



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 664.696:531.787:544.537 – 028.77

OPTICAL PIEZOMETER AND PRECISION RESEARCHES OF FOOD PROPERTIES AT PRESSURES FROM 0 TO 1000 MPa

Valerii A. Sukmanov,² Oleg V. Radchuk,¹ Marina Y. Savchenko-Pererva,¹ Nina V. Budnik²

¹Department of Engineering Technology of Food Production Sumy National Agrarian University

H. Kondratieva str., 160, Sumy, Ukraine, 40021

²Department of Food Technology Poltava State Agrarian Academy

1/3 Skovorody str. Poltava, 36003, Ukraine

Received 20 March 2020; accepted 22 April 2020; available online 22 June 2020

Abstract

The purpose of the research is to create an optical piezometer and a working chamber of a high-pressure apparatus for spectral studies of food products (liquid and viscous plastic) *in situ*; to obtain indicators of compression and spectral (optical) properties of food products of animal and plant origin with precision at pressures from 0 to 1000 MPa. Methods. The developed optical piezometer is based on the Michelson principle of interferometer. Changes in the volume of the studied food samples under pressure are recorded when the concentrically located interference rings from the laser module change. The precision of pressure recording is provided by measuring the change in the position of a more intense R_2 , the line of the luminescence spectrum of a ruby located in the working chamber, when the pressure changes. Result. For the first time, the design of the high-pressure working chamber allows obtaining *in situ* experimental data on changes in the compressive parameters (absolute and relative volume, density, volume modulus of compression, isothermal compression coefficient) of solid, viscoplastic and liquid food products with precision. The accuracy of measuring the change in the volume of the studied samples is not less than 0.0003 mm^3 . To obtain the spectral characteristics of food products *in situ*, the windows of the working chamber are composed of NaCl, a ruby crystal, and protective plates made of sapphire crystals. The test sample is in a developed hydrostatic cuvette installed in a high-pressure chamber and consisting of a fluoroplastic glass, sodium chloride plates and a ruby plate 0.5 mm thick. Conclusions. The research results allow us to reasonably develop high-pressure food processing technologies and design the appropriate technological equipment.

Key words: food products; high pressure; compression properties; accuracy, piezometer; relative volume; density; bulk compression module; isothermal compression ratio; optical density.

ОПТИЧНИЙ П'ЕЗОМЕТР ТА ПРЕЦИЗІЙНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ ПРИ ТИСКАХ ВІД 0 ДО 1000 МПа

Валерій О. Сукманов,² Олег В. Радчук,¹ Марина Ю. Савченко-Перерва,¹ Ніна В. Будник²

¹Кафедра інженерних технологій харчових виробництв

Сумський національний аграрний університет

Вулиця Герасима Кондратюка, 160, Суми, Сумська обл., 40021, Україна

²Кафедра харчових технологій, Полтавська державна аграрна академія

36000, вулиця Сквороди, 1/3, Полтава

Анотація

Мета досліджень – створення оптичного п'езометра і робочої камери установки високого тиску для спектральних досліджень харчових продуктів (рідких та в'язкопластичних) *in situ*; отримання показників компресійних та спектральних (оптичних) властивостей харчових продуктів тваринного та рослинного походження з прецизійною точністю при тисках від 0 до 1000 МПа. Методи. В основу розробленого оптичного п'езометра покладено принцип інтерферометра Майкельсона. Зміни об'єму досліджуваних зразків харчових продуктів під дію тиску фіксуються при зміні концентрично розташованих інтерференційних кілець від лазерного модуля. Прецизійна точність реєстрації тиску забезпечена вимірами зміни положення більш інтенсивної R_2 -лінії спектра люмінесценції рубіна, розташованого в робочій камері, при зміні тиску. Результат. Конструкція робочої камери високого тиску вперше дозволяє отримувати експериментальні дані *in situ* про зміну компресійних показників (абсолютний та відносний об'єм, густина), значення модуля об'ємного стиснення, ізотермічний коефіцієнт стисливості) твердих, в'язкопластичних та рідких харчових продуктів з прецизійною точністю. Точність вимірювання зміни об'єму досліджуваних зразків не нижче 0.0003 мм^3 . Для отримання спектральних характеристик харчових продуктів *in situ* в конструкції робочої

*Corresponding author: V. Sukmanov. Tel. +380(050)368-03-06; e-mail address: Sukmanovvaleri@gmail.com

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082009

камери розташовані вікна з NaCl, кристалу рубіну та захисних пластин вікон камери із кристалів сапфіру. Досліджуваний зразок розташовано в розробленій гідростатичній кюветі, яка складається з фторопластового стакана, пластин із хлориду натрію та пластинки рубіну товщиною 0.5 мм та яку встановлено у камеру високого тиску. **Висновки.** Результати досліджень дозволяють обґрунтовано розробляти технології обробки харчових продуктів високим тиском і проектувати відповідне технологічне обладнання.

Ключові слова: харчові продукти; високий тиск; компресійні властивості; точність, п'єзометр; відносний об'єм; густина; модуль об'ємного стиснення; ізотермічний коефіцієнт стисливості; оптична щільність.

ОПТИЧЕСКИЙ ПЬЕЗОМЕТР И ПРЕЦИЗИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ОТ 0 ДО 1000 МПа

Валерий А. Сукманов,² Олег В. Радчук,¹ Марина Ю. Савченко-Перерва,¹ Нина В. Будник²

¹Кафедра инженерных технологий пищевых производств

Сумской национальный аграрный университет

Улица Герасима Кондратюка, 160, Сумы, Сумская обл., 40021, Украина

²Кафедра пищевых технологий, Полтавская государственная аграрная академия

36000, улица Сквороды, 1/3, Полтава, Украина

Аннотация

Цель исследований – создание оптического пьезометра и рабочей камеры установки высокого давления для спектральных исследований пищевых продуктов (жидких и вязкопластичных) *in situ*; получение показателей компрессионных и спектральных (оптических) свойств пищевых продуктов животного и растительного происхождения с прецизионной точностью при давлениях от 0 до 1000 МПа. Методы. В основу разработанного оптического пьезометра положен принцип интерферометра Майкельсона. Изменения объема исследуемых образцов пищевых продуктов под действием давления фиксируются при изменении концентрически расположенных интерференционных колец от лазерного модуля. Прецизионная точность регистрации давления обеспечена измерениями изменения положения более интенсивной R₂-линии спектра люминесценции рубина, расположенного в рабочей камере, при изменении давления. Результат. Конструкция рабочей камеры высокого давления впервые позволила получать экспериментальные данные *in situ* об изменении компрессионных показателей (абсолютный и относительный объем, плотность, значение модуля объемного сжатия, изотермический коэффициент сжатия) твердых, вязкопластичных и жидких пищевых продуктов с прецизионной точностью. Точность измерения изменения объема исследуемых образцов не меньше 0.0003 мм³. Для получения спектральных характеристик пищевых продуктов *in situ* в конструкции рабочей камеры расположены окна, состоящие из NaCl, кристалла рубина и защитных пластин из кристаллов сапфира. Исследуемый образец находится в разработанной гидростатической кювете, установленной в камеру высокого давления, и состоящей из фторопластового стакана, пластин из хлорида натрия и пластинки рубина толщиной 0.5 мм. **Выводы.** Результаты исследований позволяют обоснованно разрабатывать технологии обработки пищевых продуктов высоким давлением и проектировать соответствующее технологическое оборудование.

Ключевые слова: пищевые продукты; высокое давление; компрессионные свойства; точность; пьезометр; относительный объем; плотность; модуль объемного сжатия; изотермический коэффициент сжатия; оптическая плотность.

Вступ

У 1895 році вперше була описана методика використання високого тиску (ВТ) для знищення бактерій. Кількома роками пізніше було встановлено, що обробкою тиском в 450 МПа або більше можна збільшити термін зберігання молока до 4 діб. У 1911 році Bridgman передбачив поведінку об'ємних фрагментів макромолекул в компресійних рідких середовищах. Було встановлено, що яєчний білок і протеїди м'яса згортаються під дією тиску близько 6000 атм при кімнатній температурі [1].

На сьогоднішній день використання ВТ є найбільш інноваційною технологією в області виробництва харчових продуктів (ХП) та широко використовується практично всіма промислово розвинутими країнами світу. У світовій практиці обробка ВТ (300 – 900 МПа) розглядається як технологічний етап процесу виробництва ХП, який може включати в себе

консервування, модифікацію або екстракцію харчової сировини і готової продукції, створювати їх нові форми та технології [2].

Використання ВТ у харчових технологіях дозволяє зберегти всі цінні нативні компоненти (вітаміни, ферменти) і відмовитися від консервантів, які негативно впливають на якість ХП, забезпечити стабільність якості в процесі їх зберігання, і в першу чергу – їх мікробіологічну безпеку. Обробка ХП (готових продуктів, напівфабрикатів з м'яса, риби; молока та молочних продуктів, соків, фруктів і овочів; кондитерських виробів та ін.) ВТ у діапазонах 300 – 900 МПа дозволяє не лише зберегти якість, натуральний аромат, колір і текстуру, а й без істотної втрати нутрієнтів поліпшити окремі їх властивості (харчову і енергетичну цінність, ступінь перетравлення, дисперсність, колір, реологічні показники та інше). При вищезазначеній обробці відбуваються

функціональні зміни в структурі протеїдів і складних вуглеводів, що в багатьох випадках призводить до зростання їх харчової цінності. Завдяки низькій стисливості води, кількість енергії, яка необхідна для стиснення ХП, в 3–4 рази менше у порівнянні з енергією для температурної стерилізації. Таким чином, даний метод потребує лише електроенергії і води, у зв'язку з чим він є значно чистішим екологічно, бо суттєво знижує відходи виробництва [2; 3].

При 1000 МПа підвищується в'язкість води, вода стискається на 25% і більшість її властивостей змінюється; відбуваються зміни на молекулярному і міжмолекулярному рівнях: при стисканні речовина набуває енергії, якої достатньо для зміни атомної структури, що в свою чергу активує реакційну здатність речовини, перетворює одні молекулярні структури в інші, змінює функціональні властивості білків, знищується патогенна мікрофлора, віруси, паразити та ін. Наближені закони, які характеризують поведінку і властивості систем та їх компонентів в умовах низьких тисків є недосконалими і вимагають істотних поправок [4].

Згідно з принципом Ле Шательє, для систем, що стискаються із зменшенням показників об'єму, збільшуються показники тиску і навпаки. Таким чином, під дією тиску реакція рівноважної системи зміщується у бік найбільш компактного стану, а константа швидкості реакції збільшується або зменшується [5]. Ковалентні зв'язки значно міцніші у порівнянні з іонним та міжмолекулярним [6], отже не руйнуються під впливом підвищеного тиску. У той час як ВТ стимулює деякі феномени (наприклад, фазові переходи), хімічну реактивність, зміну молекулярної конфігурації, хімічну реакцію), які супроводжуються зменшенням об'єму, і протистоїть реакціям, які включають збільшення об'єму [7].

Зміни об'єму різних ХП під тиском впливають на денатурацію білка, включаючи денатурацію колагену, і хімічні реакції, крім мікробної інактивації. Величина стандартної зміни об'єму, що виникає у результаті незгортування глобулярних білків, забезпечує унікальне розуміння відмінностей структурування та гідратації між згорнутими і незгорнутими білками [8]. Парціальний молярний об'єм денатурованої білкової системи зменшується зі збільшенням тиску по відношенню до нативного білка. На відміну від

глобулярних білків, для колагену незгортування (денатурація колагену) призводить до збільшення парціального питомого об'єму за умови низького тиску та зменшення парціального питомого об'єму за умови тиску вище 324 МПа [9]. Доведено, що перенесення гідрофобних сполук у воду супроводжується значним зменшенням питомого об'єму за умови низького тиску [9]. При практичному застосуванні ВТ може порушувати тривимірні структури великих молекул або клітинних структур (наприклад, білків, включаючи ензими, ліпідів клітинних мембран і т. д.), але не впливає на малі молекули з ковалентним зв'язком, наприклад, такі речовини, як вітаміни, смакові компоненти і деякі пігменти.

У даний час існує обмежений перелік джерел інформації, що стосуються досліджень змін об'єму та компресійних властивостей ХП або структурних змін їх компонентів під дією ВТ. Крім того, існуюче дослідне обладнання не дозволяє проводити дослідження з прецизійною точністю, яка дозволила б встановлювати вплив параметрів процесу (тиск, температура та ін.) на технологічні та споживчі властивості твердих, рідких, в'язкопластичних ХП.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. На розробку лабораторного обладнання, що дозволяє досліджувати вплив ВТ на властивості ХП, і в першу чергу на їх компресійні властивості, спрямовані зусилля провідних університетів світу, які розробляють та впроваджують технології ВТ у галузях харчової промисловості [1; 2; 4; 5]. Вимірювання об'ємних і компресійних властивостей ХП під тиском необхідно для вирішення проблеми проектування технологічних процесів і відповідного технологічного обладнання, оцінки компресійного нагріву матеріалів, розрахунку транспортних явищ і роботи стиснення [10].

Методи експериментального визначення тиску, об'єму, компресійних і температурних властивостей досліджуваних зразків можуть бути поділені на дві групи: прямі і непрямі методи. Прямі методи передбачають вимірювання як трьох змінних процесу (p , v або T), так і однієї з трьох змінних як функції двох інших. Зазвичай об'єм – це вимірювальна змінна як функція температури і тиску. Непрямі методи використовують будь-які залежності між властивостями рідини (наприклад, показником заломлення, діелектричною проникністю, швидкістю

звуку, теплоємністю) і поведінкою рідини при стисненні (або розширенні). Прямі методи більш точні, ніж непрямі. На жаль, вимірювальні прилади для прямих визначень зазвичай більш складні. Бриджмен [1] був піонером у експериментальному визначенні термодинамічних властивостей води при ВТ (до 5000 МПа) і розробці методів для визначення зміни об'єму рідини при ВТ і різній температурі. У одного з перших пристроїв для вивчення об'ємних властивостей води до температури 323 К і тиску до 350 МПа реєструвалися зміненням об'єму при зміщенні поршня усередині циліндричного контейнера з досліджуваним зразком; точність вимірювання складає $\pm 0.04\%$ [11]. Asada і співавт. [12] також визначили питомий об'єм води від 253 К до 298 К і від 200 МПа до 350 МПа з оціночною невизначеністю нижче, ніж $\pm 0,1\%$. Pecar and Dolecek, Piñeiro et al. і López [13–15] визначили питомий об'єм різних рідин із вимірюванням густини денсиметром до 40 МПа з невизначеністю $\pm 0.01\%$.

Конструкція оптичного п'єзметра, елементами якого були пластинка з хлориду натрію і пластинка із кристалу рубіну призначена для дослідження зміни об'єму зразків продукту під дією тиску та виміру оптичних параметрів у широкому діапазоні температур та тисків [16]. На жаль, недоліками цього пристрою є висока похибка виміру, необхідність системи охолодження й стабілізації температури, складність конструкції.

Дослідниками [17] отримані експериментальні дані про питомий об'єм томатної пасти в залежності від тиску (від 0.1 до 350 МПа) і температури (від 273.16 К до 323.16 К з похибкою 0.01 К). При цьому емпіричні рівняння для конкретного об'єму та ізотермічної стисненості були отримані як функція параметрів тиску і температури. При визначенні зміннення об'єму зразка, зміни тиску і температури викликали зсув рухомого поршня у циліндричній камері. Рух його феромагнітного хвостовика в диференціальному трансформаторі перетворював переміщення в напругу, яка записувалася системою збору даних одночасно з реєстрацією тиску і температури 2 c^{-1} .

Дослідження стисненості і методи вимірювання густини описані в ряді робіт [17–20]. Отримано експериментальні дані про вплив ВТ на густину томатної пасти і яблучної м'якоті [17], розчинів сахарози, глюкози,

лимонної кислоти і NaCl [20], пюре фруктів та овочів [21].

П'єзометри зі змінним об'ємом сільфонів вимірюють стисненість рідини до 300 °C і 1200 МПа, однак сільфони, які можна застосовувати для рідини, не можуть бути використанні при дослідженні твердих біоматеріалів. Потенціометри або лінійні змінні датчики диференціал трансформатора [22; 23] вимагають використання в якості проміжної робочої рідини середовища з низькою теплопровідністю, тому що значне компресійне нагрівання створює експериментальні труднощі при дослідженні біоматеріалів, де контроль температури має вирішальне значення.

При вимірюванні густини рідини під тиском можливе використання вимірювання швидкості звуку, однак при дослідженні більшості ХП, які є багатофазними, полідисперсними і неоднорідними системами, розсіювання звукової хвилі ускладнює інтерпретацію результатів [20]. Оптичне вимірювання показника заломлення прозорого розчину при температурі від 20 °C та тисках до 500 МПа корелювали з густиною згідно зі співвідношенням Лоренца-Лоренца; однак вплив властивостей речовин, які використовуються для нанесення зразків продуктів на непрозорі матеріали, не вивчено.

У конструкції п'єзметра зі змінним об'ємом, здатного вимірювати змінення об'єму рідких і твердих ХП до 700 МПа при 25 °C, використана магнітна дротова котушка і мідний поршень в якості датчика вихрових струмів, яка реагує на зміщення поршня при підвищенні тиску. Точність вимірювання тиску $\pm 0.4\%$ і температури до $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ [23].

З огляду на важливість вимірювань густини і стисненості *in situ* для ХП методи експериментального визначення даних показників удосконалюються. Denys [24] розрахункову густину томатної пасти і яблучної м'якоті до 540 МПа при температурі 20 і 60 °C досліджував шляхом вимірювання об'єму рідини, що передає тиск, необхідний для стиснення зразків. Barbosa [25] використовував ультразвукові вимірювання для визначення густини розчинів сахарози, глюкози і лимонної кислоти при температурах від 10 до 30 °C і тиск до 600 МПа. Eder і Delgado [26] використовували вимірювання оптичного показника заломлення для визначення густини розчинів хлориду натрію і сахарози при тисках до 500 МПа і температурі 20 °C. Kowalczyk [27] використовував комбінований

експериментально-теоретичний підхід до оцінки компресійних властивостей і густини картоплі, свинини і тріски до 200 МПа; густина вважалася незалежною від температури і поправки до розрахункової температури визначалися відповідними експериментальними значеннями.

Результати вимірювання стисливості і густини ряду рідких і твердих продуктів: розчинів сахарози (2.5–50 %), розчинів соєвого білка (2.5–10 %), соєвої олії, курячого жиру, освітленого вершкового масла, курячої грудки, шинки, сиру чеддер, моркви, гуакамолі, яблучного соку і меду при 25 °С і тисках від 0.1 до 700 МПа виконано з використанням пьезометра змінного об'єму [28].

При експериментальному дослідженні значення густини *in situ* ряду продуктів в залежності від тиску встановлено [29], що густина води збільшилась з 997 кг/м³ при 0.1 МПа до 1189 кг/м³ при 700 МПа; яблучний сік показав найбільше зростання щільності (17.4 %) при підвищенні тиску від 0.1 до 700 МПа; топлоне вершкове масло (17.2 %) посів друге місце за зміненням густини, потім соєва олія (16.9 %), курячий жир (16.2 %), морква (14.6 %), куряча грудка (14.1 %), сир чеддер (13.7 %), делікатесна шинка (13.0 %), мед (8.9 %) і лосось (8.6 %).

В даний час більшість дослідників, що працюють у галузі використання ВТ у харчових технологіях, відзначають відсутність достовірних експериментальних даних про зміну об'єму та інших компресійних властивостей для різних ХП в широкому діапазоні тисків (до 900 МПа) [30; 31].

Властивості води при ВТ досить добре вивчені [32; 33], і дана інформація корисна для моделювання поведінки ХП з високим вмістом вологи. Проте, мають місце деякі значні розбіжності в прогнозах моделювання при експериментальних дослідженнях рідких і в'язкопластичних ХП. Це особливо очевидно на прикладі жиромісних ХП, для яких адіабатичне тепло вище, ніж для води [34; 35]. Створені і протестовані деякі моделі для розрахунку теплофізичних властивостей ХП при ВТ з урахуванням властивостей води при ВТ і розчиненої речовини при атмосферному тиску [36]. На жаль, перевірка цих моделей не завжди була можлива через відсутність високоточного експериментального обладнання.

В роботі [37] були експериментально досліджені питомий об'єм, ізотермічна

стисливість і теплове розширення оливкової і соняшnikової олії і представлено залежністю від тиску і температури. Питомий об'єм було виміряно як функцію тиску і температури; для отримання ізотермічної стисливості і теплового розширення були розроблені емпіричні рівняння стану. На жаль, дослідження об'ємних властивостей соняшnikової та оливкової олії були виконані в діапазоні тисків лише до 350 МПа.

Компресійні властивості рослинних олій під ВТ розглянуті в ряді робіт [38-41]. У всіх дослідженнях зареєстрований фазовий перехід першого роду і затвердіння цих олій.

У статті [38] представлені дослідження стисливості деяких рослинних олій (рапсове, соєве, соняшnikове, лляне) в діапазоні до 1 ГПа. Використання п'єзометра, в якому переміщення поршня було виміряно електронним цифровим штангенциркулем з інтерфейсом RS232 з комп'ютерною системою збору даних дозволило вивчити можливі модифікації тригліцеридів і незворотні зміни, викликані фазовими переходами, які спостерігаються як у жирних кислотах, так і в їх тригліцеридах. Використання модифікованого рівняння Тейта дозволило отримати рівняння стану, яке описує як рідку, так і тверду фази досліджених олій.

В роботі [42] для отримання експериментальних даних про об'ємні властивості апельсинового соку в відносно широкому діапазоні тисків і температур (температура від +20 °С до +40 °С і тиск до 350 МПа) та впливу концентрації розчинених речовин на його об'ємні властивості під тиском, був використаний п'єзометр зі змінним об'ємом. Спроба прогнозування властивості продукту при інших значеннях тиску і температури показала значну невизначеність при розрахунку адіабатичного тепла і компресійних властивостей, що в черговий раз засвідчило потребу в точних експериментальних даних по визначенню компресійних характеристик ХП при ВТ.

Експериментальне визначення компресійних і теплофізичних властивостей під тиском є складним завданням [43]. Ряд дослідників відзначають відсутність експериментальних даних стосовно фізичних властивостей як рідини, що передає тиск, так і ХП під тиском, що ускладнює надійне чисельне моделювання технологічних процесів під тиском [44; 45]. Вплив компонентів, крім води, в системі *pVT*-властивостей розглянутий для деяких робочих рідин, що передають тиск [46].

При використанні в якості проміжної робочої рідини води і суміші, що складається з пропіленгліколь/вода (50/50), були зафіксовані суттєві відмінності компресійних і теплофізичних властивостей у контексті точності прогнозування моделі технологічного процесу [47].

При дослідженні і прогнозування об'ємних властивостей сирого незбираного молока і знежиреного молока густини, питомого об'єму, ізотермічної стисливості і коефіцієнту теплового розширення) при параметрах процесу: температура від 0 до 60 °C і тиск до 350 МПа, використовували п'єзометр змінного об'єму з об'ємним поршневым витратоміром [48].

Врахування змін фізико-хімічних характеристик як при зміні тиску, так і при зміні температури, важливе для контролювання характеристик одержуваного продукту [49]. Так як вода і ліпіди мають різну густину і характеристики адіабатичного нагрівання, при дослідженні молока, у якому крім лактози, одного з основних вуглеводів, є білки та молочні жири, які піддаються модифікації під тиском, було встановлено, що лактоза, ймовірно, не піддається впливу тиску, бо в її структурі переважають ковалентні зв'язки (що не руйнуються під тиском); карамелізація і реакція потемніння гальмуються під тиском при 60 °C [50], на відміну від жиру і білків, молекули яких утворені нековалентними зв'язками, чутливими до тиску. ВТ викликає кристалізацію жирів [51; 52], конформацію білків – міцел казеїну і сироваткових білків. Багато авторів відзначають, що розмір казеїнцелюлярних клітин зменшується при ВТ, особливо між 150 і 300 МПа [53;-56], в той час як їх розмір підвищується при 40 °C та при взаємодії з денатурованою сироваткою. Найбільш чутливим до денатурації тиском є β -лактоглобулін [55].

З метою підвищення точності реєстрації вимірювань об'ємних властивостей матеріалу під тиском (густина, стисливості і ін.) і подальшої оцінки теплоти стиснення матеріалів, був розроблений п'єзометр змінного об'єму і лінійний змінний диференційний трансформатор [56]. З метою збільшення діапазону вимірювань тиску і підвищення точності реєстрації тиску був розроблений п'єзометр для вимірювання зміни об'єму ХП та інших біоматеріалів у залежності від тиску до 700 МПа при 25 °C [28]. При цьому точність датчика склала 0.3 % від

вимірюваного об'єму; його похибка дозволяє вимірювати зміни мікролітрових обсягів.

На сьогодні одним з найпоширеніших стандартів вимірювання тиску в експериментах є рубінова шкала тисків, у якій тиск вимірюється за зміщенням ліній люмінесценції кристала рубіну R_1 і R_2 . Найбільш популярним є калібрування цієї шкали тисків, які вимірювали зрушення R_2 -лінії люмінесценції рубіну в аргоновому середовищі до тиску 80 ГПа [57]. Тиск визначався за ізотермами Cu і Ag, які були розраховані у роботі [58].

Аналіз наявної інформації дозволив констатувати, що створення п'єзометра для вимірювання компресійних властивостей ХП з прецизійною точністю і проведенням спектральних досліджень ХП може бути реалізовано на основі оптичних методів дослідження і використання принципово нових підходів до реєстрації зміни об'єму досліджуваних зразків.

Спектральні характеристики ХП достатньо конкретно описують зміни фізико-хімічних властивостей при дії ВТ; мають місце функціональні залежності між фізико-хімічними та спектральними (оптичними) характеристиками ХП. Розробка приладових методів дослідження спектральних властивостей ХП під ВТ *in situ* дозволить отримати нові знання про вплив ВТ на властивості, які експериментально дослідити *in situ* в даний час немає можливості

Мета досліджень – створення оптичного п'єзометра і робочої камери установки ВТ для спектральних досліджень ХП *in situ*; отримання показників компресійних та спектральних (оптичних) властивостей ХП з прецизійною точністю при тисках від 0 до 1000 МПа. Визначення достовірності та похибки вимірювань за стандартними методами математичної статистики.

Завдання дослідження:

- обґрунтувати концепцію створення та принцип роботи оптичного п'єзометра і конструктивних елементів робочої камери ВТ;
- створити оптичний п'єзометр і робочу камеру для прецизійних досліджень властивостей ХП при тисках від 0 до 1000 МПа;
- розробити методіку проведення прецизійних експериментальних досліджень компресійних і спектральних властивостей ХП під ВТ;
- провести прецизійні вимірювання зміни об'єму досліджуваних зразків; дослідити

компресійні і оптичні властивості ХП при тисках від 0 до 1000 МПа.

Матеріали и методи досліджень

Експериментальні дослідження були виконані на дослідному комплексі ВТ, що дозволяє проводити різноманітні дослідження в області ВТ.

Дослідження компресійних властивостей. Термодинамічний коефіцієнт стисливості (ізотермічна стисливість):

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1)$$

З рівняння (1) витікає, що:

$$V\chi = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2)$$

Об'єм системи, що складається із N компонентів, дорівнює сумі їх об'ємів:

$$V_{\text{сис}} = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_N = \sum_{i=1}^N (V_i) \quad (3)$$

Зміна об'єму системи з N компонентів становить:

$$\partial V_{\text{сис}} = \sum_{i=1}^N (\partial V_i) \quad (4)$$

Рівняння (2) з урахуванням (3) і (4) прийме вигляд:

$$\sum_{i=1}^N (V_i \chi_i) = \left(-\frac{1}{\partial P} \sum_{i=1}^N (\partial V_i) \right)_T \quad (5)$$

Рівняння (5) дозволяє визначити термодинамічний коефіцієнт стисливості окремого компонента системи, коли відомі коефіцієнти стисливості інших. Дане рівняння було використано в програмному забезпеченні установки ВТ.

Визначення коефіцієнта стисливості досліджуваних зразків здійснювали у три етапи.

Перший етап. Робочий об'єм камери ВТ наповнювали робочою рідиною, визначаючи об'єм робочої рідини. Готували до роботи камеру ВТ і проводили вимірювання коефіцієнта стисливості робочої рідини в необхідному діапазоні тисків. Знайдену таким чином величину коефіцієнта стисливості робочої рідини вводили в якості параметра у програмне забезпечення роботи установки.

Другий етап. Відповідно до методу визначення об'єму тіл неправильної форми, визначали об'єм пакувального матеріалу. Об'єм порожньої камери ВТ на половину заповнювали робочою рідиною, визначаючи при цьому її об'єм. Далі в робочій об'єм камери поміщали пакувальний матеріал і додавали такий об'єм рідини, щоб заповнити повністю

об'єм камери. Проводили вимірювання коефіцієнта стисливості пакувального матеріалу в необхідному діапазоні тисків. Отриману таким чином величину коефіцієнта стисливості пакувального матеріалу за допомогою програмного забезпечення вводили в якості параметра у програму управління процесом подальшого вимірювання.

Третій етап. Вимірювані зразки герметично пакували в пакувальний матеріал і методом визначення об'єму тіл неправильної форми визначали їх об'єм з урахуванням об'єму пакувального матеріалу. Об'єм порожньої робочої камери ВТ на чверть заповнювали робочою рідиною, віднімаючи при цьому її об'єм. Далі в робочий об'єм камери поміщали досліджувані зразки і додавали таку кількість робочої рідини, щоб робочий об'єм був повністю заповнений і проводили вимірювання коефіцієнта стисливості зразків ХП.

Модуль об'ємного стиснення (модуль об'ємної пружності) β , визначали як відношення величини нормальної напруги σ до величини відносного об'ємного стиснення Δ , викликаного цією напругою:

$$\beta = \frac{\sigma}{\Delta} \quad (6)$$

Ізотермічний коефіцієнт стиснення χ виражає зменшення одиничного об'єму тіла при збільшенні тиску P на одну одиницю при постійній температурі T :

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta P} \right)_{T=\text{const}}, \quad (7)$$

де ΔV – зміна об'єму V при зміні тиску P на величину ΔP .

Модуль об'ємної пружності β пов'язаний з ізотермічним коефіцієнтом стисливості χ співвідношенням:

$$\beta = \frac{1}{\chi} \quad (8)$$

Проводячи вимірювання для різних значень P , знаходили залежність ізотермічного коефіцієнта стисливості від тиску $\chi = \chi(P)$. Пружні властивості досліджуваних зразків продуктів визначали при підвищенні тиску від атмосферного до величини P_i .

Знаючи експериментально визначену величину, знаходили ізотермічний коефіцієнт стисливості зразка для тиску P при постійній температурі T :

$$\chi_{Обр} = \frac{1}{V_{Обр}^0} \cdot \left(\frac{\Delta V_{РОК}}{P - P^0} - \chi_{РЖ} \cdot V_{РЖ}^0 \right)_{T=Const} \quad (9) \quad \text{де } T(\lambda_0) = \frac{I(\lambda_0)}{I_0(\lambda_0)}$$

де $V_{РЖ}^0$ и $V_{Обр}^0$ – початкові об'єми робочої рідини і зразка відповідно;

- P^0 – нульовий (атмосферний) тиск;
- $V_{РОК}$ – зміни робочого об'єму камери в результаті стиснення;
- $\chi_{РЖ}$ – ізотермічний коефіцієнт стиснення робочої рідини.

Результати експериментальних досліджень реєструються на комп'ютері установки ВТ як у цифровому вигляді (200 реєстрацій в секунду кожного з контрольованих параметрів), так і в графічному вигляді.

Для врахування гістерезисних явищ при дослідженні компресійних властивостей ХП запис контрольованих параметрів здійснювали як в період збільшення тиску від 0 до величини P_i ($0 \rightarrow P_i$), так і в зворотному напрямку, при зменшенні величини тиску від значення P_i до 0 МПа ($P_i \rightarrow 0$).

З метою отримання результатів вимірювань з прецизійної точністю була розроблена авторська програма управління процесом вимірювань, яка враховує компресійні властивості робочої рідини, пакувального матеріалу, вплив зміни температури при стисненні зразків (рис. 1).

Вхідними даними програми були як залежності і значення параметрів, визначених априорно, так і значення властивостей досліджуваних зразків, отриманих у ході попередніх досліджень.

Спектральні дослідження. Методика вимірювання спектрів поглинання в певній спектральній області полягала у реєстрації спектрометром суцільного спектра будь-якого джерела безпосередньо, а потім спектра, що пройшов через зразок випромінювання. При реєстрації спектра джерела:

$$I_0(\lambda_0) = \Gamma(\lambda_0)E(\lambda_0), \quad (10)$$

де $I_0(\lambda_0)$ – інтенсивність випромінювання, $\Gamma(\lambda_0)$ – спектральна чутливість спектрометра, $E(\lambda_0)$ – освітленість.

При пропусканні випромінювання із джерела через зразок:

$$I(\lambda_0) = \Gamma(\lambda_0)E(\lambda_0)T(\lambda_0), \quad (11)$$

де $T(\lambda_0)$ – спектр пропускання зразка.

Спектральна залежність оптичної щільності зразка:

$$D(\lambda_0) = \lg \left(\frac{1}{T(\lambda_0)} \right) = \lg \left(\frac{I_0(\lambda_0)}{I(\lambda_0)} \right), \quad (12)$$

Вимірювання оптичної щільності шару досліджуваних зразків проводили в два етапи.

Перший етап – визначення спектра джерела випромінювання. Пластину з прозорого пакувального матеріалу поміщували в кювету оптичної камери ВТ і закріплювали в робочому об'ємі, який заповнювали робочою рідиною. У оптичній камері створювали ВТ, закручували фіксуючу гайку, виймали камеру з установки ВТ, розташовували на оптичній осі спектральної установки відповідно до рис. 2 і записували спектр випромінювання, що пройшов через камеру без зразків ХП (спектр джерела).

Другий етап – визначення спектра пропускання досліджуваних зразків, для чого вищеописані операції повторювали з пластиною, що містить тонкий шар досліджуваного продукту.

Дослідження оптичної щільності (спектри поглинання у видимій області спектра) зразків проводили на однопроменевому спектрофотометрі з плоскою дифракційною решіткою PGS-2 «Carl Zeiss», (роздільна здатність – 45600; зворотна лінійна дисперсія – 7.4 Å /мм; робоча область довжин хвиль спектрометра – 2000–8500 Å). Як джерело використовували лампу розжарювання з безперервним природно поляризованим випромінюванням. Приймачем випромінювання був фотоелектронний помножувач ФЕП-118. Реєстрацію спектра здійснювали диференціальним десятирозрядним аналого-цифровим перетворювачем на базі процесора Кр1113ПВ1 і персонального комп'ютера. Підготовка досліджуваних зразків для дослідження їх оптичної щільності проводилася за стандартною методикою для даного спектрофотометра. Досліджувані зразки поміщували в стандартну оптичну кювету з товщиною шару зразка 0.6 мм. На рис. 2 наведена схема експериментальної установки.

Випромінювання від лампи розжарювання (S_1), проходячи через поглинаючий випромінювальний фільтр (Φ), досліджуваний зразок (Обр) і систему конденсорів (L_1 і L_2), потрапляло на вхідну щілину спектрографа (СП). Отриманий промінь в площині вихідної щілини спектра реєстрували фотоелектронним помножувачем (ФП), живлення якого

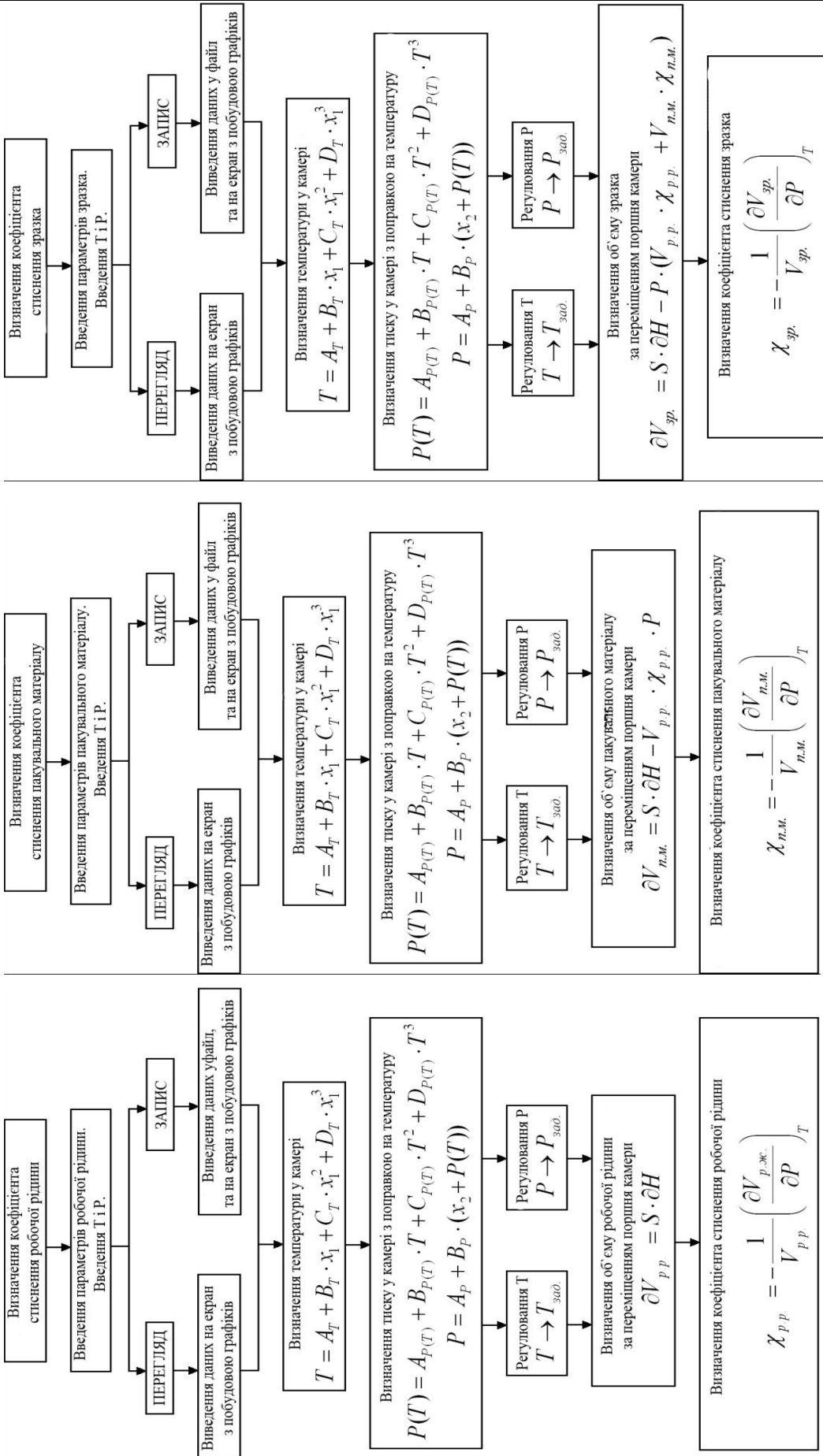


Рис. 1. Блок-схема програми вимірювання компресійних властивостей food products
 Fig.1. Flowchart of the program to measure the compression properties of food products

здійснювали стабілізованим джерелом живлення (БП).

Сигнал з фотоприймача подавали на компенсаційний підсилювач постійного струму (У) і реєстрували електронним автоматичним потенціометром (С). Для градування спектра поглинання зразка по

довжинах хвиль в якості джерела еталонних ліній використовували неонову лампу тліючого розряду (S_2), випромінювання якої, проходячи конденсор (L_3), направляли плоским дзеркалом (З) на вхідну щілину спектрографа.

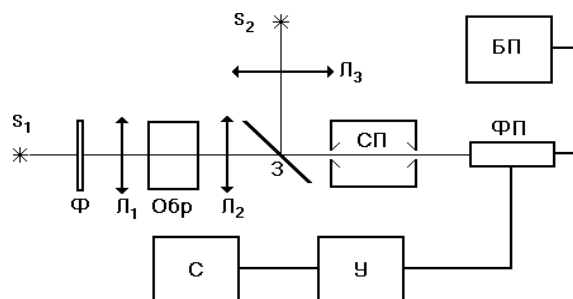


Рис. 2. Схеми експериментальної установки визначення спектральних характеристик ХП при ВТ
Fig. 2. Schemes of the experimental setup for determining the spectral characteristics of foods at high pressure

Результати та їх обговорення

У основі розробленого оптичного п'езометра для прецизійних досліджень ХП лежить конструкція оптичної камери ВТ типу "циліндр-поршень", малогабаритний прес на 50 т.

Для досягнення заданої точності реєстрації тиску була визначена необхідна товщина кристалу рубіну. Із цією метою у камері створювали різні фіксовані тиски, при яких дискретно змінювалася температура в діапазоні від 5 до 95 °С із кроком 20 °С. Під час експериментів реєстрували R_1 і R_2 та величину тиску визначали за вимірами зміни положення більш інтенсивної R_2 -лінії спектра люмінесценції рубіна при зміні тиску щодо її положення при атмосферному тиску та негідростатичності стиснення кристалу рубіна даної товщини, яка з'являється внаслідок розходження величин тиску на його плоскопаралельних поверхнях.

Із застосуванням ітерації було аналітично описано R_2 -лінію спектра люмінесценції рубіна з фактором вірогідності від 0.9905 до 0.9964. Було визначено, що при товщині кристала рубіна 0.5 мм точність реєстрації тиску становить не більше ± 10 МПа. Кристал даної товщини і був використаний у конструкції вікон камери ВТ з оптичним п'езометром

На рис. 3 представлена конструкція оптичного п'езометра. Для реалізації прецизійного вимірювання змінення об'єму

продуктів, що обробляються, за основу оптичного п'езометра було взято зміни інтерференційної картини у вигляді концентрично розташованих інтерференційних кілець, яка спостерігається у фокальній площині коліматора (9), де перебуває фотоприймач (10) (рис. 3).

Корпус (1) оптичної камери ВТ виготовлений з термообробленої цільної сталевий заготовки марки 40Х. Зусилля гідравлічного преса передається штовхачу поршня (4), жорстко пов'язаному з кронштейном (24) рухомого плеча (25) датчика переміщення (26) і поршнем (2) для створення тиску в камері. Кронштейн нерухомого плеча датчика переміщення (27) жорстко пов'язаний з підставкою (12), на яку встановлюють камеру. Середовищем (28), що передає тиск зразку, є поліетілсілоксанова рідина марки ПЕС-3. Для запобігання витікання рідини ПЕС-3 з робочого об'єму камери використовується кільце ущільнювача обтюратора (10), ущільнююча втулка (23) накінецьник (22) поршня (2) і кільця ущільнювачів оптичних вікон (17). Корпуси вікон (5) виготовлені зі сталі марки 40Х. Оптичне вікно (9) складається з двох частин, виготовлених з сапфіра, між якими розміщується прокладка (8) з індію. Для захисту оптичних вікон від механічних пошкоджень використовуються захисні вікна (7), що фіксуються гайкою (16). Вікно в зборі до камери кріпиться гайкою фіксації (6).

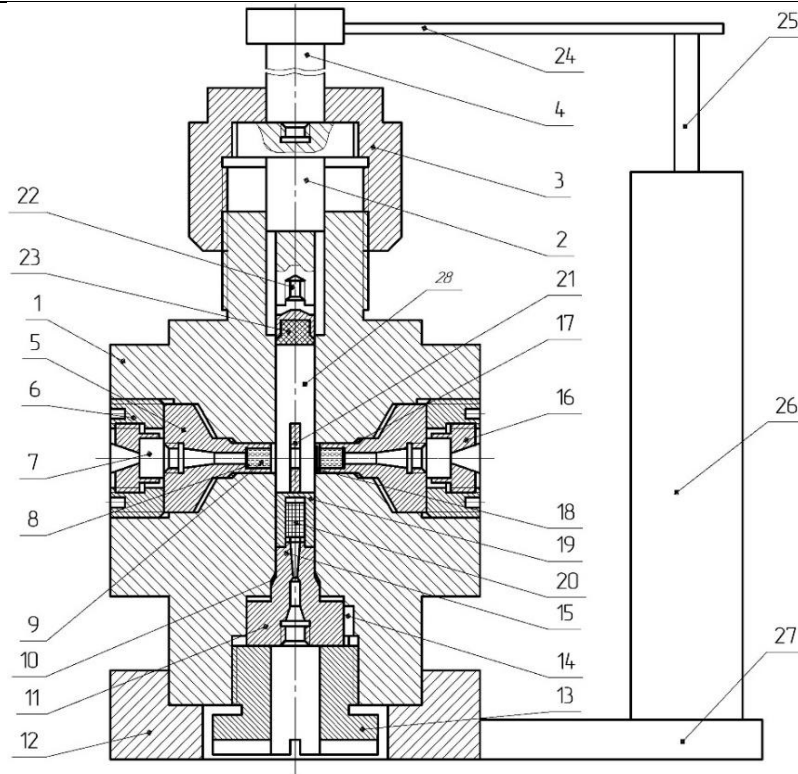


Рис. 3. Конструкція камери з оптичним п'єзومتром та вікнами для спектральних досліджень
 1 - корпус камери; 2 - поршень для створення тиску в камері; 3 - гайка фіксації тиску; 4 - штовхач поршня; 5 - корпус вікна; 6 - гайка фіксації вікна; 7 - захисне вікно (сапфір); 8 - прокладка (індій); 9 - оптичне вікно (сапфір); 10 - кільце ущільнювача обтюратора; 11 - обтюратор; 12 - підставка камери; 13 - гайка фіксації обтюратора; 14 - направляючий штифт обтюратора; 15 - конус обтюратора; 16 - гайка фіксації захисного вікна; 17 - кільце ущільнювача вікна; 18 - рубін; 19 - захисний кожух датчиків; 20 - котушка датчика тиску; 21 - кювета для зразка при оптичних вимірах; 22 - накінецьник поршня; 23 - прокладка втулка; 24 - кронштейн рухомого плеча інтерферометра; 25 - рухоме плече датчика переміщення; 26 - датчик переміщення; 27 - кронштейн нерухомого плеча датчика переміщення; 28 - середовище, що передає тиск зразку.

Fig. 3. Construction of a camera with optical piezometer and windows for spectral studies
 1 - chamber body; 2 - piston for creating pressure in the chamber; 3 - pressure fixing nut; 4 - piston pusher; 5 - window body; 6 - window fixing nut; 7 - protective window (sapphire); 8 - gasket (indium); 9 - optical window (sapphire); 10 - the ring of the seal of the obturator; 11 - obturator; 12 - camera stand; 13 - obturator fixing nut; 14 - obturator guide pin; 15 - cone of obturator; 16 - fixing nut of the protective window; 17 - window seal ring; 18 - ruby; 19 - protective cover of sensor; 20 - pressure sensor coil; 21 - sample cuvette for optical measurements; 22 - piston tip; 23 - bushing gasket; 24 - interferometer movable arm bracket; 25 - displacement sensor movable arm; 26 - displacement sensor; 27 - displacement sensor fixed arm bracket; 28 - medium transmitting the sample pressure

При оптичних вимірах тиск в робочому об'ємі після фіксації поршня (2) гайкою (3) визначається за зсувом ліній R_1 і R_2 люмінесценції кристала рубіна (18) під тиском. Досліджуваний зразок, ізольований прозорим пакувальним матеріалом від середовища, що передає тиск, поміщується в кювету (21).

З метою проведення оптичних досліджень спектральних властивостей продуктів робоча камера має оптичні вікна, елементи яких зображені на рис. 4.

При неоптичних вимірах тиск у робочому об'ємі визначається за допомогою манганінового манометра опору, який намотаний на котушці (20) і закріплений на

верхній частині конуса (15) обтюратора (11). Направляючий штифт (14) визначає положення обтюратора, який закріплюється за допомогою фіксуєчої гайки (13). Манганіновий манометр захищений від механічних пошкоджень кожухом (19). Деформаційні поправки при вимірах зміни обсягу досліджуваного зразка враховуються автоматично.

Переміщення поршня для створення тиску в камері (2) і, відповідно, зміна об'єму досліджуваного зразка, визначається безпосередньо за допомогою датчика переміщення (26), виготовленого на основі інтерферометра Майкельсона. Конструкція датчика переміщення наведена на рис. 5.

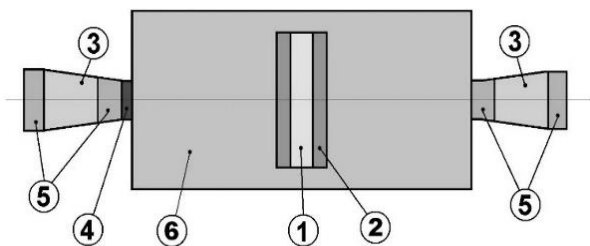


Рис. 4. Схема оптичних деталей вікон у камері високого тиску:
1 - досліджуваний зразок, 2 - кварцові вікна для зразка, 3 - вікна камери з NaCl, 4 - кристал рубіну, 5 - захисні пластини вікон камери із кристалів сапфіру, 6 - робоча рідина.

Fig. 4. Diagram of optical details of windows in a high-pressure chamber:
1-the test sample, 2-quartz windows for the sample, 3-chamber windows with NaCl, 4-ruby crystal, 5-protective plates of the chamber windows made of sapphire crystals, 6-working fluid.

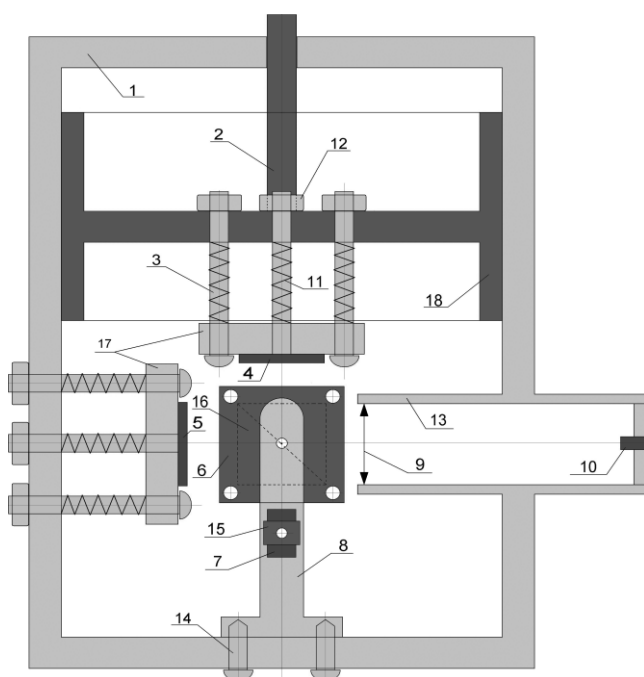


Рис. 5 Датчик переміщення.
1 - циліндричний корпус датчика переміщення; 2 - рухоме плече датчика переміщення; 3 - юстувальний гвинт; 4 - рухливе дзеркало інтерферометра; 5 - нерухоме дзеркало інтерферометра; 6 - фіксатор кубика; 7 - модуль лазерний; 8 - тримач кубика; 9 - коліматор; 10 - фотоприймач; 11 - поворотна пружина; 12 - фіксуюча гайка; 13 - тубус коліматора; 14 - кріпильний гвинт; 15 - тримач лазера; 16 - світлоподільний кубик інтерферометра; 17 - тримач дзеркал; 18 - рухливий тубус датчика.

Fig. 5 displacement Sensor
1 - cylindrical body of the displacement sensor; 2 - movable arm of the displacement sensor; 3 - half-length screw; 4 - movable mirror of the interferometer; 5 - fixed mirror of the interferometer; 6 - cube retainer; 7 - laser module; 8 - cube holder; 9 - collimator; 10 - photodetector; 11 - return spring; 12 - fixing nut; 13 - tube of the collimator; 14 - fixing screw; 15 - laser holder; 16 - light-split cube of interferometer; 17 - mirror holder; 18-movable sensor tube.

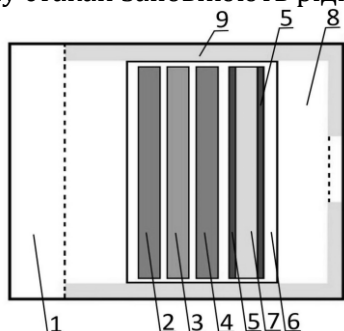
Рухоме плече датчика переміщення (2) (рис. 5) жорстко пов'язано з поршнем для створення тиску в камері і рухомим тубусом датчика (18), до якого кріпиться юстувальний блок рухомого дзеркала інтерферометра (4), закріпленого на тримачі дзеркала (17). Юстування рухомого дзеркала інтерферометра виконується за допомогою обертання юстувальних гвинтів (3), які фіксують гайки (12) і зворотних пружин (11). Юстувальний блок нерухомого дзеркала інтерферометра (5) пов'язаний з циліндричним корпусом датчика переміщення (1), а його конструкція і спосіб юстування нерухомого дзеркала ідентичні конструкції юстувального блоку і способу юстування рухомого дзеркала інтерферометра відповідно. Тримач кубика (8) за допомогою кріпильних гвинтів (14) прикріплюється до циліндричного корпусу датчика переміщення. Світлоподільний кубик інтерферометра (16)

знаходиться між фіксаторами кубика (6), жорстко пов'язаними з тримачем кубика. Як джерело опорного випромінювання використовується лазерний модуль (7) HLDP-650-A-5-02 потужністю 5 мВт, зафіксований тримачем лазера (15) на тримачі кубика.

Інтерференційна картина у вигляді концентрично розташованих кілець спостерігається в фокальній площині коліматора (9), де знаходиться фотоприймач (10). Для зменшення шуму коліматор і фотоприймач поміщаються в тубусі коліматора (13). При використанні даного методу для вимірювання зміни об'єму досліджуваного зразка досягається точність не менше 0.0003 мм³.

Для проведення спектральних (оптичних) досліджень зразків ХП була розроблена спеціальна кювета, прозора у видимому спектральному діапазоні (рис. 6). Гідростатична кювета для оптичних камер ВТ

містить стакан, пластини із хлориду натрію, пластинку рубіну, що знаходиться між ними, зразок, згідно з корисною моделлю, стакан, виконаний із фторопластового матеріалу, який має в нижній частині пластину із хлориду натрію, що використовують в якості пробки, причому стакан заповнюють рідиною ПЕС-3, в



якій розташовують досліджуваний зразок, який знаходиться між пластинами прозорого матеріалу, а пластинка рубіну і пластини хлориду натрію ізольовані один від одної рідиною ПЕС-3 і зверху фторопластовий стакан закривають кришкою із хлориду натрію.

Рис. 6. Поздовжній розріз кювети.

1 - кришка із хлориду натрію; 2, 4, - пластини із хлориду натрію; 3 - пластинка рубіну; 5 - пластинка із прозорого матеріалу; 6 - рідина ПЕС-3; 7 - досліджуваний зразок; 8 - пробка із хлориду натрію; 9 - стакан із фторопласта.

Fig. 6. Longitudinal section of the cuvette.

1 - sodium chloride cover; 2, 4, sodium chloride plates; 3 - ruby plate; 5 - transparent material plate; 6 - liquid PES-3; 7 - investigated sample; 8 - sodium chloride tube; 9 - fluoroplastic glass.

При проведенні виміру тиску гідростатичну кювету встановлювали в камеру ВТ. У якості середовища, яке передає тиск, використовували хімічно нейтральну до всіх елементів кювети рідину ПЕС-3 (низька стисливість, антифрікційність, низький поверхневий натяг і високий мастильний ефект при ковзанні металу по металу; мала в'язкість, нейтральність до досліджуваних об'єктів, екологічна безпека, діелектрик, не викликає корозії, хімічно інертна, без запаху, недефіцитність, відносно невисока вартість), з суцільним спектром поглинання в оптичному діапазоні. Для усунення можливості витікання рідини із кювети на дно фторопластового стакана (9) поміщали пластину із хлориду натрію (8). Далі заливали рідину ПЕС-3 та поміщали зразок (7), який знаходився між пластинами прозорого матеріалу (5), пластиною із хлориду натрію (4) і пластинкою рубіну (3) товщиною 0.5 мм.

Простір між пластинкою рубіну (3) і кришкою із хлориду натрію (1) заповнювали пластиною із хлориду натрію (2) такої товщини, щоб сумарна товщина шару рідини між всіма внутрішніми елементами кювети була не більше 1мм. Після цього фторопластовий стакан (9) закривали кришкою і розміщували в стакані із хлориду натрію, який розташовували в робочий камері. Для виключення зміни положення зразка щодо осі кювети, вікна фіксували в її корпусі за допомогою кільцевого тримача вікон.

Використання даної гідростатичної кювети дало можливість проводити спектральні оптичні виміри властивостей рідких продуктів

та продуктів в'язкопластичних, щільність яких може бути пропорційно знижена шляхом їх розведення дистильованою водою при низькій нерівномірності робочого тиску, внаслідок чого було суттєво підвищено точність виміру та виключена можливість руйнування рубінової пластинки і зразка, що досліджується.

Заданий тиск у камері ВТ автоматично створювався гідравлічним пресом, що передає зусилля поршню камери. Гідравлічний блок із насосом і прес регулюють величину тиску в камері відповідно з командами персонального комп'ютера блоку керування установкою. Створення та підтримка заданої температури в камері ВТ забезпечується комп'ютерною системою управління процесом.

При вимірюванні безперервно реєструються тиск, температура, об'єм, коефіцієнт стисливості і поточний час. Документування даних ведеться в режимі реального часу графічно і у вигляді текстового файлу, формат якого показаний в таблиці 1.

Апробація результатів досліджень

Використання розробленого оптичного п'езометра, камери ВТ з можливістю проведення спектральних досліджень ХП *in situ* дозволило вперше отримати компресійні та спектральні характеристики низки ХП: цільном'язові м'ясні вироби, ковбасні та печінкові фарші, молоко, м'який сир, вершкове масло, вишневий сік, яблучне пюре, пасти з пряних трав, курячі яйця (білок, жовток, меланж) та інше.

Формат текстового файлу при документуванні даних

N, (п/п)	Поточний час, (ч:м:хв)	Температура, (С°)	Тиск, (кбар)	Об'єм, (см ³)	Коеф. стислості, (кбар ⁻¹)
1	9:56:40	27.40	0.915	4.606798	0.0859741808
2	9:56:41	27.41	0.914	4.606761	0.0860101693
3	9:56:42	27.42	0.913	4.606739	0.0862783043
4	9:56:43	27.43	0.915	4.606718	0.0859914627
5	9:56:44	27.44	0.914	4.606688	0.0863420359

Результати досліджень компресійних властивостей м'якого сиру у графічному вигляді наведені на рис. 7.

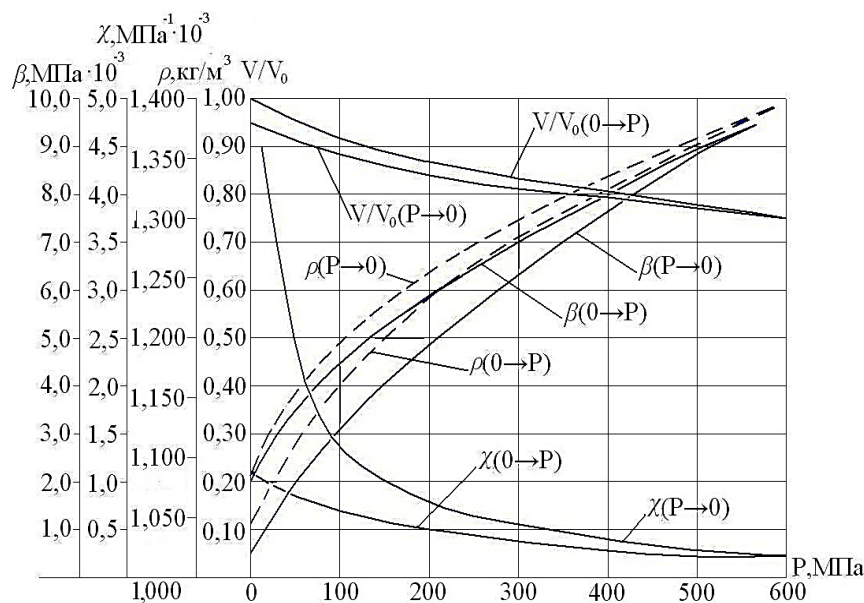


Рис. 7. Зміни компресійних показників м'якого сиру під дією високого тиску
Fig. 7. Changes in compression parameters of soft cheese under high pressure

Аналіз отриманих залежностей свідчить, що в процесі обробки сиру ВТ від 0 до 600 МПа відбуваються такі зміни його реологічних показників: відносний об'єм продукту зменшується до 0.76, але після зняття тиску повертається і становить 0.95 від початкового його значення; щільність продукту збільшується на 29 % (з 1047 кг/м³ до 1351 кг/м³); після зняття тиску щільність знижується до значення 1085 кг/м³, що становить 3.6 % від початкового; значення модуля об'ємного стиснення при збільшенні тиску збільшується практично в 17 разів (з 0.55·10⁻³ МПа до 9.4·10⁻³ МПа) і потім повертається до величини 2.0·10⁻³ МПа; ізотермічний коефіцієнт стисливості при підйомі тиску знижується на 77.3 % (від 1.1·10⁻³ до 0.25·10⁻³ МПа⁻¹), і потім, при знятті тиску, його значення перевищує 4.5·10⁻³ МПа⁻¹.

На рис. 8 наведено спектральні характеристики молока сирого, пастеризованого та обробленого при різних режимах ВТ у видимому й ультрафіолетовому діапазоні. Жирність досліджуваних зразків

молока становила 3.43 ± 0.12 %. Слід зазначити, що високий гомогенізуючий ефект жирової фракції молока, обробленого ВТ, досягається за рахунок збільшення загального числа жирових кульок і зменшення їх розмірів ідентично пастеризованому гомогенізованому молоку. Якщо у 100 мл сирого молока знаходилося 2,48·10¹¹ жирових кульок, то в паскалізованому і пастеризованому гомогенізованому молоці їх кількість зростає більш ніж в 800 і в 1000 разів і склала відповідно 2.88·10¹⁴ – при 300 МПа, 2.96·10¹⁴ – при 330 МПа і 3.29·10¹⁴ – гомогенізація. Середній діаметр жирових кульок у сирому молоці був 3.54 мкм, у процесі гомогенізації і паскалізації середній розмір жирових кульок не перевищував 2 мкм і складав 1.47 мкм в молоці, що гомогенізовано, 1.93 у паскалізованому при 300 МПа і 1.89 – при 330 МПа.

Результати дослідження оптичної щільності свідчать, що найбільше смуг поглинання спостерігається у сирому молоці. Смуга поглинання 440 нм спостерігається і в

інших дослідних зразках. Спектри пастеризованого молока порівняно із сирим значно відрізняються. Це проявляється в тому, що смуги 390, 515, 800 і 820 (нм) зникають, причому з'являються смуги 810 і 830 (нм).

У результаті обробки сирого молока ВТ спостерігається частково ідентична картина із спектром поглинання пастеризованого молока. Зокрема, в спектрі поглинання

молока, обробленого тиском 330 МПа протягом 30 хвилин при температурі 43⁰С, і молока, підданого тепловій обробці, спостерігаються три видимі смуги поглинання на довжинах хвиль 440, 810 і 830 нм. У спектрах молока, обробленого тиском 300 МПа, виявлено дві видимі смуги поглинання (440 і 810 нм), які також присутні у двох попередніх зразках.



Рис. 8. Спектральні характеристики дослідних зразків молока при товщині шару 0.6 мм
Fig. 8. Spectral characteristics of experimental samples milk at a layer thickness of 0.6 mm

У результаті обробки сирого молока ВТ спостерігається частково ідентична картина із спектром поглинання пастеризованого молока. Зокрема, в спектрі поглинання молока, обробленого тиском 330 МПа протягом 30 хвилин при температурі 43⁰С, і молока після теплової обробки спостерігаються три видимі смуги поглинання на довжині хвилі 440, 810 і 830 нм. У спектрах молока, обробленого тиском 300 МПа, виявлено дві видимі смуги поглинання (440 і 810 нм), які також присутні у двох попередніх зразках. Змінення світлопоглинаючих властивостей молока можна пояснити зміною його складових частин, зокрема білкової та жирової фракцій.

Залежність оптичної щільності від властивостей досліджуваних зразків молока в діапазоні довжин хвиль від 550 до 750 нм має лінійний характер. Так, при застосуванні більш високого тиску в обробці молока зміна оптичної щільності у відміченому діапазоні хвиль наблизатиметься до оптичної

щільності пастеризованого молока. Із рис. 8 видно, що молоко, оброблене ВТ, займає проміжне положення між молоком, пастеризованим при певній температурі, та необробленим (сирим) молоком за значенням оптичної щільності.

Таким чином, доведено, що традиційна високотемпературна обробка і паскалізація мають різну кінетику дії на компоненти молока. Причому процеси денатурації, що відбуваються з компонентами продукту, залежать від використовуваних параметрів ВТ.

Висновки

Вперше запропоновано концепцію, принцип роботи та конструкцію п'єзометра, яка базується на використанні принципу інтерференційних кілець. Розроблений оптичний п'єзометр та конструкція робочої камери ВТ вперше дозволяють отримувати експериментальні дані *in situ* про зміну компресійних показників (абсолютний та відносний об'єм, густина, значення модуля

об'ємного стиснення, ізотермічний коефіцієнт стиснення) твердих, в'язкоплатичних та рідких ХП з прецизійною точністю.

Запропонована методика проведення прецизійних експериментальних досліджень компресійних і спектральних властивостей ХП під ВТ забезпечує точність вимірювання змінення об'єму досліджуваних зразків не нижче 0.0003 мм³.

Вперше проведені дослідження компресійних властивостей цілого ряду ХТ. Описання відповідними математичними функціями отриманих експериментальних залежностей дозволить використовувати їх при прогнозуванні стану продукту за різних значень параметрів процесу, у розрахунках і проектуванні технологічного обладнання для виробництва харчових продуктів із використанням технології ВТ.

Отримання спектральних характеристик харчових продуктів у видимому й ультрафіолетовому діапазонах in situ дозволять фіксувати та аналізувати зміни їх властивостей у процесі обробки ВТ.

Подальшу роботу доцільно спрямувати на розширення переліку досліджуваних продуктів та формування банку даних про спектральні та компресійні властивості ХП, що визначені з прецизійною точністю.

Bibliography

- [1] Sukmanov V. A. Effect of high pressure processing on meat and meat products. A review / V. A. Sukmanov, Hanjun Ma, Li Yan-ping Ma // Ukrainian Food Journal. – 2019. – Vol. 8, N 3. – P. 448–469.
- [2] High Pressure Processing of Foods: A Review / M. Sai. Srinivas, B. Madhu, G. Srinivas, S. K. Jain // The Andhra Agric. – 2018. Vol. 65. – P. 467–476.
- [3] Effect of soy protein isolate on the techno-functional properties and protein conformation of low-sodium pork meat batters treated by high pressure / Yan-ping Li, Valerii Sukmanov, Zhuang-Li Kang, Hanjun Ma // Journal of Food Process Engineering. – 2019. – Vol. 43, N 2. – P. 1–6.
- [4] The influence of high pressure on bio-system reaction kinetics and the preservation of vitamin C / Valerii Sukhmanov, Vladimir Shatalov, Juliya Petrova [et al.] // LWT - Food Science and Technology. – 2014 – Vol. 58, N 2. – P. 375–380.
- [5] Opportunities and challenges in high pressure processing of foods / N. K. Rastogi, K. S. Raghavarao, V.M. Balasubramaniam [et al.] // Critical reviews in food science and nutrition. – 2007. – Vol. 47, N 1. – P. 69–112.
- [6] Roche J. Lessons from pressure denaturation of proteins/Roche J, Royer C.A.//Journal. R. Soc. Interface . – 2018. – Vol. 15,147. – P. 1–21.
- [7] . Recent Advances in Food Processing Using High Hydrostatic Pressure Technology/ Chung-Yi Wang, Hsiao-Wen Huang, Chiao-Ping Hsu & Binghuei Barry Yang // Journal Critical Reviews in Food Science and Nutrition.– 2016. – Vol. 56, N 4. – P. 527 – 540.
- [8] Chen C.R. Molecular determinant of the effects of hydrostatic pressure on protein folding stability/C.R. Chen, G.I. Makhatadze//Nature Communications.– 2017. – Vol. 8, N 14561. – P. 1– 9.
- [9] High pressure Raman study of type-I collagen/Paschou Amalia Maria, Katsikini Maria, Christofilos Dimitrios, Arvanitidis John, Ves Sotirios//The FEBS Journal. Federation of European Biochemical Societies.– 2018.– Vol. 285. – P. 2641 –2653.
- [10] Balasubramaniam V.M. Principles and Application of High Pressure–Based Technologies in the Food Industry/V.M. Balasubramaniam, Sergio I. Martinez-Monteagudo, Rockendra Gupta// Review of Food Science and Technology. – 2015. – Vol. 6. –P. 435–462.
- [11] Guignon Bérengère. Specific Volume of Liquid Water from (253 to 323) K and Pressures up to 350 MPa by Volumetric Measurements / Bérengère Guignon, Cristina Aparicio, Pedro D. Sanz.// J. Chem. Eng. – 2010. – Vol. 55, N 9. – P. 3338–3345.
- [12] Density of water at subzero temperature under high pressure: measurements and correlation/ S. Asada, T. Sotani, J. Arabas [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2002. – Vol. 14. – P. 1447–1452.
- [13] Pecar D. Isothermal compressibilities and isobaric expansibilities of pentane, hexane, heptane and their binary and ternary mixtures from density measurements / D. Pecar, V. Dolecek // Fluid Phase Equilibria. –2003. –Vol. 21.– P. 109–127.
- [14] PqT measurements of nonafluorobutyl methyl ether and nonafluorobutyl ethyl ether between 283.15 and 232.15 K at pressures up to 40 MPa/ M. M. Piñeiro, D. Bessières, J. L. Legido, H. Saint-Guirons // International Journal of Thermophysics. – 2003. –Vol. 24. – P. 1265–1279.
- [15] Liquid density measurements of diethylene glycol monoalkyl ethers as a function of temperature and pressure / E.R López, L. Lugo, M.J.P. Comuñas [et al.] // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2004. – Vol.49, N 2. – P. 376 – 379.
- [16] Pangilinan G. I. All-optical technique for measuring thermal properties of materials at static high pressure/G. I. Pangilinan, H. D. Ladouceur, T. P. Russell //Review of Scientific Instruments. – 2000. – Vol.7, N 10. – P. 38–46.
- [17] Specific volume and compressibility measurements of tomato paste at moderately high pressure as a function of temperature / C. Aparicio, L. Otero, P.D. Sanz, B. Guignon // Journal of Food Engineering. – 2011. – Vol. 103, N 3.– P. 251–257.
- [18] Min Stephen. Variable volume piezometer for measurement of volumetric properties of materials under high pressure / Stephen Min, Sudhir Sastry &V. M. Balasubramaniam // Journal High Pressure Research. – 2009. –Vol. 29, N 2. – P. 278–289.
- [19] Denys S. A modeling approach for evaluating process uniformity during batch high hydrostatic pressure processing: Combination of a numerical heat transfer model and enzyme inactivation kinetics / S. Denys, A. Van Loey, M. Hendrickx // Innovat. Food. Sci. Emerg. Technol. – 2000. –Vol. 1. – P. 5–19.
- [20] Barbosa R. D. High dependence on high pressure and temperature of thermodynamic properties of model food solutions received by means of ultrasonic measurements in situ: candidate's dissertation / R. D. Barbosa.- University of Florida, 2003.-289p.
- [21] Gopal K. R. High pressure processing of fruits and vegetable products: A review / K. R. Gopal, A. M. Kalla,

- K. Srikanth // International Journal of Pure and Applied Bioscience. – 2017. – Vol. 5, N 5. – P. 680–692.
- [22] Daridon Jean-Luc. Computation of Liquid Isothermal Compressibility from Density Measurements: An Application to Toluene / Jean-Luc Daridon, Jean-Patrick Bazile // Journal of Chem. Eng. Data. – 2018. – Vol.63,N 6. –P. 2162-2178.
- [23] Min Stephen. Variable volume piezometer for measurement of volumetric properties of materials under high pressure / Stephen Min, Sudhir Sastry & V. M. Balasubramaniam // International Journal High Pressure Research. – 2009. – Vol. 29, N 2. – P. 278–289.
- [24] Modeling conductive heat transfer and process uniformity during batch high pressure processing of foods / S. Denys, L. Ludhikhuyze, A. Van Loey, M. Hendrickx // Biotechnology Progress. – 2000. – Vol. 16. – P. 92–101.
- [25] Barbosa R.D., Balaban, M., Texeira, A., 2003. Temperature and concentration dependence of density of model liquid foods / R.D. Barbosa, M. Balaban, A. Texeira // International Journal of Food Properties. – 2003. – Vol. 16.N 2. – P. 195–214.
- [26] Eder C. Interferometrische messung der dichte wassriger losungen unter ultra-hochdruck / C. Eder, A. Delgado // Technisches Messen. – 2007. – Vol. 74, N 2. – P. 45–50.
- [27] Determination of thermophysical properties of foods under high hydrostatic pressure in combined experimental and theoretical approach / W. Kowalczyk, C. Hartmann, C. Luscher [et al.] // Innovative Food Science and Emerging Technologies. – 2005. – Vol. 6, N 3. – P. 318–326.
- [28] Min Stephen. Compressibility and density of select liquid and solid foods under pressures up to 700 MPa / Stephen Min, S. K. Sastry, V. M. Balasubramaniam // Journal of Food Engineering. – 2010. – Vol. 96, N 4. – P. 568–574.
- [29] Park S.H. Practical Estimation of the In situ physical properties of foods under high pressure / S.H. Park, S. Jun // Food Sci. Biotechnol. – 2015. – Vol. 24 N 3. – P. 777–782.
- [30] Guignon Bérengère. Volumetric properties of sunflower and olive oils at temperatures between 15 and 55 °C under pressures up to 350MPa. / Bérengère Guignon, Cristina Aparicio, Pedro D. Sanz // High Pressure Research. – 2009. – Vol. 29, N 41.– P. 38–45.
- [31] Gutiérrez-López, G. F. Food Engineering: Integrated Approaches / G. F. Gutiérrez-López, G.V. Barbosa-Cánovas, J. Welti-Chanes, & E. Parada-Arias // Food Engineering Series. –2008.
- [32] Feistel R. A new equation of state for H₂O ice Ih / R. Feistel, W. Wagner, //J. Phys. Chem. Ref. Data . – 2006. – Vol. 35 N 2.– P. 1021–1047.
- [33] Otero L. Some interrelated thermophysical properties of liquid water and ice I. A user-friendly modelling review for food high pressure processing / L. Otero, A. D. Molina-Garcia, P.D. Sanz // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. – 2002. – Vol. 42, N 4. – P. 339–352.
- [34] E. Patazca, T. Koutchma, and V.M. Balasubramaniam, Quasi-adiabatic temperature increase during high pressure processing of selected foods / E. Patazca, T. Koutchma, V.M. Balasubramaniam // J. Food Eng. – 2007. – Vol. 80, N 1.– P. 199–205.
- [35] Thermal diffusivity estimation of the olive oil during its high-pressure treatment / M. Kubásek, M. Houska, A. Lanfeld [et al.] //J. Food Eng. – 2006. – Vol. 74, N 3. – P. 286–291.
- [36] Modeling thermophysical properties of food under high pressure / L. Otero, B. Guignon, C. Aparicio, P. D. Sanz // Crit. Rev. Food Sci. – 2010. – Vol. 50, N 4. – P. 344–368.
- [37] Guignon Bérengère. Volumetric properties of sunflower and olive oils at temperatures between 15 and 55 °C under pressures up to 350MPa / Bérengère Guignon, Cristina Aparicio, Pedro D. Sanz // High Pressure Research. – 2009. – Vol. 29, N 1. – P. 38–45.
- [38] Rostocki A.J. High pressure phase transition in rapeseed oil / A.J. Rostocki, R. Wiśniewski, T. Wilczyńska // J. Mol. Liq. – 2007. – Vol. 135.– P. 120–122.
- [39] Rostocki A. J. Compressibility studies of some vegetable oils up to 1 GPa / A. J. Rostocki, D. B. Tefelski, S. Ptasznik // High Pressure Research. – 2009. – Vol. 29, N4. – P. 721–725.
- [40] Pressure induced volume changes in triolein with addition of methyl alcohol / D.B. Tefelski, A.J. Rostocki, A. Kos [et al.] // High Press. Res. – 2007. – Vol. 27. – P. 57–61.
- [41] Rostocki A. J. Compressibility studies of some vegetable oils up to 1 Gpa. / A. J. Rostocki, D. B. Tefelski, S. Ptasznik // High Pressure Research. – 2009. – Vol. 29, N 4. – P. 721–725.
- [42] Orange juice pvT-properties for high pressure processing and modeling purposes: Importance of soluble solids concentration / Bérengère Guignon, Aparicio Cristina, D. Sanz Pedro, Laura Otero // Food Research International. – 2012. – Vol. 46 N 1.– P. 83–91.
- [43] The needs for thermophysical properties in simulating emerging food processing technologies / P. Juliano, F.J. Trujillo, G. V. Barbosa-Cánovas, K. Knoerzer // Innovative Food Processing Technologies: Advances in Multiphysics Simulation. – 2011. – Vol. 2.– P. 23–38.
- [44] Potential and limitations of methods for temperature uniformity mapping in high pressure thermal processing / T. Grauwet, C. Rauh, I. Van der Plancken [et al.] // Trends in Food Science & Technology. – 2011. – Vol. 23.– P. 97–110.
- [45] Knoerzer K. Effect of material properties and processing conditions on the prediction accuracy of a CFD model for simulating high pressure thermal (HPT) processing / K. Knoerzer B. Chapman // Journal of Food Engineering. – 2011. – Vol. 104, N 3.– P. 404–413.
- [46] Guignon B. Volumetric properties of pressuretransmitting fluids up to 350 MPa: Water, ethanol, ethylene glycol, propylene glycol, castor oil, silicone oil, and some of their binary mixture / B.Guignon, C. Aparicio, P. D. Sanz // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2010. – Vol. 55, N 9.– P. 3017–3023.
- [47] Adiabatic compression heating coefficients for high-pressure processing of water, propylene-glycol and mixtures — A combined experimental and numerical approach / K. Knoerzer, R. Buckow, P. Sanguansri, C. Versteeg // Journal of Food Engineering . – 2010. – Vol. 96, N 2.– P. 229–238.
- [48] Guignon Bérengère. Determination, analysis and prediction of the volumetric behavior of milk at high pressure / Bérengère Guignon, Iván Rey-Santos, Pedro D. Sanz // Food Research International. – 2014. – Vol. 69.– P. 336–347.
- [49] Potential and limitations of methods for temperature uniformity mapping in high pressure thermal processing / Grauwet T., Rauh C., Van der Plancken I. [et al.] // Trends in Food Science & Technology. – 2012. – Vol. 23, N 2.– P. 97–110.
- [50] Moreno F. J. Effect of high pressure on isomerization and degradation of lactose in alkaline media /

- F. J. Moreno, M. Villamiel, A. Olano // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2003. – Vol. 51, N 7. – P. 1894–1896.
- [51] High pressure solid–liquid equilibria of fatty acid/ Costa M. C., Krähenbühl M.A., Meirelles A. J. [et al.] // *Fluid Phase Equilibria*. – 2007. – Vol. 253, N 2.– P.118–123.
- [52] Huppertz T. Effects of high pressure on constituents and properties of milk / T. Huppertz, A. L. Kelly, P. F. Fox // *International Dairy Journal*. – 2002. – Vol. 12, N 7. – P. 561–572.
- [53] Knudsen J. C. High pressure effects on the structure of caseinmicelles in milk as studied by cryo-transmission electron microscopy / J. C. Knudsen, L. H Skibsted // *Food Chemistry*. – 2010. – Vol. 119, N 1. – P. 202–208.
- [54] Orlien V. Casein micelle dissociation in skim milk during high-pressure treatment: Effect of pressure, pH, and temperature / V. Orlien, L. Boserup K. Olsen // *Journal of Dairy Science*. – 2010. – Vol. 93, N 1. – P. 12–18.
- [55] [55]. López-Fandiño R. High pressure-induced changes in milk proteins and possible applications in dairy technology / R. López-Fandiño // *International Dairy Journal*. – 2006. – Vol. 16, N 10. – P. 1119–1131.
- [56] High Pressure Processing of Food. Principles, Technology and Applications / V. M. Balasubramaniam, Gustavo V. Barbosa-Cánovas, Huub L.M. Lelieveld // Springer Science+Business Media New York. – 2016. – P. 762.
- [57] Silvera I. F. Calibration of the ruby pressure scale to 150 GPa. *Physica status solidi* / I. F. Silvera, W. J. Nellis, A. D. Chijioke, A. V. Soldatov // *High Pressure Semiconductor Physics (HPSP-12)*. – 2007. – Vol. 244, N 1. – P. 460 – 467.
- [58] Hazen Robert M. High-Temperature and High Pressure Crystal Chemistry/ Robert M. Hazen, Robert T. Downs. // Walter de Gruyter GmbH & Co KG. – 2018. – P. 604.
- [6] Roche, J., Royer, C.A. (2018). Lessons from pressure denaturation of proteins. *Journal R. Soc. Interface* 15(147), 1-21, (in USA). <http://dx.doi.org/10.1098/rsif.2018.0244>.
- [7] Chung-Yi Wang, Hsiao-Wen Huang, Chiao-Ping Hsu & Binghuei Barry Yang. (2016). Recent Advances in Food Processing Using High Hydrostatic Pressure Technology. *Journal Critical*, 56(4), 527–540. <https://doi.org/10.1080/10408398.2012.745479>.
- [8] Chen, C.R., Makhatazde, G.I. (2017). Molecular determinant of the effects of hydrostatic pressure on protein folding stability. *Nature Communications*, 8(14561), 1-9, (in USA, New York). <https://doi.org/10.1038/ncomms14561>.
- [9] Paschou, Amalia Maria, Katsikini, Maria, Christofilos, Dimitrios, Arvanitidis, John, Ves, Sotirios. (2018). High pressure Raman study of type-I collagen. *The FEBS Journal Federation of European Biochemical Societies*, (285), 2641–2653. <https://doi.org/10.1111/febs.14506>
- [10] Balasubramaniam, V.M., Martinez-Montegudo, Sergio I., Gupta, Rockendra. (2015). Principles and Application of High Pressure–Based Technologies in the Food Industry. *Review of Food Science and Technology*, (6), 435–462. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-022814-015539>.
- [11] Guignon, Bérengère, Aparicio, Cristina, Sanz, Pedro D. (2010). Specific Volume of Liquid Water from (253 to 323) K and Pressures up to 350 MPa by Volumetric Measurements. *J. Chem. Eng.*, 55(9), 3338–3345. <https://doi.org/10.1021/je100083w>.
- [12] Asada, S., Sotani, T., Arabas, J., Kubota, H., Matsuo, S., Tanaka, Y. (2002). Density of water at subzero temperature under high pressure: measurements and correlation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, (14), 1447–1452.
- [13] Pecar, D., Dolecek, V. (2003). Isothermal compressibilities and isobaric expansibilities of pentane, hexane, heptane and their binary and ternary mixtures from density measurements. *Fluid Phase Equilibria*, (21), 109–127.
- [14] Piñeiro, M.M., Bessières, D., Legido, J.L., Saint-Guirons, H. (2003). PqT measurements of nonafluorobutyl methyl ether and nonafluorobutyl ethyl ether between 283.15 and 232.15 K at pressures up to 40 MPa. *International Journal of Thermophysics*, (24), 1265–1279.
- [15] López, E.R., Lugo, L., Comuñas, M.J.P., García, J., Fernández, J. (2004). Liquid density measurements of diethylene glycol monoalkyl ethers as a function of temperature and pressure. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(2), 376–379. <https://doi.org/10.1021/je034218>
- [16] Pangilinan, G. I., Ladouceur, H. D., Russell, T. P. (2000). All-optical technique for measuring thermal properties of materials at static high pressure. *Review of Scientific Instruments*, 71 (10), 38–46. <https://doi.org/10.1063/1.1286309>
- [17] Aparicio, C., Otero, L., Sanz, P.D., Guignon, B. (2011). Specific volume and compressibility measurements of tomato paste at moderately high pressure as a function of temperature. *Journal of Food Engineering*, 103(3), 251–257. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.10.021>
- [18] Min, Stephen, Sastry, Sudhir & Balasubramaniam, V. M. (2009). Variable volume piezometer for measurement of volumetric properties of materials under high pressure. *Journal High Pressure Research*, 29(2), 278–289. <https://doi.org/10.1080/08957950902734021>

References

- [19] Denys, S., Van Loey, A., Hendrickx, M. (2000). A modeling approach for evaluating process uniformity during batch high hydrostatic pressure processing: Combination of a numerical heat transfer model and enzyme inactivation kinetics. *Innovat. Food. Sci. Emerg. Technol.*, (1), 5–19.
- [20] Barbosa, R.D. (2003) *High dependence on high pressure and temperature of thermodynamic properties of model food solutions received by means of ultrasonic measurements in situ* (Candidate's dissertation). http://etd.fcla.edu/UF/UFE0000671/darrosbarbosa_r.pdf
- [21] Gopal, K. R., Kalla, A. M., Srikanth, K. (2017). High pressure processing of fruits and vegetable products. A review. *International Journal of Pure and Applied Bioscience*, 5(5), 680–692. <https://doi.org/10.18782/2320-7051.2930>
- [22] Daridon, Jean-Luc, Bazile, Jean-Patrick. (2018). Computation of Liquid Isothermal Compressibility from Density Measurements: An Application to Toluene. *Journal of Chem. Eng. Data*, 63 (6), 2162-2178. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00148>
- [23] Min, Stephen, Sastry, Sudhir & Balasubramaniam, V. M. (2009). Variable volume piezometer for measurement of volumetric properties of materials under high pressure. *International Journal High Pressure Research*, 29(2), 278–289. <https://doi.org/10.1080/08957950902734021>
- [24] Denys, S., Ludhikhuyze, L., Van Loey, A., Hendrickx, M. (2000). Modeling conductive heat transfer and process uniformity during batch high pressure processing of foods. *Biotechnology Progress*, (16), 92–101.
- [25] Barbosa, R. D., Balaban, M., Teixeira, A. (2003). Temperature and concentration dependence of density of model liquid foods. *International Journal of Food Properties*, 6 (2), 195–214. <https://doi.org/10.1081/JFP-120017815>
- [26] Eder, C., Delgado, A. (2007). Interferometrische messung der dichte wassriger losungen unter ultra-hochdruck. *Technisches Messen*, 74(2), 45–50.
- [27] Kowalczyk, W., Hartmann, C., Luscher, C., Pohl, M., Delgado, A., Knorr, D. (2005) Determination of thermophysical properties of foods under high hydrostatic pressure in combined experimental and theoretical approach. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 6(3), 318–326. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2005.03.007>
- [28] Min, Stephen, Sastry, S. K., Balasubramaniam, V.M. (2010) Compressibility and density of select liquid and solid foods under pressures up to 700 MPa. *Journal of Food Engineering*, 96(4), 568–574. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.09.003>
- [29] Park, S.H., Jun, S. (2015). Practical estimation of the In situ physical properties of foods under high pressure. *Food Sci. Biotechnol.*, 24(3), 777-782. <https://doi.org/10.1007/s10068-015-0101-4>
- [30] Guignon, Bérengère, Aparicio, Cristina Sanz, Pedro D. (2009). Volumetric properties of sunflower and olive oils at temperatures between 15 and 55 °C under pressures up to 350MPa. *High Pressure Research*, 29(1), 38–45. <https://doi.org/10.1080/08957950802659823>
- [31] Gutiérrez-López, G. F., Barbosa-Cánovas, G. V., Welti-Chanes, J., & Parada-Arias, E. (2008). Food Engineering: Integrated Approaches. *Food Engineering Series*. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-75430-7>
- [32] Feistel, R, Wagner, W. (2006). A new equation of state for H₂O ice Ih. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 35(2), 1021–1047. <https://doi.org/10.1063/1.2183324>
- [33] Otero, L., Molina-Garcia, A. D., Sanz, P.D. (2002). Some interrelated thermophysical properties of liquid water and ice I. A user-friendly modeling review for food high pressure processing. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 42(4), 339–352. <https://doi.org/10.1080/10408690290825565>
- [34] Patazca, E., Koutchma, T., Balasubramaniam, V.M. (2007). Quasi-adiabatic temperature increase during high pressure processing of selected foods. *J. Food Eng.* 80(1), 199–205. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.05.014>
- [35] Kubásek, M., Houska, M., Lanfeld, A., Strohm, J., Kamarad, J., Zitny, R. (2006). Thermal diffusivity estimation of the olive oil during its high-pressure treatment. *J. Food Eng.* 74(3), 286–291.
- [36] Otero, L., Guignon, B., Aparicio, C., Sanz, P.D. (2010). Modeling thermophysical properties of food under high pressure. *Crit. Rev. Food Sci.*, 50(4), 344-368. <https://doi.org/10.1080/10408390802248817>
- [37] Guignon, Bérengère, Aparicio, Cristina, Sanz, Pedro D. (2009). Volumetric properties of sunflower and olive oils at temperatures between 15 and 55 °C under pressures up to 350MPa. *High Pressure Research*, 29(1), 38–45.
- [38] Rostocki, A. J., Wisniewski, R., Wilczynska, T. (2007). High pressure phase transition in rapeseed oil. *J. Mol. Liq.*, 135, 120–122.
- [39] Rostocki, A. J., Tefelski, D. B., Ptasznik, S. (2009). Compressibility studies of some vegetable oils up to 1 GPa. *High Pressure Research*, 29(4), 721–725. <https://doi.org/10.1080/08957950903457804>
- [40] Tefelski, D. B., Rostocki, A. J., Kos, A., Kościesza, R. R., Siegoczyński, M. (2007). Pressure induced volume changes in triolein with addition of methyl alcohol. *High Press. Res.* 27, 57–61.
- [41] Rostocki, A. J., Tefelski, D., Ptasznik, B.S. (2009). Compressibility studies of some vegetable oils up to 1 GPa. *High Pressure Research*, 29(4), 721–725. <https://doi.org/10.1080/08957950903457804>
- [42] Guignon, Bérengère, Aparicio, Cristina, D. Sanz, Pedro, Otero, Laura. Orange juice pVT-properties for high pressure processing and modeling purposes: Importance of soluble solids concentration. *Food Research International*, 46(1), 83–91.
- [43] Juliano, P., Trujillo, F. J., Barbosa-Cánovas, G. V., Knoerzer, K. (2011). The needs for thermophysical properties in simulating emerging food processing technologies. *Innovative Food Processing Technologies: Advances in Multiphysics Simulation*, 2, 23–38.
- [44] Grauwet, T., Rauh, C., Van der Plancken, I., Vervoort, L., Hendrickx, M., Delgado, A., Van Loey, A. (2011). Potential and limitations of methods for temperature uniformity mapping in high pressure thermal processing. *Trends in Food Science & Technology*, 23, 97–110. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2011.09.002>
- [45] Knoerzer, K., Chapman, B. (2011). Effect of material properties and processing conditions on the prediction accuracy of a CFD model for simulating high pressure thermal (HPT) processing. *Journal of Food Engineering*, 104(3), 404–413. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.01.003>
- [46] Guignon, B., Aparicio, C., Sanz, P. D. (2010). Volumetric properties of pressuretransmitting fluids up to 350 MPa: Water, ethanol, ethylene glycol, propylene glycol, castor oil, silicone oil, and some of their binary mixture. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(9), 3017–3023. <https://doi.org/10.1021/jc9010568>
- [47] Knoerzer, K., Buckow, R., Sanguansri, P., Versteeg, C. (2010). Adiabatic compression heating coefficients for

- high-pressure processing of water, propylene-glycol and mixtures — A combined experimental and numerical approach. *Journal of Food Engineering*, 96(2), 229–238.
- [48] Guignon, Bérengère, Rey-Santos, Iván, Sanz, Pedro D. (2014). Determination, analysis and prediction of the volumetric behavior of milk at high pressure. *Food Research International*, 64, 336–347.
- [49] Grauwet, T., Rauh, C., Van der Plancken, I., Vervoort, L., Hendrickx, M., Delgado, A. (2012). Potential and limitations of methods for temperature uniformity mapping in high pressure thermal processing. *Trends in Food Science & Technology*, 23(2), 97–110.
- [50] Moreno, F. J., Villamiel, M., Olano, A. (2003). Effect of high pressure on isomerization and degradation of lactose in alkaline media. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(7), 1894–1896.
<https://doi.org/10.1021/jf020624>
- [51] Costa, M. C., Krähenbühl, M.A., Meirelles, A. J. A., Daridon, J. L., Pauly, J., Coutinho, J. A. P. (2007). High pressure solid–liquid equilibria of fatty acid. *Fluid Phase Equilibria*, 253(2), 118–123.
- [52] Huppertz, T., Kelly, A. L., Fox, P. F. (2002). Effects of high pressure on constituents and properties of milk. *International Dairy Journal*, 12(7), 561–572.
[https://doi.org/10.1016/S0958-6946\(02\)00045-6](https://doi.org/10.1016/S0958-6946(02)00045-6).
- [53] Knudsen, J. C., Skibsted, L. H. (2010). High pressure effects on the structure of caseinmicelles in milk as studied by cryo-transmission electron microscopy. *Food Chemistry*, 119(1), 202–208.
- [54] Orlien, V., Boserup, L., Olsen, K. (2010). Casein micelle dissociation in skim milk during high-pressure treatment: Effect of pressure, pH, and temperature. *Journal of Dairy Science*, 93(1), 12–18.
<https://doi.org/10.3168/jds.2009-2244>
- [55] López-Fandiño, R. (2006). High pressure-induced changes in milk proteins and possible applications in dairy technology. *International Dairy Journal*, 16(10), 1119–1131.
<https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2005.11.007>
- [56] Balasubramaniam, V.M., Barbosa-Cánovas, Gustavo V., Huub, L.M. Lelieveld. (2016). High Pressure Processing of Food. Principles, Technology and Applications. *Springer Science+Business Media New York*, 2016, 762.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4939-3234-4>.
- [57] Silvera, I. F., Nellis, W. J., Chijioke, A. D., Soldatov, A. V. (2007). Calibration of the ruby pressure scale to 150 GPa. *Physica status solidi. High Pressure Semiconductor Physics (HPSP-12)*, 244(1), 460 – 467.
<https://doi.org/10.1002/pssb.200672587>.
- [58] Hazen, Robert M., Downs, Robert T. (2018). High-Temperature and High Pressure Crystal Chemistry. *Walter de Gruyter GmbH & Co KG*, 604.