

МЕТОДИКА ОЦІНКИ ЯКІСНИХ ТА МОРФОЛОГІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ШКАРАЛУПИ КУРЯЧИХ ЯЄЦЬ НА ОСНОВІ ФІЗИКО-ГЕОМЕТРИЧНОГО ПІДХОДУ В ТЕРМОХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ

Петренко Ганна Олександрівна

аспірант

Сумський національний аграрний університет, м. Суми, Україна

ORCID: 0000-0002-3328-640X

anyutapetrenko@gmail.com

Бордунова Ольга Георгіївна

доктор сільськогосподарських наук, професор

Сумський національний аграрний університет, м. Суми, Україна

ORCID: 0000-0002-7120-1040

bordunova.olga59@gmail.com

В роботі представлені результати оцінки показників якості та морфологічних особливостей шкаралупи курячих яєць як біонаноккомпозитних захисних бар'єрних структур на основі фізико-геометричного підходу в термохімічному аналізі. Зважаючи на це, метою нашого дослідження була розробка методу оцінки якості яєчної шкаралупи на основі комплексу «мас-спектрометр – високовакуумна електрична піч – ПК». Цей метод надає можливість оцінити морфологічні і нерозривно пов'язані з ними механічні та міцнісні параметри за допомогою термодесорбційного аналізу (ТДС).

Метод визначення щільності та мікроструктури шарів кальциту (CaCO_3) як базового інгредієнту шкаралупи пташиних яєць включає дослідження кінетичних параметрів вуглекислого газу (CO_2 ; m/z 44 а.о.м.) із зразка шкаралупи масою 0,5-5 мкг, який знаходиться у вакуумі в кварцовій пробірці при поступовому підвищенні температури (від 25 до 950 °C). Вимірювання кількості CO_2 проводиться методом газової мас-спектрометрії (мас-спектрометр MX-7304A (SELEMI, Суми, Україна) з подальшою комп'ютерною обробкою отриманої термограми (крива інтенсивності піку в мас-спектрі, котрий обумовлений іонами CO_2 , яка тісно корелює з кількістю вуглекислого газу, що утворюється в реакції термічної деструкції кальциту).

Теоретичною основою нашого дослідження є роботи Н. Кога, котрий ввів термін фізико-геометричний підхід в термохімії, що демонструє, зокрема пряму залежність форми та інтенсивності піків іонів на термограмах, які відповідають певним компонентам газової суміші, що утворюються при нагріванні твердофазових структур при високих температурах і термічному розкладанні цих структур. Більш того, крім змін форми та інтенсивності піків, відбуваються зрушення цих піків на температурній шкалі, які корелюють з морфологічними та міцнісними характеристиками твердофазових структур. Проведений аналіз методом ТДС та електронної мікроскопії (ЕМ) шкаралупи яєць курей трьох груп – 1 – контроль, 2 – яйця з кальцитними наростами, 3 – яйця, шкаралупі яких при таманна хаотична кристалічна структура та мікро- і макродефекти і встановлена наявність прямого зв'язку між формами термограм, характерних для шкаралупи зазначених яєць. Створена бібліотека типових термограм шкаралупи, на основі яких можна проводити визначення якісних та морфологічних особливостей шкаралупи яєць курей.

Ключові слова: технологія, біотехнологічні дослідження, якість, шкаралупа.

DOI <https://doi.org/10.32782/bsnau.lvst.2024.2.13>

Вступ. Відомо, що в сучасному світі яйця займають основне місце в раціоні людини як джерело якісного і поживного білка. Показники якості шкаралупи займають одне з основних місць, так як шкаралупа захищає вміст яйця від фізичного і мікробного впливу зовнішнього середовища і внутрішніх факторів, тим самим істотно впливаючи на економічні показники виробництва.

В комплексному співвідношенні «Якість корму – Інкубаційні яйця» показник якості яєчної шкаралупи є одним із провідних. Це пов'язано з тим, що шкаралупа виконує захисну функцію, захищає від ряду факторів зовнішнього середовища та внутрішніх, а отже, істотно впливає на якість самого яйця (Liubenko et al., 2019).

Економічні показники виробництва, глобальна галузь яєчного виробництва та репродуктивне птахівництво є вразливими через те, що одне пошкоджене яйце ста-

новить 8-10% втрачених яєць, загальні щорічні втрати яєчної промисловості в деяких країнах Європи сягають 8 млн євро (Gautron et al., 2022)

Поліпшити якість яєчної шкаралупи можна за рахунок оптимізації умов утримання та мінерального живлення курей-несучок та підбору відповідних генотипів птиці (Ketta et al., 2020, Karkach et al., 2021).

Для оцінки якості оболонки в основному використовують такі показники як маса оболонки, її товщина, міцність, пружна деформація, питома вага. Існують різні способи оцінки міцності оболонки, це такі як проколи, продавлювання, падіння куль тощо). Але дані показники лише непрямі і можуть бути дуже тісно пов'язані з основним якісним показником – міцністю оболонки (Bain 1990, Solomon, 2010, Ketta & Tumova, 2016).

За останні десятиліття зі стрімким зростанням продуктивності курячих яєць, фермери не приділяють значної уваги збереженню природної товщини шкаралупи. Знесення великої кількості яєць стає проблемою номер один. Тому що зі збільшенням несучої здатності товщина оболонки зменшується з 380 до 320 мкм (Bordunova et al., 2007, Hester, 2017, Gautron et al., 2022).

Відповідні заходи щодо підвищення товщини шкаралупи за рахунок покращення раціонів, хоч і мають на цей показник певний позитивний вплив, все ж не дають оптимальних результатів.

Також відомо, що довговічність оболонки не визначається лише її товщиною. Оскільки товщина оболонки значно збільшується, її амортизаційні властивості підвищують її крихкість. Так, якщо під механічним впливом зразка масою 500 г тонка оболонка прогинається на 28-30 мкм і більше, то товста відповідно на 15-18 мкм. Однак яйця що мають товсту шкаралупу і малу пружну деформацію за інших рівних умов значно менше піддаються пошкодженню (Borodai et al., 2006, Chiang et al., 2021).

В ідеалі найміцнішою оболонкою була б товста оболонка, що характеризується високою швидкістю пружної деформації. Яйця з тонкою шкаралупою і високою пружною деформацією легше пошкоджуються. Вони в певній мірі втрачають потенціал як захисного бар'єру від повітряно-крапельних дефектів і наявності інфекційних агентів у навколишньому середовищі. Шкаралупа таких яєць втрачає здатність надійно захищати область розвитку ембріона від надмірної втрати вологи, яка є дуже важливою перші в тижні інкубації. В результаті втрати вологи фіксують масову втрату ембріонів на ранніх стадіях інкубації, що приводить до значного зниження відсотка виведення молодняку (Bordunova, 2015, Ketta & Tumova, 2016).

Селекційна робота на поліпшення міцності шкаралупи є досить складною, оскільки ця ознака надзвичайно мінлива і істотно змінюється під впливом генетичних особливостей, також на неї має сильний вплив вік птиці, умови утримання, мікроклімат, наявності патогенної мікрофлори в зовнішньому середовищі і негативний зв'язок з несучістю. Крім того, однією з головних причин погіршення якості шкаралупи є збільшення розміру яєць з віком, що, у свою чергу, призводить до зменшення відносної маси та товщини яєчної шкаралупи (Roberts, 2004, Ketta, et al., 2020, Gautron et al., 2022).

Біомінеральні шари шкаралупи яєць сільськогосподарської птиці ретельно вивчалися не один рік, але дослідження необхідно продовжувати, тому що в міру продовження селекційної роботи показники яєць при інкубації та відгодівлі птахів зазнають значних змін – відбуваються нові зміни в породах птахів, з'являються нові кроси, зі зміною якості яєць, підвищенням продуктивності несучості, зміною технології вирощування птиці, ветеринарно-гігієнічних умов тощо. Усі ці фактори разом впливатимуть на склад і властивості корму та інкубаційних яєць, які потребують досліджень (Berardinelli et al., 2003, Sossidou & Elson, 2009, Samokhina, 2015, Gautron et al., 2022).

Ефективність досліджень залежить від достовірності методів оцінки якості яєць. Над цим питанням проведено велику роботу: крім методів оцінки, за останні роки з'явилося багато нових інструментальних методів. В основному вони пов'язані з оцінкою якості шкаралупи, яка відіграє ключову роль у збереженні цінних властивостей яєць.

Однак ці інструментальні методи контролю якості біомінеральних шарів яєчної шкаралупи мають певні недоліки:

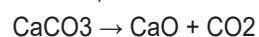
а) методи електронної мікроскопії та атомно-силової мікроскопії, з одного боку, є дуже дорогими та трудомісткими, а з іншого боку, вони не можуть надати інформацію про якість оболонки, яку можна чітко пояснити;

б) рентгенографія відображає лише кількісні та якісні показники кристалічної фази кальциту (CaCO_3), який в основному складає біологічний захисний шар шкаралупи, хоча встановлено, що інтенсивність утворення цього природного утворення пов'язана з просторовим розподілом мікрокристалів на білковій матриці;

в) сьогодні не існує надійного фізико-хімічного методу для визначення комплексних показників якості яєць, який міг би надати вичерпну та значущу прогностичну інформацію на основі цих показників без наукової підтримки з використанням інших методів (Fathi et al., 2007, Ketta & Tumova, 2016, Arzate-Vázquez et al., 2019).

Зважаючи на це, метою нашого дослідження була розробка методу оцінки якості біонанокompatитних захисних бар'єрних структур у яєчної шкаралупи на основі термодесорбційного аналізу (ТДС).

Матеріали і методи дослідження. Для визначення щільності шкаралупи яєць птиці проводили дослідження кінетичних параметрів вивільнення вуглекислого газу (CO_2 ; m/z 44 а.о.м.) зі зразків шкаралупи за умови програмованого підвищення температури зазначеного зразку в вакуумованій кварцовій пробірці. Використовували метод газової мас-спектрометрії з іонізацією електронним ударом (мас-спектрометр MX-7304A (SELMi, Суми, Україна). Готували зразки шкаралупи масою 0,5 – 5 мг. Зразки досліджували в мас-спектрометрі при поступовому підвищенні (швидкість 15 °C/ хв.) температури з 25 до 900 °C у вакуумі (10-3 Па). Отримували термограми, тобто криві інтенсивності сигналу іонів вуглекислого газу, який утворюється в реакції термічного розкладання кальциту (Hester, P., 2017).



Розрахунок неізотермічних параметрів проводився лише для добре розділених піків у мас-спектрах, форми та положення яких на температурній шкалі добре відтворювалися в кількох експериментах.

Результати досліджень. Для застосування нових, більш прогресивних методів у контролі та покращенні якості шкаралупи, ми розробили фізико-хімічний метод аналізу щільності та мікроструктури шарів кальциту шкаралупи пташиних яєць, щоб знайти кореляцію між цими показниками.

Ця проблема вирішується за допомогою методу прогнозування міцності біомінерального композиту яєч-

ної оболонки на основі кальциту ТПД-МС, заснованого на напівкількісному визначенні газів, що при нагріванні в запрограмованому режимі виділяються з органічних та неорганічних зразків, в умовах вакууму. Залежність кількості вивільненого газу, від часу нагрівання і температури характеризується складною нелінійністю, опосередковано відображає мікро- і макроструктуру гетерогенних зразків у твердій фазі.

Теоретичною основою є робота, що демонструє пряму залежність форми, а також інтенсивності піків, що відповідають певним компонентам газової суміші, що утворюються при нагріванні при високих температурах і термічному розкладанні твердих об'єктів, та її впливу на мікроскопічні та макроскопічні структури, а також типу кристалічної решітки речовин твердої фази та стехіометричних параметрів нанокластерної структури цих речовин.

Температурні діаграми зразків шкаралупи курячих яєць (Hysex White; 25 тижнів), представлені на рисунку 1. Аналіз термограми показує, що для всіх зразків оболонок характерна складна нелінійна залежність кількості виділеного вуглекислого газу від температури. Видно, що для стандартного зразка яєчної шкаралупи (зберігання 5 діб) виділення CO_2 після реакції CaCO_3 (кристал) \rightarrow CaO (кристал) + CO_2 (газ) становить 178 кДж./моль, починаючи з 490-500°C і закінчуючи 740-750°C. Загальний вигляд термограми відповідає нелінійній кривій з деякими не надто вираженими піками.

Після математичної обробки (опція Gauss) у програмі Origin 7.0 можна виділити чіткі піки з таким максимумом: 1 – 620 °C; від 2 до 660°C; 3 – 717°C. Найбільша площа належить піку 1, який відповідає впорядкованому і міцному «кристалічному» шару оболонки.

2 і 3 піки відповідають більш ущільненим частинам оболонки, які розташовані ближче до зовнішньої поверхні і складають від 5 до 10 відсотків загальної товщини біокристалічного шару. Оскільки щільність упаковки кристалів кальциту збільшується відносно

центральної частини оболонки, а менша кількість пустот зменшує швидкість нагрівання цієї морфологічної частини оболонки, температура декарбонізації кальциту відбувається за реакцією 1-переходу вправо. до більш високих температур.

Термограма зразка яєчної шкаралупи з поширеним дефектом «наростання кальцію» значно відрізняється від контрольного зразку (рис. 2). При граничній температурі зневуглицювання від 480 до 750 °C, пік 1 з максимумом при 550 °C, пік 2 при 640 °C і пік 3 при 720 °C.

Найбільш виділяються другий і третій піки, що відповідають більш щільним, монолітним кристалом кальциту, які локалізовані у зовнішній та центральних частинах шкаралупи.

Відомо, що кальцієві нарости – кальцитові кристали, які за поганих умов годівлі та зберігання відкладаються додатковими шарами на поверхні шкаралупи, з одного боку, збільшуючи товщину захисного біокристалічного шару, що повинно таким чином покращити механічні характеристики цих яєць. З іншого боку, нерівномірне осадження такого шару, навпаки, порушує не відповідає уявленню про те, що більш товсті оболонки мають дещо меншу швидкість пружної деформації. Тому поверхнева структура шкаралупи, що містить надлишок кальцію знижує якість яєць.

При аналізі термограм, що отриманих для яєць з пухкими, потрісканими та перфорованими шарами кальциту низької щільності, характерними для хворої або стресованої птиці (рис. 5), чітко видно протилежну тенденцію – зсув піків вліво: 1- 512°C; 2 – 540°C; 3 – 590°C; 4 – 640°C. Границя піку інтегральної декарбонізації також зміщується вліво (440–680 °C).

Отже, збільшення ступеня нерівномірності шарів кристалічного кальциту призводить до зниження оптимальної температури зневуглицювання, що свідчить про невідповідність цієї партії яєць стандарту

Висновки. На основі експериментальних даних нами побудовані типові термограми деструкції зразків

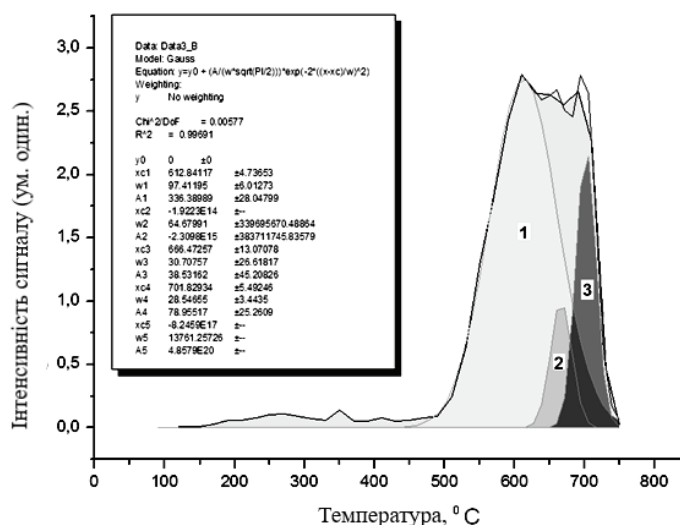


Рис. 1. Термограма яєчної шкаралупи курки (Hysex White; 25 тижнів), що відповідає еталону яєчної шкаралупи. Термограми піддаються математичній обробці (Fit Multi-peaks, функція Гауса в пакеті Origin 7.0)

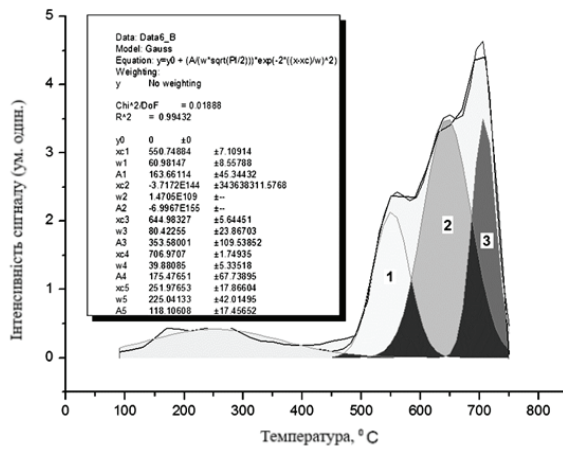


Рис. 2. Термограма шкаралупи курячого яйця (Hysex White; 25 тижнів), яка має дуже міцну поверхню та середні кристалічні шари яєчної шкаралупи

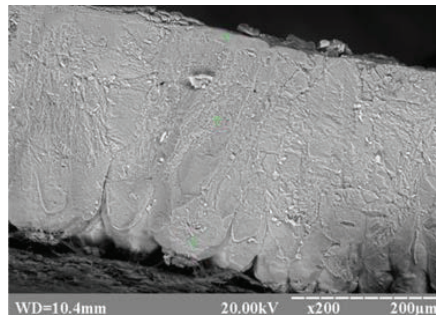


Рис. 3. Електронно-мікроскопічне зображення високоякісної щільної шкаралупи яйця курки-несучки (Hysex White; 25 тижнів)

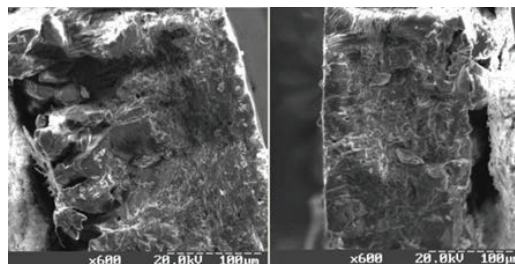


Рис. 4. Електронно-мікроскопічне зображення низькоякісної пухкої шкаралупи яйця курки-несучки (Hysex White; 25 тижнів)

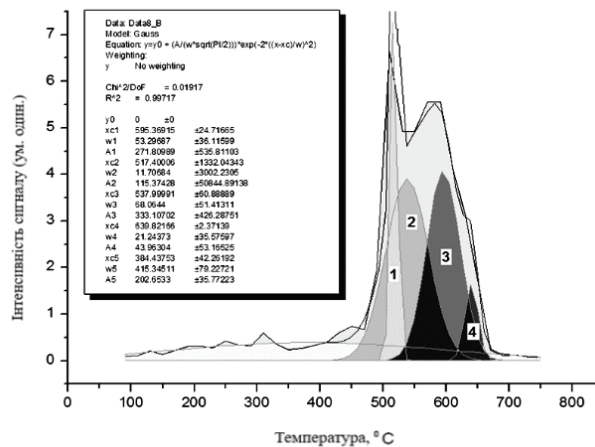


Рис. 5. Термограма шкаралупи курячого яйця (Hysex White; 25 тижнів), що має дуже крихкий і пористий внутрішній (мамільярний) і середній шари шкаралупи

шкаралупи курячих яєць під дією високих температур: 1) контроль (яйця зі стандартними критеріями щільності та параметрами мікроструктури шкаралупи); 2) неповноцінні яйця з кальційвмісними зонами росту (кристалічний шар і частково з приграничним шаром) на шкаралупі; 3) неповноцінні яйця з нещільною шкаралупою та погано

структурованими кристалічними шарами кальциту та внутрішніми дефектами (рис. 6).

Мас-спектрометричний метод, таким чином, дозволяє проводити визначення структурних параметрів шкаралупи яєць без використання більш складної та працеємкої електронної мікроскопії.

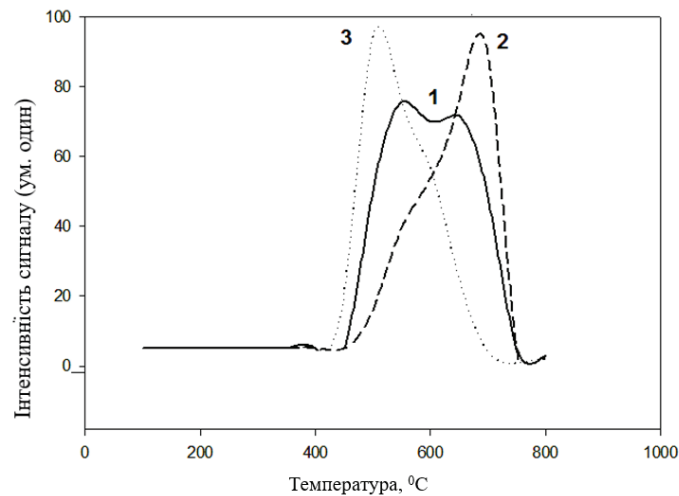


Рис. 6. Загальна схема типів термограм, властивих біокристалічним шарам шкаралупи курячих яєць у нормі та патології

Бібліографічні посилання:

1. Athanasiadou Dimitra, Jiang Wenge, Goldbaum Dina, Saleem Aroba, Basu Kaustuv, Pacella Michael S., Böhm Corinna F, Chromik Richard R., Hincke Maxwell T., Rodríguez-Navarro Alejandro B., Vali Hojatollah, Wolf Stephan E., Gray Jeffrey J., Bui Khanh Huy, Mckee Marc D. (2018) Nanostructure, osteopontin, and mechanical properties of calcitic avian eggshell. *Sci Adv.* Mar 30;4(3) doi: 10.1126/sciadv.aar3219.
2. Arzate-Vázquez, I. Méndez-Méndez, J.V. Flores-Johnson, E.A. Nicolás-Bermúdez, J. Chanona-Pérez, J.J. Santiago-Cortés, E. (2019) "Study of the porosity of calcified chicken eggshell using atomic force microscopy and image processing," *Micron* 118 pp. 50-57. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2018.12.008>.
3. Bain, M.M. (1990) Eggshell strength: a mechanical/ultrastructural evaluation. -Ph.D Thesis, University of Glasgow. -42 p.
4. Berardinelli, A. Donati, V. Giunchi, A. Guarnieri, A. Ragni, L. (2003) Effects of Transport Vibrations on Quality Indices of Shell Eggs. *Biosystems Engineering.* 86, 495–502.
5. Bordunova O. H. (2015) Vyvchennia vplyvu nehatyvnykh chynnykiv dovkillia na fazovyi sklad biokeramichnykh shariv shkaralupy kuriachykh yaiets [Study of the influence of negative environmental factors on the phase composition of bioceramic layers of chicken egg shells] *Visnyk Sums'koho natsionalnoho ahrarnoho universytetu : naukovyi zhurnal. – Ser. "Tvarynytstvo" / Sums'kyi natsionalnyi ahrarnyi universytet. – Sumy : SNAU, Vyp. 2 (27). – S. 96-101. (in Ukrainian).*
6. Bordunova O.H., Chernyavs'ka T.O., Chivanov V.D. (2007). Prohnozuvannya yakosti inkubatsiynykh yayets' [Forecasting the quality of hatching eggs]. *Visnyk ahrarnoyi nauky*, №6, 53-58 (in Ukrainian).
7. Bordunova O. et al., (2020) Study of the Correlations Between the Dynamics of Thermal Destruction and the Morphological Parameters of Biogenic Calcites by the Method of Thermoprogrammed Desorption Mass Spectrometry (TPD-MS), in: *Microstructure and Properties of Micro- and Nanoscale Materials, Films, and Coatings (NAP 2019)*. A. Pogrebnyak and O. Bondar, Eds. Springer, Singapore, 2020, pp. 37-50. Springer Proceedings in Physics Volume 240, Pages 37 – 50, 2020 9th IEEE International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, NAP 2019 Odesa, Ukraine. doi: 10.1007/978-981-15-1742-6_5
8. Bordunova O. et al., (2020) "The Study of Micro- and Nanostructure Characteristics of Ostrich (*Struthio camelus*) Eggshell by the Method of Temperature-Programmable Mass Spectrometry," in: 2020 IEEE 10th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP). IEE, , pp. 02IT02-1-02IT02-5 <https://doi.org/10.1109/NAP51477.2020.9309559>.
9. Borodai V.P. ta in. (2006) Tekhnolohiia vyrobnytstva produktii ptakhivnytstva. [Poultry production technology]. *Vynnytsia: Nova Knyha, S. 206–240. (in Ukrainian).*
10. Chien Y.-C., Hincke M.T., Gautron J., Vali H. (2008). Ultrastructural matrix-mineral relationships and localization of osteopontin in avian eggshell, and effects of osteopontin on calcite growth in vitro. *J. Struct. Biol.* – V.163.-P.84-99.
11. Chiang, P.-L.; Tseng, Y.-C.; Wu, H.-J.; Tsao, S.-H.; Wu, S.-P.; Wang, W.-C.; Hsieh, H.-I.; Juang, J.-Y. (2021) Elastic Moduli of Avian Eggshell. *Biology*, 10, 989. <https://doi.org/10.3390/biology10100989>

12. Cui, Z. Xue, Y. Xiao, L. Tingting Wang. (2013) Effect of particle size on activation energy for thermal decomposition of nano-CaCO₃. *J. Comput. Theor. Nanos.*, 10(3): 569-572.
13. Danilchenko S. et al., (2016) "The Study of Thermal Decomposition of Natural Calcium Carbonate by the Temperature-programmed Mass Spectrometry Technique," *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 8, 4(1) 10/1, cc. 04031(3cc) doi: 10.21272/jnep.8(4(1).04031.
14. Dolbanosova Rimma V., Samokhina Yevgeniya A., Loboda Valeriy B., Bordunova Olga G., Shchepetilnikov Yuriy O., Chernyavska Tatyana O. (2021). A New Method for Determining the Quality of Bionanocomposite Layers of Chicken Eggshells. *Proceedings of the 2021 IEEE 11th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2021)* 1. 37-50. DOI: 10.1109/NAP51885.2021.9568392
15. Fathi, M. M., A. Zein El-Dein, S. A. El-Safy, and L. M. Radwan. (2007). Using scanning electron microscopy to detect the ultrastructural variations in eggshell quality of Fayoumi and Dandarawi chicken breeds. *Int. J. Poult. Sci.* 6:236–241.
16. Furushima Yoshitomo, Hata Mikio, Ohkawa Tomohiro, Yoshimoto Shigeru, Kimura Kazuo, Kato Fumiaki, Nakadaurushima Masaru. (2022) Development of deconvolution analysis on the temperature programmed desorption mass spectrometry. *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis. Volume 5, March, 100029.* DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2021.100029>
17. Gautron, J. Dombre, C. Nau, F. Feidt, C. Guillier L. (2022) Review: Production factors affecting the quality of chicken table eggs and egg products in Europe. *Animal. Volume 16, Supplement 1, February, 100425* <https://doi.org/10.1016/j.animal.2021.100425>
18. Hotova Gabriela, Slovak Vaclav. (2016) Quantitative TG-MS analysis of evolved gases during the thermal decomposition of carbon containing solids. *Thermochimica Acta Volume 632, 20 May, P. 23–28.*
19. Hester, P. (2017) *Egg Innovations and Strategies for Improvements*, San Diego, CA: Elsevier Inc. 625 p.
20. Karkach P. M., Kostyuk M. M., Mashkin Yu. O. (2021) Korektsiia norm kaltsiiu vprodovzh doby v hodivli kurei-nesuchok. [Correction of calcium levels during the day in the feeding of laying hens.]. *Tekhnolohiia vyrobnytstva i pererobky produktii tvarynytstva: zbirnyk naukovykh prats .- Bila Tserkva: BNAU, .- № 1 (164) .- S. 42-47.* (in Ukrainian). <https://doi.org/10.33245/2310-9289-2021-164-1-42-47>.
21. Koga N., (2018) "Physico-Geometric Approach to the Kinetics of Overlapping Solid-State Reactions," in. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Recent Advances, Techniques and Applications*, vol. 6, S. Vyazovkin and N. Koga, Eds. Elsevier B.V., pp.213-252.
22. Koga N. et al., (2013). Physico-Geometrical Kinetics of Solid-State Reactions in an Undergraduate Thermal Analysis Laboratory *J. Chem. Educ.* 2014, 91, 2, 239–245 23, <https://doi.org/10.1021/ed400330t>
23. Kovalenko A., Stepanenko I. (2008). Yakist shkaralupy yaiets i shliakhy yii polipshennia. [The quality of egg shells and ways to improve it]. *Efektivne ptakhivnytstvo. № 2. S. 33–37.* (in Ukrainian).
24. Ketta Mohamed, Tůmová Eva, Englmaierová Michaela, Chodová Darina (2020) Combined Effect of Genotype, Housing System, and Calcium on Performance and Eggshell Quality of Laying Hens. *Animals . 10(11), 2120; https://doi.org/10.3390/ani10112120*
25. Ketta, M. and Tumova, E. (2016) "Eggshell structure, measurements, and quality-affecting factors in laying hens: a review," *Czech J. Anim. Sci.*, vol. 61, pp. 299-309.
26. Lazarus, A. Florijn, H. and Reis, P. (2012) "Geometry-Induced Rigidity in Nonspherical Pressurized Elastic Shells," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, no. 14, pp. 1–5, Oct.
27. Linhai Yue, Miao Shui, Zhude Xu. (2000) The crystal structure of ultra-fine CaCO₃ and its thermal decomposition. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, , 21(10): 1555-1559.*
28. Liu R, Chen J, Guo F, J. Yun, Z. (2003) Shen Kinetics and mechanism of decomposition of nano-sized calcium carbonate under non-isothermal condition. *Chin. J. Chem. Eng.*, , 11(3): 302-306.
29. Liubenko O.I. Kryvyi V.V. Ivanov I.V. (2019) Vplyv yakosti kormiv na yaiechnu produktyvnist kurei-nesuchok v umovakh vyrobnytstva filii «Chornobaivske» pryvatnoho aktsionernoho tovarystva «Ahrokhodyn Avanhard» [Influence of feed quality on egg productivity of laying hens in the conditions of production of Chornobayivske branch of Agroholding Avangard private joint-stock company]. *Tavriiskyi naukovyi visnyk: Naukovyi zhurnal. Vyp. 109. Chastyna 2. – Kherson: Vydavnychiy dim «Helvetyka»,. 83- 88.* (in Ukrainian). DOI <https://doi.org/10.32851/2226-0099.2019.109-2.13>
30. Leeson, S., and J. D. Summers. (2001). *Nutrition of the Chicken*. 4th ed. University Books, Guelph, ON, (Canada).
31. Maciel, M. P., Saraiva, E. P. Aguiar, E. F. Ribeiro, P. A. Passos, D. P. and Silva. J. B. (2010). Effect of using organic microminerals on performance and external quality of eggs of commercial laying hens at the end of laying. *R. Bras. Zootec.* 39:344–348.
32. Martinez I, Grasa G, Murillo R, Arias B, Abanades J C. (2012) Kinetics of calcination of partially carbonated particles in a Ca-looping system for CO₂ capture. *Energy Fuels*, 26(2): 1432-1440.
33. Materazzia S., Curini R. (2001) The coupling of mass spectrometry with thermoanalytical instruments: applications of evolved gas analysis. *Applied Spectroscopy Reviews Volume 36, Issue 2-3, 169-180.*
34. Podstrieshnyi O., Kovalenko H. (2007) Kharakterystyka yakosti inkubatsiinykh yaiets kurei krosiv „Khaiseks bilyi” i Khaiseks korychnevyi”. [Characteristics of the quality of hatching eggs of chickens of crosses "Highsex white" and Hysex brown]. *Suchasne ptakhivnytstvo.. № 10–11. S. 8–12.* (in Ukrainian).
35. Pokrovskiy V.A (1995) Temperature-programmed mass spectrometry of biomolecules in surface chemistry studies. *Rapid Commun. MassSpectrometry. –. – V. 9. – P. 588–591.*
36. Roberts, J. R. (2004). Factors affecting egg internal quality and egg shell quality in laying hens. *Jpn. Poult. Sci.* 41:161–177.

37. Samokhina Ye. A. (2015) Vplyv biotychnykh i abiotychnykh chynnykiv dovkillia na yaiechnu produktyvnist ta riven rezystentnosti kurei riznykh porid ta krosiv [Influence of biotic and abiotic environmental factors on egg productivity and the level of resistance of chickens of different breeds and crosses]. *Visnyk Zhytomyrskoho natsionalnoho ahroekolohichnoho universytetu*. – Zhytomyr : ZhNAU, – № 2 (52). – Т. 3. – С. 152-158. (in Ukrainian).
38. Shiping Bai, Gu Jin, Delong Li, Xuemei Ding, Jianping Wang, Keying Zhang, Qiufeng Zeng, Fengjie Ji and Junmei Zhao (2017). Dietary organic trace minerals level influences eggshell quality and minerals retention in hens. *Annals of Animal Science*; Kraków Tom 17, Изд. 2, Pages 503-515: DOI:10.1515/aoas-2016-0074
39. Solomon, S. E. (2010). The eggshell: Strength, structure and function. *Br. Poult. Sci.* 51:52–59
40. Shangqing Lu, Sufang Wu (2015) Advances in calcium carbonate thermal decomposition *CIESC Journal*», Vol. 66 » Issue (8): 2895-2902. doi: 10.11949/j.issn.0438-1157.20150670
41. Stanmore B R, Gilot P. (2005) Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration. *Fuel Process. Technol.*, , 86(16): 1707-1743.
42. Sossidou, E. N. Elson, H.A. (2009) Hens' welfare to egg quality: a European perspective *World's Poultry Science Journal*, Vol. 65, Issue 4, , Pages. 709 – 718 doi: <https://doi.org/10.1017/S0043933909000488>
43. Stefanello C., Santos T. C., Murakami A. E., Martins E. N., Carneiro T. C. (2014). Productive performance, eggshell quality, and eggshell ultrastructure of laying hens fed diets supplemented with organic trace minerals. *Poultry Science*. Volume 93, Issue 1, Pages 104-113. DOI:10.3382/ps.2013-03190
44. Tsuboi Y. and Koga N. (2018) "Thermal Decomposition of Biomineralized Calcium Carbonate: Correlation between the Thermal Behavior and Structural Characteristics of Avian Eggshell," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 6, (4), pp. 5283–5295.
45. Wang, S. Cui, Z. Xia, X. Xue, Y. (2014). Size-dependent decomposition temperature of nanoparticles: a theoretical and experimental study. *Phys. B: Condens. Matter.* 454: 175-178.
46. Weipeng Lai, et al., (2007) Effect of particle size on properties of chemical reaction thermodynamics of nanosystems *Journal of Physical Chemistry*, 23(4): 508-512.
47. Zhaonan Yu. (1997) The experimental study of CaCO₃ decomposition. *Journal of Thermal Energy and Power Engineering*, , 12(4): 278-280.

Petrenko G. O., Graduate student, Sumy National Agrarian University, Sumy, Ukraine

Bordunova O. G., Doctor of Agricultural Sciences, Profesor, Sumy National Agrarian University, Sumy, Ukraine

Methods of assessing the quality and morphological indicators of chicken egg shells on the basis of the physical-geometric approach in thermochemical analysis

The paper presents the results of the assessment of quality indicators and morphological features of chicken eggshells as bionanocomposite protective barrier structures based on the physical-geometric approach in thermochemical analysis. Considering this, the goal of our research was to develop a method for evaluating the quality of eggshells based on the "mass spectrometer – high-vacuum electric oven – PC" complex. This method provides an opportunity to evaluate the morphological and inextricably related mechanical and strength parameters using thermal desorption analysis (TDS).

The method for determining the density and microstructure of calcite layers (CaCO₃) as the basic ingredient of bird eggshells includes the study of the kinetic parameters of carbon dioxide (CO₂; m/z 44 a.o.m.) from a shell sample weighing 0.5-5 µg, which is in vacuum in a quartz tube with a gradual increase in temperature (from 25 to 950 °C). The amount of CO₂ is measured by gas mass spectrometry (mass spectrometer MX-7304A (SELMI, Sumy, Ukraine) with subsequent computer processing of the obtained thermogram (the peak intensity curve in the mass spectrum, which is caused by CO₂ ions, which is closely correlated with the amount carbon dioxide formed in the reaction of thermal destruction of calcite).

The theoretical basis of our research is the works of N. Koga, who introduced the term physico-geometrical approach in thermochemistry, which demonstrates, in particular, the direct dependence of the shape and intensity of ion peaks on thermograms that correspond to certain components of the gas mixture formed when solid-phase structures are heated at high temperatures and thermal decomposition of these structures. Moreover, in addition to changes in the shape and intensity of the peaks, there are shifts of these peaks on the temperature scale, which correlate with the morphological and strength characteristics of the solid-phase structures. Analysis by TDS and electron microscopy (EM) of eggshells of chickens of three groups was carried out – 1 – control, 2 – eggs with calcite growths, 3 – eggs, the shell of which is characterized by a chaotic crystal structure and micro and macrodefects, and the existence of a direct relationship between the forms of thermograms characteristic of the shell of the specified eggs has been established. A library of typical shell thermograms has been created, on the basis of which it is possible to determine the qualitative and morphological features of the shell of chicken eggs.

Key words: technology, biotechnological research, quality, shell.