ЗНЕВОДНЕННЯ КОЛАГЕНОВОГО РИБ'ЯЧОГО КЛЕЮ В УМОВАХ ДІЇ МІКРОХВИЛЬНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

Левтринська Ю.О., к.т.н., асистент

Одеська національна академія харчових технологій, м. Одеса

Проблеми використання енергії та утилізація відходів є глобальними проблемами людства, згідно з даними Всесвітньої організації торгівлі та Організації Об'єднаних націй. Зниження використання енергетичних ресурсів та збільшення частки біорозкладаної тари у харчовій промисловості дозволяє знизити навантаження на оточуюче середовище екології. Дослідження виконано з метою використання методу зневоднення у мікрохвильовому полі, що дозволяє знизити енергетичні витрати. Аналіз публікацій в Україні та світі показує, що такі способи зневоднення до колагенових клеїв не застосовують. Висушування у сушильних шафах за низьких температур, яке використовують у промисловості, тривале, вимагає багато енергетичних витрат. Окрім того, через тривалість процесу у клеї додаються антисептики, що сповільнюють мікробіологічне псування продукту. У статті представлено експериментальні дослідження процесу зневоднення колагенового клею у мікрохвильовому полі. Оскільки продукт є термолабільним, проаналізовано декілька температурних режимів: 40 °C, 60 °C, 80 °C у мікрохвильовому апараті, та 60 °C у термостаті. Зразки клею зневоднювалися до вологості 17%, що відповідає вологості продукту, який виробляється промислово. Згідно літературних даних, під впливом високої температури колагенові клеї втрачають свої адгезивні властивості. Наразі, не досліджено, як мікрохвильове поле може вплинути на якість клею. Із використанням зразків зневоднених за різних режимів проведено експеримент з перевірки клейового з'єднання до механічних деформацій. Зразки зневоднені у мікрохвильовому успішно пройшли випробування міцності на розрив. Усі зразки витримали навантаження у 1,5 кН. Випробування міцності на зсувові навантаження показало диференціювання результатів для зразків оброблених за нижчих температур та зразку обробленого за 80 °C і вище. Навантаження на клейове з'єднання до розщеплення показало, що оброблені за температур нижче 60 °C є більш міцними.

Ключові слова: риб'ячий клей, мікрохвильове поле, адгезивні властивості, механічне руйнування клейового з'єднання, енергоефективність.

Аналіз проблематики та останніх досліджень. Проблеми використання енергії та утилізація відходів є глобальними проблемами людства, згідно з даними Всесвітньої організації торгівлі та Організації Об'єднаних націй. Зниження використання енергетичних ресурсів та збільшення частки біорозкладаної тари у харчовій промисловості дозволяє знизити навантаження на навколишнє середовище, зробити технології виробництва більш дружніми до екології. Окрім проблеми використання пластику для пакування та зниження його частки у відходах, що не надходять на переробку велику проблему становить пакування, яке не може бути направлено на переробку [1]. Якщо мова іде про пластикові PET пляшки, полістирол та поліхлорвініл – це матеріали які можна переробляти та використовувати повторно. Щодо комбінованих матеріалів, на кшталт тетрапак – тут ситуація погіршується тим, що цей матеріал є поєднанням пластику, металу та паперу, що суттєво ускладнює, а подекуди і унеможливорює переробку таких матеріалів. Картонна та папєрова тара займає значний сегмент пакувальних матеріалів у харчовій промисловості та інших галузях. Перевагою целюлозних пакувальних матеріалів є їхня придатність до компостування. Однак, при використанні полімерних клеїв знову з'являється проблема впливу пакування на навколишнє середовище. Не усі типи пакування можливо скріплювати без використання клеїв, складані коробки не зможуть гарантувати збереження продукції у належній якості [2]. Таким чином, органічні клеї необхідні для того, щоб зробити тару більш безпечною для навколишнього середовища.

Натуральні органічні адгезиви відомі людству та використовуються досить тривалий час. Однак, їхнє промислове виробництво та використання пов'язано з низкою проблем. Першою є проблеми експлуатації цих матеріалів, пов'язані із їхніми властивостями – нестійкість до води, високих температур, органічного розкладання мікроорганізмами. Якщо казати про харчову промисловість – строки та умови зберігання продукції тотожні строку розкладання натуральних адгезивів, тому це не становить проблеми. Друга проблема – витрати енергетичних ресурсів на виробництво натуральних клеїв. Значні витрати теплової енергії зумовлюють високу собівартість виробництва. Перший етап отримання органічних адгезивів – екстрагування. При виробництві колагенових клеїв сировиною слугує тваринна сировина – шкіра тварин або риби, кістки та луска. Для виготовлення клеїв високої якості використовують плавальні міхури риби. Основний етап виробництва – виварювання, яке є регламентованим технологічним процесом, втручання у який потребує цілковитої зміни технології. Другий етап, на якому витрачається значна кількість енергії зневоднення клею. Колагенові клеї висушуються, оскільки у рідкому стані вони швидко псуються під впливом гнилісних мікроорга-

нізмів. Оскільки колаген є природним вологоутримувачем, видалення води ускладнено. Використання високих температур неприпустиме, тому що білкові структури, що забезпечують в'язучі властивості клею, руйнуються. Відповідно, процес тривалий, потребує великих витрат ресурсів, зокрема – енергії, та внесення антисептиків у сировину для унеможливлення псування протягом технологічного процесу [3]. Така технологія, вочевидь, потребує великих витрат і робить використання колагенового клею для пакування нераціональним з економічних міркувань. Виключення використання антисептиків та зниження витрат енергії на етапі зневоднення дозволить змінити цю ситуацію.

Оскільки сьогодні промисловість задовольняє потреби у адгезивних матеріалах за рахунок полімерних клеїв переважно нафтохімічного виробництва, технологія виробництва риб'ячих клеїв є традиційною і не переглядається. Процеси виробництва клеїв з риб'ячої сировини переважно поліпшуються з застосуванням нових антисептичних домішок, що пригнічують розвиток мікроорганізмів [4]. Застосовуються більш нові моделі сушильних шаф із вакуумом [5], але спеціалізованих рішень для виробництва цього продукту у відкритих джерелах не знайдено. Патентний пошук технологій зневоднення риб'ячого клею також не показав застосування електромагнітного впливу, зокрема мікрохвильового у виробництві. Зокрема, серед останніх запатентованих способів виробництва фігурують різні підходи до вибору способів розмочування сировини та екстрагування колагену [6], проте для зневоднення використовуються методи конвективного сушіння.

Застосування риб'ячого клею не обмежено використанням для склеювання деревини, целюлози та реставраційних робіт. Колагенові клеї використовуються для освітлення харчових розчинів, зокрема освітлення дорогих сортів вин. У фармацевтичній промисловості риб'ячі клеї використовуються як скріплювальні домішки для таблеток, гранул та капсул [5]. Відповідно, у риб'ячого клею є одразу декілька галузей для застосування. Мікрохвильове випромінювання використовується для інтенсифікації масообмінних процесів вченими у різних галузях та країнах світу, зокрема: в процесах екстрагування у Франції [7] та Малайзії [8], Ірландії [9], у процесах сушіння та зневоднення у Китаї [10], Нідерландах та Словенії [11], Малайзії та Польщі [12], Тунісі [13]. З використанням мікрохвильового поля для зневоднення вже проводились успішні дослідження вченими кафедри процесів, обладнання та енергетичного менеджменту Одеської національної академії харчових технологій зі зневоднення овочевих та фруктових соків та екстрактів [14], білкових продуктів [15]. Результати попередніх досліджень з використанням лабораторної установки свідчать про позитивний ефект при застосуванні методу зневоднення. Для зневоднення клею даний метод застосовується вперше. Для подальшої імплементації цього методу у дослідженнях та практиці важливим питанням є, чи не впливає негативно використання мікрохвильового поля на адгезивні властивості клею.

Мета і задачі досліджень. Метою роботи є дослідження впливу мікрохвильового поля на якість адгезивного матеріалу, а саме – колагенового риб'ячого клею. Застосування мікрохвильового поля у процесі зневоднення риб'ячого клею має на меті зменшення енергетичних витрат та суттєве скорочення тривалості процесу, що дозволяє уникнути потреби використання антисептиків у процесі зневоднення. Таким чином, можна спростити технологію отримання адгезивів з рибної сировини, що дасть можливість розглядати їх як заміну екологічно шкідливим полімерним адгезивам та зробити переробку відходів виробництва риби більш економічно привабливою.

Матеріали і методи досліджень. Об'єктами дослідження є технологія зневоднення рідкого риб'ячого клею у мікрохвильовому апараті. Дослідження проведено з використанням готового висушеного риб'ячого клею, виробленого промислово з дотриманням технологічних регламентів. Використання перевіреного продукту дає можливість виключити порушення технології у процесі отримання сировини, таким чином виключити багатофакторність процесу та порівняти результати з контрольними зразками.

Для зневоднення використано установку (рис.1) [14], створену вченими кафедри процесів, обладнання та енергетичного менеджменту Одеської національної академії. Якщо визначним є лише вплив температури, як і в традиційному процесі зневоднення тепловим способом, то метод можна розглядати, як актуальну альтернативу з перспективами впровадження.

Рис. 1 – Дослідна установка для випарювання [14]

Сушений риба́чий клей розведено водою та підготовано до випарювання у співвідношенні 1:7. Експеримент проведено за трьох режимів роботи установки, за підтримки розрідження у камері за допомогою вакуумного насосу. Один зразок висушено у лабораторному термостаті за температури близька 60 °С при атмосферному тиску.

Для перевірки стійкості до механічних руйнувань використано лабораторну установку, що складається з динамометру, системи кріплень та передачі механічної енергії до зразку.

Для склеювання обрано бруски натуральної деревини (сосна), однакового розміру. Розмір брусків для склеювання $d \times ш \times v = 120 \times 45 \times 20$ мм. Зразки клею та зразки склеєної деревини оцінювалися візуально.

Температуру під час процесу вимірювали інфрачервоним пірометром випромінювання (-50...380°C). Контроль маси конденсату для визначення зміни вологовмісту здійснювали за допомогою лабораторних ваг ТВЕ-0,21-0,001. Для вимірювання питомої потужності використано мультифункціональний комплекс КСП-51. Для розчинення клею та підготовки його до експерименту та розчинення після зневоднення використано водяну баню «ІТЖ Термостат водяний».

Результати досліджень. При використанні мікрохвильової установки присутні температурні коливання ± 8 °С. З термограми процесу зневоднення видно, що температура, за виключенням незначних коливань, стала. Для висушування у термостаті показано лише ділянку термограми для 60 хв (рис 2, а), загалом процес тривав приблизно у 7 разів довше, ніж у мікрохвильовому апараті для зразку у 3 рази меншого за обсягом.

За час експерименту відносна вологість продукту знижена з 86% до 17%. Готові зразки мали вигляд твердої структури з гладкою поверхнею. Зневоднений риба́чий клей легко кришився та відламувався, мав склоподібну структуру (рис. 2, б).

Рис. 2 – Термограма процесу зневоднення риба́чого клею та вигляд кінцевого продукту

Оскільки температура кипіння залежить від тиску, при зниженні інтенсивності впливу мікрохвильового поля є можливість використовувати більш низький тиск. Таким чином тривалість процесу на різних режимах слабо відрізняється, як можна бачити з табл. 1.

Таблиця 1

Результати експериментальних досліджень

	Режим обробки	Питома споживана потужність установки, кВт/год	Середнє значення температури, °С	Середнє значення тиску в апараті, кПа	Тривалість процесу, хв	Початкова маса висушеного вологого зразку, кг
1	Мікрохвильове поле, вакуум	0,35	40	0,10	45	0,15
2	Мікрохвильове поле, вакуум	0,65	60	0,15	42	0,15
3	Мікрохвильове поле, вакуум	1,5	80	0,20	38	0,15
4	Термостат	1,85	55	1	380	0,05

Вологовміст, що дорівнює $\omega = (G_{\text{вол}}/G_{\text{сух}}) \cdot 100\%$, де $G_{\text{вол}}$ – маса води у матеріалі, а $G_{\text{сух}}$ – маса волог в матеріалі, розраховано експериментально за масою збираного конденсату. Досліджено три режими роботи мікрохвильового апарату (рис. 3). Протягом процесу вологовміст знижувався з постійною швидкістю, що характерно для подібних процесів, як можна судити з вигляду залежності (рис.3). Незначне зниження швидкості спостерігається наприкінці процесу. Це може бути пов'язано з формуванням твердої скоринки на поверхні висушених бульбашок риба́чого клею, що утворилися у процесі інтенсивного кипіння зразків (рис.2, б).

Рис. 3 – Кінетика зміни вологовмісту при зневодненні рибачого клею

Зневоднені у мікрохвильовому полі, у термостаті та контрольний зразки підготовано рекомендовано до інструкції з використання сухого рибачого клею. За температури близько 60 °С зразки витримано до розчинення на водяній бані у співвідношенні клей : вода=1:7. Зразки використано для склеювання деревини. Бруски підготованої деревини промазано клеєм та витримано під пресом протягом однієї доби у сухому чистому приміщенні без протягів. Склеєні зразки перевірено на дослідній установці на три способи механічних деформацій. Результати наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Дослідження механічної міцності зразків.

	Режим обробки	Зусилля деформації на розрив, кН	Зусилля деформації зсуву, кН	Зусилля деформації розщеплення, кН
1	Мікрохвильове поле, вакуум	1,5	1,5	1,4
2	Мікрохвильове поле, вакуум	1,5	1,3	1,2
3	Мікрохвильове поле, вакуум	1,5	1,3	1
4	Термостат	1,5	1,2	1,1
5	Контрольний зразок	1,5	1,5	1,5

За результатами цього дослідження можна зробити висновок, що після зневоднення у мікрохвильовому полі рибачий клей зберігає свої адгезивні властивості. Вплив високої температури знижує міцність клею, проте зразки здатні витримати значне навантаження. Це можна пояснити нетривалим впливом високих температур. Таким чином, при зниженні тривалості процесу можна казати, що якість отриманого продукту є задовільною. Необхідна подальша більш ґрунтовна економічна оцінка цього методу.

Висновки. Застосування мікрохвильового поля дозволяє інтенсифікувати процес зневоднення рибачого клею. Отримані зразки стійкі до механічних деформацій, що свідчить про збереження адгезивних властивостей при зневодненні колагенового рибачого клею у мікрохвильовому полі. Використання цього способу зневоднення для колагенових клеев є новим підходом, який може забезпечити суттєве зниження собівартості рибачого клею та розширення його використання, зокрема у якості екологічно безпечного клею для тари та пакування.

References

1. Tverdi pobutovi vidkhody v Ukraini: potentsial rozvytku. Stsenarii rozvytku haluzi povo-dzhennia z tverdymy pobutovymy vidkhodamy [Solid household waste in Ukraine: development potential. Scenarios for the development of the solid waste management industry]. Zvit Mizhnarodnoi finansovoi korporatsii (IFC, Hrupa Svitovo-ho banku). (2015) 114, <https://tinyurl.com/p9mh7v9c>
2. Toennissen M. (2018). Packaging Materials: 10. Adhesives for Food Packaging Applications. By Report commissioned by the packaging materials task force. 37.
3. Hetmanchuk, Yu., & Pasalskyi, B. (2010). Zastosuvannia polimeriv dlia vyhotovlennia pakuvalnykh materialiv [Application of polymers for the manufacture of packaging materials]. *Tovary i rynky*, (2), 154-164 (in Ukrainian).
4. Kulikov, P. I. (1971). *Proizvodstvo muki, zhira i belkovo-vitaminnykh preparatov v rybnoy promyshlennosti* [Production of flour, fat and protein-vitamin preparations in the fishing industry]. M: Pischevaya promyshlennost. 274 (in Russian).
5. Koliada, M. K. (2021). Stvorennia kompleksnykh ekolohichno bezpechnykh tekhnolohichnykh protsesiv pererobky kolahenvmisnykh vidkhodiv [Creation of complex environmentally friendly technological processes for processing collagen-containing waste]. 174 (in Ukrainian).
6. Dvoryaninova, O. P., & Sokolov, A. V. (2020). Sposob polucheniya rybnogo kleya iz kostey promyslovnykh ryb [A method for obtaining fish glue from the bones of commercial fish] (in Russian).

7. Chemat, F., Vian, M. A., Fabiano-Tixier, A. S., Nutrizio, M., Jembrak, A. R., Munekata, P. E. & Cravotto, G. (2020). A review of sustainable and intensified techniques for extraction of food and natural products. *Green Chemistry*, 22(8), 2325-2353.
8. Idris, F. N., Nadzir, M. M., & Abd Shukor, S. R. (2020). Optimization of solvent-free microwave extraction of Centella asiatica using Taguchi method. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103766.
9. Garcia-Vaquero, M., Ummat, V., Tiwari, B., & Rajauria, G. (2020). Exploring ultrasound, microwave and ultrasound-microwave assisted extraction technologies to increase the extraction of bioactive compounds and antioxidants from brown macroalgae. *Marine drugs*, 18(3), 172.
10. Shen, L., Zhu, Y., Liu, C., Wang, L., Liu, H., Kamruzzaman, M., ... & Zheng, X. (2020). Modelling of moving drying process and analysis of drying characteristics for germinated brown rice under continuous microwave drying. *Biosystems engineering*, 195, 64-88.
11. Kocbek, E., Garcia, H. A., Hooijmans, C. M., Mijatović, I., Lah, B., & Brdjanovic, D. (2020). Microwave treatment of municipal sewage sludge: Evaluation of the drying performance and energy demand of a pilot-scale microwave drying system. *Science of the Total Environment*, 742, 140541, p.1-13, doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140541.
12. Ali, A., Oon, C. C., Chua, B. L., Figiel, A., Chong, C. H., Wojdylo, A., ... & Łyczko, J. (2020). Volatile and polyphenol composition, anti-oxidant, anti-diabetic and anti-aging properties, and drying kinetics as affected by convective and hybrid vacuum microwave drying of Rosmarinus officinalis L. *Industrial Crops and Products*, 151, 112463.
13. Chahbani, A., Fakhfakh, N., Balti, M. A., Mabrouk, M., El-Hatmi, H., Zouari, N., & Kechaou, N. (2018). Microwave drying effects on drying kinetics, bioactive compounds and antioxidant activity of green peas (*Pisum sativum* L.). *Food Bioscience*, 25, 32-38.
14. Burdo, O., Alhurie, U., Syrotyuk, I., Levtrinskaya, J., & Davar, R. P. (2018). The using of mechanodiffusion effect in the pro-duction of concentrated polyextracts. *Kharchova nauka i tekhnolohiya*, 12 (3), 97-108.
15. Burdo, O., Syrotyuk, Y., Shcherbych, M., Akymov, A., & Poian, A. (2021). Innovation of Energy Technologies of Food Raw Material Dehydration and Extraction. *Problemele Energeticii Regionale*, 49(1), 86-98.

DEHYDRATION OF COLLAGEN FISH ADHESIVE IN CONDITIONS OF ACTION OF MICROWAVE RADIATION

Levtrinskaya Yu.O., PhD, assistant
Odessa National Academy of Food Technologies, Odessa

The problems of energy use and waste disposal are global problems of humanity, according to the World Trade Organization and the United Nations. Reducing the use of energy resources and increasing the share of biodegradable packaging in the food industry can reduce the burden on the environment. This study was performed in order to use the method of dehydration in the microwave field, which reduces energy costs. Analysis of research in Ukraine and around the world shows that such methods of dehydration are not used for collagen adhesives. Drying in ovens at low temperatures, which is used in industry, is long, requires a lot of energy. In addition, due to the duration of the process, antiseptics are added to the adhesive, which slows down the microbiological spoilage of the product. This article presents experimental studies of the process of dehydration of collagen glue in a microwave field. Since the product is thermolabile, several temperature regimes were analyzed: 40 °C, 60 °C, 80 °C in a microwave apparatus, and 60 °C in a thermostat. The glue samples were dehydrated to a moisture content of 17%, which corresponds to the moisture content of the product, which is produced industrially. According to the literature, under the influence of high temperature collagen adhesives lose their adhesive properties. It is currently unexplored how the microwave field can affect the quality of the adhesive. An experiment was performed using dehydrated samples in different modes to test the adhesive joint for mechanical deformation. Samples dehydrated in the microwave have successfully passed the tensile strength test. All samples withstood a load of 1.5 kN. Shear strength testing showed differentiation of results for samples treated at lower temperatures and samples treated at 80 °C and above. Loads on the adhesive joint before splitting showed that treated at temperatures below 60 °C are stronger.

Key words: fish glue, microwave field, adhesive properties, mechanical destruction of the adhesive joint, energy efficiency.

Список використаної літератури

1. Тверді побутові відходи в Україні: потенціал розвитку. Сценарії розвитку галузі поводження з твердими побутовими відходами. Звіт Міжнародної фінансової корпорації (IFC, Група Світового банку), 114 с., Київ, 2015, URL: <https://tinyurl.com/p9mh7v9c> (дата звернення: 18.03.2021).
2. Packaging Materials: 10. Adhesives for Food Packaging Applications. By Monika Toennissen Report commissioned by the packaging materials task force, October 2018, 37 p.

3. Гетьманчук Ю., Пасальський Б. Застосування полімерів для виготовлення пакувальних матеріалів. *Товари і ринки*. 2010. №. 2. С. 154-164.
4. Куликов П. И. Производство муки, жира и белково-витаминных препаратов в рыбной промышленности. М: Пищевая промышленность. 1971, 264 с.
5. Коляда М. К. Створення комплексних екологічно безпечних технологічних процесів переробки колагенвмісних відходів.: дис. ... канд. техн. наук: 21.06.01 / наук. кер. В.П. Палаван. Київ: КНУТтаД, 2021. 174 с.
6. Способ получения рыбного клея из костей промысловых рыб: патент на изобретение. №220.017.F8F3/Дворянинова О.П., Соколов А.В. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Воронежский государственный университет инженерных технологий" (ФГБОУ ВО "ВГУИТ") № 0002711801; 22.01.2020.
7. Chemat F. et al. A review of sustainable and intensified techniques for extraction of food and natural products. *Green Chemistry*. 2020. T. 22. №. 8. С. 2325-2353.
8. Idris F. N., Nadzir M. M., Abd Shukor S. R. Optimization of solvent-free microwave extraction of *Centella asiatica* using Taguchi method. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020. Vol. 8. Issue. 3. 103766.
9. Garcia-Vaquero M. et al. Exploring ultrasound, microwave and ultrasound–microwave assisted extraction technologies to increase the extraction of bioactive compounds and antioxidants from brown macroalgae. *Marine drugs*. 2020. V. 18. Issue 3. P. 172.
10. Shen L. et al. Modelling of moving drying process and analysis of drying characteristics for germinated brown rice under continuous microwave drying. *Biosystems engineering*. 2020. V. 195. P. 64-88.
11. Kocbek E. et al. Microwave treatment of municipal sewage sludge: Evaluation of the drying performance and energy demand of a pilot-scale microwave drying system. *Science of the Total Environment*. 2020. V. 742. 14054.
12. Ali A. et al. Volatile and polyphenol composition, anti-oxidant, anti-diabetic and anti-aging properties, and drying kinetics as affected by convective and hybrid vacuum microwave drying of *Rosmarinus officinalis* L. *Industrial Crops and Products*. 2020. Vol. 151. P. 112463.
13. Chahbani A. et al. Microwave drying effects on drying kinetics, bioactive compounds and antioxidant activity of green peas (*Pisum sativum* L.). *Food Bioscience*. 2018. Vol. 25. P. 32-38.
14. Burdo O. et al. The using of mechanodiffusion effect in the production of concentrated polyextracts. *Харчова наука і технологія*. 2018. №. 12, Вип. 3. С. 97-108.
15. Burdo O. et al. Innovation of Energy Technologies of Food Raw Material Dehydration and Extraction. *Problemele Energeticii Regionale*. 2021. Vol. 49. №. 1. P. 86-98.

Отримано в редакцію 10.03.2021
Прийнято до друку 29.06.2021

Received 10.03.2021
Approved 29.06.2021