

© КОЛЛЕКТИВ АВТОРОВ, 2018

УДК 678.562

Родионова Н.С.¹, Алексеева Т.В.¹, Кустов В.Ю.², Попов Е.С.¹, Калгина Ю.О.¹**АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ФОРМ КАЛЬЦИЯ ИЗ ЯИЧНОЙ СКОРЛУПЫ**¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» Минобрнауки России, 394036, Воронеж;²НПЗ «Кедр», 394036, Воронеж

Введение. Скорлупа куриных яиц давно применяется в качестве естественного природного источника кальция в различных отраслях пищевой, кормовой и фармацевтической промышленности. Перспективным представляется направление получения растворимых форм кальция из яичной скорлупы в виде аскорбатов, цитратов, лактатов, применяемых в пищевых технологиях в качестве пищевых добавок, которые получают химическим путём. На сегодняшний день в России объём производимой яичной скорлупы составляет примерно 215 тыс. тонн в год, однако растворимость кальция из скорлупы находится на низком уровне, что не позволяет широко использовать этот побочный продукт отечественного производства. Одним из способов повышения растворимости кальция можно считать применение процесса механоактивации скорлупы.

Целью работы являлось изучение влияния метода дезинтеграционно-волнового воздействия на растворимость кальция скорлупы куриных яиц в органических кислотах с целью получения растворимых форм аскорбатов, лактатов и цитратов.

Методы исследования. Подготовленную скорлупу куриных яиц измельчали на дезинтеграторе марки ДВП «Кедр 3601» и помещали в растворы органических кислот до достижения постоянных значений концентрации кальция, определение которой проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на атомно-эмиссионном спектрометре Optima 2000 DV (Perkin Elmer).

Результаты. Проанализированы существующие данные о влиянии механоактивации на процесс повышения растворимости веществ. Изучено влияние дезинтеграционно-волнового воздействия на растворимость яичной скорлупы в органических кислотах.

Обсуждение. Выяснено, что дезинтеграционно-волновое воздействие оказывает существенное влияние на растворимость скорлупы куриных яиц в лимонной, аскорбиновой и молочной кислотах. Установлено, что наибольший эффект механоактивации достигается при двух- или трёхкратном дезинтеграционно-волновом воздействии. Максимальная растворимость наблюдалась при pH = 2,0–3,0. Максимальная растворимость наблюдалась при растворении в аскорбиновой кислоте при 90 °С, а в молочной и лимонной кислотах – при 60 °С.

Заключение. Получены растворимые формы кальция в виде аскорбатов, цитратов, лактатов, которые можно использовать в пищевых технологиях в качестве пищевых добавок. Установлено, что применение метода дезинтеграционно-волнового воздействия на яичную скорлупу повышает растворимость кальция в ней. Выявлены оптимальные параметры, при которых достигаются максимально достижимые значения концентраций кальция в системах.

Ключевые слова: кальций; яичная скорлупа; механоактивация; дезинтеграционно-волновое воздействие; растворимость; органические кислоты.

Для цитирования: Родионова Н.С., Алексеева Т.В., Кустов В.Ю., Попов Е.С., Калгина Ю.О. Аспекты получения растворимых органических форм кальция из яичной скорлупы. *Гигиена и санитария*. 2018; 97(8): 762-766. DOI: <http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2018-97-8-762-766>

Для корреспонденции: Алексеева Татьяна Васильевна, доктор тех. наук, доц., проф. каф. сервиса и ресторанного бизнеса ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий». E-mail: zyablova@mail.ru

Rodionova N.S.¹, Alekseeva T.V.¹, Kustov V.Yu.², Popov E.S.¹, Kalgina Yu.O.¹**ASPECTS OF OBTAINING FORMS OF SOLUBLE ORGANIC CALCIUM FROM THE EGGSHELL**¹Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, 394036, Russian Federation;²Scientific Production Plant "Kedr", Voronezh, 394036, Russian Federation

Introduction. The shell of chicken eggs has long been used as a natural source of calcium in various food, feed, and pharmaceutical industries. There is a perspective to obtain soluble forms of calcium from the eggshell in the form of ascorbates, citrates, lactates, used in food technology as food additives that are obtained chemically. To date, the volume of eggshell produced in Russia is about 215 thousand tons per year, but the solubility of calcium from the shell is low, which does not allow the widespread use of this by-product of domestic production. One of the ways to increase the solubility of calcium can be considered the application of the process of mechanoactivation of the shell. The purpose of the study was to investigate the effect of the disintegration-wave action on the solubility of calcium shell eggs in organic acids in order to obtain soluble forms of ascorbates, lactates, and citrates.

Methods. The prepared shell of chicken eggs was milled on a disintegrator of the FED "Cedar 3601" grade and placed in solutions of organic acids until the calcium concentration values, determined by atomic-emission spectrometry with inductively coupled plasma (AES-ISP) using an Optima 2000 atomic emission spectrometer DV (Perkin Elmer) became constant.

Results. The existing data on the effect of mechanoactivation on the process of increasing the solubility of substances

are analyzed. The effect of the disintegration-wave action on the solubility of the eggshell in organic acids is studied. **Discussion.** The disintegration-wave action was found to have a significant effect on the solubility of the eggshell eggs in citric lemon, ascorbic and lactic acids. The greatest effect of mechanoactivation was established to be achieved with a two- or three-fold disintegration-wave action. The maximum solubility was observed at $pH = 2.0-3.0$. The maximum solubility was observed when dissolved in ascorbic acid at $90^{\circ}C$, and in lactic and citric acids - at $60^{\circ}C$. **Conclusion.** Soluble forms of calcium obtained in the form of ascorbates, citrates, lactates, can be used in food technology as food additives. The application of the method of disintegration-wave action on the eggshell was established to increase the solubility of calcium in it. There are determined optimal settings, at which the maximum achievable values of calcium concentrations in systems are reached.

Key words: calcium; eggshell; mechanoactivation; disintegration-wave action; solubility; organic acids.

For citation: Rodionova N.S., Alekseeva T.V., Kustov V.Yu., Popov E.S., Kalgina Yu.O. Aspects of obtaining forms of soluble organic calcium from the egg shell. *Gigiena i Sanitaria (Hygiene and Sanitation, Russian journal)* 2018; 97(8): 762-766. (In Russ.). DOI: <http://dx.doi.org/10.18821/0016-9900-2018-97-8-762-766>

For correspondence: Tatiana V. Alekseeva, MD, Ph.D., Dsci., Associate Professor of the Department of Service and Restaurant Business of the Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, 394036, Russian Federation. E-mail: zyablova@mail.ru

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgment. The study had no sponsorship.

Received: 01 March 2018

Accepted: 02 July 2018

Введение

Скорлупа куриных яиц давно применяется в качестве естественного природного источника кальция в различных отраслях пищевой, кормовой и фармацевтической промышленности. В настоящее время существует множество сведений о применении кальция яичной скорлупы при профилактике некоторых заболеваний костной системы и желудочно-кишечного тракта, а также его использовании в качестве общеукрепляющего средства. Перспективным представляется направление получения растворимых форм кальция из яичной скорлупы в виде аскорбатов, цитратов, лактатов, применяемых в пищевых технологиях в качестве пищевых добавок, которые получают химическим путём. Как правило, кальций непрерывно поступает в организм человека с водой и пищей, при этом известно, что средняя суточная норма потребления кальция взрослым человеком составляет 900 мг [1–11].

Кальций в яичной скорлупе находится в форме карбоната кальция и составляет до 95% от сухого вещества скорлупы. На сегодняшний день в России объём производимой яичной скорлупы составляет примерно 215 тыс. тонн в год, которая относится к отечественным вторичным источникам сырья. По статистике, в традиционных рационах питания человека в настоящий момент источником кальция считается молоко и молочные продукты, в которых кальций находится в органической, наиболее усваиваемой форме. Однако растворимость кальция из скорлупы находится на низком уровне (2–5% в зависимости от индивидуальной кислотности желудка человека), что не позволяет широко использовать этот побочный продукт отечественного производства [12–16].

Одним из способов повышения растворимости кальция можно считать применение процесса механоактивации скорлупы. Механоактивация известна как процесс активизирующего воздействия различной природы на объекты, который позволяет достичь значительных изменений химических, физических, биологических свойств диспергируемых веществ, в том числе растворимости [17–30].

Целью работы являлось изучение влияния метода дезинтеграционно-волнового воздействия на растворимость кальция скорлупы куриных яиц в органических кислотах для получения растворимых форм аскорбатов, лактатов и цитратов. В работе решались следующие задачи: анализ известных данных по теме исследования; механоактивация яичной скорлупы методом дезинтеграционно-волнового воздействия и последующее исследование её растворимости в органических кислотах.

Материал и методы

Объект исследований – скорлупа куриных яиц после предварительной их обработки в соответствии с СанПиН 2.3.6.1079–01. Скорлупу куриных яиц подвергали повторному промыванию для удаления остатков белковых соединений и воздействовали

паром при температуре $90^{\circ}C$ в течение 30 мин. Затем производили высушивание в пароконвектомате (Rational SSC102) при $100^{\circ}C$ в течение 20 мин. Промытую и высушенную скорлупу измельчали с помощью дезинтегратора марки ДВП «Кедр 3601» при линейной скорости 300 м/с при слабо модулирующем воздействии СВЧ-КВЧ-излучения путём неоднократного (1–4 раза) пропускания скорлупы через дезинтегратор. В эксперименте исследовали пять образцов: образцы 1–4 – это яичная скорлупа, подвергнутая дезинтеграционно-волновому воздействию 1, 2, 3 или 4 раза соответственно; образец 5 – это яичная скорлупа, измельчённая в размалывающем лабораторном устройстве (контроль). Фазовый состав и структуру порошков исследовали методом рентгенофазового анализа при помощи электронной микроскопии с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INGA Energy. Средний размер частиц образцов и микроструктуру определяли на электронном сканирующем микроскопе марки JSM-6380LV в режиме вторичных электронов. Пробоподготовку и микроскопирование проводили в соответствии с инструкцией к прибору.

Яичную скорлупу, предварительно подвергнутую механоактивации, в количестве 10 г помещали в 90 г раствора органической кислоты и растворяли при постоянном перемешивании с помощью лабораторной магнитной мешалки марки BS-4НС. В исследованиях использовали аскорбиновую (ГОСТ 4815–76), лимонную (ГОСТ Р 53040–2008) и молочную (ГОСТ 490–2006) кислоты. В эксперименте анализировались кислоты разных концентраций: молочная кислота – 0,10% (0,011 моль/дм³, $pH = 5,2$); 0,50% (0,056 моль/дм³, $pH = 4,8$); 1,25% (0,139 моль/дм³, $pH = 4,3$); 2,50% (0,279 моль/дм³, $pH = 3,2$) и 5,00% (0,560 моль/дм³, $pH = 2,0$); аскорбиновая кислота – 0,50% (0,028 моль/дм³, $pH = 5,3$), 1,25% (0,071 моль/дм³, $pH = 5,1$), 2,50% (0,143 моль/дм³, $pH = 4,3$), 5,00% (0,289 моль/дм³, $pH = 3,8$) и 10,00% (0,584 моль/дм³, $pH = 2,3$); лимонная кислота – 0,10% (0,005 моль/дм³, $pH = 6,3$); 0,50% (0,026 моль/дм³, $pH = 5,0$); 1,25% (0,065 моль/дм³, $pH = 4,3$); 2,50% (0,131 моль/дм³, $pH = 3,2$) и 5,00% (0,265 моль/дм³, $pH = 3,0$).

При получении растворов кислот определённое количество органической кислоты взвешивали и растворяли в конкретном объёме дистиллированной воды. Контроль концентрации органических кислот в растворах проводили на приборе КАПЕЛЬ-105/105М, совмещённом с ПК (операционная система Windows 2000/XP) согласно методике М 04-74–2012. Активную кислотность (pH) определяли на потенциометре И-130 по ГОСТ 8756.16–98. В качестве контроля исследовали растворимость скорлупы, измельчённой на лабораторном измельчающем устройстве марки ЛЗМ, в растворах с идентичными значениями pH .

В образцах растворов определяли концентрацию кальция, затем эти растворы подвергали центрифугированию (при 1200 об/мин), после чего в надосадочной жидкости повторно

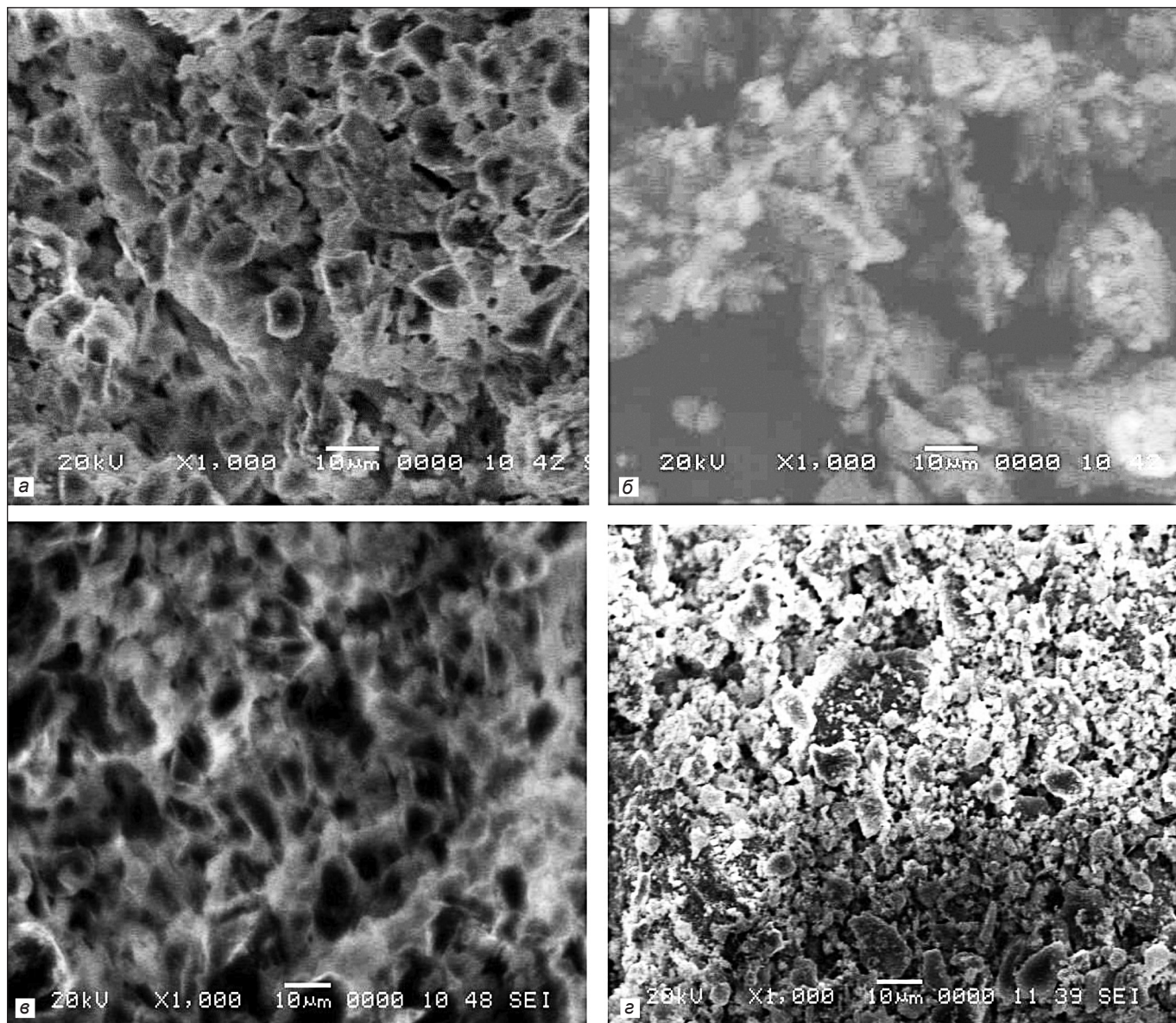


Рис. 1. Микроструктура яичной скорлупы при: *a* – однократном дезинтеграционно-волновом воздействии; *b* – трехкратном дезинтеграционно-волновом воздействии; *c* – четырехкратном дезинтеграционно-волновом воздействии; *d* – измельчении на лабораторном перемалывающем устройстве (контроль).

определяли концентрацию кальция. Процесс растворения осуществляли до достижения постоянных значений концентрации кальция, определение которой проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на атомно-эмиссионном спектрометре Optima 2000 DV (Perkin Elmer).

Результаты

Перспективность метода дезинтеграционно-волнового воздействия в целях повышения реагентоспособности доказана множественными научными исследованиями [17–30]. В этой связи научный и практический интерес представляет исследование влияния дезинтеграционно-волнового воздействия на получение растворимых форм кальция животного происхождения, перспективных к применению в пищевых технологиях. В результате такого воздействия биообъекты претерпевают радикальные изменения: возрастание свободной и избыточной энергии системы; разрыв межмолекулярных связей; понижение плотности измельчаемых продуктов из-за частичного перехода кристаллической структуры вещества в аморфную; значитель-

ное возрастание площади удельной поверхности, изменение валентных углов, существенные нарушения вторичных структур в конечном нанопорошке [17, 21, 22]. Совокупность перечисленных выше явлений известна под общим понятием механоактивации, впервые введенным еще в 1920-х гг., и развитым в трудах многих учёных [18–29]. В последующем механоактивацией веществ занимались и другие исследователи, доказавшие, например, повышение эффективности действия лекарственных препаратов из механоактивированного сырья [4, 11, 27]. В наших исследованиях при измельчении в дезинтеграторе яичной скорлупы также наблюдались существенные изменения структуры изучаемого объекта (рис. 1).

Наличие эффекта механоактивации при дезинтеграционно-волновом воздействии в наших экспериментах подтверждается изменениями пиков, полученных при рентгенофазовом анализе дезинтегрированной скорлупы. Из изменений пиков видно изменение высоты, последовательности и площади пиков, отражающих искажения дифракции рентгеновских лучей на кристаллических решётках Ca, K, Sb, Sn, C, I, S, Mg и др. В процессе

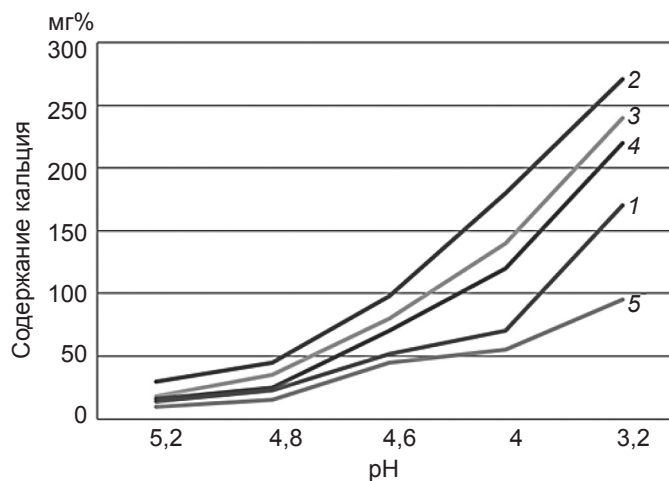


Рис. 2. Графическая зависимость влияния pH-среды на растворимость яичной скорлупы в молочной кислоте при 60 °C. Зависимости 1–5 соответствуют образцам № 1–5.

экспериментальных исследований обнаружено наличие и трансформация как минимум двух фракций кальция с различной дифракцией (следовательно, строением кристаллической решетки) и изменение их соотношения в зависимости от количества дезинтеграционно-волновых воздействий.

Вероятно, что вследствие изменений свойств фракций кальция молекулы растворителя «сравнительно легче» диффундируют внутрь компонентов порошка, в результате чего отмечается значительное ускорение растворения этого вещества (рис. 2–4).

По окончании процесса растворения и прекращении перемешивания наблюдалось частичное осаждение скорлупы и формирование осадка, происходящее в течение 7–8 мин.

После прекращения видимого осаждения частиц в надосадочной жидкости определяли концентрацию кальция, затем её подвергали центрифугированию и повторно определяли концентрацию кальция. После центрифугирования отмечалось снижение содержания кальция в центрифугате в среднем на 15–20%, что свидетельствует о наличии как минимум двух форм кальция в растворе и согласуется с данными рентгенограмм. Понижение pH-среды способствовало увеличению растворимости скорлупы и при этом просматривалось явное влияние механоактивации на данный процесс (рис. 2–4, таблица).

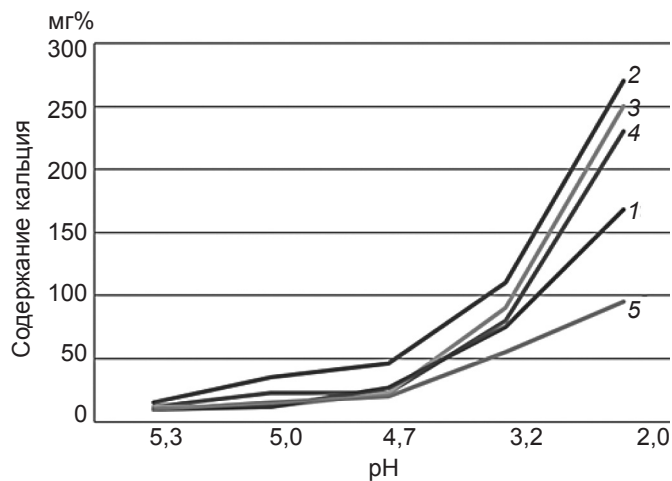


Рис. 3. Графическая зависимость влияния pH-среды на растворимость яичной скорлупы в аскорбиновой кислоте при 60 °C. Зависимости 1–5 соответствуют образцам № 1–5.

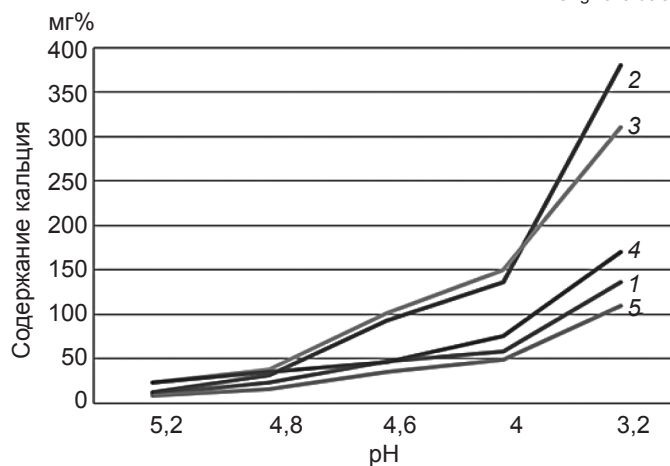


Рис. 4. Графическая зависимость влияния pH-среды на растворимость яичной скорлупы в лимонной кислоте при 60 °C. Зависимости 1–5 соответствуют образцам № 1–5.

Например, при 60 °C в молочной кислоте при понижении pH при растворении образца № 1 концентрация кальция возрастала от 14 до 170 мг %, а для образца № 2 эта разница составила от 30 до 271 мг % (см. рис. 2). При той же температуре в аскорбиновой кислоте при понижении pH и растворении образца № 2 концентрация кальция нарастала от 17 до 270 мг %, а для образца № 3 эта разница составила от 15 до 250 мг % (см. рис. 3). Для лимонной кислоты при тех же условиях при растворении образца № 1 концентрация кальция возрастала от 10 до 136 мг %, а для образца № 3 эта разница составила от 23 до 310 мг % (см. рис. 4).

Влияние кратности дезинтеграционно-волнового воздействия на растворимость яичной скорлупы в органических кислотах (при температурах 20–90 °C)

Номер образца	Содержание кальция (мг %) при растворении в кислоте		
	молочной	аскорбиновой	лимонной
<i>Температура 90 °C:</i>			
1	160	190	47
2	300	360	210
3	280	320	140
4	240	270	90
5	83	130	10
<i>Температура 60 °C:</i>			
1	200	170	65
2	370	360	290
3	360	270	210
4	280	250	140
5	120	120	30
<i>Температура 40 °C:</i>			
1	180	100	80
2	330	240	270
3	300	180	190
4	250	170	155
5	90	100	20
<i>Температура 20 °C:</i>			
1	120	125	40
2	140	149	140
3	140	148	110
4	139	146	70
5	75	80	10

При повышении температуры процесс растворения происходил рост содержания кальция во всех образцах. Так, при повышении температуры растворов от 20 до 90 °С наблюдалось увеличение содержания кальция в молочной кислоте от 75 до 370 мг %, в аскорбиновой – от 80 до 360 мг % и лимонной – от 10 до 290 мг % соответственно (см. таблицу).

Исследование влияния кратности дезинтеграционно-волнового воздействия, сопровождаемого механоактивацией на растворимость яичной скорлупы, показало, что наибольший эффект достигается при двух- и чуть снижается при трёхкратном и значительно понижается при четырёхкратном прогоне через дезинтегратор (см. таблицу). Такой эффект достигается скорее всего за счёт повышения внутреннего энергетического потенциала тонко диспергированного вещества. Увеличение количества прогонов более трёх раз не способствует повышению растворимости кальция.

Обсуждение

На основе проведённых исследований выяснено, что дезинтеграционно-волновое воздействие оказывает существенное влияние на растворимость скорлупы куриных яиц в лимонной, аскорбиновой и молочной кислотах. Полученные авторами данные и применённый ими способ воздействия на яичную скорлупу можно предлагать к использованию как один из путей получения растворимых форм кальция. Установлено, что наибольший эффект механоактивации достигается при двух- или трёхкратном дезинтеграционно-волновом воздействии. Поэтому при использовании этого метода увеличение количества прогонов более трёх раз является нецелесообразным. Изменение состояния минеральных веществ в скорлупе в результате такого воздействия проявляется в изменениях высоты, последовательности и площади соответствующих пиков на рентгенограммах. Максимальная растворимость наблюдалась при $pH = 2,0-3,0$, концентрация кальция при этом достигала значений (мг %): 370 – в молочной кислоте, 360 – в аскорбиновой кислоте и 290 – в лимонной кислоте. Максимальная растворимость наблюдалась при растворении в аскорбиновой кислоте при 90 °С, а в молочной и лимонной кислотах – при 60 °С. То есть наиболее высокая растворимость кальция происходит в кислых средах и при достаточно высоких значениях температур, которые варьируют в зависимости от вида органической кислоты. Таким образом, анализируя полученные данные, можно считать, что использование метода дезинтеграционно-волнового воздействия при получении растворимых органических форм кальция из яичной скорлупы является весьма эффективным.

Заключение

Результаты работы, представленные в статье, подтверждают возможность применения яичной скорлупы в качестве сырьевого источника органических форм кальция. В результате исследований получены растворимые формы кальция в виде аскорбатов, цитратов, лактатов, которые возможно использовать в пищевых технологиях в качестве пищевых добавок. Установлено, что применение метода дезинтеграционно-волнового воздействия на яичную скорлупу повышает растворимость кальция в ней. Выявлены оптимальные параметры, при которых достигаются максимально достижимые значения концентраций кальция в системах.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

1. Пат. 2163814 Российская Федерация, А 61К 35/00. БАД для косметических, гигиенических и фармакологических средств и способ её получения. Груздева А. Е., Потемкин Е. В., Гришатова Н. В., Кульчицкая М. А.; заявитель и патентообладатель закрытое акционерное общество «Биофит» ЛТД; заявл. 05.06.1998; опубл. 10.03.2001, Бюл. № 25.

2. Чекман И. С. *Биохимическая фармакодинамика*. М.: Здоровье. 1991. 11-190.
3. Углов В. А., Мотовилов О. К., Бородай Е. В. Проблемы переработки яичной скорлупы. *Продукты, технологии и здоровье*. 2013; 2: 156-8.
4. Жилиякова Е. Т., Новиков О. О., Новикова М. Ю. *Целевая механоактивация фармацевтических субстанций*. Монография. Саарбрюккен: LAP LAMBERT Academic Publishing. 2012; 7: 169.
5. Зимняков М. В., Гаврюшина И.В. *Экономико-технологические аспекты производства и переработки продукции животноводства*. Монография. Пенза: ПГСХА. 2017: 5-171.
6. Ошкорин О. В., Лаврова Л. Ю., Усов Г. А. Использование органических полимеров в технологических процессах пищевых производств. *Известия УрГЭУ*. 2010; 30 (4): 158-64.
7. Вайсберг Л. А. Новые российские технологии и оборудование для переработки минерального сырья. *Горный журнал*. 2003; 10: 121-29.
8. Болдырев В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ. *Успехи химии*. 2006; 75 (3): 203-16.
9. Грошева Л. В., Родионова Н. С., Кустов В. Ю. Влияние механоактивации на растворимость кальция яичной скорлупы. *Успехи современного естествознания*. 2016; 10: 26-30.
10. Фомин В. Н., Милукова Е. Б., Берлин А. А. К вопросу о критериях оптимизации процессов переработки и получения полимерных композиционных материалов. *Докл. Академии наук*. 2004; 394 (6): 237-44.
11. Карбань О. В., Канунников М.М., Чучкова Н.Н. Влияние механоактивации на структуру, физико-химические и биологические свойства наноразмерного препарата «Магнерот». *Химическая физика и мезоскопия*. 2014; 4: 546-55.

References

1. Pat. 2163814 Russian Federation, A 61K 35/00. BAD for cosmetic, hygienic and pharmaceutical products and the method of its obtaining. Gruzdeva A. E., Potemkin, E. V., Grishatova N. V. Kulchitskaya M. A.; applicant and patentee closed joint stock company «Biofit» LTD; Appl. 05.06.1998; publ. 10.03.2001, Bull. Number 25.
2. Chekman I. S. *Biochemical pharmacodynamics*. M.: Health. 1991. 11. 190 (in Russian).
3. Uglov V. A., Motovilov O. K., Boroday E. V. Problems of recycling of eggshells. *Produkty, tekhnologii i zdorov'e*. 2013; 2: 156-8 (in Russian).
4. Zhilyakova E. T., Novikov A., Novikov M. Yu. Targeted activation of active pharmaceutical ingredients. Monograph. Publishing house: Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing. 2012; 7. 169 (in Russian).
5. Zimnyakov, M. V., Gavryushina I. V. Economic and technological aspects of production and processing of livestock products. Monograph. Penza: PGSKHA. 2017; 5. 171 (in Russian).
6. Oscarin O. V., Lavrova L. Y., Usov G. A. The use of organic polymers in technological processes of food production. *Izvestia USUE*. 2010; 4 (30): 158-64.
7. Weisberg L. A. New Russian technologies and the equipment for processing of mineral raw materials. *Gornyy zhurnal*. 2003; 10: 121-9 (in Russian).
8. Boldyrev V. V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Uspekhi khimii*. 2006; 75 (3): 203-16 (in Russian).
9. Grosheva L. V., Rodionova N. S., Kustov, V. Y. Effect of mechanical activation on the solubility of calcium eggshell. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*. 2016; 10: 26-30.
10. Fomin V. N., Milyukov, E. B., Berlin A. A. To the question of the criteria of optimization of processing and production of polymeric composite materials. *Dokl. Akademii nauk*. 2004; 394 (6): 237-44 (in Russian).
11. Karban O. V., Kanunnikov M. M., Taught N. N. The influence of mechanical activation on the structure, physico-chemical and biological properties of nanoscale drug "Magnerot". *KHimicheskaya fizika i mezoskopiya*. 2014; 4: 546-55 (in Russian).