02±0.64
30 % ПШ + 70 % Л	11.91±1.01
100 % Л	13.77±0.60

\*ПШ-пшенично брашно; Л – брашно от лемец \*\*Представените данни са средна стойност от 5 последователни измервания±стандартно отклонение.

От представените резултати в таблица 2 се вижда, че най-големи загуби имат бисквитите, произведени от 100 % брашно от лемец (13.77±0,60 %). Най-малки загуби при

изпичане имат бисквитите, произведени от 100 % пшенично брашно ( $11,91 \pm 0,17$  %). От таблицата също така се вижда, че когато в рецептурния състав влизат двата вида брашна (пшенично и брашно от лимец), с увеличаване количеството на брашното от лимец загубите при изпичане намаляват.

На фигура 1 са представени обемите на произведените бисквити.



Фиг. 1. Обем на бисквитите

От фигура 1 се вижда, че най-малък обем имат бисквитите, произведени от 100 % пшенично брашно ( $69,33 \pm 2,31$  cm³). Най-голям обем имат бисквитите, произведени от 30% пшенично брашно и 70 % брашно от лимец ( $72,67 \pm 2,31$  cm³). Резултатите показват, че когато се използват двата вида брашно (пшенично и брашно от лимец), обемът е в границите от  $68 \pm 2,31$  cm³ до  $72,67 \pm 2,31$  cm³. Но когато в рецептурния състав на бисквитите участва само брашното от лимец обемът на произведените бисквити е по-малък ( $64,67 \pm 2,43$  cm³).

В таблица 3 са представени стойностите за цвета на бисквитите, измерени чрез CIE L\*a\*b\* системата.

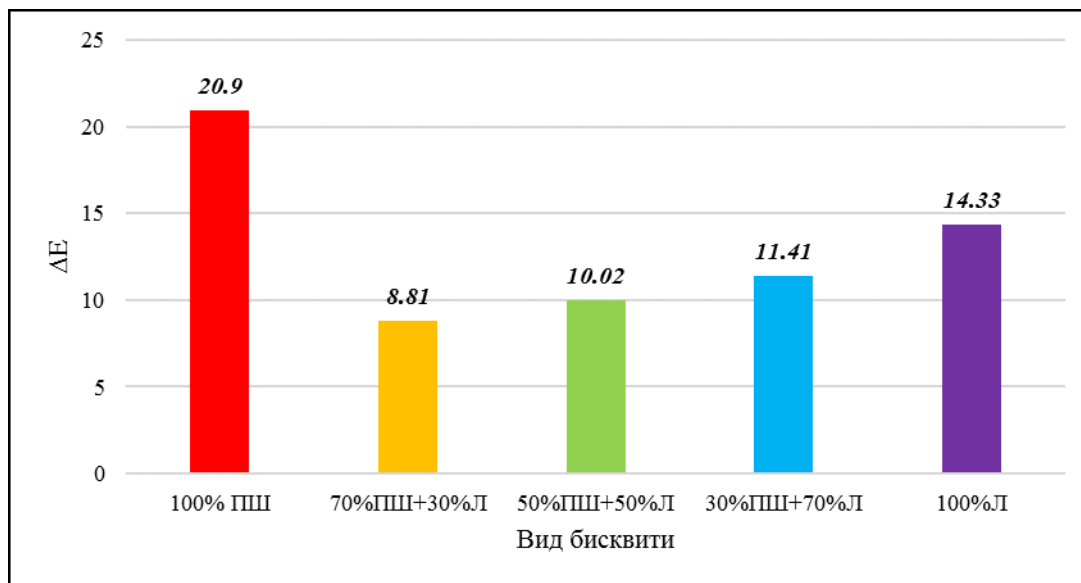
Таблица 3. Цвят на бисквитите

Вид бисквити	$L^*$	$a^*$	$b^*$
100 % ПШ	$67.67 \pm 1.23$	$4.23 \pm 1.35$	$30.52 \pm 2.10$
70 % ПШ + 30 % Л	$68.14 \pm 1.70$	$5.85 \pm 0.56$	$27.29 \pm 1.31$
50 % ПШ + 50 % Л	$65.54 \pm 1.31$	$4.47 \pm 0.98$	$27.91 \pm 1.35$
30 % ПШ + 30 % Л	$62.58 \pm 1.16$	$3.42 \pm 0.91$	$28.08 \pm 1.32$
100 % Л	$59.99 \pm 1.86$	$7.23 \pm 0.76$	$26.68 \pm 0.91$

\*ПШ-пшенично брашно; Л – брашно от лимец \*\*Представените данни са средна стойност от 5 последователни измервания ± стандартно отклонение.

Чрез параметрите на CIE L\*a\*b\* системата се определя цвета на изпечените бисквити. Параметърът  $L^*$  показва яркостта на бисквитите. Колкото стойностите за този параметър са по-близки до 100, толкова бисквитите имат по-бял цвят, а колкото стойностите за този параметър са по-близки до 0, толкова цветът е по-тъмен (Konica Minolta, 2018). От таблица 3 се вижда, че стойностите за този параметър са в границите от  $59.99 \pm 1.86$  до  $68.14 \pm 1.70$ . Вижда се също, че когато в състава на бисквитите участват двата вида брашна (пшенично и брашно от лимец), стойностите за този параметър намаляват с увеличаване на количеството брашно от лимец. Параметърът  $a^*$  в CIE L\*a\*b\* системата показва дали цветът на бисквитите е червен или зелен. Ако стойностите за този параметър са отрицателни тогава цветът на бисквитите е зелен, а ако стойностите за този параметър са положителни - бисквитите имат червен цвят. От таблицата се вижда, че всички видове бисквити имат червен цвят което е желатено за тези продукти. Най-малки стойности имат контролните бисквити (100 % пшенично брашно) -  $4.23 \pm 1.35$ , а най-големи стойности притежават бисквитите, произведени от 100 % брашно от лимец. От таблица 3 също така се вижда, че

когато в рецептурния състав участват пшенично брашно и брашното от лемец, стойностите за този параметър намаляват от  $5.85 \pm 0.56$  до  $3.42 \pm 0.91$ . Параметърът  $b^*$  в CIE  $L^*a^*b^*$  системата показва дали цвета на бисквитите е син или жълт. Ако стойностите за този параметър са отрицателни се наблюдава син цвят, а когато стойностите за параметъра са положителни цветът е жълт (Konica Minolta, 2018). От таблица 3 се вижда, че всички видове бисквити притежават жълт цвят, което е положително при производството на бисквити. Най-големи стойности за този параметър имат бисквитите, произведени от 100 % пшенично брашно ( $30.52 \pm 2.10$ ). Най-ниски стойности за параметъра са отчетени при бисквитите, произведени от 100 % брашно от лемец ( $26.68 \pm 0.91$ ). От таблица 3 също така се вижда, че когато в рецептурния състав на бисквитите участват пшенишното брашно и брашното от лемец, стойностите за този параметър се увеличават от  $27.29 \pm 1.31$  до  $28.08 \pm 1.32$ . На фигура 2 са представени данните за параметър ( $\Delta E$ ).



Фиг. 2. Стойности за параметър ( $\Delta E$ )

Параметърът  $\Delta E$  показва връзката между човешкото възприятие на цвета на бисквитите и общата промяна на цвета. Като се сравнят получените стойности за този параметър с данните, представени в таблица 1 се вижда, че всички видове бисквити влизат в групата с големи разлики на видимостта ( $>6$ ). От таблицата се вижда, че с увеличаване количеството на брашното от лемец, стойностите за този параметър се увеличават (от 8,81 до 14,33).

## ИЗВОДИ

От направените изследвания установихме, че съществува реална възможност за обогатяване на пшеничните бисквити с брашно от лемец в различно количество (30%, 50%, 70% и 100%). Получените бисквити са с функционални свойства. Физичните характеристики на произведени бисквити показват, че когато в рецептурния състав влизат двата вида брашна (пшенично и брашно от лемец), загубите при изпичане намаляват с увеличаване количеството на брашното от лемец. Обемът на бисквитите, произведени от 100 % брашно от лемец е по-малък в сравнение с бисквитите, в които участват двата вида брашна. Цветът на произведените бисквити е характерен. Връзката между човешкото възприятие на цвета на бисквитите и общата промяна на цвета ( $\Delta E$ ) показва, че с увеличаване количеството на брашното от лемец, този параметър се увеличава.

## REFERENCES

AACC Method 10-50D (2000). Baking Quality of Cookie Flour, *Approved Method of the American Association of Cereal Chemists*, 10<sup>th</sup> ed. AACC, ST. Paul.

Budžaki, S., Koceva, Komlenić, D., Lukinac, Čačić, J., Čačić, F., Jukić, M. & Kožul, Ž. (2014). Influence of cookies composition on temperature profiles and qualitative parameters during baking, *Croat. J. Food Sci. Technol*, 6(2) pp:72-78.

Gurung, B., Oyha, P. & Subba, D. (2016). Effect of mixing Pumpkin Puree with Wheat Flour on Physical, Nutritional and Sensory Characteristics of Biscuit. *J. Food Sci.Techol.*, pp:85 – 89.

Hidalgo A. & Brandolini A. (2013). Nutritional Properties of einkorn wheat (*Triticum monococcum* L.). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 94(4), pp:601-612.

Hidalgo, A. & Brandolini, A. (2008). Protein, ash, lutein and tocopherols distribution in einkorn (*Triticum monococcum* L. subsp. *Monococcum*) seed Fractions. *Food Chemistry*, 107(1) pp:444-448.

Konica Minolta <https://sensing.konicaminolta.us/blog/identifying-color-differences-using-l-a-b-or-l-c-h-coordinates/> (09.03.2018)

Nakov, Gj. (2017) Physical characteristics of functional biscuits. Proceedings of University of Ruse-2017, vol. 56 (book 10.2), pp:125-129.

Nakov, Gj., Koceva, Komlenić, D., Stamatovska, V. & Jukić M. (2017). Influence on time of baking and different role of barley flour on the colour of the biscuits. *Journal of Hygienic Engineering and Design*, 21, pp. 90-95.

Nakov, Gj., Stamatovska, V., Ivanova, N., Damyanova, S., Godjevargova, Tz. & Koceva, Komlenić, D. (2018). Psychicochemical characteristics of functional biscuits and in vivo determination of glucose in blood after consumption of functional biscuits. *Journal of Hygienic Engineering and Design*, 22, pp:25-32.

Siro, I., Kapolna, E., Kapolna, B. & Lugasi A. (2008). Functional Food. Product development, marketing and consumer acceptance. *A review. Appetite*, 51(3), pp:456- 467.

TUE-SSS-BFT(R)-10

---

## SELECTIVE AND DIFFERENTIAL-DIAGNOSTIC CULTURE MEDIA FOR DETECTING OF COLIBACTERIA<sup>15</sup>

---

**Nevena Georgieva, Student**

Department of Biotechnologies and Food Technologies,  
“Angel Kanchev” University of Ruse, Razgrad Branch, Bulgaria  
Tel.: +359896472069  
E-mail: nevena\_georgieva93@abv.bg

**Assoc. Prof. Sevdalina Todorova, PhD**

Department of Biotechnologies and Food Technologies,  
“Angel Kanchev” University of Ruse, Razgrad Branch, Bulgaria  
Phone: +359882692828  
E-mail: stodorova@uni-ruse.bg

**Abstract:** The Enterobacteriaceae is a large diverse family of bacteria which are commonly referred to as fermentative, Gram-negative, enteric bacilli, because they are rods that can ferment sugars. Several genera of Enterobacteriaceae are associated with gastroenteritis and food-borne disease - *Escherichia*, *Salmonella*, *Shigella*, *Proteus* and others. *Escherichia coli* is one of the dominant normal flora in the intestinal tract of humans and animals. Colibacteria are considered to be sanitary-indicating microorganisms in water and food analyzes. Testing for coliforms and *E. coli* as marker organisms in foods and detection of specific pathogens of the family Enterobacteriaceae is widely applied in many food control laboratories. This review describes some recent developments in culture media for these organisms. Methods for isolation and identification of colibacteria include the use of selective and differential media and chromogenic and fluorogenic media containing indicators for beta-D-glucuronidase (GUD) activity. Selective chromogenic media are recommended for simultaneous detection of *E. coli* and total coliforms in water and food samples.

**Keywords:** Enterobacteriaceae, *Escherichia coli*, Coliform bacteria, Differential-diagnostic cultural media, Chromogenic media.

### ВЪВЕДЕНИЕ

Семейство *Enterobacteriaceae* обединява 16 рода, по-важни за човека от които са: *Escherichia*, *Salmonella*, *Shigella*, *Proteus* и др. Всички са грам-отрицателни, пръчковидни бактерии, които се срещат в чревния тракт на бозайниците и са известни като чревни бактерии. Ентеробактериите са широко разпространени в природата. Причинители са на редица заболявания.

### *Escherichia coli*

Типичен представител на р. *Escherichia* е видът *Escherichia coli*, открит през 1885 г. от Теодор Ешерих, немски бактериолог. *E. coli* бактериите притежават всички характеристики на р. *Escherichia* - факултативни (с аеробен и анаеробен растеж), Грам-отрицателни, къси подвижни пръчковидни бактерии със закръглени краища (UK Standards for Microbiology Investigations, 2015).

Коли бактериите се считат за санитарно-показателни микроорганизми при анализи на вода и хранителни продукти.

С помощта на бактерията *E. coli* е получен първият продукт на съвременните биотехнологии - рекомбинантният човешки инсулин.

---

<sup>15</sup> Докладът е представен на студентската научна сесия на филиал Разград, проведена на 15.05.2018г. в секция „Биотехнологии и хранителни технологии” с оригинално заглавие на български език: Селективни и диференциално-диагностични хранителни среди за идентифициране на коли бактерии

### Културални особености

Колибактериите се развиват в широки температурни граници, но температурният им оптимум е 37 °C. Върху твърди хранителни среди образуват гладки, кръгли, мукозни колонии.

## ИЗЛОЖЕНИЕ

### Хранителни среди за диференциация на *Enterobacteriaceae*

За селективна изолация и идентификация на *Enterobacteriaceae* от проби от животински произход, отпадъчни води, храни и др. се използват диференциално-диагностични среди, в които бактериалните колонии се оцветяват в различен цвят (Frampton, E. W., & Restaino, L., 1993). Такива диференциално-диагностични среди са среда на Ендо, среда на Левин, МакКонки агар.

#### Принцип на действие

В състава на такива среди винаги се включва индикатор, който ще даде характерния цвят, когато възникне определена биохимична реакция.

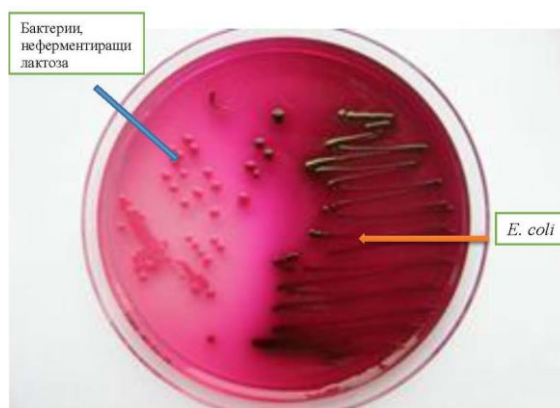
Колибактериите активно ферментират въглехидратите с образуване на киселина и газ. Това води до промяна в рН на средата и в цвета на индикатора, на което се дължат различията в цвета на бактериалните колонии.

#### Среда на Ендо

Състав на средата: пептон - 1%, лактоза - 1%, дикалиев хидроген фосфат - 0.35%, агар-агар - 1.5%, основен фуксин и натриев сулфит. Освен лактозата, средата не трябва да съдържа други въглехидрати. Приготвената среда е с рН 7.4 - 7.6. Готовата среда е прозрачна и има бледо-розов цвят, тъй като фуксинът в комбинация с натриев сулфит се обезцветява. Средата трябва да се използва в рамките на един ден, тъй като при дългосрочно съхранение почервява и става неподходяща за употреба (Медицинская энциклопедия).

Повечето щамове на *E. coli* разлагат лактозата в средата на Ендо и придобиват интензивен червен цвят със зелен металически блясък (Фиг. 1).

Бактериите, които не ферментират лактозата, като *Salmonella*, *Shigella*, са безцветни или с цвета на средата (Medicinskaaya enciklopedia).



Фиг. 1. *E. coli* и бактерии, неферментиращи лактозата, на среда на Ендо

#### Среда на Левин

Средата на Левин (еозин-метиленблау агар) е оцветена хранителна среда, използвана за диференциране на микроорганизмите на чревната група. Готовата среда е със синьо-виолетов цвят. Колибактериите се диференцират чрез способността им да ферментират лактозата ([http://bg.handbookmedical.com/11\\_levina-sreda.shtml](http://bg.handbookmedical.com/11_levina-sreda.shtml)). *E. coli*, които ферментират лактозата, образуват върху средата на Левин малки леки колонии с тъмносин цвят (Фиг. 2). При млади колонии оцветяването може да се наблюдава само в центъра.



Фиг. 2. *E. coli* на среда на Левин

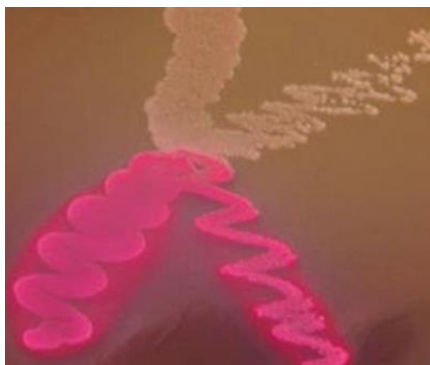
Неферментиращите лактозата *Salmonella*, *Shigella* (Фиг. 3), растат на средата на Левин под формата на малки, кръгли, прозрачни, често безцветни колонии, понякога с розов или синкав оттенък.



Фиг. 3. *Salmonella* на среда на Левин

#### Среда на МакКонки

МакКонки агар е селективна среда за изолиране и откриване на *E. coli* в храни, фуражи и др. Той съдържа жлъчни соли и кристалвиолет, които пречат на растежа на много грам-положителни бактерии и благоприятстват растежа на грам-отрицателни бактерии, особено на *Enterobacteriaceae* (Medicinskaya enciklopediya). Способността им да разграждат лактозата определя тяхната диференциация. Видовете, които ферментират лактоза, растат под форма на розови до тухлено червени колонии. Неферментиращите лактоза организми имат безцветни колонии (Фиг. 4).



Фиг. 4. Колонии на *E. coli*, ферментиращи лактозата, оцветени в ярко розово и колонии на *Serratia marcescens*, неферментиращи лактоза, в кремав цвят.

#### Хромогенни хранителни среди

През последните 20 години се разработва широк диапазон от хромогенни среди, предназначени за бързо откриване и изолиране най-вече на патогени с висока специфичност (Manal, A. H., Saad, S. F., Zahraa, A. J., & Saba, T. H., 2015).



В тези среди са включени хромогенни субстрати, които освобождават цветни багрила при хидролиза под действие на специфични микробни ензими (Rompré, A., Servais, P., Baudart, J., de-Roubin, M. R., & Laurent, P., 2002). По този начин целевият микроорганизъм образува цветни колонии, по които лесно може да бъде диференциран от останалата микрофлора. В идеалния случай трябва останалата микрофлора да образува безцветни колонии или всички да бъдат изцяло инхибирани от селективния агент. Рядко обаче всеки микроорганизъм произвежда изключително различен ензим.

Затова в средата е включен втори допълнителен хромогенен субстрат, с който някои съпътстващи бактерии образуват втори цвят или комбинация от двата цвята и по този начин се осигурява по-лесна и по-сигурна диференциация на целевия микроб.

### **Хромогенен колиформен агар (pH 6.8 ± 0.2) (Chromogenic Coliform Agar ISO)**

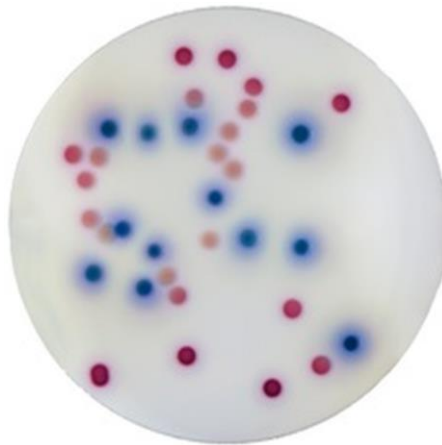
Селективен и диференциращ хромогенен агар за откриване и определяне броя на бактериите на *E. coli* и други коли бактерии във водни проби в съответствие с ISO 9308-1 (Mayer, M. J., 2014).

Комбинацията от два хромогенни субстрата позволява едновременно откриване на колибактерии и *E. coli*.

Хромогенният субстрат Salmon®-GAL се разцепва с β-D-галактозидаза, характерна за колиформите и води до розово-червено оцветяване на положителните колонии.

Разцепването на хромогенния субстрат на X-глюкуронид с β-D-глюкуронидаза при колиформите води до розово-червено оцветяване на положителните колонии, а при *E. coli* води до синьо оцветяване на положителните колонии. Колониите на *E. coli* стават тъмно синьо виолетови (Фиг. 5), тъй като видът разцепва Salmon®-GAL и X-глюкуронид. Това прави лесно разграничаването им от другите колиформи, които се проявяват в розовочервено.

Триптофанът, съдържащ се в средата, подобрява реакцията на индола за по-нататъшното потвърждаване на *E. coli*, като по този начин увеличава надеждността на откриване.



Фиг. 5. Колонии на *E. coli* на хромогенен колиформен агар

### **Coliform ChromoSelect Agar**

Селективна хромогенна среда, препоръчвана за едновременно откриване на *E. coli* и общо колиформи във водни и хранителни проби (Siegrist, J., 2010).

Средата е с хромогенна смес, която съдържа двата хромогенни субстрата, Salmon-GAL и X-глюкуронид. *E. coli* образува колонии от тъмно синьо до виолетово, поради разцепване както на Salmon-GAL, така и на X-глюкуронид.

Добавянето на триптофан подобрява индоловата реакция.

За потвърждаване на *E. coli* може да се добави капка от реагента на Ковач върху тъмната колония от синьо до виолетово. Образуването на черешово-червен цвят показва положителната реакция.

## ИЗВОДИ

Диференциалните среди позволяват растежа на повече от един микроорганизъм, но дават възможност за идентифициране на определен вид микроорганизъм въз основа на някакво отличително свойство на неговата биохимия и типично културално проявление.

*E. coli* се отличават от повечето други колиформи по способността им да ферментират лактозата и чрез тяхната характеристика на растеж върху определени среди.

Ново поколение селективни среди са хромогенните с включени в състава им хромогенни и флуорогенни субстрати. На тези среди *E. coli* се идентифицират чрез наличието на 3-D-глюкуронидаза, а другите колиформи чрез наличието на 3-D-галактозидаза.

Колониалните характеристики дават все пак само предполагаема идентификация на изолираните организми. Необходимо е да се извършат потвърждаващи тестове за окончателна идентификация.

## REFERENCES

Frampton, E. W., & Restaino, L. (1993). Methods for *Escherichia coli* identification in food, water and clinical samples based on beta-glucuronidase detection. *Journal of Applied Bacteriology*, 74(3), 223-233.

Manal, A. H., Saad, S. F., Zahraa, A. J., & Saba, T. H. (2015). Chromogenic agar media for rapid detection of Enterobacteriaceae in food samples. *African Journal of Microbiology Research*, 9(49), 2354 -2357.

Mayer, M. J. (2014). Updated ISO Guideline Recommends Chromogenic Coliform Agar for Water Quality Analysis. *Thermo Fisher Scientific*.

<https://www.thermofisher.com/blog/food/updated-iso-guideline-recommends-chromogenic-coliform-agar-for-water-quality-analysis/>

Medicinskaya enciklopedia. <http://www.medical-enc.ru/m/26/endo-sreda.shtml>

Medicinskaya enciklopedia. <http://www.medical-enc.ru/m/12/macconkey-sredy.shtml>

Rompré, A., Servais, P., Baudart, J., de-Roubin, M.R., & Laurent, P. (2002). Detection and enumeration of coliforms in drinking water: current methods and emerging approaches. *J Microbiol Methods*, 49(1), 31-54.

Siegrist, J. (2010). Overview of Chromogenic Media. *AnalytiX*, 3, 7-9.

<https://www.sigmaldrich.com/technical-documents/articles/analytix/overview-chromogenic-media.html>

UK Standards for Microbiology Investigations. (2015). Identification of Enterobacteriaceae. ID 16, Issue 4. Public Health England. <https://www.gov.uk/uk-standards-for-microbiology-investigations-smi-quality-and-consistency-in-clinical-laboratories>

[http://bg.handbookmedical.com/11\\_levina-sreda.shtml](http://bg.handbookmedical.com/11_levina-sreda.shtml)

TUE-SSS-BFT(R)-11

---

## DIFFERENTIAL-DIAGNOSTIC AND CHROMOGENIC CULTURE MEDIA FOR SOME ROD-SHAPED NON-SPORE-FORMING BACTERIA<sup>16</sup>

---

**Slavina Petkova, Student**

Department of Biotechnologies and Food Technologies,  
“Angel Kanchev” Univesity of Ruse, Razgrad Branch, Bulgaria  
Tel.: +359897960016  
E-mail: Slavina96@abv.bg

**Assoc. Prof. Sevdalina Todorova, PhD**

Department of Biotechnologies and Food Technologies,  
“Angel Kanchev” Univesity of Ruse, Razgrad Branch, Bulgaria  
Phone: +359882692828  
E-mail: stodorova@uni-ruse.bg

**Abstract:** Rapid detection and identification of microorganisms is extremely important in many fields of applied and research microbiology. Chromogenic culture media are new generation media that allow rapid detection and identification of microorganisms. This is made possible by the use of chromogenic and fluorogenic compounds included in the culture media. Chromogenic culture media allow us to detect specific enzymatic activities characteristic of a particular group or even a particular type of microorganism. The test microorganism contains an enzyme that metabolizes a colorless chromogenic substrate to form a colored reaction product. The chromogenic medium contrasts its color (or fluoresces) when the characteristic microorganism is found. The introduction of many of these media and identification tests has led to improved accuracy and faster detection of target organisms, often reducing the need for isolation of pure cultures. Identification of microorganisms is possible at the stage of the main culture, which leads to a reduction of the research time and quick results. The purpose of this review is to provide some insight into how such media work, how to facilitate the differentiation of polymicrobial cultures, and appraise their utility in routine diagnostics, in comparison with conventional media.

**Keywords:** Rod-shaped bacteria, Selective culture media, Chromogenic compounds, Enzyme substrates, Rapid identification.

### ВЪВЕДЕНИЕ

Групата на пръчковидните неспорообразуващи бактерии е най-многочислената и с разнообразна форма от пръчици с различни размери, очертания и разположение. Понятието бактерии се използва за всички неспорообразуващи пръчковидни бактерии – ентеробактерии, туберкулозни, коринебактерии, фузобактерии и т. н. Те могат да имат различна големина, с заострени (фузобактерии), с правилна цилиндрична форма и закръглени (ентеробактерии), или бухалковидно задебелени (дифтерийни бактерии), или овоидни (чумни бактерии) краища.

Пръчковидните бактерии могат да бъдат Грам-положителни или Грам-отрицателни.

Грам-положителни бактерии включват видове *Mycobacterium*, *Listeria*, *Bacillus*, *Lactobacillus* и др.

Грам-отрицателните бактерии включват *Enterobacteriaceae*, където освен основният представител *Escherichia coli* се включват *Salmonella*, *Proteus*, *Shigella*, *Klebsiella*; р. *Pseudomonas*, р. *Legionella*, р. *Yersinia*, р. *Bordetella* и др.

Бързото откриване и идентифициране на микроорганизмите е изключително важно в много области на приложната и изследователската микробиология. Затова се използват селективни диференциални среди и хромогенни и флуорогенни хранителни среди.

---

<sup>16</sup> Докладът е представен на студентската научна сесия на филиал Разград, проведена на 15.05.2018г. в секция „Биотехнологии и хранителни технологии” с оригинално заглавие на български език: Диференциално-диагностични и хромогенни хранителни среди за някои пръчковидни неспорообразуващи бактерии

Диференциалните диагностични среди са специални смеси от хранителни вещества, използвани за определяне на отделните видове микроорганизми и за изследване на техните свойства (Tankeshwar, A., 2010). Разработена е и широка гама от хромогенни хранителни среди. В състава им са включени хромогенни / флуорогенни субстрати, които като цяло, се оказваха мощен инструмент, използващ специфични ензимни активности на определени микроорганизми (Manafi, M., 1996). Такива среди са разработени за насочено и бързо идентифициране най-вече на патогенните микроорганизми. Микробните ензими хидролизират хромогенните субстрати, които освобождават цветни багрила и по този начин съответните микроорганизми образуват характерни цветни колонии, които лесно могат да бъдат открити и диференцирани (Perry, J. D., & Freydière, A. M., 2007).

## ИЗЛОЖЕНИЕ

### Хранителни среди за р. *Salmonella* и р. *Shigella*

#### Хектоен Ентерик Агар

Селективна среда, предложена от King и Metzger през 1968 г. за откриване и изолиране на патогенни ентеробактерии от р. *Salmonella* и р. *Shigella*.

Принцип на действие:

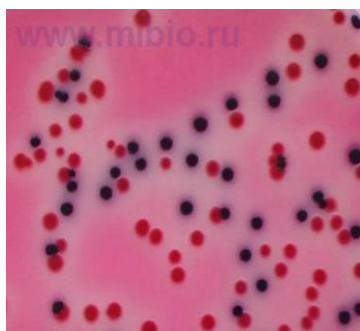
Колониите на лактозо-позитивните бактерии ясно се различават по цвят от лактозо-негативните, благодарение на присъствието на два индикатора: бромтимолово синьо и кисел фуксин. *Salmonella* образува колонии с черен център (Фиг. 1).



Фиг. 1. Колонии на *Salmonella* на Хектоен Ентерик агар

#### Рамбах агар

За изолиране и определяне на видовете *Salmonella* в хранителни проби се използва високо селективният Рамбах агар (Rambach, A., 1990). Хромогенната среда позволява да се разграничат ентеробактериите по цвета на колониите и бързо да се установят видовете *Salmonella*. Инкубирането при аеробни условия е при 37 °C. Отчитането на резултатите е след 24 часа. *Salmonella* ферментира специфичен субстрат - пропиленгликол до киселина. pH на средата се променя и индикаторът оцветява колониите на *Salmonella* в червено. Другите колиформни (*Escherichia*, *Klebsiella*) са оцветени сини, виолетови; *Proteus*, *Shigella* - безцветни, леко жълтеникави (Фиг. 2).



Фиг. 2. Оцветяване на колониите на ентеробактериите на Рамбах агар

**Салмонела chromID елит агар** Това е среда за селективна изолация и идентификация на *Salmonella* в човешки проби (Martiny, D., Dediste, A., Anglade, C., Vlaes, L., Moens, C., Mohamed, S., & Vandenberg, O., 2016). *Salmonella typhimurium* образува на chromID елит агар характерни лилави колонии (Фиг. 3).



Фиг. 3. *Salmonella typhimurium* на chromID елит агар

#### **Ксилозо-лизин дезоксихолат агар (XLD агар)**

Тази селективна среда се препоръчва за изолиране и определяне на видове *Salmonella*. Те растат под форма на типични черни колонии, в резултат на образувания железен сулфид (<http://www.himedialabs.ru/m031>). *Shigella* имат безцветни колонии, а *E. coli* – жълти (Фиг. 4).



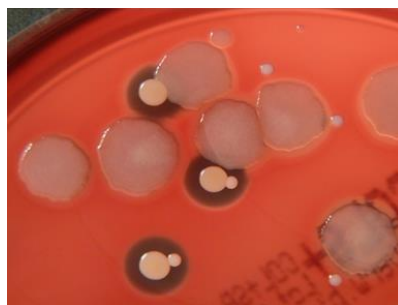
Фиг. 4. *Salmonella*, *Shigella* и *E. coli* на ксилозо-лизин дезоксихолат агар

#### **Хранителни среди за *Pseudomonas aeruginosa***

*P. aeruginosa* са Грам-отрицателни, пръчковидни, бактерии, които произвеждат характерни водоразтворими пигменти. Най-известни са пиоцианин (синьо зелен), пиовердин (жълто-зелен, флуоресцентен) и пиорубин (червено-кафяв, произведен от една малка част от щамовете). *P. aeruginosa* често предварително се идентифицира по неговата типична миризма. Миризмата се описва, като на грозде и подобна на мексиканска царевична питка.

#### **Агар с овча кръв**

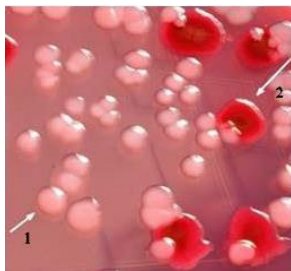
*P. aeruginosa* се диференцират лесно върху агар с овча кръв. След култивиране 48 часа в аеробна среда при 37 °C прорастват характерните колонии, които са големи, бледорозови, с ореол вследствие бета-хемолиза. *Staphylococcus aureus* има жълти колонии с бета-хемолиза и *Staphylococcus epidermidis* - малки, бели колонии без хемолиза (Фиг. 5).



Фиг. 5. *Salmonella*, *S. aureus* и *S. epidermidis* на агар с овча кръв

### Среда на Ендо

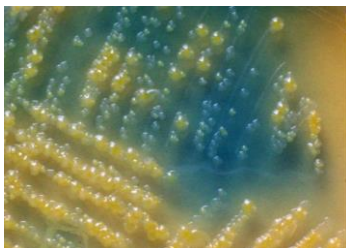
Като лактозоотрицателна бактерия *P. aeruginosa* върху среда на Ендо образува бледорозови колонии, а лактозоположителната *E. coli* има типичното червено оцветяване (Фиг. 6).



Фиг. 6. Среда на Ендо с колонии на *P. aeruginosa* (1) и *E. coli* (2)

### Цистеин-лактозо-електролит дефицитна среда (CYSTINE-LACTOSE-ELECTROLYTE-DEFICIENT) (CLED агар)

Съдържа бромтимол синьо. *P. aeruginosa*, *Salmonella* и др. бактерии, които не ферментират лактозата, образуват синьо-зелени колонии на повърхността на CLED агар след 24 часа при 37° С (Tankeshwar, A., 2015). *E. coli* образува жълти колонии на CLED. Дефицитът на електролити възпрепятства развитието на *Proteus*.



Фиг. 7. *P. aeruginosa* и *E. coli* на CLED агар

### Цетримид агар

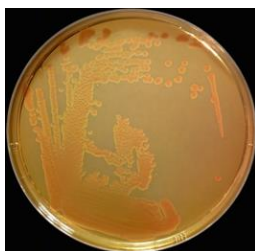
*P. aeruginosa* се диференцира лесно и бързо върху цетримид агар (Weiser, R., Donoghue, D., Weightman, A., & Mahenthiralingam, E., 2014). След 24 часово култивиране при 37° С бактерията синтезира водоразтворими пигменти. При съчетание на жълтозеленият пиовердин със синия пиоцианин се получава яркият зелен цвят, характерен за *P. aeruginosa*.



Фиг. 8. *P. aeruginosa* на цетримид агар

### Дезоксихолат цитрат агар

Чиста култура на *P. aeruginosa*, култивирана 24 часа при 37° С на дезоксихолат цитрат агар, расте под формата на жълти колонии (Lee, K. M., Runyon, M., Herrman, T. J., Phillips, R., & Hsieh, J., 2015).



Фиг. 9. *P. aeruginosa* на дезоксихолат цитрат агар



### ***Mycobacterium tuberculosis***

*M. tuberculosis* традиционно се изолира и определя на селективната среда, известна като среда на Лъовенщайн Йенсен (Liu, P. I., McGregor, D. H., Faucher, I., Jinks, W. L., Miller, L. A., Green, L., and Liu, J. G., 1973). Този организъм изисква 6-8 седмици за растеж (растеж на изолирани колонии за повече от 7 дни). Зеленият цвят на средата се дължи на наличието на малахитово зелено, което е един от селективните агенти, за да се предотврати развитието на повечето други замърсители.



Фиг. 10. *M. tuberculosis*

### ***Legionella***

*Legionella* е пръчковидна бактерия, която живее в почти всички водни източници. Идеалната хранителна среда за нея е тънкият слой биофилм, образуват от вътрешната страна на водопроводните тръби. Заразяването с нея е при вдишване на капчици пара по време на душ.

**Legionella Selective (GVPC) Agar** (Descours, G., Cassier, P., Forey, F., Ginevra, C., Etienne, J., Lina, G., & Jarraud, S., 2014)

Средата е селективна среда с ванкомицин за изолиране на бактерията. Инкубацията е най-малко 10 дни при 34-38° C, след което *Legionella* прораста във вид на сини колонии.

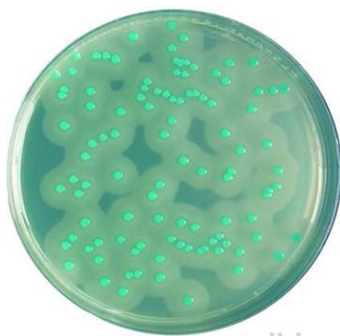


Фиг. 11. *Legionella*

### ***Listeria monocytogenes***

#### **Хромогенен селективен агар**

За изолиране и диференциране на *L. monocytogenes* от хранителни продукти и суровини се използва хромогенен селективен агар (Becker, B., Schuler, S., Lohneis, M., Sabrowski, A., Curtis, G. D., & Holzapfel, W. H., 2006). Всички листерии синтезират ензима  $\beta$ -D-глюкозидаза, който взаимодейства с хромогенния субстрат в средата и се проявява характерният синьо-зелен цвят на coloniите. Само *L. monocytogenes* от всички видове листерии синтезира ензима фосфатидилинозит-фосфолипаза C. На него се дължат просветлените зони около coloniите на този вид.



Фиг. 12. *Listeria monocytogenes*

### **p. *Rhizobium***

Азотфиксиращите грудкови бактерии от р. *Rhizobium* живеят в симбиоза с бобовите растения. Образуват грудки по кореновата им система, в които извършват фиксацията на азота. Тези бактерии се развиват добре и се идентифицират на:

**Дрождев манитолов агар с конго червено** (Graham, P. H., 1969). На тази среда *Rhizobium* образуват характерни розови колонии.



Фиг. 13. p. *Rhizobium*

### **ИЗВОДИ**

В микробиологичната практика са на разположение широка гама диференциално-диагностични среди. Направеният преглед дава известна представа за доказаното предимство на хромогенните хранителни среди пред конвенционалните, защото осигуряват по-бързо, по-лесно и по-надеждно диференциране и идентифициране на отделните микробни видове още на етап полимикробни култури.

### **REFERENCES**

- Becker, B., Schuler, S., Lohneis, M., Sabrowski, A., Curtis, G. D., & Holzapfel, W. H. (2006). Comparison of two chromogenic media for the detection of *Listeria monocytogenes* with the plating media recommended by EN/DIN 11290-1. *Int J Food Microbiol*, 109(1-2), 127-31.
- Descours, G., Cassier, P., Forey, F., Ginevra, C., Etienne, J., Lina, G., & Jarraud, S. (2014). Evaluation of BMPA, MWY, GVPC and BCYE media for the isolation of *Legionella* species from respiratory samples. *Journal of Microbiological Methods*, 98, 119-121.
- Graham, P. H. (1969). Selective Medium for Growth of *Rhizobium*. *Applied microbiology*, 17(5), 769-770.
- Lee, K. M., Runyon, M., Herrman, T. J., Phillips, R., & Hsieh, J. (2015). Review of *Salmonella* detection and identification methods: Aspects of rapid emergency response and food safety, *Food Control*, 47, 264-276.
- Liu, P. I., McGregor, D. H., Faucher, I., Jinks, W. L., Miller, L. A., Green, L., & Liu, J. G. (1973). Comparison of Three Culture Media for Isolation of *Mycobacterium tuberculosis*: a 6-Year Study. *Appl Microbiol*, 26(6), 880-883.



Manafi, M. (1996). Fluorogenic and chromogenic enzyme substrates in culture media and identification tests. *International Journal of Food Microbiology*, 31(1–3), 45-58.

Martiny, D., Dediste, A., Anglade, C., Vlaes, L., Moens, C., Mohamed, S., & Vandenberg, O. (2016). Performance of the chromID Salmonella Elite chromogenic agar in comparison with CHROMagar™ Salmonella, Oxoid™ Brilliance™ Salmonella and Hektoen agars for the isolation of Salmonella from stool specimens. *Diagn Microbiol Infect Dis*, 86(2), 128-30.

Perry, J. D., & Freydière, A. M. (2007). The application of chromogenic media in clinical microbiology. *Journal of Applied Microbiology*, 103(6), 2046-2055.

Rambach, A., (1990). New plate medium for facilitated differentiation of Salmonella spp. from Proteus spp. and other enteric bacteria. *Applied Environmental Microbiology*, 56(1), 301-303.

Tankeshwar, A. (2010). Bacterial Culture Media: classification, types and uses. MicrobeOnline. <https://microbeonline.com/types-of-bacteriological-culture-medium/>

Tankeshwar, A. (2015). CLED Agar: composition, uses and typical colony characteristics. MicrobeOnline.

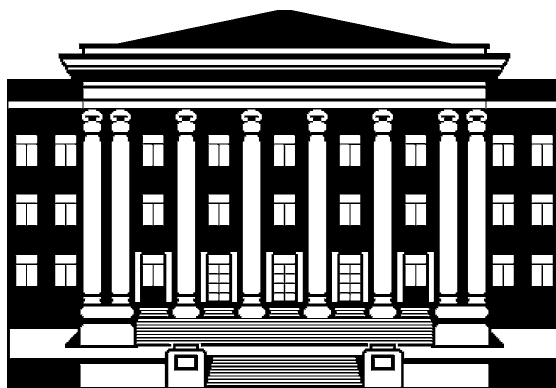
<https://microbeonline.com/cled-agar-composition-uses-typical-colony-characteristics/>

Weiser, R., Donoghue, D., Weightman, A., & Mahenthiralingam, E. (2014). Evaluation of five selective media for the detection of Pseudomonas aeruginosa using a strain panel from clinical, environmental and industrial sources. *Journal of Microbiological Methods*, 99(1), 8-14.

(<http://www.himedialabs.ru/m031>).

**UNIVERSITY OF RUSE „ANGEL KANCHEV“**

**UNION OF SCIENTISTS - RUSE**



**58-TH ANNUAL SCIENTIFIC CONFERENCE  
OF UNIVERSITY OF RUSE „ANGEL KANCHEV“  
AND UNION OF SCIENTISTS - RUSE**

**24-25 OCTOBER 2019**

**I N V I T A T I O N**

**Ruse, 8 Studentska str.  
University of Ruse  
Bulgaria**

**PROCEEDINGS**  
**Volume 57, Series 10.3.**

**Chemical technologies  
&  
Biotechnologies and food technologies**

**Under the general editing of:  
Assoc. Prof. Tsvetan Dimitrov**

**Editor of Volume 57:  
Prof. Diana Antonova, PhD**

**Bulgarian Nationality  
First Edition**

**Printing format: A5  
Number of copies: on-line**

**ISSN 1311-3321 (print)  
ISSN 2535-1028 (CD-ROM)  
ISSN 2603-4123 (on-line)**

The issue was included in the international ISSN database, available at <https://portal.issn.org/>.  
The online edition is registered in the portal ROAD scientific resources online open access



**PUBLISHING HOUSE  
University of Ruse "Angel Kanchev"**