

Ольга Хацевич, Марія Складанюк

ХІМІЯ ТА АНАЛІЗ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

Навчально методичний посібник

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Ольга Хацевич, Марія Складанюк

ХІМІЯ ТА АНАЛІЗ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ
Навчально методичний посібник

м. Івано-Франківськ

2019

2

УДК 546.64

ББК 24.36

*Рекомендовано до друку Вченою радою Факультету природничих наук
як навчально-методичний посібник для студентів вищих навчальних закладів
(протокол засідання Вченої ради № _ від _____ 2019 року)*

Автори:

Хацевич Ольга Мирославівна – кандидат технічних наук, доцент (м. Івано-Франківськ);

Складанюк Марія Богданівна – кандидат фізико-математичних наук (м. Івано-Франківськ).

Рецензенти:

Шийчук О.В. - доктор хімічних наук, професор, професор кафедри хімії ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» (м. Івано-Франківськ).

Мельник М.В. – кандидат фармацевтичних наук, доцент кафедри фармації ДВНЗ «Івано-Франківський національний медичний університет» (м. Івано-Франківськ).

Хацевич О.М., Складанюк М.Б.

Хімія та аналіз харчових продуктів: Лабораторний практикум. – Навчально-методичний посібник. – Івано-Франківськ: Вид. Супрун В.П., 2019. – 105 с.

ISBN

Навчально-методичний посібник рекомендований студентам вищих навчальних закладів освітнього рівня «бакалавр». Матеріал посібника систематично викладено відповідно до робочої програми дисципліни “Хімія та аналіз харчових продуктів”. Посібник може бути корисним також спеціалістам, що займаються проблемами якості та безпеки харчової продукції, а також усім громадянам України, які цікавляться проблемами якості харчової продукції та здорового способу життя.

УДК 544.3(07)

ББК 24.542

© Прикарпатський національний
університет імені Василя Стефаника, 2019
© Хацевич О.М., Складанюк М.Б., 2019

ISBN

Зміст

Передмова	6
1. Проблеми контролю якості та безпеки харчової продукції	7
2. Хімічні тестові методи аналізу.....	16
3. Інструментальні фізико-хімічні методи аналізу.....	25
3.1. Рефрактометричний метод аналізу.....	26
3.2. Фотоколориметричний метод аналізу.....	28
3.3. Люмінесцентний метод аналізу.....	29
3.4. Потенціометричний метод аналізу.....	31
3.5. Кондуктометричний метод аналізу.....	33
3.6. Хроматографічний метод аналізу.....	34
4. Біохімічні, мікробіологічні та імунологічні методи аналізу.....	38
4.1. Біохімічні методи дослідження безпеки харчових продуктів.....	38
4.2. Мікробіологічні методи дослідження безпеки харчових продуктів.....	40
4.3. Молекулярні методи дослідження безпеки харчових продуктів.....	41
4.4. Імунологічні методи аналізу харчових продуктів.....	43
5. Експрес методи аналізу.....	45
5.1. Контроль якості харчових продуктів рефрактометричними експрес методами.....	45
5.2. Контроль якості харчових продуктів фотоколориметричними експрес методами.....	49
5.3. Контроль якості харчових продуктів люмінесцентними експрес методами.....	52
5.4. Контроль якості харчової продукції потенціометричними експрес методами	55
5.5. Контроль якості харчової продуктів кондуктометричними експрес методами.....	58

5.6. Контроль якості харчової продукції хроматографічними експрес методами.....	60
6. Портативні експрес-лабораторії для аналізу харчових продуктів.....	64
7. Лабораторні роботи.....	67
7.1. Визначення кислотності та лужності харчових продуктів (Аналіз молока).....	67
7.2. Визначення кальцію і магнію у продуктах харчування.....	72
7.3. Аналіз рослинних олій: визначення фізико-хімічних показників жиру.....	76
7.4. Визначення вмісту натрій хлориду у вершковому маслі, методом іонообмінної хроматографії з катіонітом.....	81
7.5. Аналіз продукції та сировини для горілко-лікерних виробів та виноградних вин.....	86
7.6. Визначення вмісту вітамінів у овочах і фруктах. Якісні реакції на вітаміни.....	91
7.7. Виявлення харчових і біологічно активних добавок у харчових продуктах.....	95
7.8. Якісні реакції для виявлення фальсифікації продуктів харчування.....	100
Список літератури.....	104

Передмова

Лабораторний практикум є важливою складовою навчального курсу з дисципліни “Хімія та аналіз харчових продуктів”. Його метою є підготовка хіміка до активної професійної діяльності в умовах ринкових відносин, який би творчо поєднував та впроваджував у виробництво на сучасному рівні знання фундаментальних, загально-інженерних, економічних та спеціальних хімічних дисциплін, забезпечуючи при цьому випуск та аналіз високоякісної продукції з гарантованих ступенем безпеки для людини, з мінімальними витратами сировини та енергетичних ресурсів.

Світовий досвід показує, що найважливіший фактор, що впливає на здоров'я населення країни і тривалість життя людини, – це кроки суспільства по запобіганню захворювань і стимулювання здорового способу життя. Головним при цьому є використання чистої води та якісної їжі. Навряд чи існують інші об'єкти, що служать для задоволення основних потреб людини, які б потребували такого ж ретельного контролю над чистотою, безпекою і якістю, як харчові продукти.

У посібнику розглядаються проблеми, що виникають під час дослідження якості і контролю безпеки зразків харчової продукції, дається характеристика хімічних тестових методів аналізу, інструментальних фізико-хімічних, біохімічних, мікробіологічних та імунологічних експрес-методів.

Навчально-методичний посібник охоплює сім розділів, які пов'язані з необхідністю надати студентам знання про існуючі методи швидкої оцінки якості та безпеки харчової продукції та набути практичних умінь як професійних хіміків-аналітиків. У кожному розділі приведений короткий огляд теоретичного матеріалу, наводяться методичні рекомендації до практичних занять з формуванням актуальності теми, переліку умінь та навичок, яких треба набути при вивченні предмета, лабораторні роботи до кожної теми. Кожна лабораторна робота складається з короткого теоретичного вступу, опису методики дослідження, послідовності виконання роботи і обробки експериментальних даних. Питання, які наведені для самостійної позааудиторної роботи і наприкінці кожного заняття повинні допомогти студентові перевірити засвоєння теоретичного матеріалу.

Структура посібника побудована таким чином, щоб студенти набули уяви про сучасні прилади і обладнання, які застосовують в експрес-аналізах, та засвоїли відомі методики, що використовують для досліджень харчової продукції.

1. ПРОБЛЕМИ КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ ТА БЕЗПЕКИ ХАРЧОВОЇ ПРОДУКЦІЇ

Поняття якості та безпечності харчових продуктів

Першочерговою задачею у харчових виробництвах є організація контролю технологічного процесу та керування якістю й безпекою харчової продукції. Виконання цих задач гарантує досягнення високих споживчих властивостей харчових продуктів, зумовлених сукупністю їх фізико-хімічних, біохімічних та інших природних властивостей.

Харчові продукти – це складні за структурою багатокomпонентні системи, якість яких залежить від властивостей сировини й сукупності видозмін у її складі й структурі під час технологічної обробки й наступного зберігання. У зв'язку із цим дуже важливим є одержання інформації про природу процесів, що формують якість харчових продуктів на різних стадіях їх виробництва й зберігання. На цей час проблема оцінки якості й раціонального використання продовольчої сировини, а також підвищення харчової цінності й споживчих властивостей готових продуктів вирішуються на основі комплексних біохімічних досліджень їх складу й властивостей за допомогою сучасних методів аналізу. Необхідність застосування сучасних аналітичних методів зумовлена тим, що харчова цінність сировини й готових продуктів залежить насамперед від вмісту в них поживних речовин і біогенних елементів в оптимальному співвідношенні.

Наукові дані про збалансований вміст поживних речовин і елементів у середньому добовому раціоні харчування людини підтверджують, що харчова цінність продуктів залежить не тільки від загального вмісту в них білків, жирів, вуглеводів, макро- і мікроелементів, вітамінів, але й від амінокислотного складу білка, жирно-кислотного складу ліпідів, походження полісахаридів і т.д.

Сучасні аналітичні методи дослідження незамінні для встановлення нешкідливості харчової сировини й продуктів у зв'язку з можливим попаданням у них хімічних сполук, що застосовують для боротьби зі шкідниками сільського господарства (пестициди), радіоактивних ізотопів, поліциклічних ароматичних вуглеводнів, а також синтетичних барвників, хімічних консервантів і т.д.

Як відомо, **харчові продукти** – це об'єкти тваринного або рослинного походження, що використовують в харчуванні людини в натуральному вигляді або після певної обробки як джерела енергії та смакових і ароматичних речовин. Існує багато пропозицій щодо визначення такого

складного поняття, як «якість харчового продукту». У Законі України «Про безпеку та якість харчових продуктів» дається таке формулювання: «Якість харчового продукту – ступінь досконалості властивостей та характерних рис харчового продукту, які здатні задовольнити потреби (вимоги) та побажання тих, хто споживає або використовує цей харчовий продукт».

Якість харчових продуктів включає в себе: – сукупність властивостей, що відображають здатність продукту забезпечувати фізіологічні потреби організму людини у поживних речовинах; – органолептичні характеристики продукту; – безпеку для здоров'я споживачів; – стабільність складу та збереження споживчих властивостей.

Тобто, **якість харчових продуктів** – це сукупність їх харчової цінності й споживчої вартості. Якість продуктів ґрунтується на широкому спектрі вимог до них і залежить від багатьох факторів, серед яких першорядне значення мають склад і властивості продовольчої сировини, рецептура, параметри технологічних процесів виробництва і умов зберігання продуктів, якість застосовної упаковки.

Харчова цінність продуктів, тобто їхня біологічна й енергетична цінність характеризується доброякісністю (нешкідливістю) і засвоюваністю продуктів, вмістом поживних і біологічно активних речовин, їх співвідношенням. Оптимальне співвідношення між білками, жирами і вуглеводами у харчових продуктах для дорослих становить 1 : 1 : 4, для дітей молодшого віку – 1 : 1 : 3.

Біологічна цінність харчових продуктів – це збалансований вміст незамінних амінокислот, насичених жирних кислот, фосфоліпідів, вітамінів, мінеральних речовин, поліфенольних сполук.

Енергетична цінність харчових продуктів – це кількість енергії, яка виділяється при окисненні жирів, білків і вуглеводів в організмі людини. Так, середня кількість енергії, що виділяється під час окиснення 1 г жиру дорівнює 37,7 кДж; 1 г білка – 16,7 кДж; 1 г вуглеводів – 15,7 кДж.

Під *фізіологічною цінністю* харчових продуктів мають на увазі їх вплив на нервову, серцево-судинну, травну та імунну системи організму.

Важливою характеристикою якості продуктів є стабільність властивостей, яка визначає ступінь можливих змін харчової цінності й нешкідливості продуктів під час їх зберігання, транспортування та реалізації. Безсумнівний вплив на стабільність властивостей м'ясних продуктів, величину втрат при тепловій обробці й зберіганні мають такі показники, як *pH* і здатність продуктів утримувати воду.

Безпека харчових продуктів (згідно МБТ) – це відсутність токсичної, канцерогенної, мутагенної чи будь-якої іншої несприятливої дії продуктів на організм людини у разі споживання їх у загальноприйнятих кількостях. Безпека гарантується дотриманням регламентованого рівня вмісту забруднювачів хімічної та біологічної природи, а також природних токсичних речовин, характерних для даного продукту.

Доброякісність харчових продуктів характеризується:

- органолептичними показниками (колір, смак, запах, консистенція);
- хімічними показниками (хімічний склад, властивості інгредієнтів);
- відсутністю токсичних речовин, мікробів, насіння отрутних рослин.

Державне регулювання безпеки харчової продукції

Харчові продукти вважаються якісними і безпечними, якщо вони не містять шкідливих речовин або їх загальний вміст не перевищує законодавчо визначені санітарно-гігієнічні нормативи на даний вид продукції.

Нормативи хімічних контамінантів представлені в документах Міністерства охорони здоров'я України «Гранично допустимі концентрації важких металів і миш'яку у продовольчій сировині і харчових продуктах» (1986); «Допустимі рівні вмісту пестицидів в об'єктах навколишнього середовища» (1991); «Допустимий вміст нітратів в окремих харчових продуктах для населення Української ССР» (1988), а також «Медико-біологічних вимогах і санітарних нормах якості продовольчої сировини і харчових продуктів» (1989). Україна, як і інші країни світу, приділяє велику увагу безпеці харчування населення.

За останній час в Україні прийнято низку нормативних документів щодо забезпечення безпеки і якості харчових продуктів. В Україні у 2006 уведено в дію Закон «Про безпечність та якість харчових продуктів». Цей закон регулює відносини між органами виконавчої влади, операторами ринку харчових продуктів (продавцями та постачальниками) та споживачами харчових продуктів і визначає правовий порядок забезпечення безпеки та окремих показників якості харчових продуктів, що виробляються, знаходяться в обігу, ввозяться (пересилаються) на митну територію України та/або вивозяться (пересилаються) з неї.

На цей час найкращою в світі визнана європейська система безпеки харчових продуктів, а європейський споживач є найбільш захищеним. Одним з головних законодавчих актів ЄС є директива 93/43/ЄЕС «Про гігієну харчових продуктів», яка регламентує сферу застосування НАССР – системи

управління безпекою харчових продуктів. НАССР (Hazard Analysis and Critical Control Point) запобігає виробництву небезпечних харчових продуктів. Концепція НАССР передбачає систематичну ідентифікацію, оцінку й керування небезпечними факторами, які впливають на безпеку харчової продукції.

Вибір Україною європейського шляху розвитку передбачає прийняття нових зобов'язань з гарантування та забезпечення якості та безпеки харчових продуктів. У вересні 2015 року набере чинності новий харчовий закон «Про основні принципи та вимоги до безпечності та якості харчових продуктів». Для повного й точного аналізу харчових продуктів необхідно мати спеціальні лабораторії, оснащені дорогим і дефіцитним устаткуванням, а також розроблені й апробовані методики відповідних аналізів, контингент кваліфікованих фахівців-аналітиків.

Зрозуміло, що все це вимагає значних витрат, але заощаджувати на здоров'ї громадян цивілізоване суспільство не може собі дозволити.

Критерії безпеки і показники якості харчових продуктів

За безпечністю та придатністю до споживання харчові продукти умовно розділяють на такі групи.

1 група. Продукти, призначені для харчування без обмежень – це повноцінні харчові продукти, які мають гарні органолептичні властивості, нешкідливі для здоров'я, і відповідають вимогам нормативної документації за санітарно-гігієнічними показниками.

2 група. Продукти, придатні для харчування, але зниженої якості – це продукти, які мають будь-який недолік або не відповідають вимогам нормативної документації за окремими показниками. Але ці недоліки не погіршують органолептичних властивостей продукту і не роблять його небезпечним для здоров'я споживачів. Наприклад, менший, порівняно зі стандартним, вміст жиру у молочних продуктах, підвищений вміст вологи у сирі сичуговому або кисломолочному і т.д. Ці продукти допускаються до реалізації за умови повідомлення споживача про їх знижену харчову цінність.

3 група. Умовно придатний продукт, який має недоліки, що не дають можливості використовувати його у харчуванні населення. Тобто має місце погіршення органолептичних властивостей, забруднення патогенними мікроорганізмами чи їх токсинами, пестицидами і т.п. Уповноважені особи повинні чітко визначати шляхи переробки або знищення такої продукції.

4 група. Фальсифікований продукт – продукт, природні властивості якого змінено з метою введення в оману споживача. Наприклад, фруктові напої із концентратів, води, замінників цукру і барвників з маркуванням «соки», вершкове масло із заміною молочного жиру рослинним з маркуванням «солодковершкове масло», горілка з неочищеного спирту тощо. Такі продукти не підлягають реалізації і після узгодження з санітарними установами використовуються на корм худобі або переробляються на технічні цілі.

5 група. Продукти-сурогати, що виробляються для заміни природних. Такі продукти за зовнішнім виглядом, смаком і кольором не відрізняються від натуральних, але мають знижену харчову цінність. Сурогати, такі як штучна ікра, кава зі злакових, надходять у реалізацію, за умови, що вони нешкідливі для здоров'я людини.

Науковому обґрунтуванню підлягають два види нормативів різного призначення.

Допустима добова доза (ДДД) – максимальна доза речовини (у мг/кг маси тіла), щодобове надходження якої до організму людини протягом усього життя безпечно для її здоров'я і здоров'я потомства. Це базовий норматив гігієни харчування, який входить у санітарне законодавство. Добуток ДДД на масу тіла стандартної людини (60 кг) являє собою ДДН – допустиме добове надходження чужорідних хімічних речовин у складі раціону.

Гранично допустима концентрація (ГДК) речовин в продуктах. Нормативи цього виду у гігієні харчування єдиної назви не мають: для пестицидів – це максимально допустимі рівні (МДР); для важких металів – ГДК; для нітратів – допустимий вміст; для харчових добавок – межа вмісту. Нормативи ГДК обмежують вміст ксенобіотика в одиниці маси або об'єму окремого продукту (у мг/кг або мг/л) таким чином, щоб його сумарний вміст у добовому продуктовому наборі не перевищував ДДН.

Якість продукції оцінюють низкою параметрів, що визначають за допомогою різних методів аналізу.

Показник якості – це кількісна характеристика одного або декількох корисних властивостей продукту. Якість харчових продуктів оцінюють одиничними та комплексними показниками. Одиничний показник якості характеризує одну з властивостей харчового продукту, а комплексний – декілька властивостей. Так, для вершкового масла показник «колір» є одиничним, а показник «консистенція» – комплексним, оскільки включає в

себе такі характеристики, як однорідність, пластичність, густину, стан поверхні на розрізі тощо.

Комплексна оцінка якості харчових продуктів полягає у визначенні низки показників і проходить в чотири етапи:

– визначення органолептичних показників (запаху, смаку, кольору тощо);

– визначення фізико-хімічних показників (якісного і кількісного складу проби, наявності небажаних домішок);

– визначення мікробіологічних показників (наявності в досліджуваній пробі сторонніх мікроорганізмів);

– визначення фізичних властивостей тари, в яку розфасована продукція.

У найбільш простому виді комплексний показник якості являє собою суму добутку оцінок поодиноких показників якості та їх вагомості:

$$K = \sum m_i \cdot k_i$$

де n – число показників у групі;

m_i – коефіцієнт вагомості для i -показника якості;

k_i – значення показника якості у безрозмірній формі.

Значення k_i визначають як відношення абсолютного значення показника якості продукту до абсолютного значення цього показника для еталонного зразка.

Головним при оцінці якості продукції є технічний контроль, тобто перевірка відповідності продукції установленим технічним вимогам. При загальному контролі перевіряють якість кожної одиниці продукції. Однак методика такого контролю трудомістка й дорога, тому частіше застосовують вибіркового контролю, тобто контроль вибірок або проб з партій або потоку продукції.

Класифікація методів контролю якості харчових продуктів

Однією з актуальних проблем харчової промисловості є розробка оперативних, достатньо точних й недорогих методів оцінки якості і безпеки харчової продукції. Найвідповідальнішою операцією при здійсненні заходів, пов'язаних з визначенням якості харчової продукції, є вибір оптимального методу аналізу. Вибір методу залежить від типу задач, які стоять під час дослідження якості і безпеки харчової продукції.

Є дослідницькі завдання, наприклад, оцінка амінокислотного складу продуктів або вивчення ступеня схоронності вітамінів під час зберігання та переробки продовольчої сировини. І є набагато масштабні практичні роботи: визначення цукрів у плодах або оцінка жирності м'ясних і молочних продуктів.

Проміжне положення займають вибіркові контрольні аналізи при закупівлях великих партій продуктів, при митному контролі (скажемо, на залишки пестицидів або афлосіни). У першому випадку при виборі методу аналізу можна застосовувати нові перспективні методи дослідження харчових продуктів. В інших випадках проводять апробацію існуючих стандартизованих методів контролю якості харчової продукції методів для конкретних видів харчових продуктів. При цьому визначають, в яких межах знаходиться концентрація поживних речовин і харчових добавок у виробі, його консистенцію, дисперсність, фізико-хімічні властивості (густину, в'язкість, вологість тощо), наявність домішок, які можуть утруднювати процес аналізу. Далі із сукупності існуючих методів аналізу вибирають найбільш придатний для даного харчового виробу метод. У випадку, якщо таких методів декілька, проводять їх порівняльний аналіз на зразках з відомим вмістом компонентів. Але у будь-якому разі вибраний метод аналізу продовольчої сировини, напівфабрикатів та харчових продуктів мусить забезпечити точність та відтворюваність результатів визначення, швидкість і серійність аналізу. Тобто відповідати усім вимогам установ Держстандарту щодо контролю якості та безпеки харчової продукції. Усі існуючі методи контролю якості і безпеки харчових продуктів класифікують за приведеними нижче критеріями.

Залежно від рівня кваліфікації дослідника і частоти проведення аналізів методи поділяють на:

- однотипні методи оцінки якості харчових продуктів, які проводяться у санітарно-харчових лабораторіях при масовому виробництві.
- індивідуальні методи оцінки якості продуктів, які проводять з певною метою під час проведення експертиз.

Залежно від способу проведення аналізів методи оцінки якості харчової продукції поділяють на:

- органолептичні (сенсорні), які здійснюються за допомогою органів почуттів людини;
- інструментальні, які здійснюються за допомогою приладів або хімічного аналізу.

Залежно від складності та достовірності проведення аналізу методи оцінки якості харчових продуктів поділяють на такі групи.

Експресні або прискорені методи оцінки якості харчових продуктів, що дають напівкількісні або приблизні дані по тим чи іншим показникам. Експресні методи забезпечують проведення аналізу в строк до 15 хвилин після одержання матеріалу (у біологічних та біохімічних методах цей термін може складати декілька годин). Експресні методи можуть здійснюватися як у лабораторіях, так і безпосередньо в умовах виробництва, місцях зберігання, реалізації та споживання харчових продуктів.

Стандартизовані – методи оцінки якості, що пройшли перевірку на достовірність одержуваних результатів та увійшли до відповідних стандартів якості харчової продукції.

Арбітражні – методи оцінки якості, що пройшли перевірку на достовірність одержуваних даних у різних лабораторіях і використовуються при суперечностях постачальників і покупців.

Експертні – методи оцінки якості застосовувані експертами вищої кваліфікації, що володіють оригінальними методиками.

Контрольні питання

1. Надайте формулювання таким поняттям, як якість харчових продуктів, їх харчова, біологічна, енергетична та фізіологічна цінність.

2. Надайте формулювання таким поняттям, як «безпечність харчових продуктів» та «доброякісність харчових продуктів».

3. Які Ви знаєте шляхи забруднення харчових продуктів? Які токсичні речовини і небажані домішки можуть попадати до складу харчових продуктів?

4. Які закони прийняті в Україні останнім часом для забезпечення безпеки і якості харчової продукції? Які документи нормують вміст шкідливих речовин у харчових продуктах?

5. Що являє собою європейська система управління безпекою харчових продуктів – НАССР? Які задачі дозволить розв'язати запровадження цієї системи у вітчизняну систему безпеки харчової продукції?

6. На які групи розділяють харчові продукти за безпечністю та придатністю до споживання?

7. Надайте характеристики таким нормативам вживання людиною шкідливих речовин, як: ДДД, ГДК, МДР, ДДН.

8. Що таке ксенобіотики? За якими показниками шкідливості визначаються порогові концентрації ксенобіотиків?

9. Що таке показник якості харчового продукту? У чому полягає комплексна оцінка якості харчових продуктів за показниками їх якості?
10. Наведіть класифікацію методів контролю якості і безпеки харчових продуктів залежно від рівня кваліфікації дослідника і частоти проведення.
11. Наведіть класифікацію методів контролю якості продуктів залежно від способу проведення аналізів та від складності і достовірності їх проведення.
12. На чому ґрунтується органолептичний метод аналізу? Що являє собою органолептична оцінка якості харчових продуктів?
13. Дайте коротку характеристику параметрів, що визначають під час оцінки зовнішнього вигляду і консистенції харчового продукту.
14. Дайте коротку характеристику параметрів, що визначають під час оцінки кольору і запаху харчового продукту.
15. Дайте коротку характеристику параметрів, що визначають під час оцінки смаку харчового продукту. Що таке «флейвор»?
16. Що таке сенсорна чутливість? Як класифікують методи сенсорного аналізу за групами?
17. Дайте характеристику системи балових оцінок, що застосовують під час кількісного вираження органолептичних властивостей харчових продуктів.
18. Які методи відносять до інструментальних методів аналізу? Які переваги вони мають порівняно з органолептичними методами?
19. Дайте загальну характеристику фізико-хімічним методам дослідження харчової продукції. Які методи аналізу відносять до експрес-методів?
20. Дайте коротку загальну характеристику фізичним, хімічним, біологічним, біохімічним та фізіологічним методам дослідження харчової продукції.

2. ХІМІЧНІ ТЕСТОВІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Загальна характеристика тестових методів аналізу

Необхідність хімічних аналізів під час контролю якості харчової продукції загальновідома. Аналізи, що регулярно проводяться в лабораторіях з метою встановлення відповідності харчової продукції вимогам Державних стандартів, повинні гарантувати споживачам безпеку і якість харчових продуктів. При цьому однією з найважливіших тенденцій є прагнення до здешевлення й спрощення процедури аналізу за рахунок розробки методів і засобів експрес-контролю, до яких можуть бути віднесені й тест-методи. Прообразом сучасних тест-засобів служать відомі всім папірці для визначення рівня кислотності або трубки для визначення пари алкоголю в повітрі, що видихається водієм. Їхній широкий розвиток став можливим з 50-х років ХХ-го століття на основі досягнень аналітичної хімії й промислового виготовлення наборів експрес-тестів. На цей час існує низка експрес-тестів, які відрізняються формою реагентів і способом їх застосування. Це насамперед фасовані готові розчини в ампулах, сухі реагенти (порошки, гранули, таблетки), індикаторні паперові смужки, тканинні диски, індикаторні трубки тощо.

Застосування тест-систем у галузі безпеки та якості харчових продуктів

Тест-методи аналізу – це прості й дешеві прийоми виявлення й визначення речовин, що не вимагають істотної підготовки проби, попереднього приготування розчинів, використання складних приладів і лабораторного устаткування, а головне – висококваліфікованого персоналу. Засоби, що використовують в тестових методах, як правило, одноразові. Існують галузі, де тест-методи застосовують протягом тривалого часу, наприклад, при клінічних аналізах, виявленні бойових отруйних речовин і наркотиків. Останнім часом тест-методи здобувають усе більше значення при дослідженнях харчової продукції й об'єктів навколишнього середовища. Однак в області Державного контролю й нагляду вони на цей час не знайшли широкого розповсюдження. Це пов'язано з відсутністю твердої класифікації тест-методів у реєстрах Держстандарту України. Що ж являють собою тест-методи? Це методики аналізу чи засоби вимірювання? А може бути, це їх комбінація? Що є характерними ознаками тест-системи? Які необхідно застосувати принципи для їх атестації? Для відповіді на вказані вище

запитання і характеристики тестових методів аналізу користуються такими визначеннями.

Тестування (тест) у хімічному аналізі означає швидку й просту оцінку присутності або вмісту хімічного компонента у зразку.

Тест-засоби – компактні, легкі й звичайно дешеві прилади для тестування, набори або системи пристосувань для тестування.

Тест-методика (інструкція) описує процедуру проведення тесту, включаючи відбір проб (якщо це необхідно), виявлення й визначення компонента або параметра.

Тест-форма – аналітична форма реагентів і різного роду добавок, пристосована до умов тестування й готова до застосування в цих умовах.

Тест-система – просте в застосуванні технічне обладнання (матеріал, набір реагентів, біологічний об'єкт і т.п.), що дозволяє виявляти в аналізованому середовищі певні компоненти або біохімічні (біологічні) агенти й зробити висновок про границі їх вмісту на основі використання хімічних або біологічних реакцій. Фактично тест-системи для хімічного аналізу являють собою прості, портативні, дешеві аналітичні засоби й відповідні їм експресні методики для виявлення й визначення речовин.

Тобто тест-системи класифікують як інструмент аналітичної хімії, що не є окремо ні методикою аналізу, ні засобом вимірювання, а поєднує ці функції в невеликому компактному виробі, що дозволяє проводити експресні визначення речовин.

Загальний принцип майже всіх хімічних тест-методів – це використання аналітичних реакцій і реагентів в умовах і формах, які забезпечують одержання візуально спостережуваного та легко вимірюваного ефекту. Реагенти й різні добавки використовують у вигляді заздалегідь приготовлених розчинів або іммобілізуючи (закріплюючи) їх на твердому носії – папері, силікагелі, пінополіуретані й т.п.

Оскільки потреба в тест-системах досить значна, то на цей час створено безліч тест-систем різного типу й призначення. У їхній основі лежать чутливі й селективні хімічні реакції, а результат аналізу може бути отриманий візуально, або шляхом простих вимірів (довжини пофарбованої зони, числа крапель), або з використанням простих малогабаритних приладів.

На вибір тест-систем суттєво впливає природа носія й спосіб іммобілізації реагентів на ньому. Реагенти на носії наносять адсорбцією, випарюванням розчинника після просочення носіїв розчинами реагентів, ковалентною іммобілізацією та іншими фізико-хімічними способами.

Відносно слабка фіксація «фізично» закріплених реагентів на поверхні носія, й часткове змивання його при контакті з досліджуваним розчином є основним недоліком таких тест-систем. Однак «фізичне» закріплення, як правило, набагато простіше інших способів закріплення, тому воно досить широко поширене. Збільшення міцності зв'язування реагенту з носієм досягається утворенням хімічних зв'язків між ними (хімічна іммобілізація).

Основним завданням тест-систем у харчовій промисловості й кулінарії є контроль якості харчових продуктів і напоїв з погляду наявності в них небезпечних речовин або мікроорганізмів безпосередньо на місцях їх виробництва, реалізації або споживання, наприклад, на підприємствах, де немає санітарних лабораторій, на ринках, у побуті.

Тест-системи можуть стати незамінними в критичних ситуаціях, коли потрібно дуже швидко визначити наявність токсичних речовин у їжі, напоях або джерелах питної води при масових отруєннях.

Тест-методи дозволяють проводити широкий *скрінінг* – відбір і сортування зразків харчової продукції. Проби, що дали позитивний результат «на місці» (on site), відокремлюють від тих, що показали відсутність токсичного компонента. Зразки, для яких результат був позитивний, відправляють для більш глибокого вивчення в спеціальні санітарно-харчові лабораторії, де за допомогою спеціального устаткування і приладів визначають точні склад продуктів і вміст у них небажаних домішок. Найбільш доцільно аналіз питної води або зразків харчових продуктів здійснювати у польових умовах – «on-site» (за межами лабораторій). При аналізі на місці звичайно знижуються вимоги до кваліфікації виконавця, оскільки використовуються дуже прості засоби аналізу.

Останні досягнення електроніки, хімії і фізики забезпечують можливість створення засобів аналізу, більш мініатюрних, недорогих і легких з погляду використання, у той же час близьких за своїми характеристиками до інструментальних методів. У міру їх удосконалення тестметоди будуть служити єдиним і остаточним засобом аналізу.

Хімічні основи тестів: реакції та реагенти

У тестових методах аналізу широко застосовуються якісні хімічні реакції, які супроводжуються зовнішнім ефектом, що легко виявляється: зміною забарвлення розчину; утворенням або розчиненням осаду; виділенням газоподібних речовин; фарбуванням полум'я та ін. Аналіз харчових продуктів хімічними експрес-методами базується головним чином на так званих «кольорових реакціях», під час перебігу яких в тест-системі

з'являється або зникає певне забарвлення. Використовувані при цьому препарати (індикатори, буферні речовини, маскувальні агенти, закріплювачі та ін.) повинні бути легкодоступні і не становити небезпеки для здоров'я людей. Якісні хімічні реакції, що застосовуються в тест-методах, повинні відповідати таким вимогам:

- бути необоротними та специфічними до компонентів, що виявляють;
- давати контрастні кольори або швидко їх змінювати;
- протікати практично миттєво, забезпечуючи при цьому стабільність аналітичного сигналу з часом;
- давати можливість вносити реагенти у формі, придатній для застосування у тест-системах;
- забезпечувати стабільність реагентів під час зберігання;
- відрізнятися високою чутливістю, тобто межа виявлення компонентів повинна бути нижчою за їх ГДК.

Звичайно аналіз проводять «мокрим шляхом», для чого досліджувана речовина переводиться у розчин, а реакції з розчинами виконуються пробірковим або краплинним методом.

У тест-системах використовують хімічні реакції майже всіх основних типів: кислотно-основні і окисно-відновні реакції; реакції комплексоутворення і органічного синтезу.

Значну роль у тест-методах відіграють також каталітичні реакції, що перебігають за участю ферментів.

Кисотно-основні реакції звичайно застосовують для визначення величини рН під час аналізів природної і питної води, харчових продуктів, біологічних рідин. Незважаючи на широкий розвиток інструментальних методів, визначення кислотності середовища за допомогою кислотно-основних індикаторних паперів залишається найбільш розповсюдженою процедурою. Цей спосіб має низку переваг: надзвичайну простоту і дешевизну аналізу, швидкість, можливість проводити аналіз у будь-якому місці.

Хімія кислотноосновних індикаторів – це велика, добре вивчена область. Використання індикаторів у тест-методах висуває свої вимоги. Якщо індикатор закріплено на папері, істотне значення має спосіб його закріплення. Найбільш розповсюджене адсорбційне закріплення не завжди забезпечує незмивність індикатору, тому контакт паперу з досліджуваним розчином має бути дуже коротким.

Окисно-відновні реакції застосовують у тест-аналізах меншою мірою, ніж кислотно-основні. Це пов'язано з тим, що при нанесенні реагентів на матрицю можлива зміна їх окисно-відновних потенціалів.

Прикладом ОВР, що застосовують у тест-методах, є чутлива реакція на іони Co^{2+} , які окиснюються KJO_4 до іонів Co^{3+} за присутності 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу, з яким останні утворюють комплексну сполуку зеленого кольору.

Реакції комплексоутворення використовують головним чином у тестсистемах, призначених для виявлення катіонів металів. Специфічні реакції утворення комплексних сполук практично відсутні, тому в більшості тестметодів передбачається регулювання значень рН, використання маскувальних речовин та інші способи підвищення селективності реакцій. Одним з найбільш застосованих реагентів є дитизон (діфенілтіокарбазон). Дитизон являє собою пурпурно-чорні або синьо-чорні кристали, не розчинні у воді, малорозчинні в етанолі, розчинні в хлороформі. Дитизон утворює забарвлені внутрішньокмлексні сполуки з багатьма іонами металів. Так, у кислому середовищі він утворює комплекси з іонами Pb^{2+} – яскраво-червоного кольору, з іонами Ag^+ – золотисто-жовтого кольору; з іонами Hg^{2+} – помаранчево-жовтого.

За стійкістю комплекси металів з дитизоном можна розташувати в ряд: $\text{Ag} > \text{Hg} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Au} > \text{Cu} > \text{Bi} > \text{Sn} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Fe(II)} > \text{Mg}$. Дитизон є реагентом на 30 катіонів. Однак, використовуючи залежність якісних реакцій від рН, маскувальні реагенти та реакції витиснення можна проводити селективне визначення катіонів металів в їх сумішах. Межа виявлення катіонів при цьому становить 0,5 мг/л.

Реакції синтезу органічних сполук застосовують дуже рідко. Прикладами можуть бути реакції діазотування та азосполучення, які застосовують при визначенні нітрит-іонів або реакції гідроксамачії під час визначення іонів феруму(III). Потенційними реагентами у цих реакціях можуть бути триоксифлуорони, оксими, дітіокарбамінати. Вказані реагенти широко використовують в фотометрії, вони досить чутливі, а за певних умов і специфічні. Чимало методів не втратили своєї актуальності і на цей час, вони вказані в даному посібнику при розгляді фактів фальсифікації конкретних видів продовольчих товарів. У табл. 2.1 наведені експрес-методи контролю якості деяких харчових продуктів, що ґрунтуються на якісних краплинних реакціях.

Експрес-методи виявлення фальсифікації харчових продуктів, що ґрунтуються на якісних реакціях

Продукт	Сполука, що визначається	Реагент	Якісна реакція
Мед	Цукровий сироп	Розчин аргентум нітрату	Утворюється білий осад аргентум хлориду
	Патока (проба на декстрини)	Етанол, 96%-ний	Розчин – молочно-білий, відстій – прозоре желе
	Інверсний цукор	Екстракція естером і його відгін: до залишку додають 3 краплі розчину резорцину в конц. H_2SO_4	Реакція Фихе: поява помаранчевого забарвлення, що переходить у вишнево-червоне
	Желатин	Концентрований розчин таніну	Утворення пластівчастий осаду
Спирт і горілчані вироби	Метанол	Порошок боратної кислоти змочують пробую і поміщають у полум'я	Летучі метил борати забарвлюють все полум'я у зелений колір, етил-борати тільки його кайму
	Сивушні масла	Концентрована хлорид на кислота і бензол	Метод Гофруа: утворення темно-бурого розчину з зеленуватим відтінком
	Фурфурол	До 10 мл проби додають 10 крапель аніліну і 3 краплі конц. HCl	Розчин через 5 хв стає червоно-помаранчевим
	Альдегіди і кетони	Розчин фуксину знебарвлений SO_2	Поява рожево-фіолетового забарвлення проби
Молоко	Сода	Додають 2 краплі 0,2%-го спиртового розчину розолової кислоти	Наявність соди – поява малиново-червоного кольору, відсутність – коричнево-жовтого
Рибний жир	Вітамін А	Насичений розчин $SbCl_3$ у хлороформі	Поява синього забарвлення

Основні типи хімічних тест-систем

Загальний принцип всіх хімічних тест-систем – це використання аналітичних реакцій і реагентів в умовах і формах, що забезпечують одержання візуально спостережуваного або легко вимірюваного ефекту.

Для проведення досліджень за допомогою візуальних експрес-тестів на індикаторну зону смужки, трубки або на таблетку наносять досліджувану рідину або занурюють порошок, таблетку чи смужку в досліджувану рідину. За часом появи або зміни забарвлення тест-засобу після взаємодії його з досліджуваним розчином судять про наявність або відсутність шуканої речовини. Приблизний вміст речовини оцінюють за величиною забарвленої зони або шляхом порівняння інтенсивності кольору індикаторної зони з кольорними паперовими стандартами.

Для оцінки вмісту компонентів також використовують колірну шкалу порівняння – набори зразків, що відповідають точно відомим концентраціям досліджуваного розчину. Візуальні тест-методи аналізу відносяться до найбільш простих і дешевих методів виявлення й визначення компонентів у різних об'єктах. Якісні визначення характеризуються високою надійністю, а кількісні тестові методи мають точність, достатню для діагностичних лабораторних досліджень. Нижче наведені характеристики найбільш поширених тест-форм, в яких реагенти застосовуються в тест-системах під час експрес-аналізів.

Методи визначення макрокомпонентів досить надійні, але часто займають багато часу й вимагають застосування спеціальної апаратури. Значна частина мікроелементів за певних концентрацій може виявляти токсичні властивості. Тому вимоги до методик аналізів мікроелементів, що містяться у складі харчових продуктів, суттєво жорсткіше. Крім правильності та відтворюваності аналізу, необхідно забезпечити надійне і точне визначення компонентів на рівні ГДК, що часто супроводжується істотним подорожчанням аналізу за рахунок використання необхідного для цього устаткування. У табл. 2.2 наведені дані про ГДК елементів у харчових продуктах і нижні границі концентрацій деяких елементів, визначених за допомогою тест-систем, внесених до Реєстру типів тест-систем Держстандарту України.

**ГДК токсичних речовин та нижня межа визначення їх
концентрацій за допомогою тест-систем**

Компонент, що визначається	ГДК, мг/л	Тип застосовної тест-системи	Нижня межа визначення концентрацій, мг/л
Нітрат-іон	45	Тест-смужка	10
		Індикаторна трубка	10
		Індикаторний порошок	5
Нітрит-іон	3	Тест-смужка	1
		Індикаторна трубка	0,5
Кадмій	0,001	Фотометричний тест	0,025
		Індикаторний порошок	0,001
		Індикаторна трубка	0,3
Мідь	1,0	Тест-смужка	10
		Фотометричний тест	0,05
		Індикаторна трубка	0,1
Залізо	0,3	Тест-смужка	3
		Таблетки з пінополіуретану	0,02
		Індикаторна трубка	0,05
Ртуть	0,0005	Таблетки з пінополіуретану	0,000001
Свинець	0,03	Таблетки з пінополіуретану	0,00001
Фенол	0,25	Таблетки з пінополіуретану	0,01
Вільний хлор	0,3	Індикаторний порошок	0,05
		Індикаторна трубка	0,5
		Таблетки з пінополіуретану	0,5

Тест-методи особливо гарні для оцінки узагальнених показників безпеки об'єкту, наприклад, загальної твердості води або сумарної кількості важких металів. Їх дуже зручно використовувати при аналізі рідких харчових

продуктів. У першу чергу це стосується аналізів мінеральної води, фруктових і овочевих соків, винної і горілчаної продукції, забарвлених газованих напоїв та ін. Тест-системи дозволяють контролювати вказані продукти як за показниками безпеки (визначення суми важких металів, нітратів, нітритів, вільного хлору, етанолу й метанолу в їх суміші, ацетальдегіду, сивушних масел у лікерогорілчаній продукції й ін.), так і оцінювати їх якісні показники (визначення аскорбінової кислоти, сульфат-іонів, поліфенольних сполук та ін.).

Контрольні питання

1. Що являють собою тест-методи аналізу? Дайте формулювання поняттям «тестування», «тест-засоби», «тест-методика», «тест-форма» і «тест-система».
2. Що являє собою скрінінг? Які задачі дозволяє розв'язувати цей метод?
3. Вкажіть головні переваги й основні недоліки тестових методів аналізу.
4. Наведіть метрологічні характеристики експресних методів аналізу.
5. Які типи реакції застосовують у тест-системах? Яким вимогам повинні відповідати якісні хімічні реакції, що застосовують в тест-методах?
6. Наведіть приклади експрес-методів виявлення фактів фальсифікації меду, молока і горілчаних виробів, що ґрунтуються на якісних реакціях.
7. Вкажіть основні типи хімічних тест-систем. Дайте характеристику тестзасобам, що являють собою фасовані розчини в ампулах та крапельницях.
8. Що являє собою краплинний аналіз? Як здійснюється краплинний аналіз на фільтрувальному папері?
9. Що являють за своєю природою індикаторні порошки? Наведіть коротку характеристику найпоширеніших неорганічних носіїв реагентів.
10. Наведіть приклади застосування індикаторних порошків під час визначення вмісту в розчинах нітрат-іонів.

3. ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Широке застосування інструментальних фізико-хімічних методів аналізу (ФХМА) в аналітичній хімії пов'язано з тим, що ці методи мають значно більшу чутливість порівняно з хімічними методами. Висока чутливість інструментальних методів аналізу робить їх незамінними під час виявлення та визначення токсичних ксенобіотиків, що можуть міститися у харчових продуктах у дуже незначній кількості.

Якщо звичайними хімічними методами можна визначити вміст таких речовин у розчинах в кількості $\sim 10^{-5}$ моль/л, то ФХМА можуть забезпечити надійне визначення токсичних домішок або корисних мікроелементів в кількості $\sim 10^{-9}$ моль/л (10^{-10} ... 10^{-8} мас. %).

При аналізі об'єктів навколишнього середовища і екологічному та санітарно-гігієнічному контролі діючих харчових виробництв необхідно проведення аналізу великої кількості проб повітря, природної, питної і стічної води, сільськогосподарської продукції, продовольчої сировини та харчових продуктів. Це вимагає розробки швидкісних автоматизованих методів аналізу. Тут також допомагають інструментальні ФХМА, дуже важливою перевагою яких є їх швидкість, з якою проводиться визначення: у багатьох випадках – це декілька секунд, за якими можна оцінити положення стрілки на шкалі пристрою або значення цифр на дисплеї приладу.

Серед методів дослідження харчових продуктів широко застосовують оптичні фізико-хімічні методи аналізу, з яких найбільш значимими є рефрактометричний, спектрофотометричний і люмінесцентний методи. Раніше інструментальні методи аналізу не працювали в режимі реального часу. Для їхньої реалізації були потрібні спеціальні лабораторії з висококваліфікованим персоналом.

Зараз розроблені спеціальні портативні польові лабораторії, які дозволили доповнити існуючі тестові методи аналізу оперативними інструментальними експрес-методами. Коротка характеристика і комплектація таких лабораторій наведена у розділі VI даного посібника. Як відомо, аналіз харчових продуктів зводиться до відпрацювання трьох основних етапів. Першим етапом є відбір вихідного зразка, типового для об'єкта дослідження.

Другий етап – підготовка зразка до аналізу з мінімальними втратами компонентів, які піддаються аналізу. Для того щоб уникнути взаємодій, які заважають обробці складної матриці харчового продукту, спеціаліст мусить

мати вичерпні знання щодо характеристик і властивостей усіх його компонентів.

Після чого виконується безпосередній інструментальний аналіз зразків – найважливіший засіб хіміків, що працюють з харчовими продуктами. Для його впровадження необхідно знати і класичні аналітичні методи. При цьому бажано мати попередню інформацію про передбачуваний кількісний вміст досліджуваних компонентів, бо кожне завдання має бути розв'язане за допомогою найбільш підходящого методу.

На цей час існує низка різних стандартизованих методів визначення вмісту компонентів у харчових продуктах. Це пов'язано з тим, що різні типи харчової продукції суттєво розрізняються за своїм складом, структурою та фізико-хімічними властивостями. Більша частина стандартизованих методів застаріли, а найбільш відомі сучасні методи недостатньо поширені в аналізах широкого кола харчових продуктів і теж не позбавлені деяких недоліків. У результаті під час впровадження сучасних експрес-методів аналізу виникають певні труднощі.

Специфіка визначення компонентів у харчовій продукції зумовлена тим, що для кожного типу виробів бажано підібрати свій найбільш придатний метод аналізу. Існуючі методи виділення та визначення вмісту поживних компонентів, харчових добавок, небажаних домішок, ксенобіотиків та мікроорганізмів суттєво відрізняються для різних типів харчових продуктів, і одержати при цьому порівняльні дані, отримані різними методами достатньо скрутно.

Тому перш ніж рекомендувати той чи інший метод для експресконтролю якості і безпеки харчової продукції необхідно проаналізувати існуючі інструментальні ФХМА з метою їх упорядження і застосування до конкретного типу харчових виробів. Нижче розглядаються найбільш поширені інструментальні ФХМА, які можна повною мірою віднести до експрес-методів аналізу.

3.1. Рефрактометричний метод аналізу

Рефрактометричний метод аналізу ґрунтується на дослідженні явища заломлення світла під час проходження променів через межу поділу прозорих гомогенних середовищ. Основними перевагами рефрактометричного методу є швидкість вимірювання, дуже мала витрата речовин (0,01...0,1 г) і висока точність – 0,1%. У комбінації з вимірюванням інших фізичних величин (густини, в'язкості), хімічними визначеннями

компонентів рефрактометрія дозволяє аналізувати потрібні та навіть більш складні суміші, у тому числі харчові продукти. При падінні променя світла на межу поділу двох середовищ має місце часткове відбиття світла від поверхні розділу і часткове розповсюдження його у другому середовищі. Напрямок руху променів у другому середовищі змінюється відповідно закону заломлення Снеліуса.

Зміна напрямку руху променів світла на межі поділу фаз пов'язана з різною швидкістю їх руху у різних середовищах. Фактично показник заломлення показує у скільки разів швидкість поширення світла у вакуумі більше швидкості його розповсюдження у даному середовищі. На практиці показник заломлення речовин вимірюють по відношенню не до вакууму, а до атмосферного повітря (помилка при цьому незначна).

Показник заломлення є індивідуальною константою для кожної речовини. Його значення залежать від природи речовини, довжини хвилі падаючого світла і температури. З підвищенням температури значення показників заломлення зменшуються, тому їх вимірюють за сталої температури. У рефрактометрах – приладах для вимірювання показників заломлення часто здійснюють термостатування призми і досліджуваної рідини. Сучасні рефрактометри мають автоматичний температурний компенсатор. Із збільшенням довжини хвилі світла показник заломлення зменшується.

Залежність показника заломлення від довжини хвилі називається дисперсією світла. Це явище заважає вимірюванням показників заломлення, тому його необхідно усувати. Вимірюють показники заломлення у монохроматичному світлі. У довідниках, де приводяться значення показників заломлення, завжди вказують умови, за яких їх вимірювали: найчастіше приводять значення – $20 D_n$ показник заломлення, виміряний за температури 200 C для D-лінії спектра атомів Натрію ($589,3\text{ нм}$). Найбільш поширеними на Україні є рефрактометри моделі Аббе, на основі яких розроблені традиційні конструкції рефрактометрів типу РЛУ, РПЛ, ИРФ тощо. Існуючі рефрактометри сконструйовані для застосування денного світла, але калібрують значення показників заломлення на довжині хвилі $589,3\text{ нм}$. Показники заломлення вимірюють за допомогою спеціальних призми. Кут падіння, за якого не відбувається заломлення світла, називається граничним кутом. Якщо граничний кут падіння перевищує 400 , то спостерігається явище повного внутрішнього відбиття. На цьому фізичному явищі ґрунтується робота рефрактометрів – приладів для вимірювання показників заломлення.

3.2. Фотоколориметричний метод аналізу

Методи дослідження, що ґрунтуються на явищі поглинання речовинами електромагнітного випромінювання, складають велику групу абсорбційних оптичних методів. Під час поглинання світла атоми і молекули переходять у збуджений стан. Залежно від виду часточок, що поглинають промені, та способу трансформації поглиненої енергії розрізняють такі методи:

- атомно-абсорбційний аналіз, що ґрунтується на поглинанні світлової енергії атомами досліджуваних речовин;

- молекулярно-абсорбційний аналіз, що ґрунтується на дослідженні процесів поглинання світла молекулами речовин в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях спектра (спектрофотометрія, фотоколориметрія, ІКспектроскопія);

- аналіз процесів розсіювання світлової енергії часточками досліджуваних речовин (турбідиметричний та нефелометричний методи);

- люмінесцентний (флюориметричний) аналіз, що базується на вимірюванні інтенсивності випромінювання, яке виникає під час виділення енергії збудженими атомами або молекулами досліджуваних речовин. Усі вказані вище методи поєднують в одну групу спектроскопічних методів, хоча вони й мають істотні розходження в методиках аналізу. При цьому фотоколориметричні і спектрофотометричні методи ґрунтуються на аналізі взаємодії випромінювання з однорідними системами, тому їх звичайно поєднують в одну групу фотометричних методів аналізу.

Фотоколориметричний аналіз (молекулярна абсорбційна спектроскопія) відноситься до оптичних методів дослідження і є одним з найпоширеніших фізико-хімічних методів аналізу. Він широко застосовується для контролю якості питної води, ліків, продовольчої сировини і харчової продукції.

Фотоколориметричний метод є стандартизованим методом визначення загального вмісту білків та вуглеводів у більшості видів харчових продуктів. Метод ґрунтується на здатності забарвлених розчинів поглинати електромагнітне випромінювання в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях спектру.

У фотометричних методах використовують виборче поглинання світла молекулами аналізованої речовини. Світло, як відомо, являє собою потік часточок, які називають квантами або фотонами. Енергія кожного кванта визначається довжиною хвилі випромінювання. У результаті поглинання

випромінювання молекула досліджуваної речовини переходить з основного стану з мінімальною енергією E_1 у більш високий енергетичний стан E_2 . Електронні переходи, які викликані поглинанням чітко визначених квантів світлової енергії, характеризуються наявністю відповідних смуг поглинання в електронних спектрах тих молекул, що поглинали світло. Поглинання світла відбувається тільки у випадках, коли енергія поглинутого кванта збігається з різницею енергій ΔE між квантовими енергетичними рівнями в кінцевому і початковому станах молекули.

Залежно від застосовної апаратури розрізняють спектрофотометричний метод – аналіз речовин по поглинанню монохроматичного світла і фотоколориметричний метод – аналіз речовин по їх поглинанню поліхроматичного світла у видимій області спектра. Обидва методи ґрунтуються на прямо пропорційній залежності між світопоглинанням і концентрацією речовин, які поглинали світло.

Поглинання речовинами сонячних променів підкоряється закону Бугера-Ламберта-Бера, який має таке формулювання: «Здатність забарвлених розчинів поглинати світлову енергію прямо пропорційна концентрації в них речовин, які поглинають світло, і товщині шару цих розчинів».

3.3. Люмінесцентний метод аналізу

Явища люмінесценції, флуоресценції, фосфоресценції Люмінесценція є одним з широко розповсюджених в природі видів випромінювання. Дуже багато речовин здатні люмінесціювати. При цьому вони можуть перебувати в газоподібному, рідкому або твердому станах. Так, люмінесцентні властивості виявляють O_2 , I_2 , деякі солі, ароматичні сполуки (нафталін, бензол, антрацен та їх похідні), розчини багатьох барвників, а також багато інших речовин.

Люмінесцентний аналіз – це сукупність методів аналізу, що ґрунтуються на спостереженні явища люмінесценції. Люмінесценцією називають світіння атомів, іонів, молекул та інших більш складних часточок речовини, яке виникає під час переходу в них електронів при поверненні зі збудженого стану в нормальне. Щоб речовина почала люмінесціювати, до неї необхідно підвести ззовні певну кількість енергії. Частки речовини, поглинаючи енергію, переходять у збуджений стан, перебуваючи в ньому деякий час. Потім вони вертаються у стан спокою, віддаючи при цьому частину енергії збудження у вигляді квантів люмінесценції. Таке випромінювання називають «холодним світлом», оскільки воно не включає в себе теплову енергію.

Люмінесценція характеризується певною тривалістю збудженого стану, яка для різних речовин має різні середні величини. Середня тривалість збудженого стану – τ визначається властивостями збудженої частки й впливом на неї навколишнього середовища. Залежно від виду джерела збудження розрізняють термолюмінесценцію, радіолюмінесценцію, хемілюмінесценцію та ін. Найчастіше джерелом збудження люмінесценції є світлові промені оптичного діапазону ультрафіолетових і видимих частот, у такому випадку явище називають фотолюмінесценцією.

Якісний люмінесцентний аналіз ґрунтується на виникненні світлових хвиль різних кольорів, залежно від хімічної природи опроміненої речовини-люмінофора, тобто застосовується сам факт люмінесценції досліджуваної речовини. Цей ефект можна спостерігати візуально або за допомогою простих портативних приладів – люміноскопів і люмінометрів. Виділення з повного світлового потоку випромінювання певної спектральної ділянки, яка добре поглинається досліджуваною сполукою, досягається застосуванням у люміноскопах оптичних фільтрів. Найбільш селективними є інтерференційні фільтри, які можуть пропускати смуги всього у 10 нм ширини. Кількісний люмінесцентний аналіз ґрунтується на вимірюванні інтенсивності люмінесценції речовин-люмінофорів за допомогою флуорометрів або шляхом реєстрації спектрів люмінесценції спеціальними спектрографами.

Під час аналізу багатокomпонентних харчових продуктів визначенню звичайно передують операції по виділенню та очищенню досліджуваної речовини або маскуванню домішок спеціальними реагентами. При цьому встановлюється залежність між інтенсивністю люмінесцентного світіння й концентрацією речовини-люмінофора. При малих концентраціях речовини в розчині інтенсивність люмінесценції пропорційна його вмісту. При значних концентраціях речовини ця пропорційність порушується.

Тому попередньо встановлюють таку залежність для серії стандартних розчинів із заздалегідь відомою кількістю досліджуваної речовини. За даними, отриманим при вимірюванні серії стандартних розчинів, будують калібрувальний графік, що характеризує залежність інтенсивності люмінесцентного випромінювання аналізованого розчину від концентрації в ньому речовини-люмінофора. У більш точних методиках кількісного люмінесцентного аналізу користуються не заздалегідь складеним каліброваним графіком, а визначеною під час аналізу інтенсивністю люмінесценції стандартного (еталонного) розчину. Порівнюючи

інтенсивність люмінесценції розчину невідомої концентрації з еталонними розчинами розраховують вміст речовини у досліджуваній пробі. Тому при здійсненні вимірювань інтенсивності люмінесценції дуже важливо створити ідентичні умови для досліджуваного і стандартного розчинів.

Широке застосування в аналітичній хімії знайшли люмінесцентні індикатори, які змінюють під час титрування в точці еквівалентності колір або інтенсивність світіння розчину, що титрують. Люмінесцентні методи підрозділяють на дві групи:

- методи, що ґрунтуються на спостереженні власної люмінесценції аналізованої речовини (сортовий аналіз);

- методи, що ґрунтуються на фіксації виникнення люмінесценції під час взаємодії аналізованої речовини з реактивами (флуоресцентний аналіз).

Люмінесцентний аналіз застосовують навіть тоді, коли досліджувана сполука не люмінесціює. Для цього необхідно лише підшукати реактив, який, взаємодіючи з цією сполукою, утворює продукти, здатні люмінесціювати. Прикладом може бути флуориметричний метод визначення вмісту вітаміну С у харчових продуктах, який базується на взаємодії дегідроаскорбінової кислоти з о-фенілендіаміном з утворенням флуоресціюючої сполуки, інтенсивність флуоресценції якої пропорційна концентрації вітаміну С в розчині. Значне число пестицидів, що не флуоресціюють, а саме ДДТ, метоксихлор, альдрін, хлордан, гептахлор та інші легко переводяться хімічним шляхом у флуоресцентні сполуки.

Таким чином люмінесцентні методи можуть застосовуватися для визначення практично будь-якого елемента, багатьох органічних, біологічноактивних та інших речовин. Крім того, люмінесцентний аналіз повністю відповідає вимогам експрес-методу.

3.4. Потенціометричний метод аналізу

Електрохімічні методи аналізу Електрохімічними називаються процеси, що протікають в розчині під впливом електричного струму, або процеси, перебіг яких супроводжується виникненням електричного струму в зовнішньому ланцюгу.

Електрохімічні методи аналізу базуються на:

- електродних реакціях;

- на перенесення електрики через розчини електролітів.

В електрохімічних методах використовують залежність вимірюваних параметрів електрохімічних процесів від складу речовини, що визначається в

досліджуваному розчині. Для визначення компонентів у пробах прямими або непрямими електрохімічними методами користуються вимірювальною схемою, що складається з електрохімічної комірки (електроди, які містяться у досліджуваному середовищі) і зовнішнього ланцюга (металеві провідники та вимірювальний пристрій). Існує декілька систем класифікації електрохімічних методів аналізу за різними ознаками.

За природою джерела електричної енергії в системі розрізняють дві групи методів:

- потенціометричні методи, в яких джерелом електричної енергії є сама електрохімічна система, що являє собою гальванічний елемент;

- методи із застосуванням зовнішнього джерела струму. До останніх методів відносяться:

- кондуктометричний аналіз, що ґрунтується на вимірюванні електричної провідності розчинів;

- вольтамперометричний аналіз, що ґрунтується на вимірюванні величини струму, як функції концентрації розчину і прикладеної відомої різниці потенціалів;

- кулонометричний аналіз, що ґрунтується на вимірюванні кількості електрики, яка пройшла через розчин, як функції його концентрації;

- електрогравіметричний аналіз, що ґрунтується на вимірюванні маси продукту електрохімічної реакції.

За способом застосування електрохімічні методи поділяють на прямі і непрямі. При здійсненні прямих методів вимірюється електрохімічний параметр, по величині якого знаходять вміст речовини в розчині. До непрямих методів відносяться титриметричні методи аналізу. При виконанні таких аналізів у процесі титрування вимірюють певний електрохімічний параметр. На підставі його вимірювання визначають кінець титрування – досягнення або визначення точки еквівалентності. Відповідно до цієї класифікації розрізняють, наприклад, пряму кондуктометрію і кондуктометричне титрування або пряму потенціометрію і потенціометричне титрування.

Електродні процеси і класифікація електродів

Потенціометрія – метод визначення концентрації речовин у розчинах, який ґрунтується на вимірюванні значень електродних потенціалів, величини яких визначаються концентрацією в розчинах відповідних іонів.

Електродом називають сукупність двох контактуючих фаз, одна з яких є провідником II-го роду, наприклад розчином електроліту, а інша (матеріал

електроду) – провідником I-го роду, наприклад, металом. У таких системах має місце некомпенсований обмін катіонами між металом і розчином електроліту, внаслідок чого метал набуває заряду. Активні метали, як правило, заряджаються негативно, малоактивні – позитивно. Після придбання металом заряду до його поверхні з електроліту наближаються іони протилежного знаку, утворюючи на поверхні розділу «метал/електроліт» подвійний електричний шар іонів (ПЕШ).

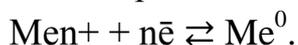
У межах ПЕШ між електродом та електролітом виникає різниця потенціалів – ϵ , яку називають *електродним потенціалом*. Величина електродного потенціалу залежить від природи металу і концентрації іонів в електроліті. Розраховують її за допомогою рівняння Нернста і вимірюють у Вольтах [В].

У потенціометричних дослідженнях застосовують два класи електродів:

– електроннообмінні електроди, на міжфазних межах яких перебігають реакції за участю електронів (електроди I-го і II-го роду та окисно-відновні);

– іонообмінні електроди, на міжфазних межах яких перебігають іонообмінні реакції, ці електроди звичайно застосовують як іонселективні. Електроди I-го роду за будовою являють собою метали, занурені в електроліт, що містить катіони цього металу. Електроди I-го роду зображують у вигляді таких схем: $Me|Me^{n+}$.

На поверхні металу перебігає оборотна електродна реакція:



Залежність електродного потенціалу від активності іонів, що приймають участь в електродній реакції носить назву рівняння Нернста.

Стандартний електродний потенціал – це значення потенціалу електроду, що перебуває за стандартних умов, тобто коли активності усіх іонів, що визначають величину потенціалу, дорівнюють одиниці.

Активність речовини або іону - це фізична величина, підстановка якої замість їх концентрацій у будь-які рівняння робить їх придатними для розчинів електролітів.

3.5. Кондуктометричний метод аналізу

Електропровідність розчинів електролітів

Електричний струм – це напрямлений рух заряджених часточок. На відміну від металів, де провідниками струму є електрони, у розчинах електролітів електричний струм виникає внаслідок цілеспрямованого

переміщення заряджених іонів в електричному полі, створеному між двома електродами. Електроліти ще називають провідниками II-го роду. Електричний опір будь-якого провідника залежить від його природи, довжини – l і площі перерізу – S .

Величина, обернена опору, називається *електропровідністю*. Кількісно здатність електролітів проводити електричний струм визначається величинами питомої або молярної електропровідності.

Питома електропровідність – це провідність розчину, що міститься між двома електродами площею 1 см^2 , які знаходяться на відстані 1 см , тобто фактично це електропровідність 1 мл електроліту. Питома електропровідність – це величина, що обернена питомому опору:

Питома електропровідність електролітів залежить від природи іонів, що складають електроліт, їх концентрації, заряду і швидкості руху, а також від температури розчину. При збільшенні концентрації електроліту питома електропровідність збільшується пропорційно числу іонів у розчині, але після досягнення певного максимуму починає зменшуватися внаслідок утворення в розчині асоціатів іонів.

Найпростіші асоціати – це нейтральні часточки, що складаються з двох протилежно заряджених іонів. При підвищенні температури на кожен градус електропровідність розчинів збільшується на $2...2,5\%$ внаслідок зменшення ступеня гідратації іонів та в'язкості середовища. Тому під час вимірювання електропровідності розчинів підтримують сталість їх температури або застосовують прилади, обладнані АСТК.

Молярна електропровідність – це провідність об'єму розчину, що містить 1 моль речовини і знаходиться між двома паралельними електродами, розташованими на відстані 1 м .

3.6. Хроматографічні експрес-методи аналізу

Хроматографія – це фізико-хімічний метод розділення та ідентифікації речовин, який базується на розподілі компонентів між двома фазами – нерухомою та рухомою.

Нерухомою звичайно служить твердий сорбент чи плівка рідини, яка нанесена на його поверхню.

Рухома фаза – це рідина чи інертний газ, який протікає через нерухому фазу.

Хроматографічний метод дозволяє розділяти багатокомпонентні суміші, ідентифікувати компоненти та визначати її кількісний і якісний склад.

Хроматографічний метод дослідження являє собою:

- найбільш розповсюджений і досконалий метод розділення сумішей атомів, молекул, ізомерів, ВМС, який ґрунтується на мінімальній різниці в їх фізико-хімічних властивостях;

- унікальний метод якісного і кількісного аналізу складних багатокомпонентних сумішей;

- препаративний і промисловий метод виділення речовин у чистому вигляді.

Хроматографії – це новий вельми ефективний метод розділення речовин і визначення їх вмісту в складних дисперсних системах. Застосовуючи хроматографічні методи, можна визначати кількість токсинів у навколишньому середовищі і харчовій продукції вже при їх концентраціях ~10–10%. Інші аналітичні методи не можуть конкурувати з хроматографією за універсальністю застосування і ефективністю під час аналізу таких складних багатокомпонентних сумішей, як харчові продукти.

За механізмом розділу компонентів розрізняють такі види методи хроматографічного аналізу: адсорбційна, розподільна, іонообмінна і осадова хроматографія.

Адсорбційна хроматографія заснована на виборчій адсорбції (поглинанні) окремих компонентів аналізованої суміші відповідними адсорбентами. При роботі цим методом аналізований розчин пропускають через стовпчик, заповнений дрібними зернами адсорбенту.

На характері одержуваних хроматограм сильно позначаються природа й структура адсорбенту, властивості розчинника, сполука й будова аналізованої речовини, швидкість руху розчину, температура й т.п. Застосовують адсорбційну хроматографію переважно для поділу неелектролітів і газів.

Розподільна хроматографія заснована на використанні розходження коефіцієнтів розподілу, окремих компонентів аналізованої суміші між двома рідинами, що не змішуються. Одна з рідин (нерухлива) розподілена на пористій речовині (носій), а друга (рухлива) являє собою розчинник, що не змішується з першим. Цей розчинник пропускають через стовпчик з невеликою швидкістю. Різні значення коефіцієнтів розподілу забезпечують неоднакову швидкість руху і поділу компонентів суміші.

Особливим видом розподільної хроматографії є *газорідинна хроматографія*, широко застосовувана в різних галузях науки й промисловості для аналізу газів і пари летких рідин. Як нерухливу фазу використовують нелеткі розчинники, а як рухливу – газоподібні азот, водень, гелій. Для проведення газорідинної хроматографії застосовують спеціальні прилади – хроматографи, обладнанні хроматографічними колонками.

Осадова хроматографія ґрунтується на різній розчинності осадів, утворених компонентами досліджуваної суміші зі спеціальними реактивами, нанесеними на порошок. Розчини пропускають через стовпчик, заповнений пористою речовиною (носієм). Носій просочений реактивом-осаджувачем, що утворює з іонами розчину осади, які мають різну розчинність. Готування осаджувача на носії здійснюється або шляхом просочування носія розчином осаджувача або розтиранням носія з осаджувачем. Осади, що утворилися, залежно від розчинності досліджуваних речовин розташовуються в певній послідовності по висоті стовпчика.

Абсолютна більшість хроматографічних методів є дуже складними, тривалими і дорогими аналітичними дослідженнями. З усіх видів хроматографічного аналізу лише деякі види ПХ, ТШХ можна певною мірою віднести до експрес-методів аналізу. При дослідженні харчових продуктів найбільш тривалою стадією цих методів є підготовка проб.

Контрольні питання

1. У чому полягає суть явища заломлення світла?
2. Що таке показник заломлення? Як його величина залежить від концентрації розчинів?
3. Що являють собою сучасні рефрактометри? Наведіть технічні характеристики рефрактометрів серії РПЛ.
4. Які абсорбційні оптичні методи аналізу Ви знаєте? На якому явищі ґрунтується фотоколориметричний метод аналізу?
2. Сформулюйте закон Бугера-Ламберта-Бера і наведіть його математичний вираз. Що являє собою оптична густина розчину? Від чого вона залежить?
3. Які операції необхідно здійснити під час визначення концентрації розчинів фотоколориметричним методом?
4. Як здійснюють вибір кювет у фотоколориметричному аналізі?
5. Що являє собою люмінесценція, флуоресценція і фосфоресценція?
6. Як здійснюються люмінесцентний якісний і кількісний аналіз?
7. З яких основних вузлів складаються портативні флуориметри? Наведіть їх принципову оптичну схему

8. Дайте визначення електрохімічних методів аналізу.
9. Що таке електрод? Дайте характеристику електродів I-го та II-го роду
10. У чому полягає суть потенціометричного методу аналізу? Як вимірюють електродні потенціали?
11. Що являє собою електропровідність?
12. На чому ґрунтується кондуктометричний метод аналізу? Вкажіть переваги та недоліки кондуктометричного методу.
13. Що являє собою хроматографічний метод аналізу?
14. Дайте коротку загальну характеристику основних видів хроматографії: осадової, адсорбційної, розподільної, іонообмінної

4. БІОХІМІЧНІ, МІКРОБІОЛОГІЧНІ ТА ІМУНОЛОГІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

В даній главі розглядаються біохімічні, імунологічні, мікробіологічні методи дослідження харчових продуктів і виробництв. Незважаючи на всі переваги фізичних, хімічних, фізико-хімічних методів дослідження, всі вони не дають уявлення про реальний вплив негативних чинників на організм людини та про санітарно-гігієнічний стан продукту або харчового виробництва, що дуже важливо для оцінки безпеки продуктів харчування в епідеміологічному аспекті.

Слід зазначити, що у переважній кількості сучасних тест-систем жоден з вказаних вище методів не реалізується у чистому вигляді, а, як правило, використовується в комбінації з іншими варіантами аналізу. Тому класифікація методів, наведених в цій главі, є досить умовною.

4.1. Біохімічні методи дослідження безпеки харчових продуктів

В основі цих методів лежить дослідження біохімічних процесів. Як правило, ці методи застосовуються для оцінки харчової та біологічної цінності продуктів, контролю якості та безпеки сировини, що використовується для виробництва харчових продуктів, а також для контролю якості харчової продукції протягом зберігання.

Під час проведення біохімічного аналізу речовина, що визначається, бере участь у ферментативних реакціях в якості субстрату, активатора або інгібітору. В деяких випадках власні ферменти харчових продуктів відіграють роль тестових систем під час контролю за дотриманням технологічних режимів виробництва та зберігання.

Особливістю біохімічних методів є потреба у ферментах або мікроорганізмах, які продукують ці ферменти. Ферменти (біологічні каталізатори) багато в чому відрізняються від звичайних хімічних реагентів. Як правило, вони проявляють каталітичну активність по відношенню лише до незначного числа процесів і речовин, тому відрізняються великою, іноді унікальною, селективністю. Каталітична активність ферментів надзвичайно висока, тому для аналітичних цілей використовують дуже незначні їхні кількості й концентрації. Але активність ферментів сама по собі залежить від багатьох факторів: джерела, з якого виділений препарат, часу й умов його зберігання, ступеню очистки, умов використання.

Виділені природні ферменти, особливо іммобілізовані, певною мірою набувають властивостей хімічних реагентів, тому, незважаючи на специфіку ферментів як хімічних сполук (особливості походження, умови зберігання, час збереження активності), ферментативні методи можна певною мірою віднести до хімічних.

Ферментативні методи аналізу (ФМА) – це методи кількісного визначення хімічних речовин в розчинах, засновані на використанні ферментів.

ФМА характеризуються високою чутливістю і специфічністю, оскільки ферменти каталізують перетворення речовин з великою швидкістю і дуже вибірково, навіть якщо аналізована сполука знаходиться у суміші з іншими, близькими за хімічною будовою речовинами.

Головними перевагами ФМА під час контролю якості та безпеки харчових продуктів, а також для виявлення фактів їх фальсифікації є:

- простота підготовки проб;
- специфічність методів та достовірність отриманих результатів;
- швидкість і простота проведення аналізу;
- відсутність потреби у дорогому обладнанні для ФМА;
- висока чутливість метода, повторюваність результатів.

На етапі підготовки проб головним є забезпечення максимальної збереженості досліджуваного компоненту без зміни його структури та кількісних втрат. Для підготовки проб зазвичай використовують добре відомі процедури екстракції, розбавлення, фільтрації, зміну рН та ін. В процесі розробки ФМА та їх адаптації до конкретних видів харчової продукції підбирають ферменти з найбільшою специфічністю (саме вона і зумовлює високу надійність ферментативних методів). Для них також обирають оптимальні умови проведення аналізу. Достовірний результат можна отримати навіть при дослідженні окремих сполук у багатокомпонентних сумішах, таких як харчові продукти.

Для більшості ферментативних аналізів застосовують фотоколориметричні методи дослідження. При цьому усі компоненти системи змішують у кюветі фотоколориметра і вимірюють початкову оптичну густину. Після цього додають стартовий фермент, який ініціює реакцію. По закінченні реакції вдруге вимірюють оптичну густину досліджуваного розчину. Виходячи з різниці величин оптичної густини на початку і в кінці реакції, розраховують концентрацію сполуки, що визначається, за законом Бугера – Ламберта – Бера. У більшості ФМА

прямим фотометричним методом можна виміряти кількість таких допоміжних компонентів досліджуваної системи, як окислені або відновлені коферменти НАД⁺/НАДН та НАДФ⁺/НАДФН. Кількість коферментів прямо пропорційна кількості шуканої сполуки з високим ступенем надійності отриманих результатів. Наприклад, визначення етилового спирту в розчині за допомогою ферменту алкогольдегідрогенази (АДГ) проводиться за участю кофермента АДГ–нікотінамідаденіндинуклеотида (НАД⁺). Останній в ході ферментативної реакції кількісно перетворюється на відновлений НАД⁺ (НАДН), такий, що має, на відміну від окисленої форми, здатність до поглинання ультрафіолетового світла при довжині хвилі 340 нм. Вимірюючи це поглинання, можна встановити концентрацію відновленого НАД⁺ і розрахувати концентрацію етилового спирту. Метод дозволяє визначити кількість мкг спирту в 1 мл розчину.

4.2. Мікробіологічні методи дослідження безпеки харчових продуктів

В основі мікробіологічних методів дослідження харчових продуктів лежать процеси життєдіяльності мікроорганізмів. Ці методи використовуються для контролю мікробного забруднення сировини, технологічного обладнання та готової харчової продукції.

За правилами проведення сертифікаційних випробувань та гігієнічної експертизи продовольчих товарів та сировини, для кожної групи товарів існує перелік мікробіологічних показників, за якими вони повинні досліджуватися.

Безпеку харчових продуктів характеризують двома показниками: санітарна доброякісність і епідемічна безпека.

Санітарна доброякісність – відсутність у продукті ознак мікробної та фізико-хімічної зміни, залишків сторонніх і отруйних речовин органічної або неорганічної природи.

Епідемічна безпека – відсутність або обмеження рівнів забруднення харчових продуктів патогенними та потенційно патогенними (так званими умовно-патогенними) мікроорганізмами. За допомогою мікробіологічних методів можна дослідити параметри епідемічної безпеки харчових продуктів.

Мікробіологічні критерії безпеки харчових продуктів включають чотири групи показників.

I група (санітарно-показові) – це мікроорганізми, що використовуються як індикатори дотримання санітарних правил і норм. Дослідження харчових продуктів за цим критерієм передбачає визначення

показників КМАФАнМ (кількість мезофільних аеробних та факультативно-анаеробних мікроорганізмів) та БГКП (бактерії групи кишкової палички). Показник КМАФАнМ відображає рівень загального мікробного обсіменіння, а БГКП є індикатором фекального забруднення продуктів.

II група – умовно патогенні мікроорганізми (коагулазопозитивні стафілококи – *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, сульфїтредукуючі клостридії, бактерії роду *Proteus*).

III група – патогенні мікроорганізми – збудники харчових отруєнь та інфекційних захворювань (шигели, сальмонели, лістерії, ерсинії).

IV група – показники мікробіологічної стабільності продукту (дріжджі, мікроскопічні гриби). Класичні мікробіологічні методи дозволяють виявити та ідентифікувати мікроорганізми, які містяться у харчових продуктах, а також підрахувати їхню кількість. Але ці методи потребують наявності значної кількості лабораторного посуду, набору поживних середовищ, умов для забезпечення стерильності під час проведення дослідження та термостатів для культивування мікроорганізмів.

Окрім того, визначення мікробіологічних показників класичними методами триває досить довго: до 3 діб потребує визначення КМАФАнМ та до 7 діб – дослідження на наявність мікроорганізмів псування (мікроскопічних грибів та дріжджів).

4.3. Молекулярні методи дослідження безпеки харчових продуктів

Виробництво харчової продукції в усьому світі часто пов'язане із застосуванням новітніх біотехнологій. До таких технологій належить використання генетично модифікованих організмів (ГМО) рослинного походження.

Більшість країн світу вимагає суворого контролю за наявністю ГМО у харчових продуктах та обов'язкового маркування. Для виявлення продукції, виготовленої із ГМО, можна використовувати молекулярний метод полімеразної ланцюгової реакції (ПЛР). Під час визначення вмісту ГМО у продуктах харчування метод ПЛР, оснований на визначенні рекомбінантної ДНК, більш чутливий, ніж методи, які базуються на визначенні білка. Окрім того, первинна структура ДНК ідентична в усіх клітинах організму, тому для дослідження можна брати будь-яку частину рослини.

Метод ПЛР базується на механізмі реплікації ДНК *in vivo*: дволанцюгова ДНК розкручується до одноланцюгових, дуплікується та знов

закручується. Методика складається з повторюваних циклів (30...40 повторів):

- денатурація ДНК шляхом плавлення при підвищеній температурі (дволанцюгова ДНК перетворюється в одноланцюгову);

- гібридизація олігонуклеотидів, що використовуються як праймери для цільової ДНК;

- подовження ланцюга ДНК (елонгація), починаючи від праймерів, шляхом додавання нуклеотидів у присутності іонів Mg^{2+} .

В якості каталізатора використовують ДНК-полімеразу, яка, рухаючись по ДНК-матриці, синтезує комплементарну їй послідовність нуклеотидів. ДНКполімераза не може синтезувати новий ланцюг «з нуля» – для цього їй потрібна початкова коротка послідовність – праймер, до якої вона зможе приєднувати нуклеотиди. Після кожного циклу знов синтезована ДНК може слугувати матрицею для наступних циклів. Спочатку для здійснення ПЛР використовували звичайні ДНКполімерази, які кожного разу зазнавали термічної інактивації на етапі денатурації ДНК. Полімеразу доводилося багаторазово додавати у реакційну суміш. Це не дозволяло автоматизувати процес. У теперішній час для проведення аналізів застосовують термостабільні ДНК-полімерази, стійкі до інактивації при високих температурах.

Таким чином, початкова аліквота полімерази залишається протягом численних циклів ампліфікації. Найбільш часто використовують Taq-полімеразу, спершу виділену з термофільного мікроорганізму *Thermophilus aquaticus*.

Процес досліджень методом ПЛР повністю автоматизований. Це стало можливим завдяки розробці термоампліфікаторів (ПЛР-машин). Вони являють собою термальні бані, які у програмованому режимі можуть переключати температуру, необхідну для здійснення кожного з етапів циклу.

Параметри ампліфікації, такі як денатурація, гібридизація та подовження праймера є критичними для успішного проведення ПЛР. Для здійснення ПЛР також необхідні відповідні праймери та буферні розчини.

На сьогоднішній день для визначення рекомбінантної ДНК у харчових продуктах та кормах застосовують два найбільш поширених метода: метод СТАВ (виділення ДНК за допомогою бромистого цетилтриметиламонію – *cetyltrimethylammonium bromide*) і сорбційний метод, який включає осадження на сорбент, як правило силіцій (IV) оксид. Ці методи стандартизовані для проведення досліджень на наявність та кількісне

визначення рекомбінантної ДНК. В біотехнології рослин використовуються генетичні конструкції, які містять цільовий ген та його регулятори – термінатор і промотор. Цільовий ген кодує бажану ознаку рослини, яка зазнає генно-інженерної модифікації – наприклад, синтез рослиною певних інсектицидів. Для ідентифікації конструкції, вбудованої у геном рослини, використовують праймери, комплементарні (відповідні) для такої конструкції. Виявлення рекомбінантної ДНК вищевказаними методами однозначно свідчить про застосування генно-інженерних технологій під час виробництва продукту. Для наочного представлення отриманих результатів ампліфікації цільової ДНК, під час досліджень харчової продукції на наявність в ній генетично модифікованих організмів, проводять електрофоретичне розділення ампліконів у агарозному гелі.

4.4. Імунологічні методи аналізу харчових продуктів

Зараження сировини мікроскопічними грибами, які продукують мікотоксини, широке застосування антимікробних та гормональних препаратів у тваринництві, можливість порушення санітарних норм та правил виробництва харчової продукції визначають необхідність вибору оптимальних методів аналітичного контролю якості продуктів харчування. Продовольча сировина і харчові продукти тваринного походження, що реалізуються в країнах Євросоюзу та в Україні, повинні бути повністю вільні від залишків гормональних препаратів і антибіотиків.

Ветеринарні препарати, що використовуються в терапевтичних цілях (стрептоміцин, пеніцилін, тетрациклін, сульфаметазин), застосовуються під суворим державним наглядом і за умови обов'язкової витримки тварин перед забоєм до повного виведення залишків ветеринарних препаратів з організму тварини. Дані міри застосовуються у зв'язку з тим, що при постійному вживанні харчових продуктів, що містять залишки ветеринарних препаратів, виникає серйозна загроза для здоров'я людини.

Так, наприклад, залишки антибіотиків і сульфаніламідів, що містяться у харчових продуктах тваринного походження, при потрапленні в організм людини пригнічують мікрофлору кишечника, провокують дисбактеріоз та прояви алергічного характеру, вторинні грибкові інфекції, знижують опірність організму, можуть провокувати порушення функції нирок і кровотворних органів.

Гормональні препарати, особливо шкідливі для здоров'я дітей і підлітків, оскільки вони мають канцерогенні властивості, викликають

порушення гормонального балансу в організмі, провокують аутоімунні та алергічні захворювання, можуть впливати на репродуктивну функцію людини, а також на розвиток плоду і дитини (див. доповідь Наукового комітету Європейської комісії із захисту прав і здоров'я споживачів від 30.04.1999). Передумовою для розробки імунологічних методів детектування було те, що високоспецифічні антитіла для білка, який потрібно виявити, повинні бути доступними.

Імунологічні методи знайшли широке застосування у мікробіології, медицині та інших галузях. Наприклад, в Україні методом ІФА контролюють наявність у продуктах харчування таких мікотоксинів, як охратоксин А, афлатоксин В₁, Т-2 токсин, зеараленон та ін., а також гормонів діетилстильбестролу, 17-β – естрадіолу тощо. Методи імунологічного аналізу відрізняються високою чутливістю і специфічністю, високою продуктивністю та швидкістю, відносно низькою вартістю обладнання та витратних матеріалів.

Контрольні питання

1. Які задачі виконуються за допомогою біохімічних методів аналізу під час контролю якості та безпеки харчової продукції?
2. Дайте характеристику ферментативних методів аналізу. Вкажіть переваги і недоліки цих методів.
3. Які ферменти зазвичай використовують в ферментативних методах?
4. Наведіть приклади ферментативних тест-систем. Які ферментативні реакції застосовуються в цих системах?
5. У чому полягає суть мікробіологічних методів аналізу харчової продукції? Які задачі виконують ці методи під час контролю безпеки харчової продукції?
6. За якими мікробіологічними показниками оцінюють безпечність харчової продукції?
7. Які існують мікробіологічні тест-системи? У чому полягають переваги мікробіологічних тест-систем для експрес-дослідження харчової продукції?
8. Наведіть послідовність операцій при застосуванні тестів.
9. Що таке біотестування? Як проводять біотестування харчових продуктів на вміст антибіотиків?
10. З чим пов'язана наявність антибіотиків у харчових продуктах? Які аналітичні системи використовують для їх імунохімічного визначення.
12. На чому ґрунтуються рецепторні імунологічні методи аналізу?

5. ЕКСПРЕС МЕТОДИ

5.1. Контроль якості харчових продуктів рефрактометричними експрес методами

Кожна речовина у суміші з іншими компонентами зберігає свою здатність заломлювати світло, тому показник заломлення є величиною адитивною. Вимірний показник заломлення звичайно переводять в одиниці концентрацій за допомогою спеціальних таблиць або формул, отриманих емпіричним шляхом. В результаті одержують значення шкал концентрацій, найбільш важливі з яких, наприклад, для визначення вмісту цукру, солі, алкоголю, затверджуються міжнародними угодами і широко використовуються під час досліджень харчової продукції.

Рефрактометричний метод відрізняється простотою і швидкістю виконання, забезпечує при цьому точність до 10–3%. Рефрактометричний метод придатний для аналізу розчинів, що містять один або два інгредієнта. Обов'язковою умовою виконання рефрактометричних визначень є дотримання температурного режиму. Звичайно визначення виконують за температури 293 К (20° С).

Якщо рефрактометр не обладнано АТСК, то при незначних відхиленнях температури (до 7 градусів) вводять поправки за допомогою нескладних розрахунків. На цей час рефрактометричний метод застосовують для кількісного визначення жирів, вуглеводів (глюкози, сахарози, лактози та ін.), харчових кислот (оцтової, нікотинової та ін.), солей неорганічних та органічних кислот (бромідів, хлоридів, йодидів, глюконатів, ацетатів, гідрокарбонатів, цитратів, бензоатів, саліцилатів та ін.).

Найбільш точні результати досягаються, якщо вміст досліджуваної речовини перевищує 5%. При аналізі багатокомпонентних сумішей і деяких харчових продуктів рефрактометричний метод поєднують з титриметричним. Нижче наведені приклади визначення показників якості деяких видів харчової продукції із застосуванням універсальних рефрактометрів.

Визначення складу кондитерських виробів

Визначення масової частки жирів

Рефрактометричний метод визначення вмісту жирів у харчових продуктах за швидкістю значно перевищує будь-які екстракційно-вагові методи. Даний метод ґрунтується на вилученні жиру з наважки кондитерського виробу розчинниками з відомими показниками заломлення.

Показник заломлення визначається після висушування витяжки (екстракту) безводним натрій карбонатом.

Виконання аналізу. Зважену на аналітичних вагах наважку подрібненого продукту масою ~1,5 г переносять у порцелянову чашку, додають до неї 1 мл води, 1 г сухого піску і 1 мл 80%-го водного розчину оцтової кислоти. За необхідності чашку нагрівають на водяній бані для прискорення розчинення наважки. Суміш розтирають до однорідного стану протягом 2 хв і додають 2 мл α -бромнафталіну. Після повторного розтирання протягом 3 хв у чашку додають 2 г безводного натрій карбонату. Суміш перемішують і фільтрують через паперовий фільтр у сухий стакан. Відбирають 2 краплі фільтрату, наносять їх на нижню призму рефрактометра і визначають показник заломлення. За результат приймають середнє арифметичне трьох вимірювань. Вміст жиру у виробі розраховують за різницею показників заломлення чистого α -бромнафталіну і розчину жиру у бромнафталіні:

$$X = \frac{V \cdot \rho}{10 \cdot m} \cdot \frac{n_0 - n_p}{n_p - n_{ж}}$$

де X – масова частка жиру у наважці, %; V – об'єм бромнафталіну, узятий для екстракції, мл; ρ – густина жиру при 20° С, г/мл; n_0 – показник заломлення бромнафталіну; n_p – показник заломлення розчину жиру в бромнафталіні; $n_{ж}$ – показник заломлення чистого жиру; m – маса наважки продукту, г.

Визначення ступеня окиснення жиру (фритюру)

Показник заломлення поряд з іншими фізико-хімічними показниками слугує критерієм ступеню окиснення жиру або олії, що дозволяє судити про їх якість. Встановлено, що у процесі нагромадження в олії продуктів окиснення (насамперед при збільшенні у зразках кількості оксигруп) її показник заломлення зростає. Метод ґрунтується на порівнянні показника заломлення фритюру і вихідної олії за температури 20° С. Метод придатний для аналізу рослинних олій, які використовують для смаження пиріжків, пончиків і т.п.

Виконання аналізу. На призму рефрактометра наносять 2 краплі свіжої олії й вимірюють її показник заломлення. Після вимірювання поверхню призми витирають марлею, змоченою сумішшю спирту і естеру (1:1), а потім сухою марлею. Далі на призму наносять 2 краплі фритюру, який

застосовували для смаження. Пробу фритюру попередньо перемішують та фільтрують через складчастий фільтр з широкими порами. Визначення показника заломлення повторюють тричі, кожного разу на призму наносять інші краплі. За остаточний результат аналізу приймають середнє арифметичне значення вимірних показників заломлення. Якщо показник заломлення визначали при температурі, відмінній від 20° С, то його значення перераховують по формулі:

$$n_D^{20} = n_D^t + 0,00035 (t - 20)$$

де n_D^{20} – показник заломлення при 20°С; n_D^t – показник заломлення при температурі вимірювання; t – температура, при якій проводили вимірювання, °С; 0,00035 – температурний коефіцієнт показника заломлення свіжого жиру, який показує зміну показника заломлення при зміні температури на 1° С.

Порівнюють показники заломлення свіжої олії і досліджуваного фритюру. Різниця між цими показниками і є критерієм окиснення жиру: для якісного фритюру вона не повинна перевищувати 0,001.

Визначення вологості меду

Вміст води в меді є одним з основних факторів, що впливає на величину його показника заломлення. Для визначення вологості меду використовують тільки рідкий мед. Якщо мед містить кристали, то 1 мл такого меду поміщають у пробірку, яку щільно закривають і нагрівають на водяній бані до повного розплавлення кристалів. Після охолодження мед перемішують скляною паличкою з краплями води, що сконденсувалися на внутрішній поверхні стінок пробірки. Краплю меду наносять на нижню призму рефрактометра й вимірюють показник заломлення.

За остаточний результат аналізу приймають середнє арифметичне значення трьох паралельних вимірювань. Розбіжності між результатами паралельних вимірювань не повинні перевищувати 0,1%. Якщо показник заломлення визначали при температурі, відмінній від 20° С, то його значення перераховують по формулі:

$$n_D^{20} = n_D^t + 0,00023 (t - 20)$$

де n_D^{20} – показник заломлення при 20° С; n_D^t – показник заломлення при температурі вимірювання; t – температура, при якій проводили вимірювання, °С; 0,00023 – температурний коефіцієнт показника заломлення меду.

Вміст у меді води (в мас. %) обчислюють за формулою:

$$\omega = 400 \cdot (1,538 - n_D^{20}),$$

де 400 і 1,538 – сталі коефіцієнти.

Визначення вмісту лактози в молоці

Визначення ґрунтується на вимірюванні показника заломлення прозорих розчинів, одержаних після осадження кальцій хлоридом білків та жирів, що містилися в молоці. Виконання аналізу. Перед початком аналізу рефрактометр калібрують по дистильованій воді. Далі у скляний бюкс піпеткою відбирають 5 мл молока. Для осадження білків до проби молока додають 0,5 мл 8%-го розчину CaCl_2 . Бюкс закривають і тримають на киплячій водянній бані протягом 10 хв, після чого бюкс охолоджують під цівкою водопровідної води до $\sim 20^\circ \text{C}$. Піпеткою обережно відбирають декілька крапель прозорої сироватки, які швидко (запобігаючи її випаровуванню) помішають на нижню призму рефрактометра.

Опускають верхню призму і вимірюють показник заломлення за температури 18°C . Сталість температури підтримують за допомоги ультратермостату. Здійснюють три паралельних вимірювань і розраховують середнє значення показника заломлення.

Визначення вмісту етанолу в пиві

Рефрактометричний метод дозволяє достатньо точно визначати вміст алкоголю в пиві. Визначення ґрунтується на встановленому факті, що в пиві, у відносно вузькому діапазоні значень масової частки спирту – ω , густина пива – ρ і показник заломлення – n_D^{20} є величинами адитивними. Аналіз полягає в одночасному вимірюванні густини і показника заломлення пива.

Пробу досліджуваного пива наливають у хімічний стакан і нагрівають на водянній бані протягом 10...15 хвилин, інтенсивно перемішуючи її скляною паличкою для видалення вуглекислого газу. Пробу пива охолоджують у кристалізаторі до температури 20°C , переливають у мірний циліндр і ареометром вимірюють його густину в г/мл. Декілька крапель пива поміщають на нижню призму рефрактометра, опускають верхню призму і термостатують призмений блок протягом 15 хв при температурі 20°C . Після цього вимірюють показник заломлення.

За остаточний результат аналізу приймають середнє арифметичне значення 3 паралельних вимірювань n_D^{20} . Масову частку спирту в пиві розраховують по емпіричному рівнянню Берглунда-Емлінгтона-Рамуссена:

$$\omega = 0,2691(n_D^{20} - 14,5) - 2,774(\rho - 1) \times 100 + 0,323$$

Визначення автолітичної здатності борошна

Автолітична активність – це здатність борошна виділяти під час нагрівання водно-борошняної суспензії водорозчинні речовини. Виражають автолітичну активність як відношення кількості водорозчинних речовин до

маси сухих речовин, виражене у мас. %. Фактично ця величина характеризує доброякісність борошна.

Виконання аналізу. У попередньо зважений порцелянову посудину насипають $1,00 \pm 0,05$ г борошна і градуйованою піпеткою додають $10,0 \pm 0,02$ мл дистильованої води. Посудину поміщають на 10 хв у киплячу водяну баню, помішуючи при цьому вміст посудини для рівномірної клейстеризації крохмалю. Далі у суспензію вводять ще $20,0 \pm 0,02$ мл дистильованої води і охолоджують посудину до кімнатної температури. Маса охолодженого автолізату повинна сягати $30,00 \pm 0,05$ г (за необхідності до нього додають необхідну кількість дистильованої води). Автолізат ретельно перемішують і фільтрують у скляний стакан. Перші краплі фільтрату відкидають. Декілька крапель фільтрату поміщають у рефрактометр і по шкалі масової частки вмісту сухих речовин знімають показання.

Якщо рефрактометр не обладнано АТСК, то в одержані дані вводять необхідні температурні поправки. Для цього до приладу додається відповідна таблиця. Кількість водорозчинних речовин у борошні розраховують за формулою:

$$X = \frac{A}{100 - \omega} \cdot 100$$

де X – кількість водорозчинних речовин у борошні; A – вміст сухих речовин, визначених на рефрактометрі; ω – масова частка вологи в борошні, яку визначають будь-яким з експрес-методів, %.

5.2. Контроль якості харчових продуктів фотоколориметричними експрес методами

Фотоколориметричний метод аналізу є одним з найбільш поширених методів дослідження продовольчої сировини, напівфабрикатів і харчової продукції. Він є стандартизованим методом визначення в харчових продуктах білків, вуглеводів, вітамінів, харчових кислот, барвників та інших харчових добавок, а також небажаних домішок та токсичних речовин. Нижче наведено низку прикладів застосування фотоколориметричного методу при визначенні показників якості та безпеки деяких харчових продуктів.

Методи контролю якості молока і молочних виробів

Визначення вмісту білків. Визначення ґрунтується на ксантопротеїновій реакції – якісній реакції, суть якої полягає в обробці білків концентрованою HNO_3 , в результаті чого утворюються ароматичні похідні амінокислот жовтогогарячого кольору, наприклад, похідні тирозину.

Виконання аналізу. У мірну пробірку ємністю 20 мл піпеткою відбирають 1 мл перемішаної проби молока, додають 9 мл 2%-го розчину NaOH, струшують і витримують 10 хв. В іншу пробірку ємністю 20 мл відбирають 1 мл отриманого розчину, додають 1 мл концентрованої нітратної кислоти густиною 1,43 г/мл, інтенсивно перемішують. Пробірку поміщують на 5 хв у киплячу водяну баню, після чого охолоджують на повітрі. Розчин набуває лимонно-жовтого забарвлення. Далі по стінці пробірки дуже акуратно додають 3 мл 15%-го розчину NH₄OH і 5 мл дистильованої води. Одночасно виконують два паралельних визначення.

Забарвлений у жовтогарячий колір розчин ретельно перемішують, фільтрують через папір «синя стрічка». Після чого вимірюють його оптичну густину відносно дистильованої води, користуючись синім світлофільтром (область світопоглинання розчину знаходиться в діапазоні 420...440 нм). Оптимальну товщину поглинаючого шару вибирають так, щоб оптична густина становила ~0,45. За результатами паралельних вимірювань розраховують середню оптичну густину. Масову частку білка в молоці (w, %) знаходять по формулі:

$$w = K \cdot D,$$

де D – оптична густина розчину; K – емпіричний коефіцієнт, який одержують при попередніх порівняльних визначеннях вмісту білка за методом К'ельдаля та за ксантопротеїновою реакцією, звичайно він дорівнює ~7,4%.

Методи контролю якості лікєро-горілочаних виробів

Найбільш поширеними способами фальсифікації горілочаних виробів є: розведення їх водою; заміна питного спирту на більш дешевий – технічний; використання на виробництві води, що не відповідає вимогам технології; відсутність компонентів, передбачених їх рецептурою (цукру, меду та ін.). У лікєро-наливкових виробках також можливо використання синтетичних барвників і ароматизаторів та заміна натуральних компонентів на сурогати.

Виявити фальсифікацію лікєро-наливкових виробів органолептичними методами можуть тільки професіонали. За допомогою фізико-хімічних методів дослідження (рідинної хроматографії, мас-спектрометрії й ін.) можна з високою точністю виявити, яким саме чином фальсифікований продукт. Однак такі методи застосовують у виняткових випадках: по розпорядженню органів Державного нагляду при надзвичайних подіях, наприклад під час масових отруєнь, або при судових позовах до виробників.

Вважається, що технологія горілки проста, але для якісної горілки потрібні вода високої очистки та якісний спирт. Так, недостатня прозорість горілки пов'язана із застосуванням непом'якшеної або погано відфільтрованої води, попаданням сторонніх включень, застосуванням при обробці горілки модифікованого крохмалю або знежиреного молока. Як правило, наявність суспензій і «кілець твердості» на внутрішній поверхні пляшки свідчить про фальсифікацію горілки й застосування водопровідної води при приготуванні горілки поза заводськими умовами.

Горілка, приготовлена на технічному гідролізному спирті, здобуває смак пекучих «горілих» тонів з різким неприємним запахом. У технічному етанолі або синтетичному спирті, виготовленому хімічними способами з нехарчової сировини навіть за низького вмісту регламентованих домішок можуть бути присутні сторонні речовини, у тому числі отруйні. До них відносяться, наприклад кротоновий альдегід, ацетон та ін.

Нижче наведені деякі експрес-методи аналізу вищевказаних речовин. Визначення вмісту альдегідів В основі експрес-методу покладено вимірювання оптичної густини забарвленого розчину, що утворюється під час реакції між альдегідами присутніми в горілці, та пірогалолом А за присутності сульфатної кислоти.

Виконання аналізу. У пробірку з притертим корком піпеткою вносять 2 мл концентрованої сульфатної кислоти ($\rho = 1,84$ г/мл). Потім обережно по стінці нахиленої пробірки приливають 5 мл відгону* горілки і 1,5 мл водного 0,1%-го розчину пірогалолу А. Пробірку закривають, ретельно перемішують і витримують на киплячій водяній бані 5 хв. Пробірку охолоджують під цівкою холодної води до кімнатної температури. У результаті утворюється комплексна сполука світло-жовтого кольору. Вимірювання оптичної густини одержаного розчину здійснюють при довжині хвилі 440 нм в кюветах з довжиною поглинаючого шару 10 мм проти дистильованої води. Розрахунок результату аналізу. Якщо вдається повністю дотриматися вищевказаних умов аналізу значення масової частки альдегідів у горілці можна розрахувати за таким емпіричним рівнянням:

$$m_a = 21,21 \cdot D_a - 1,30,$$

де m_a – вміст альдегідів у горілці у мг на 1 л безводного спирту; коефіцієнти 21,21 і 1,30 залишаються сталими, якщо вимірювання оптичної густини здійснювалося в інтервалі температур 18...25° С. Для перевірки показників якості досліджуваних зразків горілки на вміст в них альдегідів одержані значення оптичної густини порівнюють з величинами оптичної

густини, приведеними в таблиці. Перевищення вказаних в таблиці величини оптичної густини вказує на наявність кількості альдегідів вище допустимих нормативів.

Якщо виміряне значення D_x відрізняється від табличних менше, ніж тобто важко зробити однозначний висновок про якість досліджуваної горілки, то, як і в арбітражних методах, масову частку альдегідів розраховують, використовуючи стандартні розчини, що готуються Українським науководослідним інститутом спирту та біотехнології харчових продуктів.

Значення оптичної густини – D_a порівнюють з величиною оптичної густини стандартного розчину – $D_{ст}$ з відомим вмістом альдегідів і розраховують вміст альдегідів за такою формулою:

$$W_a = \frac{W_{ст} \cdot D_a}{D_{ст}}$$

де ω_a – масова частка альдегідів у горілці, %; $\omega_{ст}$ – масова частка альдегідів у стандартному розчині горілки, %.

5.3. Контроль якості харчових продуктів люмінесцентними експрес методами

Люмінесцентний аналіз знаходить все більш широке застосування в практиці експертизи природної і питної води, продовольчої сировини та харчових продуктів. Білки, жири та вуглеводи дають люмінесцентне світіння певних характерних відтінків залежно від їх природи, складу, фізико-хімічних властивостей. Це дозволяє встановити природу і вміст поживних речовин у зразках харчових продуктів.

Але, головним чином люмінесцентні методи аналізу використовуються як тестові експрес-методи, оскільки вони не вимагають кількісних вимірювань і пов'язаних з ними ускладнень.

До цієї групи методів відносять люмінесцентний видовий і сортовий аналіз, за допомогою якого по кольору та яскравості світіння встановлюють вид і сорт харчових продуктів, а також люмінесцентну діагностику, яка полягає у виявленні початкових ознак псування харчових продуктів, наявності таких домішок, як сліди хімічних консервантів, лікарських речовин, антиоксидантів, смакових й ароматичних добавок, пестицидів, харчових барвників, а також різноманітних забруднень тощо. Так, флуоресцентні методи незамінні для виявлення і кількісного визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів.

Визначення бензапірену та інших канцерогенних поліциклічних вуглеводнів проводять аналізуючи тонку структуру спектра флуоресценції за низьких температур. Широко застосовують люмінесцентні методи під час визначення вітамінів у харчових продуктах. Так, вітамін В1 (тіамін або аневрин) не має власної (первинної) флуоресценції, однак у лужному середовищі він легко окиснюється з утворенням тіохрому, розчини якого в лужному середовищі флуоресціюють синім кольором з максимумом довжин хвиль 460...470 нм.

Вітамін В2 присутній у харчових продуктах у чотирьох формах: у вигляді вільного рибофлавіну, мононуклеотиду і флавінаду – ніндинуклеотиду рибофлавіну, а також міцно зв'язаного з білком нуклеотиду. Нейтральні водні або спиртові розчини вільного рибофлавіну і його мононуклеотиду флуоресціюють жовто-зеленим кольором, смуга флуоресценції перебуває в області довжин хвиль 513...613 нм із максимумом при 565 нм.

При дослідженні якості природної і питної води було встановлено, що люмінесцентне світіння природної води зумовлене органічними речовинами, що містяться в ній, а також мікроорганізмами, що живуть у воді, водоростями та залишками водяних рослин.

Для питної води водопроводів і артезіанських свердловин характерна слабо-фіолетова люмінесценція, дистильована вода практично не світиться. Синюваті відтінки світіння характерні для зразків води з різним ступенем забруднення. Вода з високим рівнем забруднення світиться жовто-зеленим кольором.

Дуже часто люмінесцентний аналіз застосовують при дослідженнях зразків харчової продукції з метою встановлення фактів їх псування та фальсифікації. Люмінесцентний експрес-метод аналізу дозволяє дуже швидко зробити висновки про якість продуктів, попереджуючи можливі випадки харчових отруєнь, оскільки колір і інтенсивність власної люмінесценції харчових продуктів змінюються у процесі їх зберігання й погіршення якості.

При цьому слід приймати до уваги, що на характер світіння сильно впливають випадкові домішки та продукти життєдіяльності будь-яких мікроорганізмів. Незважаючи на деяку нестабільність результатів люмінесцентних методів аналізу, їх перспективність під час експрес-оцінки якості харчової продукції не викликає сумніву.

Аналіз м'яса і м'ясних виробів, жирів та олій

Кожен вид м'яса має специфічну люмінесценцію. Для визначення видової належності шматочки м'яса з розмірами зрізів приблизно 6×6 см поміщають у чашку Петрі, встановлюють в освітлювальну камеру люміноскопу й спостерігають явище люмінесценції. Люмінесценція м'ясних продуктів змінюється також залежно від ступеня свіжості м'яса. На початковій стадії псування м'яса на загальному фоні люмінесцентного світіння продуктів з'являються специфічні світні точки. Ще більш характерні зміни у світінні м'яса різної свіжості спостерігають під час люмінесценції м'ясних екстрактів.

Аналіз риби і рибних продуктів

Найбільше число праць, в яких люмінесцентним методом вивчалася відповідність харчових продуктів вимогам санітарії, присвячене рибі й виробам з неї. Фахівці виявили, що люмінесцентний метод дозволяє виявляти факти псування риби на таких ранніх стадіях, коли вона ще не вловима органолептичними методами.

У свіжій парної риби зябра ніколи не люмінесціюють і в люміноскопі виглядають темними. Поверхня тіла також практично не люмінесціює: спостерігається дуже слабе сіре світіння з фіолетовим відтінком, при чому пігментовані ділянки шкіри мають темно-фіолетовий колір. М'язи на розрізі люмінесціюють тьмяним сіро-фіолетовим або зеленувато-синім кольором. Кров у судинах має темно-коричневе світіння.

У порченої риби спостерігається інтенсивна люмінесценція, появу якої вчені пов'язують з розвитком у рибі здатних до люмінесценції мікроорганізмів. Лежана, але припустима в їжу риба, люмінесціює інтенсивним білим кольором із блакитнуватим відтінком.

Світіння такої риби нагадує колір снігу в сонячних променях. У риби, що має ознаки початкового псування, на свіжому розрізі м'язів з'являється яскраве суцільне світіння канаркового кольору.

Уявно зіпсованої риби зябра люмінесціюють яскраво-червоним кольором, на м'язах з'являються яскраво-жовтогарячі плями. При подальшому псуванні у кістках спостерігаються яскраво-червоні плями, що палають, як вогонь. Спиртова витяжка з м'язів свіжої риби люмінесціює блідо-голубим кольором з жовтуватим відтінком; у міру збільшення ступеню псування риби колір люмінесценції стає яскраво-жовтим. Існує можливість для кількісного оцінювання ступеня свіжості риби шляхом фотоелектричних вимірювань інтенсивності люмінесценції за допомоги флуорометрів. Сила

струму, що викає в ланцюгу фотоелемента, пропорційна світловому потоку люмінесценції, який падає на фотоелемент. Попереднє калібрування шкали приладу дозволяє вимірювати інтенсивність люмінесценції без використання еталонів. Люмінесцентні параметри свіжості риби досліджуються в області довжин хвиль 360...365 нм. Відповідно цим параметрам рибу поділяють на два типи. До I-го типу відносять види риб зі слабкими люмінесцентними властивостями, а саме короп, судак, щука, тріска, окунь; до II-го типу – види риб з яскраво вираженою люмінесценцією, наприклад палтус. Нижче наведені значення інтенсивності люмінесценції і критерії свіжості риби обох типів.

5.4. Контроль якості харчових продуктів потенціометричними експрес методами

Потенціометричний метод є стандартизованим методом визначення в харчових продуктах кислотності, вмісту нітратів і нітритів, деяких важких металів тощо. Метод також дозволяє визначати вміст білків в молоці, крохмалю в ковбасах, естерів у спирті, іонів кальцію і магнію в молочних і м'ясних продуктах, калію в зерні і здійснювати багато інших аналізів.

У табл. 5.4.1. наведені приклади застосування метода потенціометричного титрування для визначення показників якості деяких видів харчової продукції.

Визначення вмісту нітратів у фруктово-овочевих консервах

Нітрати – це джерело Нітрогену, одного з основних елементів у харчуванні рослин. Нітрати широко використовують в сільському господарстві, як мінеральні азотні добрива, а в харчових продуктах, як добавки.

Різні рослини мають індивідуальні особливості накопичення нітратів. Існують так звані «накопичувачі» нітратів, що здатні накопичити нітрати вище рівня ГДК. До них належать насамперед зелені листові овочі: салат, ревінь, петрушка, шпинат, щавель, які можуть накопичувати до 2 г/кг нітратів. Буряк може накопичувати до 1,4 г/кг нітратів, капуста білоголова рання - до 0,9 г/кг, інші овочі – значно менше: картопля – до 250 мг/кг, морква – до 400 мг/кг, огірки – до 150 мг/кг. При неправильному застосуванні азотних добрив вміст нітратів у плодах і овочах може значно перевищити вказані вище ГДК.

Показники якості харчових продуктів, що визначаються методом потенціометричного титрування (електрод порівняння – ХСЕ)

Показники	Вид титрування	Рівняння реакції	Індикаторний електрод
Кислотність більшості харчових продуктів	Кислотно-основне – до заданого значення рН	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	Скляний
Вміст NaCl в молоці, молочних продуктах, маргарині, хлібобулочних виробках та ін.	Осаджувальне	$Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN \downarrow$ $Cl^- + Ag^+ \rightleftharpoons AgCl \downarrow$	Срібний I-го роду
	Кислотно-основне – до заданого значення рН	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	Скляний
Вміст загального нітрогену і білків в молоці та молочних продуктах	Кислотно-основне – до заданого значення рН	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	Скляний
Розкислення молока	Кислотно-основні – до заданого значення рН	$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$ $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	Скляний
Вміст соди в молоці	Кислотно-основне – до заданого значення рН	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	Скляний
Кислотність молочних консервів і сухих молочних продуктів	Кислотно-основне – до заданого значення рН	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	Скляний
Вміст цукрів у молочних консервах	Окисно-відновне	$J_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2J^- + S_4O_6^{2-}$	Платиновий
Кислотність і кислотне число жирів і олій	Кислотно-основне	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	Скляний
Йодне число олії	Окисно-відновне	$J_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2J^- + S_4O_6^{2-}$	Платиновий
Перекисне число тваринних жирів і олій	Окисно-відновне	$J_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2J^- + S_4O_6^{2-}$	Платиновий
Число омилення тваринних жирів і олій	Кислотно-основне	$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$	Скляний
Вміст вільних жирних кислот в яєчних продуктах	Кислотно-основне	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	Скляний

Визначення нітратів ґрунтується на вилученні нітратів з плодів і овочів розчином алюмокалієвих галунів з подальшим вимірюванням концентрації нітрат-іонів в екстракті за допомогою іонселективного нітратного електрода.

Метод застосовують для продуктів, в яких вміст хлоридів не перевищує вміст нітратів більш ніж у 50 разів. Підготовка проб свіжих овочів і фруктів. Наважку масою 10 г подрібнюють за допомоги м'ясорубки або терки і поміщують у конічну колбу ємністю 100 або 250 мл. У колбу додають 50 мл екстрагенту – 1%-го водного розчину $KAl(SO_4)_2$, після чого вміст колби ретельно струшують протягом 5 хв.

Підготовка проб сушених овочів і фруктів. Наважку масою 10 г подрібнюють за допомоги м'ясорубки або терки і поміщують у конічну колбу ємністю 100 або 250 мл. У колбу додають 100 мл того ж екстрагенту. Колбу нагрівають на водяній бані протягом 5 хв (до пом'якшення сировини) і охолоджують до кімнатної температури, після чого вміст колби ретельно струшують протягом ще 5 хв.

Підготовка проб соків, напоїв, коктейлів. На 100 мл проби рідкого продукту додають 1 г алюмокалієвого галуна. Далі підготовку проб здійснюють за вищенаведеною методикою. Підготовка проб овочів сімейства хрестоцвітих (капуста та ін.). Екстрагент для овочів сімейства хрестоцвітих, крім галуна, містить калій перманганат і сульфатну кислоту. Для приготування екстрагенту до 1 л 1%-го розчину $KAl(SO_4)_2$ додають 1 г $KMnO_4$ і 0,6 мл концентрованої сульфатної кислоти. Ці добавки сприяють окисненню небажаних органічних речовин, які здатні вивести нітратний електрод з ладу. Побудова калібрувального графіка. Перед початком аналізу проводять калібрування іонселективного нітратного електрода по стандартним розчинам з концентраціями нітрат-іонів, моль/л: 0,0001; 0,001; 0,01 і 0,1. Розчини для калібрування готують на основі 1%-го розчину алюмокалієвого галуна, який виконує роль стабілізатора іонної сили.

Вимірювання електродного потенціалу нітратного ІСЕ проводять, починаючи з більш низьких концентрацій розчинів, промиваючи електрод після кожного вимірювання розчином більш високої концентрації.

За отриманими даними будують калібрувальний графік. На осі абсцис відкладають значення pNO_3 , які у відповідних стандартних розчинах калій нітрату будуть дорівнювати 4; 3; 2 та 1. На осі ординат відкладають відповідне значення потенціалу нітратного електрода – ε , мВ. Крутизна електродної функції, тобто кутовий коефіцієнт нахилу калібрувального графіку повинен дорівнювати 56 ± 3 мВ.

Виконання аналізу. Рідку пробу перемішують і поміщають в скляний стакан. Нітратний ІСЕ і хлорсрібний електрод порівняння промивають декілька разів спочатку дистильованою водою, потім – піддослідним розчином, кожного разу осушуючи фільтрувальним папером. Далі електроди занурюють у пробу і вимірюють потенціал нітратного ІСЕ – ε .

За калібрувальним графіком за одержаними значеннями ε знаходять величину pNO_3 . Для аналізів також можна застосовувати попередньо відкалібровані іонметри зі шкалою, яка виражена у величинах pNO_3 .

Розрахунок результатів аналізу. Вміст нітратів у продуктах в мг/кг знаходять за одержаними значенням pNO_3 користуючись табл. 6.5; 6.6 і 6.7. За остаточний результат аналізу приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень, допустима розбіжність між якими по відношенню до середньоарифметичної величини при $P=0,95$ не повинна перевищувати 30% при вмісті нітратів до 200 мг/кг і 25% – при вмісті нітратів вище 200 мг/кг.

5.5. Контроль якості харчової продукції кондуктометричними експрес-методами

У харчових виробництвах кондуктометричні методи застосовують при дослідженнях харчових біополімерів, барвників, дубильних речовин, у технологіях водоочищення, а також для контролю якості питної і мінеральної води, соків та інших напоїв, молочних продуктів, зерна, овочів, фруктів і т.д. Експрес-методи вимірювання вологості сипучих продуктів ґрунтуються на прямо пропорційній залежності між їх вологістю та електричним опором. Розроблені для цього прилади – електричні вологоміри фактично є кондуктометрами, оснащеними мостами перемінного струму. Під час аналізу необхідну кількість матеріалу вносять до комірки і вимірюють його електропровідність. Чим вологіший сипучий матеріал, тим більшу електропровідність він має. Шкала таких кондуктометрів градується безпосередньо в масових частках вологи. Це найбільш швидкий метод визначення вологості зерна, крохмалю, борошна, цукру-піску, кави та ін. Для кожного виду харчового продукту встановлюють залежність між його електропровідністю і вмістом вологи, будуючи відповідні калібрувальні графіки, за якими і визначають вміст вологи у зразках.

Метод прямої кондуктометрії застосовують у цукровому виробництві для автоматичного контролю концентрації цукрових розчинів. Концентрування цукрових сиропів здійснюється шляхом випаровування у

вакуумних апаратах. При збільшенні вмісту в сиропях сухих речовин до 80%, внаслідок зростання в'язкості, їх електропровідність зменшується у 4 рази, що легко контролюється стаціонарними промисловими кондуктометрами.

Методом кондуктометричного титрування визначають титровану кислотність темнозбарвлених рідких продуктів (вин, плодово-ягідних соків). На момент повної нейтралізації харчових кислот, що містяться у соках, їх електропровідність стрімко знижується або практично відсутня, що дозволяє дуже легко визначити точку еквівалентності.

Визначення кислотності харчових продуктів

Визначення кислотності яєчного порошку

Методика визначення ґрунтується на кондуктометричному титруванні водного розчину яєчного порошку розчином натрій гідроксиду. Величина кислотності яєчного порошку зумовлена наявністю в ньому значної кількості амінокислот, загальний вміст яких може сягати 40 і більше грам у 100 г продукту. Наважку яєчного порошку масою $5 \pm 0,0002$ г розтирають у ступці з незначним об'ємом дистильованої води протягом 3...5 хв. Після чого пробу кількісно переносять у мірну колбу ємністю 250 мл і доводять водою до мітки. Колбу закривають пробкою і екстрагують протягом 25...30 хв на віброзмішувачі. Піпеткою відбирають 20 мл прозорого екстракту, поміщають його в кондуктометричну комірку, додають 20 мл дистильованої води і при безперервному помішуванні титрують 0,01М розчином натрій гідроксиду. Після додання кожної порції титранту, об'єм якої повинен знаходитися в інтервалі 0,1...0,5 мл, реєструють показання кондуктометра.

Далі будують криву кондуктометричного титрування в координатах «W – VNaOH». По перелому на графіку знаходять еквівалентний об'єм NaOH, що пішов на титрування. Кислотність яєчного порошку розраховують за формулою:

$$K = \frac{V_1 V_2 \cdot 100}{10 \cdot V_3 \cdot m}$$

де K – кислотність яєчного порошку, г; V_1 – об'єм мірної колби, мл; V_2 – об'єм розчину NaOH, що пішов на титрування, мл; V_3 – об'єм екстракту, узятий для титрування, мл; m – маса проби досліджуваного продукту, г; 100 – коефіцієнт перерахунку кислотності на 100 г продукту; 10 – коефіцієнт перерахунку концентрації розчину натрій гідроксиду з 0,01 моль/л на 0,1 моль/л.

5.6. Контроль якості харчової продукції хроматографічними експрес методами

Розділення та визначення вуглеводів у продуктах цукрового виробництва. Кількісне визначення вуглеводів у продуктах цукрового виробництва базується на тому, що площі плями на хроматограмі, які утворюють компоненти, лінійно зв'язані з логарифмами їх концентрацій у розчині. Тому спочатку піддають аналізу низку розчинів з різними, але відомими концентраціями компоненту, вимірюють площі одержаних на папері плям і будують калібрувальний графік у координатах «площа плями—логарифм концентрації». Користуючись графіком, визначають вміст компоненту у досліджуваних зразках продуктів.

Метод дозволяє якісно і кількісно ідентифікувати і визначати цукри, у тому числі ті, що не піддаються бродінню. Як носій нерухомої фази застосовують фільтрувальний або спеціальний хроматографічний папір, який містить іоногенні групи. Після екстракції цукрів із зразка фільтрат піддають трикратній розгонці протягом 12 год. Після обробки паперу дифеніламіном плями кожного з цукрів набувають характерного забарвлення.

Після розділення вуглеводи розташовуються на хроматографічному папері від стартової лінії у такому порядку: рафіноза, мелібіоза, лактоза, мальтоза, сахароза, галактоза, глюкоза, фруктоза, ксилоза і арабіноза. Визначення вмісту рафінози. Рафіноза завжди міститься у продуктах цукрового виробництва і заважає поляриметричному визначенню в них вмісту сахарози. Визначення вмісту рафінози у цукровому сиропі і мелясі здійснюють методом висхідної паперової хроматографії. З хроматографічного паперу вирізають смужку довжиною 5 см. На відстані 1 см від нижнього краю паперу олівцем відмічають стартову лінію. Вздовж аркушу паперу олівцем проводять декілька ліній, які розділяють папір на окремі смужки шириною 2 см.

Досліджуваний продукт (цукровий сироп або мелясу) розбавляють дистильованою водою, доки вміст сухих речовин сягне ~20%. Паралельно готують серію стандартних розчинів рафінози з масовою часткою 0,5; 1,0; 1,5 і 2,0%, які повинні містити однакову кількість сахарози. Загальний вміст сухих речовин повинен також сягати 20%. Він контролюється рефрактометричним методом шляхом додання до стандартних розчинів калій хлориду. На стартову лінію паперу у середину кожної смужки мікропіпеткою наносять по 1 мм³ стандартних розчинів рафінози і досліджуваного розчину. Діаметр плями не повинен перевищувати 2...3 мм, відстань між плямами

~2см. Папір сушать просто неба і поміщують у камеру для висхідної хроматографії. Камерою може служити хімічний стакан висотою 8...10 см, який зверху закривають двома скляними пластинками. На дно стакану наливають суміш пропанолу, етилацетату і води у співвідношенні 7:1:2. Між пластинками вертикально опускають хроматографічний папір з нанесеними розчинами, так, щоб його нижній край був занурений у розчинник на глибину ~1 см. Після змочування усієї смужки паперу з її верхнього краю, що виступає над поверхнею скляних пластин, починає випаровуватися розчинник. Це призводить до поступового руху розчинника із сталою швидкістю, яка дорівнює швидкості його випаровування.

Розділення сахарози і рафінози, що містяться у досліджуваному продукті досягається за 90...100 хв. Сахароза зсувається на край паперу, що виступає з камери. Там же знаходяться й інші моносахариди, які не впливають на визначення рафінози. Одержану хроматограму висушують і проявляють, оббризкуючи її з пульверизатору сумішшю 1%-го спиртового розчину α -нафтолу і фосфатної кислоти, узятих в об'ємному співвідношенні 9:1. Для ідентифікації рафінози порівнюють положення забарвлених плям стандартних і досліджуваного розчину на хроматограмі або зіставляючи значення їх R_f . Вміст рафінози у досліджуваній пробі визначають візуальним порівнянням інтенсивності плям, одержаних під час нанесення досліджуваного і стандартних розчинів з різними концентраціями рафінози.

Визначення вмісту натрій хлориду у вершковому маслі методом адсорбційної хроматографії

До деяких сортів вершкового масла додають кухонну сіль, яка є ефективним консервантом і надає продукту певні смакові властивості. Масова частка натрій хлориду у вершковому маслі не повинна перевищувати 1,5% від маси продукту. Стандартизований титриметричний метод визначення натрій хлориду у молочних продуктах (сирах, бринзі, вершковому маслі) із застосуванням аргентум нітрату досить трудомісткий.

Він включає тривале кип'ятіння проб з калій перманганатом і використання значної кількості інших реагентів: KCN , $H_2C_2O_4$, $[Fe(NH_4)(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$, HNO_3 . Тому пропонується визначення $NaCl$, яке ґрунтується на обміні іонів Na^+ із досліджуваної проби та іонів H^+ катіоніту, що знаходиться в H -формі, і наступному аналізі елюату титриметричним методом. Перед початком роботи катіоніт КУ-2 переводять в активну форму, пропускаючи через хроматографічну колонку 30...40 мл 0,1М розчину хлоридної кислоти з швидкістю 2 краплі за секунду. Активованій катіоніт

промивають дистильованою водою об'ємом 100...200 мл для видалення надлишку кислоти. Дистильовану воду пропускають до повної нейтралізації елюату.

Реакцію елюату перевіряють за метиловим оранжевим. Дуже важливо, щоб у хроматографічну колонку не попадало повітря. Тобто на катіонітом постійно повинен знаходитися шар рідини висотою не менш 2...3 см. У хімічному стакані ємністю 100 мл на аналітичних вагах зважують ~5 г масла, піпеткою додають 50 мл дистильованої води і нагрівають стакан на водяній бані до повного розплавлення масла. Вміст стакану перемішують і залишають до розшаровування води і жиру, після чого стакан охолоджують у кристалізаторі з холодною водою.

У застиглому шарі жиру скляною паличкою роблять отвір, через який піпеткою відбирають 10 мл витяжки, яку поміщають у хроматографічну колонку з підготовленим катіонітом. Пробу пропускають з швидкістю 3–4 краплі за секунду. Для видалення кислоти з катіоніту через колонку з такою ж швидкістю пропускають 50 мл дистильованої води. Елюат і промивну воду збирають у конічну колбу. Одержаний розчин елюату титрують розчином NaOH у присутності метилового оранжевого до переходу його забарвлення у жовтий колір. Масову частку натрій хлориду у вершковому маслі (w, мас. %) розраховують за формулою:

$$\omega = MNV / 10 m$$

де M – молярна маса еквіваленту натрій хлориду, г/моль; N – кількість грамеквівалентів титранту (натрій гідроксиду), моль/л; V – еквівалентний об'єм титранту, мл; m – маса наважки вершкового масла. Катіоніт у хроматографічній колонці регенерують після аналізу 20 проб.

Контрольні питання

1. Наведіть методику визначення вмісту жирів у продуктах кондитерського виробництва рефрактометричним методом.
2. Наведіть методику визначення рефрактометричним методом масової частки сухих речовин (вуглеводів) у кондитерських виробах.
3. Наведіть методику фотоколориметричного визначення вмісту білків у молоці, що ґрунтується на ксантопротеїновій реакції.
4. Наведіть методику визначення вмісту цукрів у харчових продуктах, що ґрунтується на реакції їх окиснення до CO₂ розчином калій дихромату.
5. Які Ви знаєте способи фальсифікації горілчаних виробів?
6. Як здійснюють люмінесцентний аналіз фруктових соків і вин? Які показники якості при цьому визначаються?

7. Як здійснюють люмінесцентний аналіз овочів? Як можна визначити при цьому факти захворювання коренеплодів?
8. Наведіть методику потенціометричного визначення кислотності молока.
9. Наведіть техніку потенціометричного визначення вмісту солі у маргарині.
10. Наведіть методику визначення вмісту солі у сирах та сирних продуктах.
11. Як здійснюють контроль солоності підсирної сироватки і рівень демінералізації молочної сироватки кондуктометричним методом?
12. Які види домішок містяться у природній воді? Наведіть методику визначення вмісту сульфат-іонів у питній воді.
13. Які харчові кислоти Ви знаєте? Наведіть методику визначення їх вмісту в тісті та хлібі методом висхідної паперової хроматографії.
14. У чому полягає суть нінгідринової якісної реакції на амінокислоти?

6. ПОРТАТИВНІ ЕКСПРЕС-ЛАБОРАТОРІЇ ДЛЯ АНАЛІЗУ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

Загальна характеристика портативних експреслабораторій Портативні експрес-лабораторії відрізняються високою мобільністю, забезпечуючи експрес-контроль повітряного й водного середовища при виникненні надзвичайних ситуацій, пов'язаних з техногенними аваріями, природними явищами або зумовленими життєдіяльністю людини. Це дає можливість на основі оперативно отриманої інформації вчасно вжити заходів по усуненню або мінімізації руйнівних наслідків для навколишнього середовища й здоров'я людини.

Портативні експрес-лабораторії можуть використовуватися також для санітарно-гігієнічного й екологічного контролю природних джерел питної води, води господарсько-питного призначення; технологічної й стічної води, сільськогосподарської продукції, продовольчої сировини і харчових продуктів. Портативні мобільні експрес-лабораторії мають низку переваг перед обладнанням, встановленим у стаціонарних лабораторіях, завдяки цьому вони знайшли широке застосування в багатьох службах: екологічних, санітарно-епідеміологічних, охорони праці, МНС тощо.

Портативні експрес-лабораторії забезпечують швидке і комплексне обстеження питної води та харчових продуктів за основними нормованими показниками якості і безпечності. При цьому одержання результатів здійснюється в мінімально короткі строки безпосередню на місці відбору проб. Аналізи відрізняються простотою методик проведення вимірювань і тестувань. При експлуатації експрес-лабораторій не потрібні додаткові джерела енергії.

Більшість сучасних портативних лабораторій комплектуються звичайними хімічними тест-засобами. Користувачі при цьому здійснюють аналіз за допомогою найпростіших хімічних методів – крапельних, титриметричних, фотометричних, а також органолептичними методами.

Прикладами таких лабораторій є портативні експрес-лабораторії «Пчелка», «ЭЛИОС», комплект-лабораторії серії «GASTEC» та ін. Апаратурне оформлення більшості експрес-лабораторій створено на основі одного наукового приладу і наборів хімічних тест-систем.

При цьому методичне забезпечення лабораторії адаптовані до даного приладу. Прикладом можуть бути лабораторії серії «LZV», абсолютна більшість аналізів в яких здійснюють за допомоги спектрофотометру. До

складу таких міні-лабораторій звичайно входять набори готових реактивів, тест системи (рис.6.1.-6.2.), термостат, інкубатор, пробовідбірник та інші аксесуари, які займають мінімум місця і зберігаються в безпечній упаковці, що дозволяють здійснювати необхідні аналізи «on site».

В деяких випадках експрес-лабораторії оснащують декількома портативними приладами. Так, у комплектацію лабораторій серії «Експерт» входять кондуктометр, фотоколориметр та іонметри з набором іонселективних електродів; у складі лабораторій серії «MEL» є спектрофотометр, турбідиметр, рН-метр, кондуктометр.

Універсальних портативних лабораторій, які б дозволяли здійснювати аналізи принципово різних за природою та призначенням об'єктів, практичне не існує. Галузеві лабораторії у свою чергу поділяють за напрямками дослідження на екологічні, агрохімічні, мікробіологічні, санітарно-гігієнічні, харчові та ін. Прикладом можуть бути санітарно-харчові лабораторії «СПЭЛ» (рис. 6.3.) і «ВПЭЛ-КП», призначені для контролю над дотриманням санітарного режиму та якості харчової продукції в установах харчування. Існують також численні портативні екологічні лабораторії для визначення стану навколишнього середовища: ґрунту, природної води, сільськогосподарської продукції. Такі лабораторії випускаються цілими серіями: «STH», «SCL», «Aquaquant» та ін.

Останнім часом випускаються спеціалізовані експрес-лабораторії, призначені для аналізу конкретних об'єктів. Такими спеціалізованими експреслабораторіями є міні-лабораторія АКМ-98, призначена для аналізу молока і молочних продуктів або експрес-лабораторія дослідження меду, створена на основі тест-комплекту «Мед». Спеціалізовані компактні міні-експреслабораторії орієнтовані на певного користувача, вони завжди під рукою і містять усі необхідні реагенти та аксесуари для аналізу конкретних об'єктів.



Рис. 6.1. Тест-система «Нітрат-тест»



Рис. 6.2. Тест-система «рН»



Рис. 6.3. Санітарно-харчова міні -експрес-лабораторія «СПЭЛ»

Контрольні питання

1. Дайте загальну характеристику апаратному оформленню портативних експрес-лабораторій, призначених для аналізів харчових продуктів.
2. Надайте характеристику молочних міні-лабораторій серії АКМ. Які показники якості молока можна визначати за допомогою цих лабораторій?
3. Які показників якості меду можна визначити за допомогою портативної експрес-лабораторії «Мед»? Надайте їм коротку характеристику.
4. Вкажіть комплектацію портативних експрес-лабораторії «Експерт». Які компоненти розчинів можна визначити за допомогою лабораторій «Експерт»?
5. Надайте загальну характеристику і наведіть комплектацію санітарнохарчової міні-експрес-лабораторії «СПЭЛ».

7. ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

7.1. Методи визначення кислотності та лужності (Аналіз молока).

Мета: Розглянути методи визначення кислотності та лужності харчових продуктів, на прикладі молока. Закріпити навички і уміння готувати розчини із заданою концентрацією та пригадати способи титрування.

Прилади та реактиви: Прилад типу рН-340 або іономір універсальний ЭВ-74 з набором буферних розчинів для перевірення правильності показань, ваги лабораторні, технічні та аналітичні, водяна баня, конічні колби місткістю 150, 200 см³, конічні колби місткістю 500 см³ з добре підігнаними пробками, склянки місткістю 50 або 100 см³, скляні палички або дерев'яні лопатки, мірні колби місткістю 250 см³, піпетки на 1, 5, 10, 20 см³, бюретка місткістю 25 см³, скляні лійки, термометр спиртовий з діапазоном вимірювань 0-100 °С (і ціною поділки 1 °С, 1%-й). Спиртовий розчин фенолфталеїну, розчин гідроксиду натрію (калію) концентрацією 0,1 моль/дм³, 2,5%-й розчин сірчаноокислого кобальту, розчин соляної (сірчаної) кислоти концентрацією 0,1 моль/дм³, 1%-й спиртовий розчин бромтимолового синього, густе сито або марля, ватний фільтр, порцелянові ступки, мірний циліндр місткістю 50 см³, пергаментний папір.

Теоретичні основи

Кислотність хліба, кондитерських виробів виражається у градусах кислотності. Під градусами кислотності розуміють кількість сантиметрів кубічних розчину гідроксиду натрію (калію) концентрацією 1 моль/дм³, витраченого на нейтралізацію кислот, що містяться в 100 г продукту. Визначення кислотності хліба проводиться згідно з ГОСТ 5670-96, борошняних кондитерських виробів — ГОСТ 5898-87.

Визначення титрованої кислотності молока та молочних продуктів проводять згідно з ГОСТ 3624-92. Кислотність молока та молочних продуктах визначають у градусах Тернера, під яким розуміють об'єм водного розчину гідроксиду натрію (калію) концентрацією 0,1 моль/дм³, необхідного для нейтралізації 100 см³, або 100 г продукту. Свіже молоко не містить кислот у вільному стані. Кислотний характер молока зумовлюється наявністю у ньому білків, кислих солей фосфорної, лимонної та інших кислот, розчинених газів.

Активна кислотність характеризує концентрацію вільних іонів водню і виражається як від'ємний логарифм іонів H^+ . Позначається показник активної кислотності символом рН. Активна кислотність харчових продуктів є важливою їх характеристикою, тому що впливає на склад і життєдіяльність мікрофлори. Розглянемо визначення цього показника на прикладі консервованої продукції. Контроль продукції консервних заводів, а також плодової, ягідної й овочевої сировини проводять потенціометричним методом. Метод визначення рН єдиний для продуктів переробки плодів і овочів, консервів м'ясних і м'ясо-рослинних. Він заснований на вимірюванні різниці потенціалів між двома електродами (вимірювальним і електродом порівняння), зануреними в досліджувану пробу.

Для визначень найчастіше використовують рН-метри зі скляним і хлорсрібним електродами. До кожного приладу додається інструкція з його експлуатації; зберігання електродів повинне проводитися відповідно до цих документів. Точність результатів залежить від стану електродів. Перед проведенням іспитів електроди ретельно промивають дистильованою водою. Якщо прилад використовують для дослідження продуктів, що містять жир, то по завершенні вимірів електроди ретельно протирають ватяним тампоном, змоченим етиловим ефіром, насиченим водою, а потім етиловим спиртом. Перевірку приладу роблять, використовуючи стандартні буферні розчини.

Після кожного вимірювання електроди промивають дистильованою водою. Після закінчення роботи електроди занурюють у дистильовану воду. Причому, виявлено чітко виражену залежність між активною та титрованою кислотністю продукту. Таким чином за результатами вимірювань активної кислотності можна визначити його титровану кислотність за даними довідкових таблиць.

Зверніть увагу на те, що для таких продуктів як печиво, пряники визначається і нормується по стандарту такий показник як лужність. Лужність залежить від вмісту в продукті таких рецептурних компонентів, як сода і амоній. Лужність продукту характеризує кількість кислоти взятої для нейтралізації лугів, що містяться в продукті.

Зміст роботи

Визначення загальної (титрованої) кислотності у хлібі та борошняних кондитерських виробках

Наважку подрібненої м'якушки у кількості 25 г відважують з точністю до 0,01 г. Зразок вміщують у суху пляшку місткістю 500 см³ (типу молочної) з добре підігнаною пробкою. Мірну колбу місткістю 250 см³ наповнюють до

мітки дистильованою водою кімнатної температури. Близько 1/4 води переливають у пляшку з хлібом, який після цього швидко розтирають за допомогою лопатки або скляної палички з гумовою насадкою до отримання однорідної маси без помітних грудочок нерозтертого хліба.

До отриманої суміші приливають всю воду, що залишилась. Пляшку закривають пробкою і енергійно струшують протягом 2 хв, потім залишають у спокої на 10 хв при кімнатній температурі. Після цього суміш знову енергійно струшують протягом 2 хв і залишають у спокої на 8 хвилин:

Зливають верхній рідкий шар через густе сито чи марлю в суху склянку, звідки відбирають по 50 см³ — розчину в дві конічні колби місткістю 100-150 см³ і титрують розчином гідроксиду натрію(калію) концентрацією 0Д моль/дм³, попередньо додавши 2-3 краплини спиртового розчину фенолфталеїну концентрацією 1% до отримання слабо-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1 хвилини.

Кислотність зразка К визначають за формулою:

$$K = V \cdot 2,$$

де К — кислотність досліджуваного зразка, град; V — об'єм гідроксиду натрію (калію) концентрацією 0,1 моль/дм³, витрачений на титрування, см³.

Визначений титрованої кислотності незбираного молока

Для визначення кислотності у конічну колбу місткістю 150 або 200 см³ за допомогою піпетки відміряють 10 см³ молока, додають 20 см³ дистильованої води та три краплини 1 %-го спиртового розчину фенолфталеїну, ретельно перемішують і титрують розчином гідроксиду натрію (калію) концентрацією 0,1 моль/дм³ до появи слабо-рожевого забарвлення, яке відповідає контрольному еталону і не зникає протягом 1 Хвилини.

Контрольний еталон готується так: у конічну колбу місткістю 150 або 200 см³ за допомогою піпетки відміряють 10 см³ молока, додають 20 см³ дистильованої води та 1 см³ 2,5%-го розчину сірчанокислого кобальту, ретельно перемішують. Еталон придатний для роботи протягом однієї зміни.

Кислотність молока у градусах Тернера визначається об'ємом розчину гідроксиду натрію (калію) концентрацією 0Д моль/дм³ у сантиметрах кубічних, витраченого на титрування, помноженого на 10. Розбіжність між двома паралельними вимірюваннями не повинна перевищувати 10Т. Перевірка приладу за стандартним буферним розчином повинна проводитись щодоби.

У склянку місткістю 50 або 100 см³ приливають (40±5) см³ молока або рідких кисломолочних продуктів температурою (20±2) °С і занурюють електроди, через 3—5 с після повного зупинення стрілки знімають показання за шкалою.

Наважку сиру кисломолочного 60 г у пергаментному папері розтирають до однорідної консистенції, потім у пробу вносять датчики і проводять вимірювання, постійно притискаючи пробу до електродів.

Наважку сиру твердого у кількості 20 г вміщують у ступку, додають 20 см³ дистильованої води температурою 40 °С, ретельно розтирають товкачиком, охолоджують до температури 20 °С і проводять вимірювання рН.

Наважку порошку какао у кількості 5 г подрібнюють, змішують у склянці з 50 см³ дистильованої води. Прискорити розчинення можна нагріванням суміші до температури не вище 70 °С з наступним охолодженням до (20—1) °С, у пробу занурюють електроди і проводять вимірювання, не звертаючи уваги на наявність осаду.

Опрацювання результатів вимірювань, визначання загальної похибки. За кінцевий результат вимірювань беруть середнє арифметичне значення результатів обчислень двох паралельних визначень. Визначають відносну і абсолютну похибки.

Аналіз отриманих результатів, висновки і рекомендації. Провести аналіз отриманих результатів, дати порівняльну характеристику застосовуваних методів, оцінити точність аналізу.

Визначення активної кислотності в харчових продуктах.

Приступаючи до аналізу, з підготовленої проби відбирають у стаканчик місткістю 50 см³ таку кількість продукту, щоб забезпечити занурення електродів. Якщо продукт в'язкої, твердої або густої консистенції, то допускається його розведення дистильованою водою вдвічі. Зміни концентрації водневих іонів при цьому не відбудеться через буферні властивості харчових продуктів. Вимір буферної ємності проводиться за методикою, приведеною нижче. Продукт при дослідженні повинний мати температуру 20±2 °С.

Електроди опускають у стаканчик із продуктом і після того, як показання приладу стабілізуються, відраховують значення рН по шкалі приладу. Розбіжності між паралельними визначеннями не повинні бути більш 0,1. Проводять відлік результатів з точністю до першого десяткового знака.

Наближені значення рН розчинів можуть бути визначені за допомогою індикаторних папірців. В аналітичній практиці використовується лакмусовий папір, що має в вихідному стані рожеве фарбування. Його застосовують у тих випадках, коли виникає необхідність визначити зміну реакції середовища від кислої до лужної. При цьому колір паперу з рожевого перетворюється в синій.

Величини рН визначають при використанні універсального індикаторного папера. Смужки універсального індикаторного папера змінюють своє забарвлення при різних значеннях рН від 1 до 14. Для установлення величини рН розчинів за фарбуванням папірця служить шкала, прикладена до фасування індикаторного паперу: кожному значенню рН відповідає визначений колір еталону. Використання індикаторного паперу дозволяє лише приблизно, з точністю до одиниці, визначити значення рН. За правилами використання індикаторного папера його не слід опускати в посудину з досліджуванним розчином, а крапля розчину повинна бути нанесена за допомогою скляної палички на смужку індикатора.

Отримайте зразок баночних консерв і проведіть дослідження за вище зазначеною методикою. Зробіть висновки.

Визначення лужності.

Зважують 25 г продукту (печиво) в конічну колбу на 500 см³, додають 500 см³ дистильованої, перемішують, закривають пробкою, залишають на 30 хвилин, збовтуючи через 10 хвилин, фільтрують, відбирають 50 см³ фільтрату, додають 2 – 3 краплі бромтимолового синього і титрують розчином Н₂SO₄, або НСІ концентрацією 0,1 моль/ дм³ до появи жовтого забарвлення.

Кислотність визначають за формулою:

$$X = \frac{K \cdot V \cdot V1 \cdot 100}{V2 \cdot m \cdot 10} ,$$

К – поправочний коефіцієнт розчину кислоти, градуссах

V – об'єм розчину кислоти, витрачених на титрування, см³,

V1 – об'єм дистильованої води, взятий для розчинення наважки,

V2 – об'єм фільтрату, взятий на титрування,

M — маса наважки, г,

10 – коефіцієнт перерахунку кислоти.

Лужність в градусах перерахунку на сухі речовини визначаються за формулою:

$$X = \frac{X1 \cdot 100}{100 - W},$$

X1 – лужність,

W – масова частка вологи в продукті, %

Результати паралельних досліджень, до другого десяткового знаку.

Отримайте зразок печива і проведіть дослідження за вище зазначеною методикою.

Контрольні питання

1. Що характеризує активна кислотність? Яке значення рН має кисле середовище, лужне, нейтральне?
2. Якими методами визначається активна кислотність?
3. У яких одиницях визначають титровану кислотність хліба та хлібобулочних виробів? Дайте визначення.
4. Наведіть методику визначення загальної кислотності хліба та хлібобулочних виробів.
5. Як визначається титрована кислотність молока?
6. У чому полягають відмінності у визначенні титрованої кислотності молока, рідких кисломолочних продуктів, сметани, сиру твердого та кисломолочного?
7. Наведіть методику визначення лужності кондитерських виробів. Якими речовинами зумовлюється лужний характер цих продуктів?
8. Як вимірюють активну кислотність у харчових продуктах?

ЛІТЕРАТУРА

1. ГОСТ 5898 — 87 Изделия кондитерские. Методы определения кислотности и щелочности.
2. Дробот В.І. Довідник з технології хлібопекарського виробництва. — К.: Руслана, 1998. — 416 с.
3. Ромоданова В.О., Костенко Т.П. Лабораторний практикум з технохімічного контролю підприємств молочної промисловості. — К.: УДУХТ, 1997. — 101с.

7.2. Визначення кальцію і магнію у продуктах харчування.

Мета: Поглибити і закріпити теоретичні знання про харчові джерела мінеральних речовин. Навчитися за допомогою якісних реакцій визначати наявність мінеральних речовин у досліджуваних пробах.

Обладнання і реактиви: колба конічна на 50 мл; циліндр мірний на

25 мл; пробірки скляні хімічні; лійка скляна; папір фільтрувальний; кісткова тканина; сульфатна кислота (0,5 %-ва); амоній оксалат (насич.); амоній гідроксид (насич.); молібденовий реактив, хлорна вода, крохмаль, зразки продуктів, центрифуга, водяна баня, мікробюретка на 2 мл, піпетки на 1 мл, пробірки скляні центрифужні, колби конічні на 25 мл, молоко, амоніак (2 %-вий), амоній оксалат (насич.), сульфатна кислота (5 %-ва), калій перманганат (0,01 Н).

Теоретичні основи

Мінеральні речовини входять до складу всіх тканин організму людини, ферментів і гормонів. Подібно до вітамінів, вони беруть участь у процесах утворення енергії, росту і відновлення організму. Всі ферментативні процеси в організмі відбуваються за участю мінеральних речовин.

Розподіл їх в організмі нерівномірний. Переважно мінеральні речовини знаходяться в кістках людини. Кількість різних мінеральних речовин в організмі неоднакова. Так, одні з них в тканинах людини містяться в грамах. Переважна більшість інших елементів складають 1 : 100 000 і нижче. Причому в період інтенсивного росту і розвитку організму йде значне наростання вмісту мікроелементів, який поступово сповільнюється або припиняється до 17-20 років. Мінеральний склад тіла дорослої людини вагою 70 кг: Са 1510 г (2,2 %), Р 840 г (1,2 %), К 245 г (0,35 %), S 105 г (0,15 %). Сl 105 г (0,15 %), Na 105 г (0,15 %), Mg 70 г (0,1 %), Fe 3,5 г (0,005 %), Zn 1,75 г (0,0025 %), Cu 0,07 г (0,00011 %). Людина потребує цих речовин для формування свого організму і для забезпечення всіх життєво важливих процесів.

За вмістом в організмі та харчових продуктах мінеральні речовини поділяються на макробіоеlementи і мікробіоеlementи. Макробіоеlementи містяться у тваринних і рослинних тканинах у кількостях від цілих відсотків до їх сотих часток (0,01). До цієї групи належать 11 елементів: О, С, Н, N, Са, Р, К, S, Cl, Na, Mg. З них властивості мінеральних сполук (зольних елементів) мають 7: Са, Р, К, S, Cl, Na, Mg, а основою нутрієнтів органічної природи є О, С, Н, N. Мікробіоеlementи знаходяться в організмі і харчових продуктах у кількостях менше тисячних часток відсотка (< 0,001). Мікробіоеlementи слід споживати у надзвичайно малих кількостях (менше 0,02 г щодня). Організм дорослої людини містить всього близько 10 г мікроелементів. До цієї групи належить 21 елемент: Fe, Mn, Zn, Co, Cu, As, Br, I, F, Ni, V, Mo, Sr, Rb, Li, Al, Be, Se, Cr, Si, Sb. Серед мікроелементів виділяють ультрамікробіоеlementи, які зустрічаються у тваринних і

рослинних тканинах у кількостях менше мільйонних часток відсотка (0,000001), наприклад селен. У продуктах харчування і в організмі є лише їхні сліди, проте вони життєво важливі: без них неможливі ніякі життєві процеси. Їх відсутність або нестача може призвести до функціональних порушень та захворювань. Крім того мінеральні елементи поділяються на життєво важливі (незамінні), надлишкові і токсичні мікроелементи.

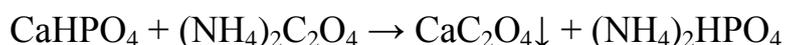
Мінеральні речовини беруть участь в утворенні кислот (P, S, I, F та інші неметали) і основ (усі метали, наприклад, Ca, Na, K, Fe тощо). У продуктах харчування є, як правило, багато різних мінеральних речовин, але в одних продуктах (тваринного походження) переважають речовини кислотного характеру, в інших (рослинного походження) – основні.

Зміст роботи

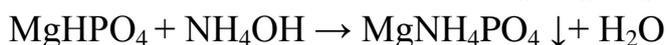
Якісне визначення неорганічних сполук кісткової тканини. До складу кісткової тканини входить вода (50 %), органічні (28 %) і неорганічні (22 %) речовини. Серед неорганічних речовин більшу частину складає кальцій фосфат (85 %), а у значно менших кількостях міститься кальцій карбонат (10 %), магній ортофосфат (1,5 %) і кальцій флуорид (0,3 %). Мінеральні речовини розподілені в органічній речовині кісток у вигляді дуже дрібних включень, їх можна екстрагувати за допомогою 0,5 %-вого розчину хлоридної кислоти.

У колбу поміщають приблизно 5 г подрібненої кісткової тканини, приливають 25 мл 0,5 %-вого розчину сульфатної кислоти і залишають на добу. Неорганічні речовини переходять у розчин.

Виявлення йонів кальцію. У пробірку відфільтровують 3-4 мл витяжки із кісткової тканини і додають 3-4 краплі насиченого розчину амонію оксалату. При наявності у витяжці йонів кальцію випадає білий осад кальцію оксалату:

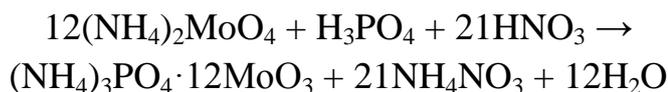


Виявлення йонів магнію. Беруть пробірку з попереднього досліду, у якій визначалися йони кальцію, осад кальцій оксалату відфільтровують. До фільтрату додають 3-4 краплі концентрованого розчину амоніаку. Якщо у витяжці є йони магнію, випадає осад магній-амоній ортофосфату:



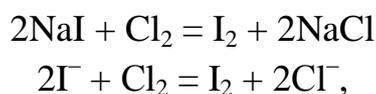
Виявлення ортофосфатної кислоти. У пробірку відбирають декілька мілілітрів профільтрованої витяжки із кісткової тканини, додають 5-6 крапель молібденового реактиву і нагрівають до кипіння. Якщо у витяжці є

йони PO_4^{3-} , то повільно утворюється жовтий кристалічний осад амоній фосфоромолібдату:



Якісне визначення йоду в продуктах харчування. Вміст йоду в організмі залежить головним чином від того, наскільки збагачені ним продукти, що споживаються: з ними людина може отримати близько половини добової дози цього елемента. Людина отримує йод головним чином з їжею і водою. Вміст йоду в м'ясі складає 0,000001 %, в картоплі – 0,0000075 %, а в капусті – до 0,000029 % - тому капуста є з цієї точки зору є дуже цінним харчовим продуктом. Мета роботи визначення йоду в продуктах ринку м. Івано-Франківська.

Хлорна вода відновлює йодид – йон до елементарного йоду:



Йод, що виділяється, можна виявити за допомогою крохмалю (синє забарвлення) або збовтуючи розчин з органічними розчинниками, що набувають у присутності йоду червоно-фіолетового забарвлення.

Кожен продукт (яблуко, волоський горіх, буряк, картоплю, редьку, моркву) подрібнити в ступці по 30 г і залити 30 мл дистильованої води. Протягом 5 хвилин колби з сумішшю збовтати, тобто провести екстракцію.

1 краплю кожного розчину помістити в чашки Петрі, додати 2 краплі хлорної води і 0,5 мл розчину крохмалю. Відмітити у яких чашках з'явилося забарвлення. Зробити висновки.

Визначення вмісту кальцію (мг·%) у молоці. У коров'ячому молоці міститься 140 мг кальцію. Визначення вмісту його проводять за методом де Ваарда: кальцій переводять в оксалат, розчиняють у сульфатній кислоті, при цьому звільняється еквівалентна кількість оксалатної кислоти, яку відтитрують розчином калій перманганату.

У одну пробірку наливають 1 мл розбавленого у 10 разів молока, у другу – 1 мл води (контрольний дослід). У обидві пробірки додають по 0,5 мл насиченого розчину амоній оксалату і залишають стояти 1 годину. Потім проби центрифугують при 3000 об. протягом 10 хв. Рідину зливають з осаду, а у пробірки наливають по 2 мл 2 %-ого розчину амоніаку (для видалення надлишку амоній оксалату), осад каламутять і знову центрифугують. Таку операцію виконують не менше 3-ох разів. Після цього у кожен пробірку додають по 1 мл 5%-ого розчину сульфатної кислоти. Осад перемішують

скляною паличкою до повного розчинення. Вміст пробірок переносять за допомогою підігрітої 5 %-ої сульфатної кислоти у колбу на 25 мл і гарячий розчин титрують із мікробюретки 0,01 н розчином калій перманганату до появи слабо-рожевого забарвлення. Паралельно проводять титрування контрольного досліду. Вміст кальцію розраховують за формулою:

$$C = 0,2(V_1 - V_2) \cdot 100, \quad (2.10)$$

де C – вміст кальцію (в мг %);

0,2 – маса кальцію (мг), яка відповідає 1 мл 0,01 н розчину KMnO_4 ;

V_1 – об'єм (в мл) 0,01 н розчину KMnO_4 , затраченого на титрування дослідної проби;

V_2 – об'єм (в мл) 0,01 н розчину KMnO_4 , затраченого на титрування.

Контрольні запитання

1. Фізіологічне значення мінеральних речовин, класифікація.
2. Основні джерела мінеральних речовин та добові норми їх потреби.
3. Особливості засвоєння мінеральних речовин.
4. Раціональне харчування і вміст в їжі мінеральних речовин.
5. Демінералізуючі чинники.

Література

1. Дуденко Н.В., Павлоцкая Л.Ф., Кривоносов М.В., Кратенко Р.Н. Биологическая химия. – Харьков: Прапор, 1999. – С.22-25.
2. Павлоцька Л.Ф., Дуденко Н.В., Дмитрієвич Л.Р. Основи фізіології гігієни харчування та проблеми безпеки харчових продуктів. – Суми:ВТД «Університетська книга», 2007. – С. 21-27.
3. Пасальський Б.К. Хімія харчових продуктів: Навчальний посібник. – К.: Київ. Держ.торг.-екон.ун-т, 2000. – С.121-140.

7.3. Аналіз рослинних олій: визначення фізико-хімічних показників жиру

Мета: Поглибити теоретичні знання з питань, що стосуються класифікації, будови, властивостей жирів, їх біологічної ролі, використання у харчовій галузі. Дослідити процес емульгування жирів, визначити фізико-хімічні показники жирів.

Обладнання і реактиви: соняшникова олія, етиловий спирт, бензин, CCl_4 , бензен, вода, рослинна олія, розплавлений жир, хлороформ, бромна вода, розчин Na_2CO_3 , KMnO_4 , кристалічний калій дисульфід, харчові олії та жири, реактиви для визначення температури плавлення, кислотного числа,

йодного числа, терези; колби для титрування; бюретки; жир; суміш спирту і ефіру у співвідношенні 1:2, нейтралізована 0,1 н розчином калій гідроксиду до рожевого забарвлення за наявності фенолфталеїну; 0,5 % розчин фенолфталеїну; 0,1 н спиртовий або водний розчин калій гідроксиду, конічні колби з притертими пробками, водяна баня, 96 %-ий етиловий спирт, 0,2 н спиртовий розчин йоду (титр його установлюють за тіосульфатом), 0,1 н розчин натрій тіосульфату, 0,1 %-й розчин крохмалю.

Теоретичні основи

Жири – це повні естери гліцерину і вищих жирних кислот, що відносяться до класу ліпідів. Ліпіди – жироподібні речовини, що входять до складу всіх живих клітин і відіграють важливу роль в життєвих процесах. Ліпіди є основним компонентом клітинних мембран, впливають на їх проникність, беруть участь в створенні міжклітинних контактів, в передачі нервового імпульсу і в м'язовому скороченні, забезпечують захист різних органів від механічних дій. В організмі людини у нормі міститься 10-20 % жиру, у вегетативних частинах рослин – не більше 5 %, а у насінні – 50 % і більше. За хімічним складом ліпіди поділяються на прості і складні. Прості ліпіди – речовини, молекули яких складаються із залишків жирних кислот і спиртів. До них відносяться нейтральні жири і воски, а також ефіри вітамінів А і D з вищими жирними кислотами. Складні ліпіди – речовини, молекули яких крім залишків жирних кислот і спиртів містять також похідні ортофосфатної кислоти (фосфоліпіди), залишки цукрів (гліколіпіди), нітрогенвмісні сполуки, холін, коламін, серин. Ліпіди виконують різноманітні функції. Відносно харчових жирів зазвичай застосовують терміни „жири” і „олії”. Поняття „жири” зазвичай відноситься до тваринних жирів, що знаходяться за кімнатної температури в твердому стані. Виняток становить рідкий рибацький жир. Рослинні олії за кімнатної температури знаходяться в рідкому стані (виключення – тверда пальмова олія). Тваринні жири присутні в молоці і молочних продуктах, свинячому салі, баранячому, яловичому, рибацькому жирі. Рослинні олії (жирні олії) отримують з насіння соняшнику, кукурудзи, сої, арахісу та інших олійних рослин.

Потрібно знати, що ліпіди виконують в організмі людини багато функцій. Енергетична функція – ліпіди є джерелом енергії. При окисненні в організмі 1 г жиру виділяється 9 ккал (37,66 кДж). За рахунок жирів забезпечується 25-35 % добової потреби в енергії. Регуляторна функція – ліпіди є важливими факторами регулювання обміну води в організмі. При окисненні 100 г жиру виділяється 107 г ендогенної води, що має особливе

значення в екстремальних умовах (наприклад, при недостатньому надходженні води ззовні). Пластична функція – ліпіди входять до складу клітинних і позаклітинних мембран усіх тканин у вигляді ліпопротеїдів і таким чином беруть участь у окисно-відновних процесах, біосинтезі білку, транспорті речовин у клітині. Із ліпідів утворюються деякі гормони (статеві, кори наднирників), а також вітаміни групи D. Захисна функція – ліпіди шкіри і внутрішніх органів захищають організм людини і тварин від переохолодження (заважають віддачі тепла), а також від механічних пошкоджень органів. Ліпіди, що виділяються сальними залозами надають шкірі еластичність і захищають її від висихання. Жири є розчинниками вітамінів А, D, Е, К, F і сприяють їх засвоєнню. З харчовими жирами в організм надходять ряд біологічно активних речовин, таких як фосфатиди, поліненасичені жирні кислоти (ПНЖК), стерини та ін. Жири покращують смакові якості їжі, підвищують її поживну і енергетичну цінність.

Зміст роботи

Розчинність жирів у різних розчинниках. Помістити у 5 пробірок по 2 краплі соняшникової олії і додати в них по 1 мл таких розчинників: етиловий спирт, бензин, CCl_4 , бензен, вода. Вміст пробірок струсити. Зазначте, які речовини є добрим розчинником жиру?

Визначення ступеня ненасиченості жирів. Беруть 2 пробірки. У одну з них вносять 1 краплю рослинної олії, у іншу - 1 краплю розплавленого жиру. У обидві пробірки додати декілька крапель (3-5) хлороформу до розчинення жиру. Потім додають із бюретки бромну воду, старанно збовтують вміст пробірок. Бромну воду доливають доти, поки не з'явиться стійке жовте забарвлення. За кількістю витраченої бромної води роблять

Окиснення рослинних олій. Визначення ступеня окиснення жирових продуктів – важливий чинник, який свідчить не лише про їхню якість, а й про можливість негативного впливу продуктів окиснення на стан здоров'я населення, вражаючи серцево-судинну, нервову системи та шлунково-кишковий канал. Помічено, що жир, який містить лінолеву і міристинову кислоти у співвідношенні 9:1, має підвищену стійкість до окиснення. Встановлено також, що олії з високим вмістом олеїнової кислоти мають набагато більшу стійкість до окиснення, ніж олії із звичайним її вмістом. Стійкість жирів залежить від ступеня їх ненасиченості та вмісту в них токоферолів.

Поміщають у пробірку по 2 краплі рослинної олії, 2 краплі розчину натрій карбонату, 2 краплі водного розчину KMnO_4 . Струшують вміст пробірки. Що доводить реакція? Запишіть рівняння реакції.

Акролейнова проба на жири. У пробірці перемішати дрібку калій дисульфїту з 2 краплями рослинної олії, прогрїти суміш до появи пари. Обережно понюхати. Запишіть спостереження та хїмїзм процесу.

Визначення фізико-хїмїчних показників якості жирів та олій.

Температура плавлення жиру – температура, за якої жир переходить із твердого стану в рідкий. Оскільки натуральні жири є сумішшю триацилгліцеридів, що мають різні температури плавлення, перехід їх в рідкий стан відбувається в межах деякого інтервалу температур. Температура плавлення залежить від специфічних особливостей ацилгліцеридів і від їх жирокислотного складу. Температура плавлення насичених жирних кислот зростає зі збільшенням молекулярної маси. На температуру плавлення ненасичених жирних кислот впливає наявність подвійного зв'язку і стереоконфігурації молекули.

Невелику кількість зразка жиру, який досліджують, нагрівають у фарфоровій чашці на водяній бані до повного розплавлення. Сухий, відкритий з двох країв капіляр із тонкого скла з внутрішнім діаметром 1,0...1,2 мм та довжиною 50-60 мм заглиблюють одним краєм в розплавлений жир на 10 мм. Капіляр з жиром витримують на льоду. Після цього капіляр прикріплюють до термометра з допомогою тоненького гумового кільця таким чином, щоб стовпчик жиру знаходився на одному рівні з ртутною кулькою термометру. Потім капіляр занурюють в стакан з водою, температура якої 15-18 °С, на 3-4 см. Помішуючи нагрівають воду. Фіксують температуру, за якої жир в капілярі починає підніматись; визначення проводять 2 рази. За результат приймають середнє арифметичне значення двох паралельних визначень, які не повинні відрізнитися більш ніж 0,5 °С.

Визначення кислотного числа. Кислотне число – характеризує кількість вільних жирних кислот, що містяться у жирі. Визначається в мм КОН, який пішов на нейтралізацію вільних жирних кислот у 1 г жиру. Кислотне число (КЧ) – залежить від якості жиру, способу його отримання, умов зберігання та інших факторів. Кислотне число відноситься до регламентованих ДСТУ показників: для нерафінованих КЧ допускається до 6 мг КОН.

3-5 г жиру попередньо розтоплюють на водяній бані з температурою 50-60°C і розчиняють у 50 мл нейтральної спиртово-ефірної суміші у витяжній шафі при вимкнутих пальниках.

До прозорого розчину доливають 3-4 краплі фенолфталеїну і при постійному збовтуванні титрують розчином калій гідроксиду до зміни забарвлення. Якщо у процесі титрування лугом розчин помутніє, то для його освітлення необхідно додати нейтральної суміші розчинника. Для запобігання спалахування спиртово-ефірної суміші титрування треба проводити у витяжній шафі при вимкнутих пальниках. Кислотне число (Кч) визначають за формулою:

$$K_{\text{ч}} = \frac{a \cdot k \cdot 5,61}{m}, \quad (2.3)$$

де: а – кількість 0,1н розчину лугу, затраченого на титрування, мл;

к – коефіцієнт поправки на титр 0,1 н;

5,61 – коефіцієнт перерахунку мілілітрів 0,1 н розчину КОН в міліграми;

м – наважка жиру, г.

Визначення йодного числа. У конічну колбу з притертим корком відважують 0,1 г твердого жиру, який попередньо розтоплюють на водяній бані, нагрітій до 50-60°C, і олії з точністю до 0,00002 г. Потім доливають 30-40 мл 96 %-го етилового спирту або 10 мл хлороформу. Для повного розчинення жиру колбу ставлять на водяну баню з температурою 40-50°C при вимкненому пальнику. Розчин жиру охолоджують до кімнатної температури, додають 25 мл 0,2 н спиртового розчину йоду і 200 мл дистильованої води. Колбу закривають корком, вміст добре збовтують і залишають стояти 5 хв., після чого швидко відтитровують 0,1 н розчином натрій тіосульфату. Коли розчин набуде світло-жовтого кольору, до нього приливають 0,5-1 мл 1 %-го розчину крохмалю і титрують до повного знебарвлення.

Паралельно проводять контрольний дослід (без жиру). Йодне число (Iч) обчислюють за формулою:

$$I_{\text{ч}} = \frac{(A - B) \cdot 0,0127 \cdot k \cdot 100}{m},$$

де А – кількість 0,1 н розчину натрій тіосульфату, затраченого на титрування контрольного розчину, мл;

В – кількість 0,1 н розчину натрій тіосульфату, затраченого на титрування досліджуваної проби, мл;

0,0127 – кількість грамів йоду, еквівалентна 1 мл точно 0,1 н розчину натрій тіосульфату;

100 – коефіцієнт перерахунку на відсотки;

м – наважка жиру, г;

к – коефіцієнт поправки на титр 0,1 н розчину натрій тіосульфату.

Контрольні запитання

1. Класифікація ліпідів, навести приклади.
2. Записати схему лужного гідролізу жиру.
3. Властивості жирів та застосування.
4. Навести приклади продуктів з високим вмістом жирів.
5. Яка різниця між тваринними та рослинними жирами?

Література

1. Голубев В.Н. Основы пищевой химии. – М.: МГЗИПП, 1997. – 222 с.
2. Мартинчик А.Н. и др. Физиология питания, санитария и гигиена / А.Н. Мартинчик и др. – М.: Мастерство; Высш.шк., 2000. – 192 с.
3. Ластухін Ю.О. Хімія природних органічних сполук: навч. посіб./ Ю.О. Ластухін. – Л.: Нац. ун-т «Львів, політехніка»; Інтеллект-Захід, 2005.– 560 с
4. Скуратовская О.Д. Контроль качества продукции физико-химическими методами / О.Д. Скуратовская. – М.: ДеЛи принт, 2001 – 141с.

7.4. Визначення вмісту натрій хлориду у вершковому маслі, методом іонообмінної хроматографії з катіонітом.

Мета: оволодіти прийомами виділення і кількісного аналізу компонентів розчинів речовин методом іонообмінної хроматографії.

Реактиви і обладнання (для 1 підгрупи): Хлоридна кислота, $c=70$ г/л – 100 см³; Вода дистильована; Катіоніт КУ-2 (безводний) – 15 г; Метилловий оранжевий; Натрій гідроксид, 0,1 н розчин – 30 мл; Вершкове масло – 5 г; Пористий матеріал (губка); Бюретка місткістю 25 мл – 1 шт; Хімічні склянки місткістю 100 мл – 1 шт; Піпетка місткістю 10 мл – 1 шт; Циліндр місткістю 50 мл – 1 шт; Ваги технічні; Електрична плитка.

Теоретичні відомості

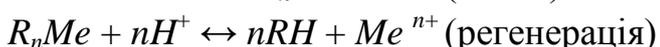
В основі іонообмінної хроматографії лежить зворотній стехіометричний обмін іонів, що містяться в розчині, на рухливі іони речовин, званих іонообмінниками або іонітами. Розділення суміші іонів, що містяться в розчині, ґрунтується на різній здатності їх до обміну з іонами іоніту.

Синтетичні органічні іонообмінники за знаком заряду іонів, які обмінюються, діляться на дві групи: на катіоніти і аніоніти (існують також амфотерні іоніти – амфоліти, здатні здійснювати одночасний обмін катіонів та аніонів). До першої групи відносяться речовини, що мають властивості кислот; вони представляють собою продукти полімеризації стиролу або конденсації фенолу і його похідних з формальдегідом. У результаті спеціальної обробки до їх складу вводяться активні кислотні групи: $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{COOH}$; $-\text{OH}$ та інші.

Внаслідок того, що активні групи структурно пов'язані з органічним скелетом, вони не можуть переходити в розчин. Рухливими є тільки водневі іони цих груп або катіони, які їх замінюють. Другу групу утворюють речовини, які мають властивості основ, здатні до обміну аніонів; це властивість визначається присутністю в них амінних або імінних груп.

Процеси обміну і регенерації іонообмінників можуть бути виражені наступними рівняннями:

катіоніти



де RH – катіоніт в водневій формі; Me – катіони;

аніоніти



де $R'OH$ – аніоніт в гідроксильній формі; An – аніони.

Іонообмінний процес можна розглядати як гетерогенну хімічну реакцію між активними групами іонообмінника і іонами розчину, що протікає відповідно до закону дії мас. Іонообмінні речовини, які застосовуються в хімічному аналізі, повинні задовольняти ряд вимог: бути хімічностійкими в різних середовищах, механічно міцними в сухому і особливо в набряклому стані, володіти великою поглинальною здатністю, володіти повною оборотністю процесів обміну.

Іонообмінна здатність залежить від рН середовища, концентрації розчину, який хроматографується, природи іонів, які поглинаються та інших факторів. Іонообмінний хроматографічний аналіз не вимагає складної апаратури, і дозволяє розділяти й аналізувати суміші іонів з близькими властивостями.

Техніка проведення хроматографічного аналізу. Основним приладом для проведення колонкової хроматографії є хроматографічна

колонка, яка складається з скляного або металевого циліндра, заповненого порошкоподібним або волоконним матеріалом, сорбентом або носієм. Розмір колонки залежить від якості вихідних речовин, що підлягають хроматографуванню. Для мікроаналізу використовуються хроматографічні колонки діаметром 1-2 мм і висотою кілька сантиметрів. Для промислових цілей споруджуються хроматографічні колонки висотою кілька метрів і діаметром до одного метра.

Заповнення колонки пористим матеріалом є важливою операцією. Від величини зерен сорбенту або носія і щільності його упаковки залежить швидкість фільтрації і степінь поглинання аналізованої суміші в колонці. Для заповнення хроматографічних колонок використовується сорбент певного гранулометричного складу. Більші зерна сорбенту подрібнюються, дрібна фракція видаляється шляхом просіювання сорбенту через набір сит.

Колонку можна заповнювати порошкоподібним матеріалом у сухому вигляді або у вигляді суспензії в якійсь рідині. Спосіб заповнення трубки сухим пористим матеріалом має ряд недоліків. Так, наприклад, при фільтрації рідини через сухий матеріал в його порах залишається значна кількість бульбашок повітря, які знижують "робочу поверхню" пористого матеріалу і порушують режим потоку рідини. Істотним недоліком сухого методу є те, що багато сорбентів і носіїв, які застосовуються в хроматографічному аналізі, мають здатність до набухання, що призводить до постійної зміни багатьох параметрів, які характеризують режим роботи колонки. Іноді набряклий матеріал настільки щільно заповнює всі пори, що фільтрація рідини припиняється. У деяких випадках розвивається надзвичайно сильне набухання, що приводить до розриву колонки. Щоб усунути ці недоліки, колонку заповнюють сорбентом у вигляді суспензії. Для видалення бульбашок повітря суспензію нагрівають до 70-80 °С.

При роботі з набухаючими матеріалами приготувану суспензію необхідно витримати в розчині впродовж 1-2 діб, перш ніж вносити її в колонку, оскільки процес набухання відбувається іноді дуже повільно.

Іоніти, які використовуються в хроматографічному аналізі, вимагають попередньої обробки. Отримані синтетичним шляхом, вони можуть бути забруднені продукти реакційного середовища, різного роду іонами і розчинними низькомолекулярними компонентами. Промивання зерен іоніту проводять розчином хлоридної кислоти (1:1) до повного видалення іонів заліза, потім водою до нейтрального середовища. Відмивання сорбенту зручніше проводити динамічним методом в адсорбційних колонках при

мінімальній швидкості руху промивного розчину. Очищений таким чином іоніт переводять в певну іоногенну форму, наприклад, в H^+ -форму для катіонів і в OH^- -форму для аніонітів. Для переводу в H^+ -форму катіоніти в тій же колонці промивають 5-6%-ним розчином хлоридної кислоти до припинення зміни кислотності фільтрату, а потім дистильованою водою до нейтральної реакції промивних вод.

Зміст роботи

Метод ґрунтується на виділенні натрій хлориду з молочних продуктів і визначенні його в катіонообмінній колонці.

Підготовка хроматографічної колонки.

15 г катіоніту КУ-2 (в перерахунку на безводний катіоніт), зваженого з похибкою не більше 0,1 г, вміщують на 24 год в хімічну склянку з дистильованою водою. Набряклий катіоніт разом з водою через лійку переносять у скляну трубку завдовжки 700-800 мм з внутрішнім діаметром 12-15 мм або в бюретку місткістю 25 см³, на дно яких кладуть скляну вату або інший пористий матеріал (рис. 1). Частинки катіоніта мають щільно прилягати одна до одної, контакт катіоніта з повітрям неприпустимий.

Через колонку пропускають, регулюючи за допомогою крана, 100 см³ розчину хлоридної кислоти (70 г/дм³) зі швидкістю 1 крапля в секунду. Потім катіоніт промивають з тією ж швидкістю дистильованою водою до нейтральної реакції за метиловим оранжевим. Кожну наступну порцію рідини необхідно доливати, як тільки рівень її у колонці досягне верхнього краю катіоніту. **Необхідно стежити, щоб меніск рідини ніколи не опускався нижче верхнього краю катіоніту.**

Регенерування хроматографічної колонки.

Між двома процесами регенерації допускається досліджувати 20 проб сиру, бринзи, сирних виробів або 100 проб вершкового масла.

Іонообмінну колонку регенерують пропусканням через неї 50 см³ розчину хлоридної кислоти (50 г/дм³) зі швидкістю 2-3 краплі в секунду, з наступним промиванням дистильованою водою з тією ж швидкістю до нейтральної реакції за метиловим оранжевим. У разі меншого числа визначень колонку слід регенерувати щодня.

Перевірка хроматографічної колонки.

Придатність катіоніту для проведення аналізу перевіряють періодично, пропускаючи через катіонообмінну колонку 5 см³ розчину хлориду натрію, з наступним промиванням катіоніту дистильованою водою в кількості 50 см³. Фільтрат разом з промивними водами титрують розчином натрій гідроксиду.

Об'єм натрій гідроксиду, який пішов на титрування, може відрізнятись не більше ніж на $0,2 \text{ см}^3$ від взятих 5 см^3 розчину натрій хлориду.

Проведення хроматографування

Для виділення натрій хлориду зважують 5 г вершкового масла з похибкою не більше $0,01 \text{ г}$ в склянці місткістю 100 см^3 . Потім піпеткою додають у склянку 50 см^3 дистильованої води. Вміст склянки нагрівають до розплавлення вершкового масла, ретельно перемішують і залишають у спокої до підняття жиру наверх і його застигання. При необхідності охолодження склянку після підняття наверх шару жиру вміщують в холодну дистильовану воду. Скляною паличкою роблять у шарі вершкового масла отвір, через який піпеткою відбирають 10 см^3 витяжки, переносять у колонку і фільтрують зі швидкістю 3-4 краплі в секунду. З тією ж швидкістю колонку промивають 50 см^3 дистильованої води. Фільтрат разом з промивними водами титрують розчином $0,1 \text{ н}$ натрій гідроксиду в присутності 2-3 крапель метилового оранжевого до отримання солом'яно-жовтого кольору. Масову частку натрій хлориду обчислюють за формулою:

$$X = V \cdot K \cdot 0,585,$$

де V – об'єм $0,1 \text{ н}$ розчину натрію гідроксиду, витрачений на титрування, см^3 ;

K – коефіцієнт поправки до $0,1 \text{ н}$ розчину натрій гідроксиду;

$0,585$ – титр розчину гідроксиду натрію за натрій хлоридом, помножений на 100 і поділений на величину маси наважки продукту.

За остаточний результат аналізу приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень, допустимі розбіжності між якими не повинні перевищувати для вершкового масла $0,1\%$.

Контрольні запитання

1. У чому суть іонообмінної хроматографії?
2. Дайте визначення поняттям «катіоніт» і «аніоніт». Які функціональні групи вони містять?
3. Напишіть реакції обміну і регенерації катіонітів і аніонітів в загальному вигляді і для даного визначення.
4. Яка будова катіоніту КУ-2? Як відбуваються процеси обміну і регенерації катіоніту КУ-2?
5. Що з себе представляють амфотерні іоніти – амфоліти?
6. Від яких факторів залежить іонообмінна здатність іонітів?
7. Яка мета використання іонообмінної хроматографії в аналітичній хімії?
8. Які переваги і недоліки іонообмінної хроматографії?

Література

1. Барковский В.Ф., Горелик С.М., Городенцева Т.Б. Физико-химические методы анализа. - М., 1972.
2. Алесковский В.Р., Бардин В.В. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. - Л., Химия. 1988.
3. Петрухин О.М. Практикум по физико-химическим методам анализа. - М., Химия. 1987.
4. Основы аналитической химии. Практическое руководство. /Под ред. Ю.А.Золотова. - М., Высшая школа. 2001

7.5. Аналіз продукції та сировини для горілчано-лікерних виробів та виноградних вин

Мета роботи: освоїти технологію купажування і оцінки якості лікеро-горілчаних та винних виробів

Теоретичні відомості

Готування суміші з окремих складових частин виробу називається купажуванням, а отримана суміш — купажем. Купажування проводять у купажних чанах циліндричної форми, виготовлених з нержавіючої сталі або емальованого металу. Для розмішування в чані є лопатева або пропелерна мішалка. Складання купажу проводять у певній послідовності. У купажний чан набирають передбачені рецептурою спиртовані соки, морси, настої або ароматні спирти й до них додають ректифікований спирт і більшу частину води, призначеної для готування купажу. Після ретельного перемішування до суміші додають цукровий сироп, барвники, лимонну кислоту, інші складові частини й доливають воду для доведення об'єму купажу до заданого, після чого купаж ретельно перемішують. Така послідовність складання купажу викликана необхідністю якнайбільше знизити концентрацію спирту перед додаванням цукрового сиропу, щоб запобігти можливому випаданню в осад сахарози.

Синтетичні барвники й лимонну кислоту додають в купаж у вигляді водяного розчину, ефірні масла й ванілін – у вигляді спиртового розчину.

Цукровий сироп, внесений у купаж, повинен мати температуру не вище 20° С, щоб уникнути випару спирту й ароматичних речовин.

Із приготовленого купажу відбирають середню пробу й передають у лабораторію для аналізу. Якщо виявляється невідповідність приготовленого купажу встановленій рецептурі по вмісту спирту, екстракту, сахарам або

кислотам, купаж коректують додаванням необхідних компонентів, знову перемішують і проводять повторний аналіз.

Вимоги до фізико-хімічних показників горілок наведені в табл. 1.

Лікери-горілчані вироби за органолептичними показниками мають відповідати кольору, смаку, аромату, які передбачені рецептурою, а фізико-хімічні показники наведені в табл. 2.

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники горілок

Показники	Норми для горілок			
	Російська, Столична, Московська	Пшенична	Посольська	Особливі горілки
Вміст етилового спирту (міцність), об'ємні частки, %	40	40	40	40-45
Лужність 100 мл горілки, мл 0,1 н. розчину HCl, не більше ніж	3,5	3,0	3,5	3,5
Вміст альдегідів у перерахунку на оцтовий, мг/л безводного спирту, не більше ніж	8	3	6	8
Вміст сивушного масла в перерахунку на суміш ізоамілового і ізобутилового спиртів, мг/л безводного спирту, не більше ніж	4	3	4	4
Вміст ефірів у перерахунку на оцтоуетиловий ефір, мг/л безводного спирту, не більше	30	25	25	30
Проба на метиловий спирт з фуксинсірчаною кислотою	Витримує			

Таблиця 2

Фізико-хімічні показники лікери-горілчанних виробів

Група виробів	Вміст			
	спирту, % об.	загального екстракту, г/100 мл	цукру, г/100 мл	кислот в перерахунку на лимонну, г/100 мл
Лікери міцні	35...45	32...50	32...50	0,0...0,5
Лікери десертні	25...30	39...47	35...45	0,0...0,7
Креми	20...23	50...60	49...60	0,0...0,5
Наливки	18...20	29...47	28...40	0,2...1,0
Пунші	15...20	34...43	33...40	0,0...1,3

Настійки солодкі	16...25	9...23	8...23	0,0...0,9
Настійки напівсолодкі	30...40	10...12	9...10	0,0...0,8
Напої десертні	12...16	15...32	14...30	0,2...1,0
Аперитиви	15...35	5...20	4...18	0,2...0,7
Настійки гіркі й бальзами	30...60	–	–	0,0...0,5

Визначення органолептичних показників

Органолептичні показники горілок і лікерних виробів визначають за зовнішнім виглядом (наявність сторонніх зважених часток, осаду, якості закупорки і наклеювання етикеток), а також з, повного наливу.

Колір і прозорість напівфабрикатів і готових виробів аналізують у пробірках з безбарвного скла (для соків об'єм проба 100 мл, для готових виробів – 10 мл) у світлі, що проходить, або на світовому екрані.

Досліджуючи горілки, проводять порівняльну оцінку за кольором і прозорістю зразка, що аналізується, з дистильованою водою. Колір лікоро-горілчаних виробів визначають, використовуючи набір кольорових еталонів.

Смак та аромат горілки та лікоро-горілчаних виробів оцінюють так: 50 мл виробу наливають у дегустаційний бокал, перемішують вміст і відразу досліджують на смак та аромат. Якщо є еталони, рекомендується провалити порівняльну дегустацію горілки.

Зміст роботи

Визначення вмісту спирту

Спиртові соки, морси, готові лікоро-горілчані вироби утримують розчинні екстрактивні речовини (цукор, кислоти, кольорові та ін.), тому для визначення дійсного вмісту спирту їх попередньо переганяють і в одержаному дистиляті визначають вміст спирту скляним спиртоміром або зануреним рефрактометром.

Прилади і посуд: перегінна установка, скляний спиртомір, мірна колба місткістю 200...250 мл, перегінна колба місткістю 500 мл, термометр, рефрактометр.

Техніка аналізу. Аналіз проводять за відомою методикою, з урахуванням деяких особливостей. У мірну колбу набирають пробу температурою 20 °С і переливають її в колбу для перегонки. Залишки проби змивають дистильованою водою (не більше як 100 мл) у перегінну колбу. Потім у мірну колбу наливають 10...15 мл дистильованої води і використовують її як приймальну.

Коли приймальна колба наповниться на 3/4 об'єму, перегонку припиняють. Вміст приймальної колби з температурою 20 °С доводять до мітки дистильованою водою, ретельно перемішують і визначають концентрацію спирту за допомогою скляного спиртоміра або зануреного рефрактометра.

Визначення кислотності

Вихідна сировина і готові вироби утримують різні кислоти, тому їх вміст визначають методом нейтралізації з використанням лугу і бромтимолового синього як індикатора. Кислотність виражають в міліграмах лимонної кислоти, яка міститься в 100 мл виробу.

Посуд і реактиви: конічні колби місткістю 100...250 мл, мірні піпетки на 10 і 100 мл, скляна паличка. Біла фарфорова пластина, рН-метр, 0,1н розчин гідроксиду натрію, розчин бромтимолового синього.

Техніка аналізу. 10 мл зразка, що аналізується, піпеткою переносять у конічну колбу місткістю 100...250 мл, додають 50 мл свіжо-кип'яченої дистильованої води для слабозабарвлених виробів і 100 мл – для сильно забарвлених. Вміст колби перемішують скляною паличкою і титрують 0,1н розчином гідроксиду натрію. Після кожних чотирьох крапель лугу, що додають у колбу, досліджуваний розчин перемішують паличкою і виносять краплю на білу фарфорову пластину. Краплю з колби змішують з індикатором. Титрування виконують до появи світло-зеленого забарвлення, утворюється при змішуванні крапель. При використанні рН-метра титрування ведуть до рН=7.

Вміст кислот розраховують за формулою:

$$K = V \cdot 0,007 \cdot 10 \text{ мг лимонної кислоти в } 100 \text{ мл виробу,}$$

де К – витрати 0,1н, розчину гідроксиду натрію на титрування, мл;
0,007 – кількість лимонної кислоти, що відповідає 1 мл 0,1 н розчину гідроксиду натрію, мг; 10 – коефіцієнт для перерахунку на 1 л виробу.

Методика розрахунку купажу

Лікоро-горілчані вироби готують шляхом змішування їх окремих частин. Змішування окремих частин виробу називають купажуванням, а одержану суміш – купажем. Напої купажують згідно з рецептурами, які побудовані за такою схемою:

1. назва виробу;
2. показники (аналітичні та органолептичні);
3. склад купажу на 1000 дал (перелік компонентів, що входять до складу виробу, та їх кількість);
4. витрата інгредієнтів – рослинної сировини і основних матеріалів, кг на 100 дал;
5. середні дані про компоненти, що використовуються у рецептурі.

При розрахунку купажу враховують, що вміст екстракту, цукру і органічних кислот у виробі складається з їх вмісту в напівфабрикатах і

сировині. Так, щоб визначити вміст цукру, підсумовують його показники в спиртованих соках, морсах, товарному цукрі; вміст органічних кислот встановлюють за їх вмістом у спиртованих соках, морсах і лимонній кислоті, яка утримується в інвертному цукрі та тієї, що пішла на доведення кислотності згідно, з вимогами рецептури.

Вимоги до оформлення роботи

Результати купажу оформлюють у вигляді розрахунку, із знісенням отриманих даних у купажний лист.

Таблиця 3

Купажний лист

Компоненти купажу	Одиниця вимірювання	Кількість	Коефіцієнт переводу	Об'єм, дал	Аналітичні данні		Загальний вміст	
					Міцність, % об.	Сахар, %	Спирту, дал·%об.	Сахару, дал·%
Сухий білий виноматеріал	дал	835,0		835,0	10,5		8767,5	
Спирт-ректифікат	Дал б. с.	87,04	—	90,67	96	—	8704,3	—
Настій інгредієнту	дал	15,00	—	15,00	40	—	600,0	—
Цукор	кг	925,4	0,062	59,33	—	99,75	—	10000
Разом	—	—	—	1000,0	18,07	10,0	18071,8	10000

Контрольні запитання

1. Правила відбору середньої проби: а) спиртованих соків; б) горілки; в) лікєро-горілочаних виробів.
2. Вимоги до якості: а) спиртованих соків; б) горілки; в) лікєро-горілочаних виробів.
3. Чому для визначення вмісту спирту і загального екстракту лікєро-горілочані вироби попередньо переганяють?
4. Як визначають кислотність соків і лікєро-горілочаних виробів?
5. Як визначають органолептичні показники лікєро-горілочаних виробів?
6. Які ознаки покладені в поділ лікєро-горілочаних виробів на групи?
7. Основи методики розрахунку купажу.
8. Як визначають при розрахунку купажу витрата: а) екстрактивних речовин; б) цукру; в) лимонної кислоти; г) спирту; д) води?

7.6. Визначення вмісту вітамінів у овочах і фруктах. Якісні реакції на вітаміни

Мета: Поглибити знання про значення для життєдіяльності організму людини жирно- і водорозчинних вітамінів та їх харчові джерела; вивчити якісні реакції визначення наявності вітамінів у досліджуваних пробах.

Обладнання і реактиви: предметне скло; крапельниця; розчин риб'ячого жиру в хлороформі; концентрована сульфатна кислота, пробірки; піпетки; риб'ячий жир; хлороформ; аніліновий реактив (15 частин аніліну і 1 частина концентрованої хлоридної кислоти); розчин бром у хлороформі (1:60), токоферол (0,1 % спиртовий розчин); концентрована нітратна кислота; сахароза (порошок), 0,05 % розчин вікасолу (вітаміну К); 0,025 % розчину цистеїну; 10 % розчин натрій гідроксиду, 5 % розчин тіаміну (вітамін В₁), 5 % розчин калій гексаціаноферату (II), термостат; крапельниці; 1 % розчин аскорбінової кислоти; 10 % розчини натрій гідроксиду і хлоридної кислоти; 1% розчин ферум (III) хлориду; 0,01 % розчин метиленової сині, мірні колби на 100 мл; мірний циліндр на 50 мл; конічні колби ємністю 100 мл; дві мікробюретки; піпетки ємністю 1, 2, 5 і 10 мл; хімічні стакани; каструля ємністю 0,5 л; пробірки; ваги з наважками; штатив для бюреток; ножі, ложки, електрична плита, скляна паличка, 1 % розчин крохмалю, розчин йоду, розчин калій йодату, 2 %-вий розчин хлоридної кислоти, розчин метафосфатної кислоти, розчин калій йодиду, дистильована вода, сухий чай; 0,05 н розчин калій перманганату; насичений розчин індигокарміну.

Теоретичні основи

Вітаміни (з лат. *vita* – життя) є органічними речовинами, що мають велику біологічну активність. Вітаміни – низькомолекулярні речовини органічного походження різної хімічної природи, які утворюються в тваринних і рослинних організмах у дуже малій кількості.

Вітаміни – «аміни життя», бо перші відкриті представники мали у своєму складі аміногрупу. Вітаміни – найважливіший клас незамінних харчових речовин. На відміну від інших незамінних чинників харчування (незамінні амінокислоти, ненасичені жирні кислоти і ін.), вітаміни не є пластичним матеріалом або джерелом енергії, але беруть участь у всіх життєвих процесах організму, вони стимулюють обмін речовин, регулюють окремі біохімічні та фізіологічні процеси. Вітаміни забезпечують високу працездатність організму і опірність різним захворюванням. Для нормальної життєдіяльності людини вітаміни необхідні в невеликих кількостях (від

декількох мікрограм до декількох міліграм), але організм сам неспроможний синтезувати вітаміни в потрібній кількості, тому вони повинні потрапляти з їжею як обов'язків компонент.

В основу класифікації вітамінів покладений принцип розчинності їх у воді та жирах, у зв'язку з чим вони діляться на дві великі групи – водорозчинні і жиророзчинні.

Вітаміни, розчинні у воді (вітаміни групи В, С і Н), мають певні функції в обміні речовин усіх клітин. Для них характерні деякі особливості: майже усі містяться у печінці, дріжджах, висівках; необхідні для нормальної діяльності, нервової системи, шкіри, шлунково-кишкового тракту. Головна їх властивість – нейротропність.

Це важливо врахувати під час харчування людей, які постійно відчують нервові навантаження у сучасних умовах. Найбільш дефіцитними (особливо зимою і ранньою весною) є вітаміни С, В₁, В₂, оскільки вони руйнуються у процесі технологічної обробки та під час зберігання. Вітаміни, розчинні в жирах (А, D, Е і К), мають специфічні функції в окремих органах. Для їх засвоєння організмом необхідна певна кількість жиру. Вони можуть накопичуватися у тканинах організму, а також синтезуватися із сполук, близьких до них за будовою. Так, наприклад, кальциферол утворюється у шкірі із ліпідів організму під дією сонячних променів або світла кварцової лампи; філохінони – в кишечнику під дією деяких мікроорганізмів; ретинол – із β-каротину і каротиноїдів, які надходять з рослинною їжею.

Авітаміноз – стан глибокого дефіциту якого-небудь вітаміну в організмі з клінічною картиною недостатності.

Гіповітаміноз – стан організму при недостатньому вмісті одного або декількох вітамінів.

Гіпервітаміноз – надлишок одного або декількох вітамінів в організмі.

Водорозчинні вітаміни – вітаміни, розчинні у воді (вітаміни групи В, С і Н), мають певні функції в обміні речовин усіх клітин. Для них характерні деякі особливості: майже усі містяться у печінці, дріжджах, висівках; необхідні для нормальної діяльності, нервової системи, шкіри, шлунково-кишкового тракту. Головна їх властивість – нейротропність.

Зміст роботи

Якісна реакція на вітамін А (реакція з сульфатною кислотою). Сульфатна кислота, маючи водовідбірні властивості, сприяє перетворенню вітаміну А в забарвлений комплекс фіолетово-червоного кольору.

На сухе предметне скло наносять дві краплі риб'ячого жиру в хлороформі і одну краплю концентрованої сульфатної кислоти. Записати структурну формулу молекули вітаміну. Які функціональні групи та хімічні зв'язки характерні для ретинолу?

Якісна реакція на вітамін D (анілінова проба). У сухій пробірці змішують 1 краплю риб'ячого жиру з 0,5 мл хлороформу, потім додають при перемішуванні 1 краплю анілінового реактиву. Утворюється емульсія жовтого кольору, яка під час нагрівання набуває червоного кольору. Записати структурну формулу вітаміну. Які функціональні групи та хімічні зв'язки характерні для молекул вітаміну D?

Якісна реакція на вітамін E (з нітратною кислотою). У пробірку вносять 5 крапель 0,1 %-го спиртового розчину токоферолу (вітамін E), додають 10 крапель концентрованої нітратної кислоти і струшують. Утворюється емульсія, яка поступово забарвлюється в червоний колір. Реакція зумовлена окисненням токоферолу до продукту хіноїдної структури. Записати структурну формулу вітаміну. Які функціональні групи та хімічні зв'язки характерні для молекул вітаміну E?

Якісна реакція на вітамін K (з лужним розчином цистеїну). У пробірку наливають 5 крапель вікасолу, 5 крапель розчину цистеїну і 5 мл 10 % розчину натрій гідроксиду. З'являється лимонно-жовтий колір.

Якісна реакція на вітамін B₁. У лужному середовищі тіамін з калій гексаціанофератом (II) під час нагрівання забарвлюється в жовтий колір, у результаті окиснення тіаміну (B₁) в тіохром.

У пробірку вносять 2-3 краплі 5 % розчину тіаміну, додають 2-3 краплі 5 % розчину калій гексаціаноферату (II), нагрівають. Вміст пробірки забарвлюється в жовтий колір.

Якісні реакції на вітамін C. Вітамін C легко вступає в окисно-відновні реакції і відновлює такі сполуки, як метиленова синь, калій гексаціаноферат (II), аргентум нітрат.

Реакція з калієм гексаціанофератом. У пробірку вносять 5 крапель 1% розчину вітаміну C, 1 краплю 10 % розчину натрій гідроксиду, 1 краплю 5 % розчину калій гексаціаноферату (II) і одну краплю 1 % розчину ферум (III) хлориду. Перемішують і додають 3 краплі 10 % розчину хлоридної кислоти. При цьому спостерігається зміна кольору, випадає синій осад берлінської блакиті.

Реакція з метиленою синькою. До 1 мл розчину вітаміну C додають 1 мл метиленої сині. Пробірку ставлять в термостат за температури 37-40

°С. Через деякий час відбувається знебарвлення рідини. Записати структурну формулу вітаміну. Які функціональні групи та хімічні зв'язки характерні для молекул вітаміну С?

Визначення вмісту вітаміну С в сирих (x_1) і варених (x_2) овочах

- *Визначення зміни маси овочів у процесі варіння*

Очистити бульбу картоплі, корінь буряка, моркву; розрізати уздовж осі зростання на дві половинки; залишити сирими (покласти в стакан з водою) по одній половинці картоплі і коренеплідів; зважити на технохімічних вагах інші половинки і варити до готовності на парі; після термічної обробки овочі охолодити і зважити.

Визначити зміну маси овочів (у %) під час варіння за формулою:

$$Y = \frac{a - б}{a} \cdot 100,$$

де а – маса сирого продукту, г;

б – маса вареного продукту, г.

- *Визначення вмісту вітаміну С в сирих (x_1) і варених (x_2) овочах*

Наважки (g) масою 10 г сирих овочів подрібнити, а варених овочів розтерти в ступці (окремо), перенести в мірну колбу ємністю 100 мл, додати 20 мл 1 %-ої хлоридної кислоти. Довести об'єм розчину до мітки 2 %-им розчином метафосфатної кислоти і залишити стояти 10 хвилин (V_4). Розчин відфільтрувати в три колби, відібрати три паралельні проби по 5-20 мл. У дві колби додати по кристалу калій йодиду KI і декілька крапель 1 %-вого розчину крохмалю (V_3). Титрувати вітамін С з мікробюретки 0,001 н розчином калію йодату KIO₃ до фіолетового забарвлення (V_1). У третій колбі (без KI і крохмалю) провести контрольний дослід з 5 мл дистильованої води (V_2).

Розрахувати за формулою вміст вітаміну С (x_1 , x_2 міліграм на 100 г) в сирих і варених овочах:

$$x_{1,2} = \frac{(V_1 - V_2)TV_4 \cdot 100}{gV_3},$$

де V_1 – об'єм розчину калій йодату, витрачений на титрування робочого розчину, мл;

V_2 – об'єм розчину калій йодату, витрачений на титрування контрольного розчину, мл;

V_3 – об'єм екстракту, взятого для титрування, мл;

V_4 – загальний об'єм суміші в мірному циліндрі, мл;

g – наважки, г;

T – титр розчину калій йодату (0,088 мг);

100 – кількість продукту для перерахунку в мг на 100 г.

• *Визначення ступеня зміни вмісту вітаміну С в процесі теплової обробки*

Визначити вміст вітаміну С у варених овочах (С %) за формулою:

$$C = \frac{x_2(100 \pm y)}{x_1},$$

де x_2 – вміст вітаміну С у варених овочах, міліграм на 100 г;

y – зміна маси після термічної обробки, %;

x_1 – вміст вітаміну С в сирих овочах, міліграм на 100 г.

Ступінь зміни вмісту вітаміну С (П, %) в процесі теплової обробки овочів визначають за формулою: $\text{П} = 100 - \text{С}$.

Контрольні запитання

1. Загальна характеристика вітамінів.
2. Функції вітамінів у харчових продуктах.
3. Класифікація вітамінів.
4. Будова і властивості вітамінів.
5. Описати хімічні властивості вітамінів.
6. Фізіологічне значення вітамінів у організмі людини.
7. Якими якісними реакціями можна виявити жиророзчинні вітаміни?
8. Шляхи зниження цукру у харчовому раціоні.

Література

1. Дуденко Н.В., Павлоцкая Л.Ф., Кривоносов М.В., Кратенко Р.Н. Биологическая химия. – Харьков: Прапор, 1999. – С.22-25.
2. Пасальський Б.К. Хімія харчових продуктів: Навчальний посібник. – К.: - Київ. Держ.торг.-екон.ун-т, 2000. – С.121-140.
3. А.В. Аверин, А.Я. Снегирева «Лабораторный практикум по органической химии» гл.12.

7.7. Виявлення харчових і біологічно активних добавок у харчових продуктах

Мета: Поглибити і закріпити теоретичні знання про харчові добавки – природні, ідентичні природним або синтетичні речовини, які самотійно не вживаються в їжу;

Обладнання і реактиви: соняшникова олія, розчин білка, розчин соди, гліцерин, 0,2 н розчин купрум (II) сульфату, концентрований розчин натрій

гідроксиду, водні розчини кислот: ортофосфатної (E338), ацетатної (E260), лимонної (E330), розчин Фелінга, формалін, кристали бензойної кислоти, натрію гідроксид, розчин хлоридної кислоти, саліцилова кислота, розчин ферум (III) хлориду, розчин бензойної кислоти, бромна вода, розчин калій перманганату.

Теоретичні основи

У Законі України “Про якість та безпеку харчових продуктів і продовольчої сировини” сказано, що харчова добавка – це “природна чи синтетична речовина, яка спеціально вводиться у харчовий продукт для надання йому бажаних властивостей”.

Харчові добавки – природні, ідентичні природним або синтетичні речовини, які самостійно не вживаються в їжу. Вони спеціально додаються в харчові системи за технологічними міркуваннями на різних етапах виробництва, зберігання, транспортування готових продуктів з метою: покращення виробничого процесу або окремих його операцій, підвищення стійкості продукту до різних видів псування, зберігання структури та зовнішнього вигляду продукту.

У нашій країні перелік харчових добавок, дозволений для використання під час виробництва продуктів харчування, затверджений 4 січня 1999 року Кабінетом Міністрів України. Поняття безпечності речовини, що використовуються як харчові добавки, уточнює спосіб його вживання. Вирішальне значення має добова кількість речовини, яка потрапляє в організм, тривалість її споживання, режим харчування, шляхи потрапляння речовини в організм. Крім того, слід враховувати, що дорослі люди, діти, люди літнього віку, вагітні мають різний рівень чуттєвості та захисних сил, тому проблема використання харчових добавок набуває ще більшого гігієнічного значення. Не менш важливим фактором є можлива взаємодія харчових добавок зі шкідливими хімічними речовинами, котрі потрапляють в організм людини з навколишнього середовища. Отже, харчові добавки можуть бути використані в харчовій промисловості тільки після усестороннього вивчення перерахованих властивостей і встановлення повної безпеки використання кожної окремої добавки.

Наявність харчових добавок у продуктах указується на споживчому пакуванні, етикетці, банці, пакеті. Список дозволених харчових добавок для виробництва харчових продуктів постійно переглядається й оновлюється у зв'язку з одержанням нових наукових даних про їхні властивості й впровадження нових препаратів.

Число харчових добавок, які застосовуються під час виробництва харчових продуктів в різних країнах, досягає 500 найменувань. Для систематизації їх використання виробниками різних країн Європейською Радою розроблена раціональна система цифрового кодування харчових добавок літерою E. Кожній харчовій добавці відповідає цифровий три- або чотиризначний номер. Індекс E спеціалісти уособлюють як зі словом Європа, так із аббревіатурою EG/EV, що в перекладі означає “істівний”.

Добавки нумеруються залежно від тієї функції, яку вони виконують.

E100-199 Барвники. Підсилюють чи відновлюють колір продукту.

E200-299 Консерванти. Підвищують термін збереження продуктів, захищають їх від мікробів, грибків, бактеріофагів, а також хімічно стерилізують добавки при дозріванні вин, дезинфеканти.

E300-399 Антиоксиданти. Захищають від окиснення, наприклад від згіркнення жирів і зміни кольору.

E400-499 Стабілізатори. Зберігають задану консистенцію. Загущувачі. Підвищують в'язкість.

E500-599 Емульгатори. Створюють однорідну суміш продуктів, що не змішуються, наприклад води й олії.

E600-699 Підсилювачі смаку й аромату.

E900-999 Піногасники. Запобігають утворенню піни чи знижують її рівень.

Зміст роботи

Емульгування жирів. Емульгатори – E 500-599 – харчові добавки, які утворюють однорідну суміш незмішуваних фаз (наприклад, води і олії). Як перші харчові емульгатори, використовувалися натуральні речовини. Типовими і старими емульгаторами є білок курячого яйця, природний лецитин і сапоніни (наприклад, відвар мильного кореня). Проте, все більше в промисловості використовуються синтетичні емульгатори. Взаємодія емульгаторів з білками борошна посилює клейковину, що у виробництві хлібобулочних виробів приводить до збільшення питомого об'єму, поліпшення пористості, структури м'якуша, уповільненню черствіння. У виробництві шоколаду, шоколадної глазури добавка емульгатора знижує в'язкість шоколаду, покращує їх текучість, за рахунок впливу на кристалізацію какао-масла, не допускається «посивіння» шоколаду» в процесі зберігання. При виготовленні морозива, емульгатори дозволяють отримати тоншу структуру, хорошу твердість і постійну форму продукту. Добавка емульгаторів в сухе молоко, сухі вершки, супи, дозволяє зменшити

розмір жирових кульок і їх розподіл, що полегшує і прискорює розведення сухих продуктів у воді. Емульгатори застосовують для розподілу нерозчинних у воді ароматизаторів, ефірних масел, екстрактів прянощів у напоях і харчових продуктах.

Найбільш популярними харчовими емульгаторами є моно- і дигліцериди жирних кислот (E 471), естери гліцерину, жирних і органічних кислот (E 472), лецитини, фосфатиди (E 322), естери полігліцерину (E 476).

У 4 пробірки наливають по 1 краплині соняшникової олії. Додають у першу пробірку 5 крапель розчину соди, у другу – 5 крапель розчину білка, у третю - розчин моногліцериду, четверта пробірка – для порівняння. Сильно струсити. Пробірки з отриманими емульсіями поставити у штатив на декілька хвилин. Визначити, у якій пробірці відбулося розшарування, а які речовини дають стійкі емульсії.

Якісна реакція на багатоатомні спирти. Виявлення гліцерину (E 422).

Помістити у пробірку 3 краплі розчину купрум (II) сульфату і 3 краплі концентрованого розчину лугу. До отриманого осаду долити по стінках гліцерин. Струсити.

Гліцерин (E 422) – емульгатор, загусник, водоутримуючий агент. Гліцерин використовують для приготування екстрактів кави, імбиру та інших рослинних речовин, які подрібнюють, зволожують і обробляють гліцерином, нагрівають і екстрагують для отримання екстракту, що містить близько 30 % гліцерину. Гліцерин широко застосовують у процесі виробництва безалкогольних напоїв. Гліцерин використовують під час отримання гірчиці, желе та оцту. Застосовують гліцерин для отримання харчових поверхнево-активних речовин (ПАР), які сприяють підвищенню якості готової продукції.

Взаємодія бензойної кислоти (E 210) з бромною водою та калій перманганатом. У дві пробірки помістити по декілька кристалів бензойної кислоти, розчинити їх в декількох краплях води і додати по декілька крапель насиченої бромної води. Пробірки струсити. Аналогічно проведіть досліди з калій перманганатом.

Консерванти – E 200-299 (бензойна кислота, саліцилова кислота, натрію бензоат) – підвищують термін зберігання продуктів, захищаючи їх від мікробів, грибків, бактеріофагів; хімічні стерилізуючі добавки під час дозрівання вин. При виготовленні якої продукції застосовуються ці консерванти? Яку інформацію необхідно знати споживачу щодо цих консервантів?

Реакція саліцилової кислоти з ферум (III) хлоридом. Помістити в пробірку один-два кристали саліцилової кислоти і додати для розчинення три-чотири краплі води, а потім одну краплю 0,1 н розчину ферум (III) хлориду. Що відбувається при цьому? Запишіть рівняння реакцій.

Отримання натрій бензоату (E 211).

Натрій бензоат (E 211) – популярний консервант, який часто використовують для виробництва мармеладу, меланжу, джемів. Його наявність у продуктах повинна насторожувати астматиків і людей, чутливих до аспірину.

У пробірку поміщають декілька кристалів бензойної кислоти і додають 0,5 мл розчину натрій гідроксиду. Вміст пробірки струшують до розчинення кристалів. До отриманого розчину додають по краплях розчин хлоридної кислоти, випадає осад.

Осадження білка формальдегідом (E 240). У пробірку налити 4-5 крапель білка, додати декілька крапель формаліну. Перемішати. В чому проявляється дія формальдегіду як консерванта?

Якісне визначення формальдегіду. Формальдегід (E 240) – заборонений консервант, сприяє утворенню злоякісних пухлин.

У пробірку налити 3-4 краплі реактиву Фелінга і додати 1-2 краплі формаліну. Суміш нагріти. Навести рівняння реакції та зробити висновки.

Кислотні властивості харчових кислот.

У три пробірки налити по 0,5 мл водних розчинів кислот: ортофосфатної (E 338), ацетатної (E 260), лимонної (E 330).

У першу пробірку додають краплю метилового оранжевого, в другу – краплю лакмусу, в третю – краплю фенолфталеїну. Як змінюється забарвлення різних індикаторів у розчинах кислот?

Антиоксиданти – E300-E399 – захищають від окиснення, наприклад, від згіркнення і зміни кольору жирів. Регулятори кислотності (ацетатна, молочна, лимонна, яблучна, винна, бурштинова, адипінова, фумарова, ортофосфатна, сульфатна, хлоридна кислоти). Використовуються для надання харчовому продукту кислого смаку при $pH < 4,5$. Інтенсивність, різні відтінки і тривалість кислого смаку залежать від виду кислоти і особливостей хімічного складу харчової системи. Регулятори кислотності, змінюючи величину pH , впливають на властивості реологій і консистенцію продукту, ефективність дії емульгаторів, стабілізаторів, загусників та інших харчових добавок. Більшість з кислот є природними метаболітами обмінних реакцій організму людини, поширені в природі і повсякденних продуктах

харчування. Використання цієї групи харчових добавок регламентується технічною документацією (ТУ) на конкретні види харчової продукції.

Харчові добавки в продуктах харчування. Уважно розглянути пакувальний матеріал харчових продуктів. Зробити висновки, про вміст чи відсутність заборонених харчових добавок. На які відомості на пакувальному матеріалі необхідно звертати увагу споживачам? (Додаток А)

Література

1. Павлоцька Л.Ф., Дуденко Н.В., Дмитрієвич Л.Р. Основи фізіології гігієни харчування та проблеми безпеки харчових продуктів. – Суми: ВТД «Університетська книга», 2007. – С. 21-27.
2. Пасальський Б.К. Хімія харчових продуктів: Навчальний посібник. – К.: - Київ. Держ.торг.-екон.ун-т, 2000. – С.121-140.
3. А.В. Аверин, А.Я. Снегирева «Лабораторный практикум по органической химии» гл.12.
4. Лабій Ю.М. Харчова хімія. Навчальний посібник. /Ю.М. Лабій.— Івано-Франківськ: ПНУ, 2012.—104 с.

7.8. Якісні реакції для виявлення фальсифікації продуктів харчування.

Мета: Засвоїти теоретичний матеріал, що стосується безпеки продуктів харчування; практично навчитись виявляти фальсифікації харчових продуктів.

Обладнання і реактиви: молоко, крейда, хлоридна кислота, саліцилова кислота, розчин ферум (II) хлориду, 0,2 н розчин купрум (II) сульфату, концентрований розчин натрій гідроксиду, гліцерин, пиво, реактив Фелінга, спирт, зразки продуктів: борошно, сметана, сир, розчин йоду, розчини різної концентрації калій (натрій) нітриту, 1 %-ий розчин дифеніламіну в концентрованій сульфатній кислоті (кислоту можна замінити концентрованою ортофосфатною кислотою), соки огірка, томатів, моркви, капусти.

Теоретичні основи

Харчування суттєво впливає на стан здоров'я, працездатність та тривалість життя людини. Здорове харчування – один з головних факторів, які визначають здоров'я нації, забезпечують нормальний розвиток дітей, профілактику захворювань.

На сьогодні актуальними є проблеми негативного впливу шкідливих речовин на здоров'я та життєдіяльність людини у сучасних умовах. Ця

проблема стає дуже актуальною. Хімічні речовини можуть потрапляти в їжу з навколишнього середовища або під час технологічного процесу, наприклад під час контакту з обладнанням, з пакувальним матеріалом під час транспортування та зберігання. Таким чином, в організм людини з харчовими продуктами потрапляє велика кількість речовин антропогенного та біологічного походження, небезпечних для здоров'я людини.

Проблема безпеки продуктів харчування – складна комплексна проблема, що вимагає численних зусиль для її вирішення, як з боку вчених – біохіміків, мікробіологів, токсикологів так і з боку виробників, санітарно-епідеміологічних служб, державних органів і споживачів. Актуальність проблеми безпеки продуктів харчування з кожним роком зростає, оскільки саме забезпечення безпеки продовольчої сировини і продуктів харчування є одним з основних чинників, що визначають здоров'я людей і збереження генофонду. Безпека харчових продуктів – відсутність загрози шкідливого впливу харчових продуктів, продовольчої сировини та супутніх матеріалів на організм та здоров'я сьогодення і майбутніх поколінь.

З погляду безпеки продуктів харчування значну небезпеку можуть представляти і деякі види фальсифікації харчових продуктів. Як правило, це види асортиментної фальсифікації, які можуть привести до використання небезпечних замінників. Види таких фальсифікацій різноманітні. Доцільно розрізняти 5 видів фальсифікації – асортиментну (видову), якісну, кількісну, кошторисну та інформаційну.

Останнім часом інтенсивно розвивається один із сучасних напрямів біотехнології – створення трансгенних продуктів харчування. Постійно зростає кількість нових трансгенних сільськогосподарських культур (буряки, картопля, соя, рис та інші). Відомо, що генетично модифіковані організми (ГМО) є результатом науково-технічного прогресу, який переслідує нібито найблагородніші цілі – боротьбу з бідністю, голодом, покращення умов праці, зменшення техногенного навантаження на природне середовище. ГМО (генетично модифіковані організми) – це живі організми (тварини, рослини, бактерії та віруси), генотипи яких було штучно змінено за допомогою методів генної інженерії для надання їм певних корисних властивостей. У листопаді 2008 року в Україні було прийнято державний стандарт, відповідно до якого всі продукти харчування, що містять генетично модифіковані організми, потрібно маркувати. Небезпека ГМО полягає в тому, що наслідки їх впливу на навколишнє природне середовище, на людину, її життя та здоров'я досі не досліджені.

Зміст роботи

Визначення крейди в молоці. Під час додавання до молока, що містить підмішану крейду, розчину хлоридної кислоти, відбувається виділення вуглекислого газу, що свідчить про фальсифікацію.

Визначення консервантів у молоці. В пробірку з фальсифікатом додати одну краплю 0,1 н розчину ферум (III) хлориду. Виникнення характерного забарвлення свідчить про фальсифікацію – додавання саліцилової кислоти.

Виявлення гліцерину. В пробірку з фальсифікатом додати 3 краплі розчину купрум (II) сульфату і 3 краплі концентрованого розчину луґу. Струсити. Виникнення характерного забарвлення свідчить про фальсифікацію пива – додавання гліцерину.

Якісне визначення сивушних олій у спиртових виробках. У пробірку налити 3-4 краплі реактиву Фелінґа і додати розчин, який необхідно дослідити. Суміш нагріти.

Якісне визначення вмісту крохмалю в продуктах. У пробірки помістити зразки харчових продуктів і додати 1 краплю розчину йоду. Звернути увагу на колір. Зробити відповідні висновки.

Якісне визначення вмісту нітратів у продуктах харчування. Плоди подрібнити і відтиснути натуральні соки, використання водяних витяжок не рекомендується. Якщо, для приготування соків, використовувати воду, то для чистоти експерименту, в кожному випадку кількість води повинна бути однаковою. Використовують соки, отримані з овочів вирощених в домашніх умовах та куплених в магазині і потім порівнюють отримані результати.

Контрольний дослід. У пробірку помістити 1 мл 1 %-го розчину калій нітрату, в іншу пробірку 1 мл 1 %-го розчину калій нітриту і додати в кожную з них 6 крапель 1 %-го розчину дифеніламіну. Звернути увагу на зміну забарвлення розчину. 1 краплю досліджуваного розчину помістити у вільне заглиблення планшета і додати 2 краплі 1 %-го розчину дифеніламіну. Зверніть увагу на зміну забарвлення розчину і зробіть висновок.

Контрольні запитання

1. Правові засади забезпечення якості та безпеки харчових продуктів і продовольчої сировини.
2. Класифікація «чужорідних» речовин та шляхи потрапляння їх у продукти.
3. Фальсифікація харчових продуктів. Аспекти безпеки.

4. Генетично модифіковані продукти харчування: суть проблеми і небезпека використання.

Література

1. Павлоцька Л.Ф., Дуденко Н.В., Дмитрієвич Л.Р. Основи фізіології гігієни харчування та проблеми безпеки харчових продуктів. – Суми: ВТД «Університетська книга», 2007. – С. 21-27.

2. Пасальський Б.К. Хімія харчових продуктів: Навчальний посібник. – К.: - Київ. Держ.торг.-екон.ун-т, 2000. – С.121-140.

3. А.В. Аверин, А.Я. Снегирева «Лабораторный практикум по органической химии» гл.12.

4. Лабій Ю.М. Харчова хімія. Навчальний посібник. /Ю.М. Лабій.— Івано-Франківськ: ПНУ, 2012.—104 с.

Список літератури

1. Експрес-методи дослідження безпечності та якості харчових продуктів [Електронний ресурс] : навч. посібник / В. В. Євлаш, С.О. Самойленко, Н.О. Отрошко, І.А. Буряк. – Х. : ХДУХТ, 2016. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM); 12 см. - Назва з тит. екрана.
2. Про основні принципи та вимоги до безпечності та якості харчових продуктів: Закон України – Відомості Верховної Ради України, 1998, № 19. – 98 с.
3. Актуальні проблеми контролю якості кулінарної продукції / О.І. Черевко та ін. – Харків : ХДУХТ, 2011. – 224 с.
4. Методи контролю продукції тваринництва та рослинних жирів / О.І. Черевко та ін. – Суми : Університетська книга, 2009. – 300 с.
5. Методи контролю якості харчової продукції : навчальний посібник. Ч.1/ О.І.Черевко та ін. – Харків : ХДУХТ, 2005. – 230 с.
6. Методи контролю якості харчової продукції : навчальний посібник. Ч.2/ О.І. Черевко та ін. – Харків : ХДУХТ, 2008. – 242 с.
7. Пілюгіна І.С. Хімія та методи дослідження сировини та матеріалів. Загальні основи аналітичної хімії : лабораторний практикум / І.С. Пілюгіна, О.В. Добровольська, Н.В. Мурликіна. – Харків : ХДУХТ, 2008. – 354 с.
8. Токсичні речовини у харчових продуктах та методи їх визначення: підручник / А.А. Дубініна та ін. – К. : Професіонал, 2007. – 384 с.
9. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов : учеб. пособие / Я.И. Коренман, Р.П. Лисицкая. – Воронеж : ВГТА, 2002. – 408 с.
10. Пономарьов П.Х. Безпека харчових продуктів та продовольчої сировини / П.Х. Пономарьов, І.В. Сирохман. – К. : Лібра, 1999. – 272 с.
11. Журавская Н.К. Исследование и контроль качества мяса и мясопродуктов / Н.К. Журавская, Л.Т. Алехина, Л.М. Отряшенкова. – М.: Агропромиздат, 1985. – 296 с.
12. Криштафович В.И. Методы и техническое обеспечение контроля качества : учебное пособие / В.И. Криштафович, С.В. Колобок. – М.: Дашков и Ко, 2006. – 124 с.
13. Скуратовская О.Д. Контроль качества продукции физико-химическими методами. Мучные кондитерские изделия / О.Д. Скуратовская. – М.: ДеЛи принт, 2001. – 141 с.

14. Базарнова Ю.Г. Теоретические основы методов исследования пищевых продуктов : учеб. пособие / Ю.Г. Базарнова. – СПб.: НИУ ИТМОЧ ИхиБТ, 2014. – 136 с.
15. Панталер Р.П. Тест-методы анализа объектов окружающей среды, технологических растворов, препаратов наркотического и психотропного действия / Р.П. Панталер // Вестник ХНУ, Серия Химия, 2001. – № 532. Вып. 7(30). – С. 31–41.
16. Файгель Ф. Капельный анализ органических веществ / Ф. Файгель. – М. : ГХИ, 1962. – 837 с.
17. Файгель Ф. Капельный анализ неорганических веществ / Ф. Файгель, В. Ангер. – М. : Мир, 1976, тт. I, 2.
18. Нестерин М. Ф. Химический состав пищевых продуктов / М. Ф. Нестерин, И. М. Скурихин. – М. : Пищевая промышленность, 1979. – 248 с.
19. Володарчик Р. П. Забезпечення та хімічний контроль якості харчових продуктів : навч. посібник / Р. П. Володарчик та ін. – Чернівці : Чернівецький нац. ун-т, 2015. – 336 с.
20. Жванко Ю.Н. Аналитическая химия и контроль в общественном питании / Ю.Н. Жванко, Г.В Панкратова, З.И. Мамедова. – М.: Высшая школа, 1989. – 271 с.
21. Другов Ю.С. Анализ загрязненных биосред и пищевых продуктов / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. – 294 с.
22. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение / Н.Н. Мельников. – М.: Химия, 1987. – 712 с.
23. Антипова Л.В. Методы исследования мяса и мясных продуктов / Л.В. Антипова, И.А. Глотова, И.А. Рогов. – М. : Колос, 2011. – 376 с.
24. Павлоцька Л.Ф., Дуденко Н.В., Дмитрієвич Л.Р. Основи фізіології гігієни харчування та проблеми безпеки харчових продуктів. – Суми: ВТД «Університетська книга», 2007. – С. 21-27.
25. Пасальський Б.К. Хімія харчових продуктів: Навчальний посібник. – К.: - Київ. Держ.торг.-екон.ун-т, 2000. – С.121-140.
26. А.В. Аверин, А.Я. Снегирева «Лабораторный практикум по органической химии» гл.12.
27. Лабій Ю.М. Харчова хімія. Навчальний посібник. /Ю.М. Лабій.— Івано-Франківськ: ПНУ, 2012.—104 с.

Навчально-методичне видання

Хацевич Ольга Мирославівна
Складнюк Марія Богданівна

Хімія та аналіз харчових продуктів

Літературний редактор – Хацевич О.М.
Технічний редактор - Складнюк М.Б.
Комп'ютерна верстка – Складнюк М.Б.
Коректор – Голіней О.М.
Макет обкладинки - Голіней О.М.

Підписано до друку 10.12.2018. Формат 60x84/16
Папір офсетний. Друк цифровий.
Гарнітура «Times New Roman». Ум. друк. арк. 19.5/
Наклад 100. Зам. №198 від 21.05.2018.

Видавець: ФО-П Петраш Ксенія Тарасівна
77300 Україна, Івано-Франківська обл., м. Калуш,
вул. Дзвонарська, 4, тел. (066) 656-62-63

свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготовлювачів
і розповсюджувачів видавничої продукції
Серія ДК № 4928 від 02.07.2015 р.

Друк: підприємець Голіней О.М.
76008, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 128
тел.: (0342) 58-04-32, +38 050 540 30 64