

Міністерство освіти і науки України  
Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

**ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ТА ХІМІЧНИЙ КОНТРОЛЬ  
ЯКОСТІ  
ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ  
НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК**

Чернівці  
Чернівецький національний університет  
2015

УДК 543:664 (076.5)

ББК 24.439я7

3-122

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України  
як навчальний посібник для студентів  
хіміко-технологічних спеціальностей вищих навчальних закладів  
Лист № 1/11-19850 від 17.12.13

*Рецензенти:*

завідувач кафедри хімії Харківського національного автомобільно-дорожнього університету д.х.н., професор *Хоботова Е.Б.*

в.о. завідувача кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка д.х.н., доцент *Решетняк О.В.*  
с.н.с. Львівського національного університету імені Івана Франка к.х.н.,  
доцент *Закордонський В.П.*

завідувач кафедри медичної та фармацевтичної хімії Буковинського державного медичного університету, д.х.н., професор *Братенко М.К.*

*Посібник підготували:*

к. х. н., доцент кафедри аналітичної хімії *Влодарчик Р.П.*

д. х. н., професор кафедри аналітичної хімії *Кобаса І.М.*

к. х. н., доцент кафедри аналітичної хімії *Воробець М.М.*

к. х. н., доцент кафедри аналітичної хімії *Кондратьєва І.В.*

к. х. н., доцент кафедри аналітичної хімії *Сачко А.В.*

**3-122 Забезпечення** та хімічний контроль якості харчових продуктів :  
навч. посібник / Р.П. Влодарчик, І.М. Кобаса, М.М. Воробець та ін. –  
Чернівці : Чернівецький нац. ун-т, 2015. – 336 с.

ISBN 978-966-423-303-0

Навчальний посібник складається з чотирьох частин, які містять теоретичний матеріал, низку лабораторних робіт, завдання для самостійної та індивідуальної роботи. Основна увага приділена безпеці харчових продуктів, розглянуто класичні та сучасні хімічні та фізико-хімічні методи аналізу їх якості, наведено різноманітні методики аналізу.

Для студентів хіміко-технологічних спеціальностей вищих навчальних закладів напряму підготовки 6.051701 “Харчові технології та інженерія” (професійне спрямування “Експертиза харчових пародуктів”).

УДК 543:664 (076.5)

ББК 24.439я7

© Чернівецький національний  
університет, 2015

© Влодарчик Р.П., Кобаса І.М.,  
Воробець М.М., Кондратьєва І.В.,  
Сачко А.В., 2015

## ПЕРЕДМОВА

Особлива роль харчової промисловості визначається соціальним значенням продукції, яку випускають на підприємствах будь-якої країни. У процесі виробництва продовольства специфічно поєднуються природні, економічні та соціальні чинники життєдіяльності населення.

Враховуючи, що харчова промисловість України є сектором економіки, який виявляє найбільшу стійкість до кризи та зростає найвищими темпами, питання технологічної експертизи та безпеки харчової продукції набуває особливої актуальності. З метою використання потенціалу зростання галузі необхідно підвищити рівень продовольчої безпеки та контролю в харчовій промисловості до рівня вимог СОТ і ЄС. Тому видання навчально-методичної літератури для напряму підготовки 6.051701 „Харчові технології та інженерія” (професійне спрямування „Експертиза харчових продуктів”) має важливе значення, яке сприятиме поліпшенню кваліфікації фахівців, а відповідно, якості та безпеки вітчизняної харчової продукції, збільшенню її конкурентоспроможності на світовому ринку.

Методика викладання, що застосовується у Чернівецькому національному університеті імені Юрія Федьковича, спрямована на організацію як теоретичної, так і практичної підготовки фахівців, які в сучасних умовах спроможні конкурувати на ринку праці. Досягнути цього можна лише при методично правильній організації навчального процесу студентів.

Специфіка дисципліни, для якої навчальний процес пов'язаний з обов'язковим проведенням лабораторних занять, дає можливість виявити здібності кожного студента і прищепити йому навички самостійної роботи. А тому значний відсоток контролю якості засвоєння матеріалу програми проводиться на лабораторних заняттях, підготовці й організації проведення яких передують певна методична робота: постановка експерименту, підбір завдань прикладного характеру, контрольних запитань тощо.

У посібнику використана сучасна хімічна термінологія та номенклатура, система позначень, рекомендованих українською національною комісією з хімічної термінології та номенклатури.

Навчальний посібник “Забезпечення та хімічний контроль якості харчових продуктів” складається з чотирьох частин, які містять теоретичний матеріал, низку лабораторних робіт (відповідно до навчального плану), завдання для самостійної та індивідуальної роботи.

## ВСТУП

В умовах економічної кризи, спаду виробництва, зниження продуктивності праці актуальним є проведення кардинальних змін у харчовій промисловості, спрямованих, насамперед, на підвищення конкурентної спроможності її продукції. Ці зміни, паралельно з блоком економічних заходів, обов'язково повинні передбачати реконструкцію й технологічне переоснащення підприємств, упровадження ресурсо- й енергозберігаючих виробничих процесів, сучасних прогресивних технологій зберігання сировини й харчових продуктів, організації аналітичного контролю за якістю продукції.

Одним зі шляхів стабілізації діяльності підприємств харчової промисловості є застосування практики виробництва продукції з давальницької сировини. Але через нестачу відповідних спеціалістів аналітична служба контролю давальницької сировини практично відсутня. Зниження частки харчової галузі у загальному обсязі інвестицій у промисловість України, що спостерігається в останні роки, прямо чи опосередковано також пов'язане з проблемою спеціалістів у галузі експертизи сировини та продуктів харчування.

Загальна тенденція інтенсифікації європейської інтеграції, захисту прав споживачів, підвищення якості продукції та іміджу вітчизняних виробників зумовлює необхідність у висококваліфікованих фахівцях, здатних здійснювати комплексну експертну оцінку якості та безпеки сировини, контролювати технологічний процес виробництва продукції за критичними контрольними точками, оцінювати якість і безпеку продуктів харчування, виявляти та усувати з ринку фальсифіковану та контрафактну продукцію, прогнозувати дотримання і гарантувати безпеку споживання харчових продуктів з метою задоволення потреб суспільства.

Нині особливо актуальні проблеми викриття фальсифікації харчових продуктів, яка останнім часом набула масового поширення: за даними Комітету з питань прав споживачів, понад 80 % харчових продуктів, які реалізуються на ринку України, фальсифіковані.

Інформація щодо вищезгаданих проблем, а також уміння ідентифікувати харчовий продукт, відрізнити якісні продукти від неякісних, виявити фальсифікацію й обрати для вживання лише продукти здорового харчування викладена в перших трьох частинах посібника (теоретичні аспекти).

У частині IV (лабораторний практикум) описано лабораторні роботи, що стосуються визначення якості сировини та продуктів харчування.

# ЧАСТИНА I. БЕЗПЕКА ПРОДУКТІВ ХАРЧУВАННЯ

---

## **РОЗДІЛ I. СТАНДАРТИ ТА НОРМАТИВИ В ГАЛУЗІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ**

### **1.1. Основні завдання та пріоритети державної політики України в галузі безпеки продуктів харчування**

Державний нагляд і контроль за якістю та безпекою продовольчої сировини, продуктів харчування, матеріалів, обладнання та виробів, які використовуються при їх виготовленні; зберіганням, транспортуванням і реалізацією харчових продуктів; проектуванням, будівництвом, реконструкцією харчових підприємств, закладів громадського харчування та торгівлі; ввезенням, транспортуванням, зберіганням, реалізацією, утилізацією чи знешкодженням продовольчих товарів здійснюється згідно із Законами України „Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення”, „Про ветеринарну медицину”, „Про захист прав споживачів”, „Про якість та безпеку харчових продуктів і продовольчої сировини”, „Про вилучення з обігу, переробку, утилізацію, знищення або подальше використання неякісної та небезпечної продукції”.

Контроль і нагляд здійснюється спеціально уповноваженими органами виконавчої влади у галузі охорони здоров'я та ветеринарної медицини, органами стандартизації, метрології, сертифікації, карантину рослин.

В основу визначення показників безпеки покладено вимоги щодо дотримання гранично допустимих концентрацій (ГДК) вмісту в продуктах і сировині потенційно небезпечних для здоров'я речовин хімічного та біологічного походження.

Під час виробництва харчових продуктів можуть застосовуватися харчові добавки, перелік яких затверджує Кабінет Міністрів України. Для спеціалізованого дитячого харчування українське законодавство обмежує використання синтетичних харчових добавок.

Одна з основних особливостей забруднення продуктів харчування – можливе забруднення їх радіонуклідами внаслідок аварії на Чорнобильській АЕС. З 1 січня 1998 р. введено допустимі рівні вмісту радіонуклідів – Цезію-137 і Стронцію-90 у продуктах харчування та питній воді (ДР-97). Для запобігання такому забрудненню в Україні розроблено широкий спектр продуктів з радіозахисними властивостями. Для таких продуктів запроваджено спеціальний інформаційний знак, який друкують на етикетці.

Впливу техногенних викидів найбільше зазнають жителі індустріально розвинених міст України. Зони з високими рівнями вмісту в ґрунтах токсичних сполук розташовані саме навколо таких міст, звідки населенню надходить більша частина плодоовочевої продукції для споживання.

Призупинення індустріальних гігантів і зменшення рівня застосування хімікатів у сільському господарстві призвело до зменшення забруднення сільськогосподарської продукції пестицидами, нітратами та іншими чужорідними речовинами. Однак проблема безпеки продуктів харчування, зокрема дитячого, залишається актуальною.

Велику загрозу для здоров'я населення становлять харчові отруєння мікробного походження. Щороку від них потерпає близько 1500 людей. У 1998 році в 22 областях країни і в місті Києві зафіксовано 55 спалахів харчових отруєнь, з яких 38 виникли внаслідок уживання продуктів харчування підприємств, які не мають ліцензій на їх виготовлення та реалізацію; 17 спалахів харчових отруєнь зареєстровано у побуті.

Перше місце серед гострих харчових отруєнь немікробного походження на території України належить отруєнню дикорослими грибами.

Залишається актуальним також запобігання небезпеки від уживання неякісних, зокрема з порушеними термінами придатності, імпортованих продуктів харчування.

В Україні розроблено широкий спектр спеціальних продуктів харчування, за допомогою яких можна істотно підвищувати опір негативному впливу дії чинників довкілля.

*Основні пріоритети щодо якості та безпеки продуктів харчування:*

- контроль за якістю та безпекою продовольчої сировини, супутніх матеріалів, харчових продуктів, зокрема дитячих;
- контроль за безпекою імпортової продукції, зокрема виготовленої на основі генетично модифікованих організмів (обов'язкове маркування такої продукції);
- подальше удосконалення нормативно-правової бази, розроблення національних медико-біологічних вимог і санітарних норм якості продовольчої сировини та харчових продуктів;
- надання громадянам юридичної підтримки у відшкодуванні їм матеріальних і моральних збитків у разі заподіяння шкоди від вживання небезпечних продуктів харчування;
- організація санітарної просвіти населення щодо профілактики харчових отруєнь і аліментарної профілактики негативного впливу шкідливих речовин.

*Основними завданнями державної політики в галузі забезпечення населення якісними та безпечними продовольчими товарами є:*

1. Гармонізація існуючих нормативно-правових актів щодо продуктів харчування з вимогами директив ЄС;
2. Забезпечення лабораторій, що здійснюють контроль за безпекою продовольчої сировини та харчових продуктів необхідним сучасним обладнанням, реактивами, кадрами та методичними розробками проведення лабораторних випробувань;
3. Проведення акредитацій лабораторій контролю безпеки сировини та харчових продуктів у державній системі сертифікації УкрСЕПРО;
4. Створення національної системи контролю за безпекою харчової сировини і продуктів, вирощених на забруднених ґрунтах. Доповнення показників безпеки харчових продуктів і продовольчої сировини показниками, встановленими в ряді європейських країн, зокрема стосовно вмісту нітрозодіпропіламіну, бенз(о)пірену, стимуляторів

- росту поліхлорованих біфенілів, діоксинів, стероїдних гормонів, а також залишків ветпрепаратів;
5. Забезпечення підприємств, які виготовляють продукти дитячого харчування, екологічно чистою сировиною;
  6. Організація реклами продуктів харчування, які сприяють підвищенню резистентності організму до шкідливого впливу забруднювачів довкілля;
  7. Забезпечення широкого інформування населення щодо профілактики харчових отруень, у тому числі дикорослими грибами, а також гострих кишкових інфекційних захворювань.

## **1.2. Міжнародні нормативно-правові основи безпеки харчової продукції**

### *1.2.1. Кодекс Аліментаріус*

**Кодекс Аліментаріус** (Codex Alimentarius) – збірник уніфікованих міжнародних стандартів на харчові продукти, розроблених під керівництвом *FAO/WHO*, з метою захисту здоров'я споживачів і гарантування чесної практики в торгівлі.

Створення збірника програмних документів міжнародного харчового законодавства, яким є Кодекс Аліментаріус, зумовлено інтенсифікацією та глобалізацією сучасного виробництва харчових продуктів і міждержавних торгових відносин та необхідністю впровадження жорсткіших вимог до безпеки харчових продуктів.

Кодекс Аліментаріус містить основні положення щодо гігієни харчових продуктів, харчових добавок, залишків пестицидів, контамінантів, маркування і представлення продуктів, методів аналізу та відбору, а також положень рекомендаційного характеру, яких повинна дотримуватися міжнародна спільнота для захисту здоров'я споживачів і забезпечення однакових торговельних методів.

Кодекс Аліментаріус складається з двох основних частин:

- 1) **загальні стандарти** (*горизонтальні стандарти*) – правила і нормативи, які поширюються на всі групи харчових продуктів;



## 2) *стандарти за групами продуктів (вертикальні стандарти).*

Загальні стандарти передбачають:

- порядок маркування продуктів;
- застосування харчових добавок;
- вміст контамінантів;
- методи аналізу та відбору проб;
- харчову гігієну;
- продукти спеціального харчування;
- інспекцію імпорту й експорту спеціального харчування та системи сертифікації;
- залишкові рівні пестицидів у продуктах.

Законодавчим і законотворчим органом створення збірника програмних документів міжнародного харчового законодавства стала **Комісія Кодексу Аліментаріус**. Вона створена спільними зусиллями двох міжнародних організацій – Продовольчою та сільськогосподарською організацією ООН (*FAO* – Food and agriculture organization, ФАО) і Всесвітньою організацією охорони здоров'я (*WHO* – World healthy organization, ВООЗ) у 1963 р. як допоміжний орган для впровадження спільної *FAO/WHO* програми стандартів на продукти харчування. На даний час Комісія Кодексу Аліментаріус – це впливовий міжурядовий орган, членами якого є більше 170 держав.

Основним завданням діяльності Комісії Кодексу Аліментаріус – створення погоджених на міжнародному рівні правил національної системи контролю за продуктами. Реалізація цього завдання потребувала:

- розвитку міжнародних харчових стандартів;
- застосування наукового підходу і аналізу ризиків;
- розвиток зв'язків кодексу з іншими регулювальними організаціями;
- забезпечення можливостей швидкого й ефективного реагування на проблеми, що виникають, і нові розробки в харчовому секторі;
- залучення нових учасників комісії тощо.

Стандарти за групами продуктів містять низку розділів, які наведені в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

Поділ стандартів на розділи за групами продуктів

Розділ	Назва розділу	Що містить
1.	Галузь застосування	Назву товару та цілі його використання.
2.	Опис	Терміни і визначення, опис продукту, його основний склад і показники якості.
3.	Харчові добавки	Перелік і максимальні рівні технологічно дозволених харчових добавок.
4.	Контамінанти	Кількість забруднювачів (важких металів, пестицидів) у продуктах, що належать до сфери дії конкретного горизонтального стандарту.
5.	Гігієна	Принципи харчової гігієни та мікробіологічні критерії для харчових продуктів, на які поширюється дія конкретного стандарту.
6.	Маси і міри	Вагу товару, наповнення тари.
7.	Маркування	Правила маркування харчових продуктів, що належать до сфери дії конкретного стандарту відповідно до кодексу загальних стандартів з маркування.
8.	Методи аналізу і відбору проб	Опис методів аналізу та відбору проб для харчових продуктів, на які поширюється дія конкретного стандарту.

Кодекс Аліментаріус складається з 13 томів (табл. 1.2):

Таблиця 1.2

## Перелік основних томів Кодексу Аліментаріус

№ тому	Назва тому
1.	Загальні вимоги
2.	Залишковий рівень пестицидів у харчових продуктах
3.	Залишкові рівні ветеринарних лікарських препаратів у харчових продуктах
4.	Продукти спеціального харчування
5.	Фрукти й овочі
6.	Фруктові й овочеві соки, нектари
7.	Зернові, бобові й продукти з них, а також білки рослинного походження
8.	Олії та жирові продукти
9.	Риба та вироби з риби
10.	М'ясо та м'ясні продукти, супи та бульйони
11.	Цукор, какао-продукти, шоколад та інші продукти
12.	Молоко та молочні продукти
13.	Методи аналізу та відбору проб

Основними організаційно-структурними елементами Комісії Кодексу Аліментаріус є, власне, Комісія, Виконавчий комітет, Секретаріат і допоміжні органи (комітети із загальних питань – горизонтальні; комітети з окремих товарів – вертикальні; координаційні комітети *FAO/WHO* регіонів та спеціальні міжурядові робочі групи).

**Національна комісія України з Кодексу Аліментаріус** (НККАУ) створена постановою Кабінету Міністрів України №169 від 16 лютого 1998 р. „Про створення Національної комісії України зі зводу харчових продуктів Кодексу Аліментаріус”. На сьогодні Комісія діє на підставі ст. 8 чинного Закону України „Про безпечність та якість харчових продуктів.” та Постанови Кабінету Міністрів України від 3 липня 2006 р. №903 „Питання Національної Комісії України з Кодексу Аліментаріус”.

Основними завданнями НККАУ є:

- аналіз міжнародного та вітчизняного законодавства й розроблення пропозицій щодо удосконалення законодавства у сфері безпечності та якості харчових продуктів;
- гармонізація вітчизняного законодавства з міжнародним у зазначеній сфері;
- сприяння впровадженню нових технологій, міжнародних стандартів, вітчизняних технічних регламентів і міжнародних санітарних заходів у сфері виробництва харчових продуктів і нових методів їх дослідження.

До складу Комісії входять провідні спеціалісти наукових та інших установ, підприємств і організацій, представники центральних органів виконавчої влади з питань охорони здоров'я, аграрної політики, технічного регулювання та споживчої політики, економіки.

НККАУ для виконання покладених на неї завдань утворює постійно діючі комітети та тимчасові робочі групи за відповідними напрямками діяльності, регламент і персональний склад яких затверджує голова Комісії.

### *1.2.2. Система гарантування безпеки харчових продуктів – НАССР*

Найефективнішим методом гарантування якості та безпеки харчової продукції у світі визнано систему *НАССР* (Hazard Analysis Control Critical Points – аналіз ризиків у контрольних критичних точках). Це науково обґрунтований, раціональний і систематичний підхід до ідентифікації продукції, оцінювання та контролю ризиків, які можуть виникнути під час виробництва, перероблення, зберігання та використання харчових продуктів. Система *НАССР* покликана ліквідувати ризик для здоров'я, пов'язаний з уживанням харчових продуктів, а надалі – скоротити кількість випадків інфекційних захворювань і отруєнь харчовими продуктами. Принципи цієї системи внесено до законодавства деяких країн, а її наявність на підприємстві

виробника, у більшості випадків, є обов'язковою умовою під час укладання контрактів на постачання харчових продуктів.

Уперше систему *НАССР* розроблено у США в 60-ті роки ХХ ст. у зв'язку з виробництвом харчових продуктів для американських космонавтів. Виробнику „космічної їжі” компанії Pilsbury було поставлено суворі вимоги: NASA (National Aeronautics and Space Administration – Національна адміністрація з авіації і космосу) бажала мати механізм, що не допускає утворення токсинів у харчовій продукції, яку споживають астронавти в космосі, і, як наслідок, запобігає захворюванням, спричиненим недоброякісними харчовими продуктами.

Компанія Pilsbury вперше доповіла про створення системи управління виробництвом у 1971 р. на конференції з безпеки харчових продуктів. Однак матеріали цієї конференції опубліковано лише в 1986 р. Саме з того часу в США розпочалося розроблення „Настанов щодо системи *НАССР*”, фінансоване урядом. Перша настанова з'явилася у 1989 р. Її почали швидко впроваджувати в харчовій промисловості США, а згодом в інших країнах.

Концепція *НАССР* існує у двох варіантах – „*НАССР* у застосуванні до певного продукту” і „Загальна концепція *НАССР*”. На практиці концепцію *НАССР* використовують переважно для певних продуктів, а загальна концепція є альтернативним підходом, який більшою мірою застосовують підприємства з широким асортиментом продукції. Нині розроблено велику кількість моделей загальної концепції *НАССР* (наприклад, для заморожених харчових продуктів, консервованого м'яса, топленого жиру та ін.). Вони мають стати основою стандартів, хоча й потребують удосконалення урядовими інституціями та промисловцями.

З метою виробництва безпечних харчових продуктів необхідно запровадити три контрольовані етапи:

- 1) запобігання виникненню небезпеки;
- 2) запобігання поширенню небезпеки;
- 3) усунення небезпеки.

Зазначені контрольні заходи основні в концепції *НАССР*. Їх реалізують у кілька етапів:

1. Аналіз небезпечних чинників, пов'язаних із виробництвом харчових продуктів. Він проводиться на всіх стадіях циклу продукту;
2. Система *HACCP* виокремлює три види чинників, які можуть негативно вплинути на безпеку продукції: біологічні, фізичні, хімічні. Експерти виявляють умови їх виникнення і вживають заходів щодо їх контролю;
3. Визначення критичних контрольних точок (точок, у яких найбільша ймовірність виникнення потенційної небезпеки). Це необхідно для усунення впливу небезпечних чинників або можливості їх появи;
4. Установлення критичних меж. Контроль здійснюють для розмежування допустимих і недопустимих показників параметра. Дотримання критичних меж дає змогу упевнитися, що критична точка не перевищена;
5. Розроблення системи моніторингу. Дозволяє забезпечити контроль у критичних точках технологічного процесу за допомогою запланованого випробування або спостереження;
6. Розроблення та застосування коригувальних дій. Для кожної критичної контрольної точки проводять коригувальні дії у разі, якщо система моніторингу засвідчить перевищення критичних меж вимірюваного технологічного параметра;
7. Розроблення процедур перевірки. Дозволяють упевнитися в ефективності функціонування системи та виявити помилки при розробленні й запровадженні системи *HACCP* на конкретному підприємстві. Перевірка передбачає такі заходи:
  - підтвердження плану *HACCP*, який ґрунтується на сучасних перевірених наукових даних та взаємопов'язаний з конкретним продуктом і процесом;
  - внутрішні аудиту системи *HACCP*, тобто систематичні перевірки, які здійснюються незалежними особами, не залученими до впровадження системи *HACCP*, передбачають спостереження на місці, опитування працівників і аналіз протоколів для порівняння фактичної практики та процедур плану *HACCP*;

- калібрування обладнання, що полягає у перевірці приладів чи технічного обладнання на відповідність еталону для забезпечення необхідної точності й вірогідності моніторингу;
- цільовий відбір і випробування зразків, які охоплюють періодичне відбирання проб продукту та їх дослідження щодо відповідності критичним межах. Для оцінювання ефективності плану *НАССР* важливе значення мають мікробіологічні дослідження;
- документування процедур і реєстрація даних, необхідних для функціонування системи. Їх використовують як докази контрольованості процесу виробництва.

Система документації *НАССР* складається з документів, створених під час розроблення та впровадження системи на підприємстві. Основний документ – план *НАССР* із переліком критичних контрольних точок, вимірюваних параметрів технологічного процесу та їх критичних меж. У ньому також представлено коригувальні дії, план перевірок і записи, які свідчать, що процес виробництва перебуває під контролем і продукція безпечна.

На відміну від системи контролю за якістю і безпекою продукції, яка існує в Україні й ґрунтується на періодичних випробуваннях, *НАССР* передбачає заходи, що гарантують необхідний рівень показників безпеки продукції у процесі її виробництва, причому саме в тих критичних точках технологічного процесу, де може виникнути загроза появи небезпечних чинників. Система дає змогу виявити всі потенційно небезпечні чинники у харчовому продукті й запобігти їх виникненню.

Порівняно з іншими системами якості *НАССР* має такі переваги:

- дає змогу підприємствам змінити підхід до гарантування якості та безпеки харчових продуктів;
- уможливорює визначення відповідальності за гарантування безпеки харчових продуктів;
- надає споживачам документальне підтвердження безпеки харчових продуктів;

- забезпечує системний підхід, який охоплює всі характеристики безпеки харчових продуктів від сировини до кінцевого продукту;
- уможливорює економне використання ресурсів для управління безпекою харчових продуктів;
- надає додаткові можливості в разі інтеграції з ISO 9000;
- покладає відповідальність за виникнення умов, які гарантують якість продукції, безпосередньо на виробника;
- зменшує перепони на шляху до міжнародної торгівлі.

Використання такої системи на підприємстві дає змогу визначити наскільки добре воно контролює виробничий процес, оцінити рівень гарантування ним безпеки харчової продукції відповідно до стандартів.

Систему *НАССР* визнано в багатьох країнах світу як спосіб гарантованого виробництва безпечних харчових продуктів, але її прийнято не в усіх секторах харчової промисловості. Під час її впровадження виникло багато проблем: брак зобов'язань з боку керівництва; недостатнє розуміння її сутності; нестача ресурсів; недосконалий переклад принципів *НАССР*; відсутність науково обґрунтованих процедур оцінювання ступенів ризику тощо.

В Україні система *НАССР* відома лише вузькому колу фахівців і майже не застосовується через невисоку оснащеність автоматизованими методами аналізу харчових виробництв. Упровадження системи *НАССР* є перспективним для України напрямом, оскільки в ній розглядаються елементи не тільки ідентифікації й аналізу ризику, а й управління критичними точками з оцінюванням результатів цього управління. Запровадження її створює на підприємствах реальну можливість для організації та підтримання в належному стані ефективної та дієвої системи якості.

### *1.2.3. Міжнародний стандарт ISO 22000:2005*

Вимоги споживачів до безпеки харчових продуктів постійно зростають, що зумовлює появу певних стандартів у цій галузі. Глобалізація торгівлі дозволяє уніфікувати вимоги до харчових продуктів і сировини, прийняті в різних країнах. Міжнародна організація зі стандартизації (International



Organization for Standardization, ISO) 1 вересня 2005 року опублікувала стандарт ISO 22000:2005 „Системи управління безпекою харчових продуктів. Вимоги до будь-яких організацій харчового ланцюга”. Цей стандарт є основою гармонізованих на міжнародному рівні вимог до безпеки харчових продуктів і охоплює принципи системи *HACCP*.

Основна перевага ISO 22000:2005 полягає в тому, що цей стандарт об’єднує й уніфікує вимоги до гарантування безпеки харчових продуктів, завдяки чому організації з різною спеціалізацією в межах виробничого ланцюга можуть застосовувати систему управління безпекою харчових продуктів *HACCP*. Крім того, системи управління безпекою харчових продуктів, які відповідають вимогам ISO 22000:2005, можуть бути сертифіковані. Органи сертифікації саме цю модель системи менеджменту вважають найвдалішою для харчових підприємств.

До сфери поширення системи менеджменту безпеки харчової продукції за стандартами серії ISO 22000 зараховують такі види діяльності: виробництво сільськогосподарської продукції; внесення добрив для підвищення родючості ґрунтів; використання засобів боротьби зі шкідниками; збирання та зберігання врожаю; перероблення сировини; транспортування та зберігання сировини; виробництво харчової продукції; зберігання готової продукції; громадське харчування.

Упровадження стандартів серії ISO 22000 дає змогу організаціям отримати такі переваги: визнання безпеки харчової продукції споживачами; пріоритети в отриманні замовлень від інших компаній, які вимагають від своїх постачальників сертифікованої системи безпеки харчової продукції; розширення ринку збуту харчової продукції; додаткові конкурентні переваги на тендерах і конкурсах; досягнення більшої відповідності міжнародним вимогам. У 2007 р. набув чинності ДСТУ ISO 22000:2007 „Системи управління безпечністю харчових продуктів. Вимоги до будь-яких організацій харчового ланцюга.”, повністю гармонізований з ISO 22000.

#### 1.2.4. Регламент 178/2002, GFL

Загальні принципи й вимоги до європейських законів про безпеку харчових продуктів визначає Регламент 178/2002, GFL. Він складається з трьох частин. У першій викладено загальні принципи та вимоги харчового законодавства, у другій визначено створення Європейського органу з безпеки харчових продуктів, а в третій – процедури, пов'язані з питаннями гарантування продовольчої безпеки.

Регламент 178/2002 визначає такі основні принципи:

- харчовий ланцюг має розглядатися як єдине ціле (принцип „від лану до столу”);
- аналіз ризиків є фундаментальною складовою політики безпеки харчових продуктів;
- відповідальність за безпеку харчових продуктів покладається на підприємців харчової галузі, які здійснюють виробництво й обіг харчових продуктів і кормів;
- продукти мають відстежуватися на всіх етапах харчового ланцюга;
- громадяни мають право на одержання від органів державної влади точної та достовірної інформації.

Харчові продукти вважають небезпечними, якщо вони шкідливі для здоров'я або не придатні для споживання людиною.

### 1.3. Законодавчі акти харчової безпеки України

У галузі харчової безпеки в Україні діють законодавчі акти. Основним з них є **Закон України „Про безпечність та якість харчових продуктів” від 23.12.1997 р.** Він регулює відносини між органами виконавчої влади, виробниками, продавцями (постачальниками) та споживачами харчових продуктів і визначає правові засади гарантування безпеки харчових продуктів, які виробляються, перебувають в обігу, імпортуються, експортуються.

*Безпека харчового продукту* – стан харчового продукту, що є результатом діяльності з виробництва й обігу, яка здійснюється з дотриманням вимог, установлених санітарними правилами та технічними регламентами, та забезпечує впевненість у тому, що харчовий продукт не завдає шкоди здоров'ю людини (споживача), якщо він спожитий за призначенням.

*Безпечний харчовий продукт* – харчовий продукт, який не створює шкідливого впливу на здоров'я людини безпосередньо чи опосередковано за умов його виробництва й обігу з дотриманням вимог санітарних заходів і споживання за призначенням.

**Закон України „Про забезпечення санітарного та епідеміологічного благополуччя населення” від 24.02.1994 р.** регулює суспільні відносини, які виникають у сфері забезпечення санітарного й епідемічного благополуччя, визначає відповідні права й обов'язки державних органів, підприємств, установ, організацій та громадян, установлює порядок організації державної санітарно-епідеміологічної служби та здійснення державного санітарно-епідеміологічного нагляду в Україні. Згідно з цим законом, об'єктами санітарних заходів є харчові продукти, у т. ч. для спеціального дієтичного харчування, функціональні харчові продукти, а також харчові добавки, ароматизатори, дієтичні добавки та допоміжні матеріали для перероблення харчових продуктів, допоміжні засоби та матеріали для виробництва й обігу продуктів харчування.

**Закон України „Про захист прав споживачів” від 12.05.1998 р.** регулює відносини між споживачами товарів, робіт і послуг та виробниками і продавцями товарів, виконавцями робіт і надавачами послуг різних форм власності, встановлює права споживачів, а також визначає механізм їх захисту та основи реалізації державної політики у сфері захисту прав споживачів. Закон закріплює права споживача на безпеку продукції і отримання необхідної доступної, достовірної та своєчасної інформації про продукцію, що забезпечує можливість свідомого та компетентного вибору продукції.

***Закон України „Про вилучення з обігу, переробку, утилізацію, знищення або подальше використання неякісної та небезпечної продукції” від 14.01.2001 р.*** установлює правові й організаційні засади вилучення з обігу, перероблення, утилізації, знищення або подальшого використання неякісної та небезпечної продукції з метою недопущення негативного впливу такої продукції на життя, здоров'я людини, майно і довкілля.

Неякісною та небезпечною вважається продукція:

- яка не відповідає вимогам чинних в Україні нормативно-правових актів;
- якій, з метою збуту споживачам, виробником навмисне надано зовнішній вигляд та окремі властивості певного виду продукції, але яка не може бути ідентифікована як продукція, за яку вона видається;
- під час маркування якої порушено встановлені законодавством вимоги щодо мови маркування та змісту і повноти інформації, що повинна при цьому повідомлятися;
- термін придатності якої до споживання або використання закінчився;
- на яку немає передбачених законодавством відповідних документів, що підтверджують її якість і безпеку.

## *Контрольні запитання та завдання*

1. Перелічіть Закони України, які регламентують державний нагляд і контроль за якістю та безпекою продовольчих товарів.
2. Охарактеризуйте головні особливості забруднення продуктів харчування.
3. Основні пріоритети щодо якості та безпеки продуктів харчування.
4. Основні завдання державної політики в галузі забезпечення населення якісними і безпечними продовольчими товарами.
5. Що таке Кодекс Аліментаріус та які його основні функції?
6. Яка структура Кодексу Аліментаріус?
7. Які основні завдання діяльності Комісії Кодексу Аліментаріус?
8. Національна комісія України з Кодексу Аліментаріус, її основні завдання та напрямки діяльності.
9. Охарактеризуйте системи гарантування безпеки харчових продуктів (*НАССР*), сформулюйте її головні завдання.
10. Укажіть основні контрольні заходи *НАССР* й етапи їх реалізації.
11. Перечисліть переваги *НАССР* над іншими системами якості.
12. Для чого потрібен міжнародний стандарт ISO 22000:2005?
13. На які види діяльності поширюються системи менеджменту безпеки харчової продукції за стандартами серії ISO 22000?
14. Які переваги для підприємств дає впровадження стандартів серії ISO 22000?
15. Укажіть основні завдання та принципи Регламенту 178/2002, GFL.
16. Що таке „безпека харчового продукту” та „безпечний харчовий продукт”?
17. Розкрийте суть Закон України „Про забезпечення санітарного та епідеміологічного благополуччя населення”.
18. Які положення регламентує Закон України „Про захист прав споживачів”?

## **РОЗДІЛ 2. ОСНОВНІ ВИДИ ЗАБРУДНЮЮЧИХ РЕЧОВИН ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ**

### **2.1. Природа та класифікація забруднювачів продуктів харчування**

Для нормального функціонування організму людині необхідне раціональне харчування. Харчовий раціон при цьому повинен містити не тільки достатню кількість, але й оптимальне співвідношення таких важливих компонентів (*нутриєнтів*), як білки, вуглеводи, амінокислоти, вітаміни, жири й інші речовини. Проте харчові продукти, поряд з необхідними для організму *нутриєнтами*, часто містять значну кількість різних за хімічною природою речовин, потенційно небезпечних для здоров'я людини. Це можуть бути як забруднювачі, що потрапили у продовольчу сировину та харчові продукти з навколишнього природного середовища, так і технологічні добавки до харчових продуктів.

*Забруднювачі-токсиканти в харчових продуктах* – проблема злободенна й актуальна, особливо у зв'язку з потужним всестороннім забрудненням навколишнього природного середовища. Результатом надходження та нагромадження токсикантів в організмі людини може бути порушення різних систем організму, народження дітей з фізичними вадами, нежиттєздатність потомства або безпліддя.

Самі *речовини-нутриєнти* (РН) харчових продуктів також можуть становити певну небезпеку при їх надлишковому чи недостатньому вмісті. Наприклад, їх дефіцит в організмі може викликати такі захворювання, як цинга, рахіт та ін. Відомо, що і надлишок деяких РН, у тому числі вітамінів, також може виявитися токсичним.

Забезпечення людини повноцінними безпечними продуктами харчування – важлива соціально-екологічна проблема. За даними гігієністів, від 30 до 80 % шкідливих хімічних речовин надходить в організм людини з навколишнього природного середовища. Харчові продукти – це складні багатокомпонентні суміші, до складу яких входять органічні й неорганічні хімічні сполуки різних класів. Основну

частину їх складають речовини-нутриєни, характерні для даного виду продуктів рослинного і тваринного походження, які мають *аліментарне* (харчове, споживче, засвоюване) значення. Це – білки, вуглеводи, ліпіди, вітаміни, мінеральні речовини. *Неаліментарними* умовно називають речовини, які містяться у продуктах харчування, – попередники РН або продукти їх розпаду. Вони відповідають за органолептичні властивості харчових продуктів, є біологічно активними речовинами, можуть проявляти фармакологічні властивості. Серед цієї групи речовин виділяють *антиаліментарні та токсичні*.

*Антиаліментарні речовини* – це компоненти натуральних харчових продуктів, що специфічно знижують засвоєння окремих харчових речовин (наприклад, інгібітори протеїну, які містяться у квасолі, сої, горосі, яйцях можуть зменшувати засвоюваність білкових продуктів). Токсичні речовини також можуть входити до складу харчових продуктів. Вони містяться у продуктах харчування, як правило, у незначних кількостях, проте можуть бути причиною аліментарних токсикозів людей і тварин.

Практично всі харчові продукти містять *сторонні речовини* природного походження та речовини, які потрапляють у продукти з навколишнього середовища. Сторонні речовини природного походження містять антипоживні й токсичні компоненти та компоненти з фармакологічною активністю. Екзогенні сторонні речовини: ксенобіотики та контамінанти додаються у продукти для збереження або поліпшення їх якості та харчових властивостей або можуть утворюватися в результаті технологічної обробки продуктів, а також потрапити у сировину та продукти внаслідок антропогенного забруднення навколишнього природного середовища.

Сторонні речовини в харчових продуктах, за певних умов, можуть стати причиною харчової інтоксикації, що являє собою небезпеку для здоров'я людини. У зв'язку з цим харчові добавки (хімічні засоби консервування, барвники, смакові інгредієнти, ароматизатори, антиоксиданти та ін.) вносять у продукти в мінімальних кількостях, необхідних для досягнення технологічного ефекту, не перевищуючи санітарно-гігієнічних нормативів.

Найбільш небезпечні для здоров'я людини – сторонні речовини, які потрапляють у харчові продукти з навколишнього середовища. Це токсичні речовини, які містяться у викидах промисловості, енергетики, транспорту, комунально-побутових підприємств і потрапляють у продовольчу сировину й харчові продукти через воду, повітря та ґрунт. До цієї групи ксенобіотиків входять продукти згорання, важкі метали, радіонукліди, хлорорганічні сполуки, трифеніли, поліциклічні ароматичні вуглеводні, нітрозаміни та інші канцерогени. Майже в усіх харчових продуктах присутні залишки пестицидів та інших сільськогосподарських отрутохімікатів. Цей ряд доповнюють інгредієнти кормових добавок, стимуляторів росту, гормональних і ветеринарних препаратів.

Патогенний вплив сторонніх речовин, що надходять в організм із харчовими продуктами, надзвичайно різноманітний. Вони можуть впливати на травлення та засвоєння нутрієнтів, перебіг метаболічних процесів, знижувати імунітет, викликати дисфункцію внутрішніх органів, викликати мутагенний і канцерогенний ефекти, в цілому прискорювати процеси старіння.

У гігієні харчування базисним нормативом є *допустима добова доза* (ДДД) регламентованої сторонньої речовини. Це максимальна доза (у міліграмах на 1 кг маси тіла), щоденне пероральне надходження якої протягом усього життя людини нешкідливе, тобто не спричиняє шкідливого впливу на життєдіяльність, здоров'я теперішнього та майбутнього поколінь. Помноживши значення ДДД на масу тіла людини, визначають *допустиме добове надходження* (ДДН) сторонньої речовини (у міліграмах на добу) у складі харчового раціону. Знаючи ДДД, ДДН і середній набір харчових продуктів у добовому раціоні, розраховують *гранично допустиму концентрацію* (ГДК) ксенобіотика. Згідно з нормативними документами, ГДК це така кількість ксенобіотиків у продукті, яка є нешкідливою для людини (популяції) при тривалому вживанні даного продукту, яка не повинна погіршувати органолептичних властивостей продукту та його харчову цінність. Величину ГДК виражають у мг/кг або в мг/дм<sup>3</sup> продукту.



Організм людини постійно зазнає впливу багатьох хімічних токсикантів, список яких щорічно поповнюється сотнями нових речовин. Створення умов для якісного та безпечного харчування вимагає науково обгрунтованого нормування вмісту ксенобіотиків у харчових продуктах. Для вирішення цього питання існують швидкі й експрес-методи нормування, засновані на кореляційних залежностях між порогом токсичної дії речовини та її хімічною структурою й фізико-хімічними властивостями. Нормативи, отримані за допомогою таких методів називають *орієнтовними безпечними рівнями впливу шкідливої речовини*. Термін його дії – 2÷3 роки, протягом цього періоду розробляється ГДК ксенобіотиків за звичайною методикою.

Процедура обгрунтування та розробки нормативів на шкідливі хімічні речовини достатньо трудомістка й недешева. Наприклад, у США тривалість обгрунтування нормативів ДДД складає 3÷5 років, а витрати на дослідження однієї речовини досягає 300÷600 тис. доларів. Тому постійно проводяться пошуки нових можливостей і методів для визначення нормативних санітарно-гігієнічних характеристик токсикантів.

## **2.2. Основні види забруднення харчових продуктів**

### *2.2.1. Забруднення харчових продуктів сполуками металів*

Перш ніж подати інформацію про особливості забруднення харчових продуктів сполуками металів, нагадаємо, що людський організм містить багато металів у концентраціях близько 0,01 %. Окремі елементи є складовою частиною ферментів, гормонів і їх відносять до життєво необхідних. Для більшості таких елементів визначена оптимальна фізіологічна потреба. Наприклад, для дорослої людини добова потреба біоелементів складає (у мг): Купруму – 2,0÷2,5; Мангану – 5÷6; Кобальту – 0,1÷0,2; Цинку – 10÷12; Молібдену – 0,2÷0,3; Ніколу – 0,6÷0,8; Феруму – 15÷20.

Необхідні для людського організму метали за кількісним вмістом розділяють на групи (табл. 1.3).

Функції мікро- та макроелементів до деякої міри перекриваються: метали входять до складу кісток і зубів; у

вигляді розчинних солей беруть участь у регулюванні складу рідин і клітин організму; входять до складу багатьох ферментів і функціональних білків.

Таблиця 1.3

Класифікація металів, що містяться у людському організмі

№ з/п	Група	Метали
1.	Макроелементи, потрібні для функціонування організму	Ca, K, Na, Mg
2.	Мікроелементи, потрібні для функціонування організму	Fe, Mn, Zn, Cu, Se, Mo, Co, Cr, Ni, Sn
3.	Метали, механізм дії яких не встановлений, але існують докази їх участі	Ba, As, Sr, Cd, V
4.	Метали, метаболічні функції яких невідомі	Pb, Hg, Au, Ag, Bi, Sb, B, Be, Li, Ti

Вищенаведена класифікація металів не є загальноприйнятою. Не завжди можна установити різницю між життєво необхідними і токсичними металами, тому що їх токсичність може виявлятися як при споживанні в надлишковій кількості, так і внаслідок взаємодії з іншими металами в організмі.

Сполуки металів потрапляють у продовольчу сировину та харчові продукти різними шляхами:

- з рослинами, вирощеними на забруднених ґрунтах і водах;
- з м'ясом тварин і риб, вирощених на забруднених територіях і водоймах;
- з атмосферними викидами промислових підприємств, електростанцій, транспорту;
- при контакті з металевим посудом, технологічним устаткуванням і упакуванням.

Потенційне підвищення ступеня забруднення об'єктів довкілля сполуками металів, активна циркуляція металів у геосферах неминуче призводить до їх надходження в людський організм харчовими ланцюгами, що створює серйозну загрозу для здоров'я сучасної людини та майбутніх поколінь. Тому споживання харчових продуктів, у яких вміст металів у 2÷3 рази

перевищує фонові – небезпечне, а коли вміст перевищує значення ГДК, споживання – неприпустиме.

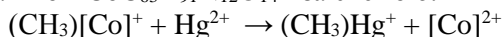
Відповідно до вимог, запропонованих Об'єднаною Комісією *FAO/WHO* з харчового кодексу, в санітарно-гігієнічному контролі харчових продуктів пріоритетними є вісім елементів – Hg, Cd, Pb, As, Zn, Cu, Sn і Fe. В Україні, крім вищевказаних, контролюються ще сім металів: Sb, Ni, Se, Cr, Al, F та J.

*2.2.2. Екотоксикологічна та санітарно-гігієнічна характеристика важких металів у об'єктах довкілля, продовольчій сировині та продуктах харчування*

Серед важких металів, густина яких перевищує значення 7,87 г/см<sup>3</sup>, особливою токсичністю відзначаються Меркурій, Кадмій і Плюмбум. Сполуки цих елементів проявляють високу токсикологічну активність навіть за досить низьких концентрацій. Пояснюється це їх здатністю активно акумулюватися у тканинах людського організму.

**Меркурій** легко утворює багато неорганічних і органічних сполук. Меркурій та його сполуки відносяться до класу високотоксичних речовин. Природними джерелами забруднення біосфери Меркурієм є гірські породи, родовища поліметалевих руд, виверження вулканів, випари з поверхні ґрунту і води. Технологічні джерела забруднення довкілля Меркурієм – теплоелектростанції, електротехнічна і целюлозна промисловість, виробництво електролітичного хлору, каустичної соди, ртутних фунгіцидів, підприємства тонкого хімічного синтезу, на яких використовують меркурійвмісні каталізатори.

Атмосфера відіграє провідну роль у регіональному та глобальному поширенні Меркурію. У дощових і підземних водах вміст Меркурію коливається у межах (0,001÷0,1 мкг/дм<sup>3</sup>); поблизу родовищ ртуті – 1÷50 мкг/дм<sup>3</sup>. Значна кількість Меркурію концентрується в донних відкладах, поступово перетворюючись у ртутьорганічні сполуки, які накопичуються в гідробіонтах. Один із механізмів акумулювання Меркурію у водних організмах – взаємодія Hg<sup>2+</sup> з коферментом метилкобалаїном CoC<sub>63</sub>H<sub>91</sub>N<sub>12</sub>O<sub>14</sub>P за схемою:



Утворений катіон  $(\text{CH}_3)\text{Hg}^+$  *метилртуть*, а також його димер  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  – *диметилртуть* здатні потрапляти у живі організми не тільки через органи травлення, але й через дихальні шляхи та шкіру. Так, високі концентрації метилртути у промисловій рибі (8000÷30000 мкг/кг) були причиною масового отруєння мешканців Мінамото (Японія) у 1974 р. (біля 700 осіб), після скиду в затоку промислових вод, що містили сполуки Меркурію.

Джерелом забруднення сільськогосподарських продуктів Меркурієм є також пестициди, що містять ртутні сполуки. Відомі випадки отруєння через помилкове використання в їжу протруєного посівного зерна пшениці або отриманого з нього борошна. Так, в Іраку в 1971÷1972 р.р. у результаті вживання в їжу хліба домашньої випічки з пшениці, що містила 3,7÷14,9 мг/кг Hg, отруїлось 6 000 людей. Середній вміст метилртути у такому борошні сягав до 91 мг/кг.

Згодовування протравленого зерна птахам і сільськогосподарській птиці призводило до забруднення Меркурієм продуктів тваринництва.

Меркурій та його неорганічні сполуки діють, в основному, на печінку, нирки і кишковий тракт. За звичайних умов, вони порівняно швидко виводяться з організму і небезпечна для людини доза токсиканта не встигає нагромадитися. Період напіввиведення неорганічних сполук Меркурію з організму складає 40 діб.

Набагато небезпечніші органічні сполуки Меркурію. При потраплянні в організм, внаслідок повного всмоктування у шлунково-кишковому тракті, вони поширюються з током крові до всіх органів. Дослідження секційного матеріалу (головний мозок, печінка, нирки, жирова тканина, волосся), показали, що метилртуть виявляється практично в усіх органах і тканинах. Найбільш високі концентрації метилртути виявлені у волоссі. Середній рівень метилртути у волоссі перевищує його концентрацію у головному мозку в 15 разів, нирках, печінці і жировій тканині, відповідно, в 9, 11 і 6 разів. Тому при виникненні підозри на отруєння ртуттю у першу чергу досліджують волосся.

Щоб оцінити небезпеку для здоров'я людини продуктів, які містять токсичні речовини, аналітично визначені концентрації

токсиканта порівнюють з ГДК. Вміст Меркурію у харчових продуктах, за рекомендацією експертного комітету *FAO/WHO*, не повинен перевищувати 0,03 мг/кг. Людина при вживанні 1,5÷2,0 кг харчових продуктів отримує 0,045÷0,06 мг Hg на добу, що майже відповідає регламентованому значенню ДДН – 0,05 мг. З огляду на малий вміст органічних сполук Меркурію у рослинних продуктах і, навпаки, підвищений – у гідробіонтах і тваринних продуктах, необхідно розробляти і використовувати диференційовані значення ГДК для різних груп продуктів.

**Плюмбум** – типовий представник токсинів, які потрапляють в організм, в основному, пероральним шляхом. Біогеохімічна присутність Плюмбуму в ґрунтах і природних водах зумовлює його акумулювання в усіх живих організмах. Ще більша кількість Плюмбуму потрапляє у біооб'єкти із забрудненого навколишнього природного середовища, причому ця тенденція постійно зростає. Джерелами антропогенного забруднення об'єктів довкілля сполуками Плюмбуму є насамперед теплові електростанції та котельні, що працюють на кам'яному вугіллі й рідкому паливі; двигуни внутрішнього згоряння, у яких використовується пальне з добавками тетраетил свинцю  $Pb(CH_3CH_2)_4$ . Пестициди, що містять Плюмбум, можуть бути джерелом забруднення овочів і фруктів. Згідно з даними *FAO/WHO*, середня кількість Плюмбуму, яка потрапляє в організм із харчовими продуктами, складає 230÷350 мкг на день; крім того, з повітря надходить ще приблизно 90 мкг на день. Допустиме тижневе надходження Плюмбуму з продуктами, включаючи воду, становить 0,05 мг/кг маси тіла людини. Якщо щоденне надходження Плюмбуму в організм людини складатиме 2 мг, то це може призвести до розвитку інтоксикації через кілька місяців, а доза в 10,0 мг/доба – провокує хворобу сатурнізм через кілька тижнів.

Токсична дія Плюмбуму при надходженні його в організм зумовлена взаємодією іонів  $Pb^{2+}$  із сульфогідрильними групами білків і утворенням стійких сполук, здатних блокувати ферментні системи. Поряд з порушенням електролітичної рівноваги Плюмбум впливає на біосинтез гемоглобіну, нуклеїнових кислот, протеїнів і різних гормонів. Близько 90÷95 % накопиченого в організмі людини Плюмбуму

„депоновано” у кістах, а це створює велику небезпеку хронічної інтоксикації. Така інтоксикація розвивається дуже повільно, тому її важко розпізнати. Одна з ранніх ознак хронічного отруєння – підвищений вміст Плюмбуму в крові.

Вміст Плюмбуму у продуктах коливається в межах 0,1÷1,0 мг/кг. Допустимі концентрації Плюмбуму в деяких харчових продуктах: напоях – 0,3 мг/дм<sup>3</sup>, воді – 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, твердих продуктах близько 5 мг/кг, овочах і фруктах – 8 мг/кг (у перерахунку на суху речовину).

**Кадмій** і його солі, потрапляючи в організм з харчовими продуктами, викликають важкі отруєння людей і тварин. Зазвичай, у продуктах харчування вміст Кадмію дуже незначний, за винятком випадкових забруднень. Основним джерелом забруднення Кадмієм харчової рослинної продукції є стічні води промислових підприємств, що використовуються для поливу (автомобілебудування, виробництво пластмас, барвників та ін.), а також мінеральні фосфатні добрива.

Установлено, що для людини вагою 70 кг споживання Кадмію з продуктами харчування і напоями за добу складає: у Великобританії – 10÷30 мкг, Швеції – 10÷20 мкг, США – 39 мкг.

Кадмій, що надходить в організм разом з продуктами харчування, накопичується в основному у нирках, менше в печінці й інших органах. Тривале надходження в організм Кадмію викликає важкі захворювання нирок і кісток, причому, навіть після припинення його дії, ушкодження, нанесені ниркам, залишаються незворотними. Масове отруєння людей (3000 осіб) Кадмієм уперше виявлено у префектурі Тояма (Японія) й увійшло в історію екомедицини під назвою хвороби „ітай-ітай”. Отруєння виникло в результаті споживання рису, вирощеного на полях, де для зрошування використовували стічні води, забруднені сполуками кадмію. Добове надходження Кадмію в організм з їжею сягало 300 мг і більше.

Антагоністами Кадмію елементи: Ca, Se, Fe, Cu і Zn, тому споживання продуктів, які їх містять, знижує токсичну дію сполук кадмію. Одним із факторів, що призводить до збільшення вмісту Кадмію в людському організмі, є паління. З кожною цигаркою курці вдихають 0,1÷0,2 мкг Кадмію.

### 2.2.3. Радіоактивні ізотопи в харчових продуктах

Особливо небезпечні для здоров'я людини *радіоізотопи*, що потрапляють в організм з продуктами харчування.

Радіоактивні ізотопи широко застосовують у медицині для діагностики та лікування, у промисловості – для контролю технологічних процесів, в агрохімії – для оцінки ефективності різних агрохімікатів, зоотехнії та ветеринарії. Виникає запитання: у чому полягає небезпека, адже все живе на Землі постійно піддається впливу іонізуючого випромінювання, тобто радіаційного фону?

Радіаційний фон зумовлений сумою зовнішніх і внутрішніх джерел іонізуючого випромінювання. До зовнішніх джерел природного фону відносять космічну радіацію та випромінювання природних радіонуклідів, розсіяних у ґрунтах, повітрі та воді. Внутрішніми джерелами природної радіації є радіоізотопи, які надходять в організм з їжею, водою і повітрям. Зовнішні та внутрішні джерела випромінювання діють постійно і надають організму певну поглинену дозу. Така доза вважається безпечною для людини, якщо впродовж року вона не перевищує 0,12 рад. для м'яких тканин і 0,13 рад. для кісток. Крім природних радіоізотопів, відомо багато штучних, які утворюються у ядерних реакторах або в результаті ядерних вибухів. Випробування ядерної зброї й аварійні ситуації на атомних станціях – особливо небезпечні джерела опромінення населення. Під час ядерних вибухів утворюється близько 250 різних ізотопів, з яких 225 радіоактивні. Радіоактивні ізотопи мають різні періоди напіврозпаду: від секунд і хвилин після вибуху до декількох десятків років, століть і тисячоліть. Перші дні й місяці після вибуху найбільшу небезпеку для людини представляють такі радіоізотопи, як: Йод-131, Барій-140 і Стронцій-89, в подальшому – Стронцій-90 і Цезій-137.

Ізотопи Стронцію, у тому числі радіоактивний  $^{90}\text{Sr}$ , за хімічними властивостями є аналогом Кальцію, який необхідний для нормального розвитку рослин і тварин. Через кореневу систему рослини вбирають із ґрунту солі Кальцію разом з радіоактивним Стронцієм. Тварини, харчуючись рослинною їжею, одержують Кальцій і Стронцій для побудови кісткових

тканин. Незалежно від шляхів надходження  $^{90}\text{Sr}$  в організм людини, практично вся його кількість (99 %) депонується в кістках, концентруючись у кістковій тканині й залишаючись там тривалий час. Ізотоп  $^{90}\text{Sr}$  є внутрішнім джерелом опромінення, що викликає серйозні ураження тканин та кровотворного кісткового мозку. У тварин під дією  $^{90}\text{Sr}$  спостерігається зниження імунобіологічних і захисних властивостей організму, пригнічення фагоцитарної активності клітин крові, порушуються всі види обміну речовин.

Шляхи й особливості забруднення харчових продуктів радіоактивними ізотопами можна проілюструвати на прикладі трагічної аварії на Чорнобильській АЕС у 1986 р. Інтенсивний викид радіоактивних газів і аерозолів з четвертого аварійного блоку ЧАЕС, що продовжувався 10 днів, призвів до забруднення великих територій сумішшю радіоактивних ізотопів. Основним дозоутворюючим компонентом у перші дні й тижні був ізотоп Йоду –  $^{131}\text{I}$ , що з'явився в молоці корів уже на 2–3 добу після аварії. Забрудненими виявилися також питна вода, молокопродукти, риба, столова зелень.

Ізотопи Цезію, у тому числі радіоактивний  $^{137}\text{Cs}$ , за хімічними властивостями аналогі Калію. Надходячи в організм тварин з рослинної їжі,  $^{137}\text{Cs}$  розподіляється, як і Калій (до 80 %), у м'яких тканинах (м'язах, печінці). Радіоактивний  $^{137}\text{Cs}$  здатен накопичуватися в продуктах рослинного (хліб, крупи, овочі, плоди) і тваринного (м'ясо, риба, морепродукти тощо) походження.

Результати радіоаналітичного обстеження забруднених територій виявили підвищений вміст Цезію практично в усіх харчових продуктах і, особливо в молоці.

Ступінь забруднення радіоактивним Цезієм продуктів харчування зменшується у такій послідовності: молоко, м'ясо, фрукти (кісточкові, яблука) і ягоди (смородина, агрус, дикоростучі), картопля, овочі, риба, гриби, хліб.

Гама опромінення харчових продуктів з метою продовження терміну їх зберігання широко використовується в різних країнах уже більше ніж 25 років, причому проводиться воно відповідно до спільних програм таких світових організацій, як *Міжнародне агентство з атомної енергетики* (МАГАТЕ), *ФАО* та *ВООЗ*.



*Опромінення* – це фізичний процес обробки харчових продуктів, який можна порівняти з термообробкою або заморожуванням. Єдина характерна відмітність опромінення – особливий вид використовуваної енергії.

Відношення споживачів до технологічно опромінених продуктів суперечливе. Але після того, як у 1980 р. Комітет експертів ФАО/ВООЗ зробив висновок про те, що цей процес поліпшує споживчу якість продуктів харчування без будь-якої загрози для людського організму, його стали застосовувати у різних країнах. Так, у Франції, Бельгії, ФРН, Бразилії процес опромінення використовується для продовження терміну зберігання м'яса птиці та риби. У США в 1988 р. отримано дозвіл на застосування радіації для обробки свинини з метою знищення Trichiniosis і для очищення від мікроорганізмів різних рослинних приправ.

На міжнародній конференції 1988 р., організованій МАГАТЕ/ФАО/ВООЗ і Центром міжнародної торгівлі, підкреслювалося, що опромінення харчових продуктів – це важливе доповнення до методів боротьби з патогенними організмами і не являє собою ніякої додаткової небезпеки для здоров'я людини.

### **2.3. Канцерогенні речовини в харчових продуктах**

Здатність різних речовин викликати пухлини визначається на підставі експериментів над тваринами, а їх шкідливість для людини – у результаті епідеміологічних досліджень, що дозволяють установити взаємозв'язок між дією цих речовин і онкологічною захворюваністю. Жодна речовина не може вважатися нешкідливою для людини, якщо вона виявилася канцерогенною хоча б для одного виду тварин у будь-якій дозі при одному чи різних шляхах надходження. Саме в досліджах над тваринами доведена канцерогенність поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) нітрозосполук і афлатоксинів.

У 1882 році *Міжнародне агентство з вивчення раку* (МАВР) за ступенем канцерогенної дії розділило хімічні речовини на 3 групи.

До *першої групи* були зараховані речовини, канцерогенна дія яких установлена експериментальними токсикологічними й епідеміологічними дослідженнями. Це Арсен і його сполуки, бензол, бензидин, вінілхлорид, 2-нафтиламін, 4-амінобіфеніл, смола, сажа, нафтопродукти та інші.

До *другої групи* – речовини, канцерогенність яких доведена експериментально без епідеміологічних досліджень. Це бензопірен, складові компоненти смол і сажі, канцерогенні нітрозаміни, афлатоксини, акрилонітрил, диетилсульфат, похідні анілінових барвників, о-толуїдін та інші. Сюди також відносять хімічні сполуки, для яких канцерогенність епідеміологічними дослідженнями не доведена, а експериментальні дані мають низький ступінь вірогідності. Це, насамперед, Кадмій і його сполуки, бензо-трихлорид, 1,4-діоксан, поліхлоровані біфеніли, етиленоксид, низка пестицидів.

До *третьої групи* відносять хімічні сполуки, канцерогенні властивості яких недостатньо доведені або суперечливі.

Циркуючі в навколишньому середовищі *канцерогени* (КГ) утворюються у результаті діяльності людини, виробляються живими організмами або виникають абіогенно (викиди вулканів, фотохімічні процеси в атмосфері). Найбільш небезпечні канцерогени антропогенного походження. Це, зокрема, димові викиди опалювальних систем, промислових підприємств і автотранспорту, які зумовлюють нагромадження канцерогенних полутантів у атмосфері, ґрунтах і водоймах.

Використання для годівлі тварин рослинної сировини та кормів, забруднених поліароматичними вуглеводами та пестицидами (останні під час нітрування в організмі утворюють канцерогенні сполуки), призводить до їх нагромадження в м'ясі тварин, яйцях, коров'ячому молоці та маслі.

Забруднення харчових продуктів канцерогенами можливе також під час технологічної переробки. Відомо, що бензопірен та інші поліароматичні вуглеводи можуть утворюватися у м'ясних і рибних продуктах під час їх смаження, копчення або при кулінарній обробці з використанням перегрітих жирів. Хімічні зміни, які відбуваються при смаженні (температура 100÷200 °С), недостатньо вивчені, хоча на підслідних тваринах доведено, що при цьому утворюються різні токсичні

речовини, здатні пошкодити або навіть фрагментувати генетичний матеріал клітин шлунково-кишкового тракту.

Ще одне джерело канцерогенів у харчових продуктах – використання таких добавок, як харчові барвники азо- і трифенілметанового ряду, ароматичні добавки до безалкогольних напоїв і пива, підсолоджуючі речовини – цикломати. Наприклад, великі дози сахарину викликають пухлини сечовивідних органів у самців пацюків і підсилюють дію на сечовий міхур інших канцерогенів.

Небезпечні в харчових продуктах також канцерогени біогенного походження. Це метаболіти вищих і нижчих рослин і мікроорганізмів, з яких утворюються канцерогенні мікотоксини.

Канцерогенними домішками в харчових продуктах можуть бути залишки гормональних препаратів, які використовують для пришвидшення росту сільськогосподарських тварин і птиці, а також деякі ветеринарні препарати. Підтверджено, що естрогенні препарати (диетилстильбестрол, естрадіол-17) і прогестини (хлорадінон, прогестерон, медроксипрогестерон) викликають у піддослідних тварин пухлини різної локалізації.

Недостатньо кваліфіковане збереження та транспортування харчових продуктів сприяє додатковому їх забрудненню канцерогенами. Це можливо при контакті з парафінами, бітумом, гумою (де наповнювачем є сажа), пластмасами і полімерними матеріалами, з яких можуть мігрувати в продукти поліароматичні вуглеводи, нітрозосполуки, вінілхлорид, поліхлоровані ди- і трифеніли, важкі метали й інші хімічні канцерогенні сполуки.

### 2.3.1. Поліциклічні ароматичні вуглеводні

Вивчення хімічного канцерогенезу *поліциклічних ароматичних вуглеводнів* (ПЦАВ) посідає особливе місце. Найбільш досліджений представник цього класу сполук *бензопірен* (БП), що входить до складу сажі і смоли, належать до класичних канцерогенів. На сьогодні ідентифіковано більше 200 канцерогенних представників ПЦАВ. Найактивніші, окрім БП, – дибензопірен, дибензантрацен; помірно активні – бензфлуарентен; менш активні – бензантрацен та інші.

Володіючи найбільшою стабільністю і найсильнішою канцерогенною активністю серед інших канцерогенів, БП прийнятий за своєрідний індикатор вмісту канцерогенних ПЦАВ у біооб'єктах та харчових продуктах. Канцерогенні ПЦАВ навіть у малих дозах викликають утворення злоякісних пухлин при пероральному та респіраторному надходженні в організм, а також при попаданні їх на шкіру.

Основні джерела забруднення навколишнього середовища поліароматичними вуглеводами – промислові райони і транспортні шляхи. Наприклад, у районах з інтенсивним рухом автотранспорту концентрація БП у ґрунтах сягає 3000 мкг/кг, на залізничному полотні – 2040 мкг/кг, території нафтоочисного заводу – 200 мкг/кг, території заводу з виробництва вуглецевої сажі – від 650 до 1000 мкг/кг.

Забруднення зернових культур, овочів і фруктів поліароматичними вуглеводами можливе двома шляхами: поверхневим – з атмосфери і внутрішнім – через кореневу систему. З'ясовано, що промиванням забрудненої рослинної продукції можна вилучити з її поверхні до 20 % ПЦАВ, проте частина канцерогенних сполук мігрує всередину плоду.

Інтенсивність міграції БП з ґрунту в рослину залежить від кислотності ґрунтового розчину, природи та концентрації речовин. За ступенем накопичення БП у їстівних частинах рослини розташовується в такому порядку: салат > редис > картопля > морква > капуста > огірки > пшениця. Для різних культур існують різні критичні концентрації БП у ґрунті, перевищення яких призводить до різкого накопичення його в культурах. Якщо концентрація БП у ґрунті не перевищує 200 мкг/кг, то виражене накопичення БП у рослинах практично відсутнє.

Харчова сировина може бути забруднена поліароматичними вуглеводами при технологічних обробках. Наприклад, під час висушування зерна димом бурого вугілля концентрація БП у зерні підвищується у 10 разів, димом від мазуту – 2÷3 рази, дизельним паливом – на 140÷170 %. Аналогічні результати отримані при висушуванні фруктів і овочів. До 0,5 мкг/кг БП може міститися у шкірці хліба, що підгоріла, і до 0,75 мкг/кг у бісквіті.

Смаження продуктів не набагато збільшує вміст у них БП, коптіння – значно. Особливо це відноситься до м'ясних і рибних продуктів. Під час коптіння у зовнішній частині продукту БП набагато більше, ніж у внутрішній. Проте при зберіганні відбувається міграція канцерогену всередину, тому не рекомендується тривале зберігання копчених продуктів.

Можливий вміст бензопірену у продуктах харчування наведено у табл.1.4.

Таблиця 1.4

Вміст бензопірену у харчових продуктах

Харчовий продукт	Вміст бензопірену, мкг/кг	Харчовий продукт	Вміст бензопірену, мкг/кг
Свинина свіжа	Не знайдений	Хлібобулочні вироби	0,13÷0,47
Яловичина свіжа	Не знайдений	Житній хліб	0,8÷1,63
Ковбаса варена	0,2÷0,5	Білий хліб	0,8÷0,09
Ковбаса копчена	0÷2,1	Зерно	1,7÷4,38
Окорок, корейка	16,5÷29,2	Капуста білокачанна	12
Камбала свіжа	15,0	Капуста цвітна	24
Червона риба	0,7÷1,7	Картопля	10÷16,6
Копчена риба	0,1÷6,7	Кава пережарена	5,6÷6,1
Оселедець холодного копчення	11,2	Чорнослив	1÷16
Соняшникова олія	0,93÷30,0	Фрукти сушені:	
Вершкове масло	0,03÷0,5	Сливи	23,9
Молоко	0,01÷0,02	Яблука	0,3
Борошно	0,2÷1,6	Груші	5,7

Забруднення риби, зокрема тієї, що веде придонний спосіб життя, зумовлене забрудненістю водоймищ стічними водами

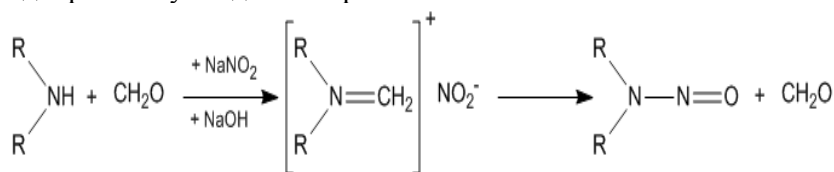
промислових підприємств. Уміст БП у стоках досягає  $1000 \div 50000$  мкг/м<sup>3</sup>, а загальний вміст ПЦАВ на порядок вищий. Так, концентрація БП у тілі риб може дорівнювати  $5 \div 70$  мг/кг і більше. Тому питання очищення стічних вод промислових підприємств, а також питної води особливо актуальне.

Дослідження обґрунтування допустимого добового споживання бензопірену на мишах при пероральному надходженні його з їжею показало, що мінімальна ефективна (ракоутворююча) сумарна доза дорівнює 1 мг/кг маси тіла, а максимальна неефективна – 0,1 мг/кг. Для людини з масою 60 кг сумарна доза БП на добу складе 0,24 мкг, на рік – 0,086 мг, за 70 років життя – близько 6 мг.

### 2.3.2. Нітрозаміни

*Нітрозаміни* (НА) визнані найбільш сильнодіючими хімічними канцерогенами. Утворюються НА при взаємодії нітриту з вторинними та третинними амінами.

Під час дослідження сотні НА різного походження, 80 виявилися канцерогенними, причому деякі викликають рак будь-якого органу або багатьох органів у тварин навіть при одноразовому введенні в організм



Для НА простежується пряма залежність бластомогенного ефекту від дози та часу їх дії на організм. Ця залежність зберігається також за низьких концентрацій канцерогенів. Низькі одноразові дози сумуються і стають незворотними. Доза НА, що викликає пухлини у новонароджених або молодих тварин, виявляється нижчою, ніж доза дорослих тварин, а період виникнення пухлин – більш коротким. Так, одноразова підшкірна ін'єкція нітрузо-N-етилсечовини в дозі 20 мг/кг новонародженим або 10-денним щурам викликає пухлини в

100 % випадків. Це свідчить про серйозну небезпеку, яку має для людини будь-яке отруєння НА.

Нітрозаміни володіють високою реакційною здатністю і вступають у реакції комплексоутворення, окиснення, відновлення, нітрування та інші. Вони характеризуються високою леткістю, відносно стабільні й здатні тривалий час знаходитися в об'єктах навколишнього природного середовища без істотних змін, забруднюючи воду, повітря, ґрунт, корми, харчові продукти.

Попередниками НА є вторинні аміни та нітрити. Останні містяться в більшості харчових продуктів і утворюють НА під час варіння, смаження, соління, коптіння, а також при тривалому зберіганні продуктів.

*Аміни* – проміжні продукти метаболізму білків, присутні майже в усіх харчових продуктах, що містять білки. Особливо великі концентрації амінів у рибних продуктах, зернобобових, ячмені, солоді тощо. Кількість амінів, що надходять в організм людини при одноразовому споживанні, може сягати 10÷100 мг.

*Нітрити* (солі нітритної кислоти) містяться не тільки в природних і стічних водах, але і в харчових продуктах рослинного й тваринного походження. Нітрити в багатьох країнах додають у м'ясо, ковбаси, рибу, сири як консервант. З їжею і питною водою в організм людини може надходити до 13 мг нітрит-іонів.

*Нітрати* (солі нітратної кислоти) містяться у широкому асортименті харчових продуктів, зокрема в овочах, і можуть легко відновлюватися під дією різних чинників до нітритів (у організмі людини під впливом ферментів, бактерій). Нітрати широко застосовують у сільському господарстві як високоефективні мінеральні добрива. Внесення нітратів у ґрунт супроводжується накопиченням їх у рослинах. Переважання рослинної компоненти в раціоні харчування збільшує надходження нітратів у організм людини. Азотовмісні добрива і пестициди з ряду амінів – вагоме джерело попередників для синтезу канцерогенних НА.

Концентрація НА може значно збільшуватись у процесі технологічної або кулінарної обробки продукту та під час його зберігання. У свіжому сирому м'ясі НА, як правило, відсутні або

знаходяться у незначних кількостях. Це пояснюється тим, що під час потрапляння в організм невеликої кількості НА частина його екстрагується, а частина метаболізує і деградує.

При технологічній обробці м'ясних продуктів найбільш небезпечні з погляду утворення НА є стадії соління та коптіння. Під час соління використовують нітрати і нітроти з метою збереження природного забарвлення м'яса, а також спеції – цибуля, часник, танін та інші. Зберігання в таких сумішах продуктів харчування призводить до утворення НА. При солінні відбувається незворотний розпад деякої частини білків з утворенням низькомолекулярних амінокислот і амінів. Процес утворення НА пришвидшується під час коптіння. Коптильний газ містить нітрогази, а також формальдегід, що каталізує реакцію нітродування.

Для зниження концентрації НА у м'ясних виробих рекомендується не тільки максимальне використання м'яса у свіжозвареному вигляді, але і зменшення кількості попередників НА, дотримання режиму обробки м'яса при виробництві ковбасних, солено-копчених виробів і консервів.

У рибних продуктах також досить часто виявляються НА, хоча в меншій кількості. Дослідження канцерогенності рибних консервів показало, що використання в раціоні піддослідних щурів кільки в томатному соусі й шпротів у олії призводило до частішого виникнення пухлин у порівнянні з контрольною групою.

При порівнянні даних вітчизняних досліджень з результатами аналізу аналогічних зарубіжних продуктів встановлено, що останні переважно забруднені НА.

Нітрозаміни практично відсутні у молоці, кисломолочних продуктах, сирі, сметані та згущеному молоці. Незначну кількість НА виявлено в сирах. При виготовленні сирів у молоко додають нітрати для припинення розвитку газоутворюючої мікрофлори, яка викликає спучування сирів. Нітрати можуть потрапляти також з сіллю і водою. Під час дозрівання сиру відбувається розпад білків до низькомолекулярних амінів та інших сполук, які легко перетворюються в НА. Окрім дотримання технології виготовлення сирів, у даному випадку



необхідно використовувати інгібітори утворення НА, наприклад аскорбінову кислоту.

Дослідження вітчизняних і зарубіжних рослинних продуктів (зернові, овочі, фрукти) показали, що забрудненість їх НА незначна. Проте забрудненість рослинних продуктів попередниками НА – нітратами і нітритами повинна викликати серйозні сумніви в цілковитій безпеці цих продуктів.

Нітрозаміни виявлено також у пиві, деяких винах і питній воді.

Отже, залежно від дісти, людина з їжею, напоями і питною водою споживає щодня різну кількість канцерогенних нітросполук і їх попередників. Так, пересічний американець споживає в день біля 6 мкг НА, англієць – 4 мкг, голландець – 1 мкг, мешканець ФРН – 10 мкг, а сумарна доза НА для міського жителя може досягати 15 мкг за добу.

Легкість утворення НА з попередників не дозволяє розраховувати на можливість виготовлення консервованих і солено-копчених продуктів, повністю вільних від цих канцерогенів. Проте звести до мінімуму вірогідність онкологічного захворювання можна, виконуючи низку рекомендацій і заходів. Перш за все, необхідно не тільки дотримуватися нормативів, але і знижувати всілякими методами рівень вмісту неканцерогенних попередників, зокрема, нітратів і нітритів. У зв'язку з цим для продуктів рослинного походження разом з використанням певних агрохімічних заходів (дотримання дозування мінеральних добрив і термінів внесення їх у ґрунт, дотримання термінів збирання плодовоовочевої продукції і її зберігання) повинні бути вибрані також оптимальні умови кулінарної обробки.

Можливе зниження утворення НА до 80 % у м'ясних продуктах за допомогою внесення таких харчових добавок, як іонол, аскорбінова кислота, суміш вітамінів під час виробництва продукції. Харчові чинники можуть також істотно впливати на утворення в організмі нітросполук. Наприклад, рослинні та фруктові соки, що містять вітаміни, знижують синтез НА, аналогічно впливає знежирене сухе молоко.

Серед інгібіторів нітродування найбільш вивчені аскорбінова кислота та її натрієва сіль. Застосування їх

запобігає утворенню НА і бластомогенному ефекту, що викликається ними. Як інгібітори можуть бути використані також похідні вітаміну Е (токофероли), цистеїн, кофеїн, деякі феноли, сульфанілова кислота й інші сполуки. Додавання до продуктів аскорбінової кислоти в кількості декількох сотень міліграм на кілограм у багатьох випадках повністю запобігає утворенню канцерогенних нітрозосполук.

Для зменшення дози нітриту, що вводиться при виготовленні м'ясних продуктів, можна використовувати ефіри п-оксибензойної кислоти, що запобігає утворенню ряду токсинів. Для збереження кольору м'яса можна вводити амідонікотинову кислоту.

При копінні рекомендують використовувати замість технологічного диму копильну рідину Вахтоль. Установлено, що виготовлені таким способом продукти практично не містять нітрозамінів.

Отже, визначальними чинниками, які сприяють накопиченню НА в харчових продуктах, є технологічна переробка продуктів і тривалість їх зберігання, а тому розробка заходів, спрямованих на зниження цих речовин у харчових продуктах, вельми актуальна.

### 2.3.3. Мікотоксини

*Мікотоксини* (МТ) – це отруйні продукти обміну цвілевих грибів, що утворюються на поверхні харчових продуктів і кормів. *Цвілеві гриби* – повсюдно поширені мікроорганізми, відома їх роль не тільки у псуванні продуктів під час зберігання, але й участь у ферментативних процесах при виготовленні окремих видів сировини, лимонної кислоти, пеніциліну. Цвілеві гриби, вражаючи харчові продукти, погіршують не тільки їх органолептичні властивості, знижують харчову цінність, але, забруднюючи їх токсичними метаболітами, можуть викликати небезпечні захворювання.

Відомо більше 10000 штамів, які належать до 350 видів різних мікроскопічних грибів, що продукують близько 300 токсичних для людини і тварин сполук. Дослідження ізольованих МТ показало, що вони мають загальнотоксичну й

імунодепресивну дію, вибірково порушують функцію окремих органів і систем організму (гепато-, нефро- і нейротоксичні ефекти тощо). Ряд МТ володіє гонадотоксичними, ембріотоксичними, мутагенними і канцерогенними властивостями. Найпоширеніші і найбільш небезпечні серед усіх МТ: афлатоксини, стерігматоцистин, охратоксин, тріхотецени, зеараленон, патулін, цитринін, рубратоксин та інші.

Мікотоксини можуть потрапляти в організм людини через харчові ланцюги, тобто з молоком, м'ясом і рибою, при використанні забруднених мікрофлорою кормів. Мікотоксини можуть вражати і рослинні продукти. Відсутність на поверхні продукту видимої плівки ще не свідчить про відсутність у ньому МТ і про його нешкідливість і, навпаки, пошкодження грибами не завжди означає, що продукт уражений МТ.

Перші дослідження властивостей МТ проведені в 1960 р., коли у багатьох країнах виникло захворювання і загибель птахів, риб та інших молодих тварин. Хвороба характеризувалася ураженням печінки. З'ясовано, що причиною цього смертельного захворювання є присутність токсинів у борошні з Бразильського арахісу, забрудненого цвіллю гриба *Aspergillus flavus*. За назвою організму, з якого вони були виділені, токсини були названі афлатоксинами (АТ). До сімейства АТ відносять близько 20 сполук. Характерною особливістю АТ є їх здатність інтенсивно флуоресціювати в УФ-променях. Цю властивість використовують під час аналізу АТ методом тонкошарової та рідинної хроматографії з використанням флуоресцентних детекторів.

Токсикологія АТ підтверджена численними дослідженнями на багатьох видах тварин. Найбільш чутливі до АТ мавпи, коні, велика рогата худоба, свині, кози, вівці, собаки, кури тощо.

У механізмі токсичної дії АТ значну роль виконують порушення проникності мембран субклітинних культур, придушення синтезу ДНК і РНК, у зв'язку з чим інгібується синтез мітохондріальних білків і ліпідів. Крім того, за певних умов, у результаті біотрансформації утворюються епоксиди АТ, яким приписують мутагенну й канцерогенну активність. При гострому афлатоксикозі, в першу чергу, вражається печінка, потім порушуються функції нервової системи, що

супроводжується судомою, паралічем, атаксією. При будь-якому способі надходження АТ в організм через 30 хв спостерігається значне накопичення їх у печінці, через 2,0÷2,5 год вміст АТ у печінці досягає максимуму, а приблизно через 48 год в організмі можна визначити незначні залишки незмінених АТ. Лише 0,5 % АТ виводиться з сечею, фекаліями, що вказує на інтенсивний метаболізм АТ в організмі.

Хронічний афлатоксикоз також характеризується пошкодженням печінки. При цьому утворюються гепатоми, аденокарциноми в печінці й шлунку, іноді з метастазами в легенях і нирках, а також фібросаркоми. На канцерогенну дію АТ значно впливають різні фізіологічні дії – гормони, кастрація, гіпофізектомія та інші. Наявність у раціоні ліпотропних речовин, жирів, білків, вітаміну А та інших інгредієнтів істотно впливає на канцерогенез, викликаний АТ, послабляючи або підсилюючи утворення пухлин. Токсична і канцерогенна дія АТ може також підвищуватися за наявності в харчових продуктах токсинів інших супутніх мікроміцетів, наприклад, охратоксину.

Спори цвілевих грибів – продуцентів АТ знаходяться у ґрунті й можуть з ґрунтовим пилом забруднювати всі продовольчі культури, які вирощують на такому ґрунті. Присутність АТ у продуктах тваринного походження (молоко, м'ясо, яйця) може бути зумовлене наявністю мікотоксинів у кормах або забрудненням ними різних виробів (наприклад сирів) під час їх виробництва.

Мікотоксини потрапляють у харчові продукти з таких джерел:

- дуже зацвілої сировини;
- сировини без видимої цвілі;
- рослинних продуктів, у яких присутність цвілі не доведена;
- продуктів тваринного походження, в яких наявність МТ зумовлена характером годування;
- з продуктів ферментації.

Афлатоксини найбільш вивчені з усіх мікотоксинів. Будучи сильними гепатотоксичними та гепатоканцерогенними речовинами, АТ водночас досить поширені забруднювачі

харчових продуктів рослинного та тваринного походження. Враховуючи характер харчування народів різних країн, можна вважати, що в організм людини потрапляє різна кількість АТ. За даними ВООЗ, людина за сприятливих умов (помірному кліматі, хорошій гігієнічній ситуації) одержує в день з їжею до 0,19 мкг АТ. У країнах з тропічним кліматом більше – до 15,5 мкг. Відповідно коливаються і показники щодо захворюваності раком печінки.

З урахуванням сильної канцерогенної дії АТ розрахована максимальна недіюча на людину їх доза. Допустима добова доза  $0,005 \div 0,01$  мкг/кг маси тіла. Для людини з масою тіла 60 кг безпечна добова доза АТ складає  $0,3 \div 0,6$  мкг.

Яка профілактика аліментарних мікотоксикозів? Перш за все, запобігання обміненню харчової сировини та продуктів мікоміцетами, що полягає в постійному контролі регламентів агротехніки, своєчасному збиранні продовольчих рослинних культур, правильному зберіганні продовольчої сировини, харчових продуктів, кормів для тварин, дотриманні технологічних режимів приготування харчових продуктів.

Не можна вживати в їжу зацвілі продукти; вони повинні бути забраковані цілком, оскільки МТ проникають у глибину продукту, незважаючи на локалізацію цвілі на поверхні. Правда, в сухих, бідних вологою продуктах з чітко локалізованою цвіллю можливе часткове вибраковування продукту. Не можна згодовувати худобі явно зацвілі продукти.

Методи знезараження продуктів, забруднених АТ, поділяють на:

- *механічні* – сортування й усунення цвілі;
- *фізичні* – термічна обробка, УФ-опромінення (опромінюванням вдається зруйнувати до 70 % АТ); екстракція водою, органічними розчинниками або їх сумішшю;
- *хімічні* – використання окисників, кислот і основ (наприклад, обробка продуктів гідроген пероксидом, натрій гіпохлоритом, калій перманганатом, пероксидом бензоїла та іншими сильними окисниками), що дозволяє руйнувати до 85 % АТ.

Проте обробка хімічними реагентами значно погіршує харчові якості продуктів. Тому частіше використовують метод детоксикації продуктів за допомогою амоніаку, коли продукти можна знешкоджувати, витримуючи їх у пластмасовому упакуванні в атмосфері газуватого амоніаку.

До низки токсикантів можна віднести й деякі харчові добавки (барвники – масляний жовтий, цитрусовий червоний тощо; консерванти – амініотриазол, тіосечовина, гідроген перексид, цукрозамінник – сахарин), речовини, проникаючі в харчові продукти з пакувальних матеріалів тощо.

Щоб уникнути потрапляння канцерогенів або їх попередників у харчові продукти, потрібно:

1. Починати з охорони навколишнього середовища, водойм і агротехнічних заходів, щоб шкідливі речовини з повітря, води, ґрунту не проникли в харчові рослини й організм тварин, а отже, в рибу, м'ясо, молоко, яйця;
2. Зібраний урожай правильно зберігати, що допомагає уникнути забруднення мікотоксинами і нітрозамінами;
3. Використовувати оптимально безпечні в онкологічному відношенні технологічні прийоми приготування їжі;
4. Повністю або частково відмовитися від низки харчових добавок;
5. Для упаковки харчових продуктів використовувати інертні матеріали.

Проблема онкологічної безпеки продуктів належить до компетенції технологів і гігієністів. Проте кожен із нас постійно має справу з приготуванням їжі – *„лабораторією кожної клітини є кухня”*, а тому до простих повсякденних рекомендацій відносять:

- правильну термічну обробку продуктів харчування (не обвуглювати, не використовувати повторно перегріті жири);
- правильне зберігання продуктів харчування (не можна довго зберігати продукти навіть у холодильній камері);
- правильне використання посуду для зберігання та приготування харчових продуктів.

## 2.4. Забруднення харчових продуктів мінеральними добривами

Дані FAO свідчать, що близько 700 млн. людей на планеті голодують або страждають від хронічного недоїдання. Якщо з 1965 до 1975 рр. світова потреба в продуктах харчування виросла на 31 %, то в наступне десятиліття вона подвоїлася, а до 2015 р. збільшиться в 3÷5 разів. Поки що розв'язати проблему продовольчої безпеки не вдасться. Враховуючи, що посівних площ стає все менше, інтенсифікації землеробства, зокрема використанню мінеральних добрив, відводиться особлива роль.

За прогнозом Міжнародної асоціації виробників добрив (IFA), представленим навесні 2013 року в Монреалі за останній час ініційована не одна сотня проєктів (введення у 2011÷2015 р.р.) розширення і створення нових потужностей на загальну суму 85 млрд доларів. Ця цифра в два з половиною рази більша від аналогічного показника попередніх п'яти років.

Отже, потужне виробництво мінеральних добрив задовольняє глобальну потребу в них, і в подальшому аналітики прогнозують поступове зростання виробництва мінеральних добрив у світі.

Зростаючі масштаби використання мінеральних добрив привертають увагу не тільки гігієністів, але й світової громадськості. Це пов'язано, перш за все, з тим, що мінеральні добрива, як і багато хімічних речовин, токсичні. За певних умов (через харчові продукти, воду) вони можуть викликати різні захворювання у людей і взагалі завдавати збитків біосфері.

Надлишок мінеральних добрив, що вносяться, призводить і до надмірного накопичення їх у ґрунті, потім у рослинах, несприятливо впливає на технологічні якості та харчову цінність сільськогосподарської продукції.

Значна частина внесених у ґрунт добрив не засвоюється рослинами, вимивається у водоймища, призводить до бурхливого розвитку поверхневого фітопланктону, порушення нормального життя гідробіонтів і погіршення гігієнічних якостей води. Наприклад, при високих дозах використаного фосфатного добрива у ґрунті накопичується  $P_2O_5$  в такій кількості, яка може гальмувати перебіг важливих біологічних

процесів. Крім того, з кожною тонною фосфатних добрив на поля надходить у середньому 20÷40 кг Фтору, а також Феруму, Селену, Арсену, Стронцію, рідкоземельних елементів. Застосування калійних добрив не таке загрозливе.

*Нітратні добрива* – це амоніачні (рідкі, водний і безводний амоніак), амонійні (сульфат амонію), нітратні (натрієва і кальцієва селітра), амонійно-нітратні (амоніачна селітра), амідні (сечовина). Нітратна форма добрив найрухоміша. Роль нітратних добрив у підвищенні врожайності сільськогосподарських культур велика, адже азот входить до складу білків, нуклеїнових сполук, хлорофілу, вітамінів та інших біологічно важливих сполук, тобто є життєво необхідним елементом. В оптимальних дозах нітратні добрива на 20÷40 % (для окремих культур і більше) збільшують продуктивність рослин. Проте нітратні добрива – джерело нітратів у продуктах харчування, до яких останніми роками особлива увага.

Доведено, що при внесенні у ґрунт високих доз нітратних добрив за несприятливих погодних умов у рослинах накопичується значна кількість нітратів. Нітратне навантаження на людину постійно збільшується (нітрати переходять у нітрит, а потім у канцерогенні НА). Систематичне надходження в організм цих сполук – несприятливий чинник у життєдіяльності та здоров'ї людини у зв'язку зі зростанням ризику онкологічних захворювань.

Нітрати самі по собі малотоксичні сполуки. При вивченні метаболізму нітратів у організмі людини виявлено, що нітрати, введені орально, легко всмоктуються через слизові оболонки ротової порожнини, верхні відділи шлунково-кишкового тракту, потрапляють у кров'яне русло і надходять у печінку. Тут велика частина нітратів виділяється з жовчю, решта з кров'ю розноситься по організму і переходить до органів і тканин.

У випадку перенасичення сільськогосподарських продуктів нітратами неперероблений надлишок останніх під впливом ферменту нітратредуктази, що міститься в рослинних тканинах, відновлюється в нітрит. Аналогічний процес відбувається під впливом нітратвідновлювальної мікрофлори в порожнині рота або у шлунково-кишковому тракті (менше у тканинах організму) людей. Нітрити – токсичні, швидко всмоктуються у



кров. Взаємодіючи з оксигемоглобіном крові, вони утворюють негемоглобін, який нездатен зв'язувати і переносити до тканин кисень. Порушується нормальне дихання клітин організму, що призводить до млявості, сонливості, зниження працездатності. Крім того, можливе утворення в шлунку НА. Перші ознаки отруєння людини нітритами настають через декілька годин (від 1÷1,5 до 6 год) після надходження нітратів в організм. Основні клінічні прояви – виразка шлунково-кишкового тракту у вигляді гострого гастроентериту, виражені зміни серцево-судинної, центральної нервової системи, нирок та інших органів. Отруєння починається з нудоти, проносу, блювоти, часто з домішкою жовчі. Пульс нерівний, слабкого наповнення. Іноді підсилюються болі в грудях, задишка, головний біль, шум у вухах, втрата свідомості, іноді кома. При легкому отруєнні – стан сонливості, депресія.

Споживання нітратів з харчовими продуктами, питною водою в значних кількостях викликає серйозні отруєння у людей: блювоту, діарею, ціаноз і навіть смерть. Смертельні отруєння нітратами були зареєстровані у тварин. Кількість нітратів, що надходять з їжею, залежить від характеру харчування і вмісту нітратів у окремих харчових продуктах, тому для різних груп населення, залежно від кліматичних зон і періодів спостереження, ці показники можуть бути різними. Наприклад, розрахунками встановлено, що добовий раціон (з м'ясних і овочевих страв) жителя Канади містить 313 мг нітратів, тижневе надходження нітратів з м'ясними продуктами, овочами та водою на жителя Великобританії складає 405 мг, США – 107 мг.

Володіючи значними адаптаційними механізмами, організм у більшості випадків компенсує пошкодження, що виникають. Проте високий рівень дії все ж таки може перевищувати природні можливості біологічних систем. Найбільш виражені зміни в тканинах, у яких відбувається інтенсивне розмноження клітин. Мабуть, цим пояснюється тератогенна й ембріотоксична дія нітратів. Ветеринарною практикою встановлено, що нітрати і нітрити впливають на процес відтворення великої рогатої худоби, овець, свиней, щурів. Вміст нітратів у овочевих рослинах у великій мірі визначається їх належністю до певних

сімейств і видів. У цьому виявляються біологічні особливості рослин, зокрема особливості їх нітратного обміну. Найбільшу кількість нітратів накопичують зелені овочі та рослини з сімейства капустяних. Значно менше нітратів акумулюють рослини з сімейства селерових – морква, петрушка, селера, пастернак. У середині сімейства виділяються види з яскраво вираженою здатністю акумулювати нітрати (у сімействі маревних – столовий буряк).

Дослідження показують, що буряк, бруква, зелень, накопичуючи нітрати в дуже високих концентраціях, зберігають товарний вигляд і мають бездоганні органолептичні властивості.

У даний час широко практикується вирощування овочів в умовах захищеного ґрунту. При такому способі вирощування створюються найсприятливіші умови накопичення нітратів: короткий вегетаційний період, нестача світла, підвищена вологість, велика кількість засвоюваного нітрогену тощо. Вміст нітратів в овочевих продуктах, одержаних в умовах захищеного ґрунту (огірках, помідорах, цибулі), в десятки разів вищий, ніж у вирощених на відкритому ґрунті, і може досягати 10 г/кг. Особливо великий вміст нітратів спостерігається у селері, шпинаті, кропі, салаті, редисці. За збільшенням середніх концентрацій нітратів тепличні культури розташовують у такому порядку: помідори, огірочки, зелена цибуля, цвітня капуста, редиска, салат качановий, салат листовий.

Забруднення рослинних кормів, коренеплодів нітратами і нітритами зумовило необхідність аналізу їх у продуктах тваринництва. Рекомендовані *FAO/WHO* допустимі добові дози нітратів (200÷220 мг) з розрахунку на 60÷70 кг маси тіла людини і нітриту (9,0÷9,3 мг) широко використовуються для оцінки рівня надходження нітратів в організм людини.

У зв'язку з токсичністю нітритів застосування нітратів і нітритів як харчових добавок строго регламентується. Це важливо, оскільки нітрит і нітрат калію застосовують як добавки при солінні м'яса і м'ясних продуктів, для консервації та збереження червоного кольору.

Враховуючи сумарне надходження нітратів і нітритів у організм людини, кількість нітриту в м'ясних продуктах, приготовлених з використанням підсолюючих сумішей, може

досягати 200 мг/кг. У США це допустимо; у Франції використання нітритів при виготовленні м'ясних консервів заборонене.

У 1996 році комплексними токсиколого-гігієнічними дослідженнями встановлено допустиму добову дозу прийому  $\text{NO}_3^-$  за добу, що дорівнює 320 мг на людину. Також регламентовано вміст нітратів у харчових продуктів рослинного та тваринного походження. Гігієнічна регламентація допустимих концентрацій нітратів здійснюється з урахуванням кліматичних, географічних та екологічних чинників. При обґрунтуванні гігієнічних регламентацій, за О.І. Циганенко, необхідно враховувати такі чинники:

- допустиму добову дозу нітратів;
- середньодушкове добове споживання продуктів;
- фоновий рівень нітратів у продуктах харчування.

Фактичне середньодушкове добове навантаження нітратів на дорослого в Україні становить  $\approx 45$  мг/доба, тобто 40 % від допустимої норми для набору продуктів (110 мг/доба). Для дітей віком від 3 до 7 років –  $29 \div 34$  мг/доба, що становить  $23 \div 28$  % від норми. Але якщо розрахувати добове навантаження нітратами на 1 кг маси тіла дорослого і дитини, тобто їх добову дозу, то цифри дещо зміняться. Так, якщо для дорослої людини масою 60 кг фактична добова доза дорівнює 0,76 мг/кг маси тіла, то для дітей віком від 1 до 4 років вона становитиме  $2 \div 3$  мг/кг маси тіла, а для  $4 \div 6$ -річних дітей –  $1,3 \div 1,9$  мг/кг їхньої маси тіла.

## **2.5. Пестициди у навколишньому середовищі та харчових продуктах**

Результати дослідження обсягу світового виробництва продовольства свідчать, що він недостатній для задоволення фізіологічних потреб усього населення Землі.

Згідно зі звітом ООН (за 2012 рік), кожного дня мільярд людей лягає спати на голодний шлунок. Від постійного недоїдання у світі страждає 925 мільйонів людей. Щороку голод стає причиною смерті трьох мільйонів дітей у віці до п'яти

років; 178 мільйонів дітей, яким ще не виповнилось п'яти років, відстають у розвитку через недоїдання; 60 % вагітних жінок харчуються недостатньо для нормального розвитку дитини.

Статистика показує, що значні світові втрати урожаю деяких основних культур викликані шкодочинністю бур'янів і шкідників, хворобами рослин. Так, під час вирощування рису втрати урожаю складають 47,1 % (10,6 % від шкодочинності бур'янів, 9 % – від шкідників і 27,5 % від комах), кукурудзи – 35,6 % (13 %, 9,6 % і 13 % відповідно), пшениці – 24,4 % (відповідно 9,8 %, 9,5 % і 5,1 %), бавовни – 34,2 % (8,8 %, 12,4 % і 16 % відповідно).

З руйнівниками різних хвороб і шкідників люди познайомились дуже давно. Перші відомості про використання хімічних сполук знайдені у Плінія з посиланням на Демокріта, який приблизно в 470 р. до н. е. писав, що рослини необхідно обприскувати водним настоєм із маслин з метою обмеження ураження їх борошнистою росою. Поступово люди дізнались про токсичні властивості сполук Арсену, Меркурію, Купруму, навчились використовувати різні трави, робити з них відвари, настої тощо.

У 1650 р. з'явилися рекомендації занурення насіння зернових культур у солону воду для знезараження. З 1753 р. до числа фунгіцидів входить вапно, у 1755 р. – мідний купорос, у 1897 р. – формалін, у 1913 р. – органічні сполуки Меркурію.

Відомі факти використання мінеральних масел як інсектицидів. Так, сиру нафту використовували ще в 1778 р., а з 1865 р. для боротьби із щитківкою на апельсинових деревах застосовували гас.

У 1931 р. у колишньому Радянському Союзі розпочалося промислове виготовлення паризької зелені, арсенату натрію і сухого протруйника насіння. У 1948 р. уперше синтезовано препарат набам, на основі якого створені фунгіциди цінеб, манеб, манкоцеб та ін.

У 1962 р. відкрито дитіанол, а також тетрахлорізофталонітрин, на основі якого у 1965 р. у Сполучених Штатах Америки розроблено препарат даконіл.

### 2.5.1. Загальні відомості про пестициди

*Пестициди* – токсичні речовини хімічного або біологічного походження, призначені для знищення, регуляції та припинення розвитку шкідливих організмів, внаслідок діяльності яких вражаються рослини, тварини, люди і завдається шкода матеріальним цінностям, а також гризунів, бур'янів, деревної, чагарникової рослинності, деяких видів риб.

До пестицидів відносять речовини, що володіють згубною дією відносно різних шкідників. Сфера застосування пестицидів надзвичайно широка. Їх використовують у рослинництві відкритого та закритого ґрунту, тваринництві, лісовому господарстві, медичній паразитології, деяких галузях промисловості. Залежно від виробничого призначення розрізняють біля 20 груп пестицидів.

Особливість пестицидів – біологічна активність щодо нецільових організмів, а також здатність викликати небажані побічні дії. Хіміки, біологи і медики працюють над створенням пестицидних препаратів вибіркової дії, які, зберігаючи високу ефективність, залишалися б малотоксичними для людини, корисної фауни та флори.

Необхідно розрізняти токсичність і небезпеку пестицидів. Ступінь токсичності визначається величиною дози речовини, що викликає порушення процесів життєдіяльності. Критеріями токсичності речовин є величини токсичних (що викликають отруєння) і смертельних доз при різних шляхах попадання в організм – через шкіру, легені, шлунково-кишковий тракт. Однак шкідливий вплив пестицидів на організм може виявлятися не відразу і не у вигляді інтоксикації. Багато речовин, будучи малотоксичними, небезпечні у зв'язку з можливістю мутагенної, тератогенної, канцерогенної дії при впливі на організм у кількостях, близьких до тих, що реально зустрічаються. Вони можуть токсично впливати на плід, не шкодячи організму матері і, виділяючись з молоком, негативно впливати на ріст і розвиток немовляти.

Ступінь небезпеки для працюючих з пестицидами визначається величинами смертельної (ЛД<sub>50</sub>) та порогової (що викликає мінімальні порушення) доз і концентрацій при різних

шляхах надходження в організм, а також зоною токсичної дії (відношенням ЛД50 до порогової дози; чим ця зона вужча, тим більша небезпека гострого отруєння), здатністю проникати через шкіру і викликати токсичну дію.

### *2.5.2. Сучасні уявлення про реальну небезпеку пестицидів*

Небезпека хімічних забруднювачів об'єктів біосфери і, зокрема, продуктів харчування визначається такими чинниками: біологічною активністю; реальною можливістю надходження в організм людини; здатністю викликати порушення здоров'я в умовах використання.

У даний час не підлягає сумніву той факт, що пестициди небезпечні не тільки для цільових видів, проти яких спрямовано їх дію, але і для людини, корисної фауни та флори.

За даними ВООЗ, у світі щорічно реєструється близько 500 тис. випадків отруєнь пестицидами, з них біля 6 тис. зі смертельними наслідками. Спостерігається інтенсивне зростання отруєнь у країнах, що розвиваються. Це зумовлено збільшенням масштабів застосування високотоксичних пестицидів і слабкою обізнаністю працюючих про їх небезпеку.

Причина отруєнь пестицидами – недотримання запобіжних засобів під час роботи: приготуванні робочих розчинів, завантаженні апаратури, обробці рослин, порушення термінів виходу на оброблені площі, правил транспортування і зберігання тощо. Причиною отруєнь є також забруднення пестицидами води і харчових продуктів. Виникнення гострих отруєнь – лише один з аспектів шкідливої дії пестицидів на здоров'я людей. Токсична дія пестицидів може виявитися у вигляді різних хронічних захворювань навіть через декілька місяців або років після контакту з ними. Багаторічними дослідженнями вітчизняних і зарубіжних авторів встановлено, що тривала професійна дія пестицидів супроводжується зниженням захисних властивостей організму, виникненням неспецифічних захворювань нервової, кровотворної, серцево-судинної систем, шлунково-кишкового тракту.

З 1993 р. в Україні проводиться державна санітарно-гігієнічна експертиза реєстраційних матеріалів пестицидів і

агрохімікатів, які направляються від Укрдержхімкомісії до МОЗ. Основний принцип експертизи – пріоритетність збереження здоров'я людини й охорони навколишнього середовища перед економічним ефектом. До 1996 р. ця робота виконувалась експертною групою, а з 1996 – експертним Комітетом з питань гігієнічного регламентування МОЗ України.

Проведення експертизи пестицидів і агрохімікатів регламентується низкою законодавчих і нормативних документів: Законами України „Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення”, „Про пестициди і агрохімікати”, „Про захист рослин” і постанова Кабінету Міністрів України „Про затвердження Порядку проведення державних випробувань, державної реєстрації, видання „Переліків пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні”.

### *2.5.3. Фактичний вміст пестицидів у продуктах харчування*

Показники забрудненості харчових продуктів пестицидами в різних регіонах світу неоднакові. У деяких з них вони високі. Згідно з даними наукових досліджень, практично вся сільськогосподарська продукція США містила пестициди, при цьому в 4 % проб їх кількість перевищувала встановлені у країні гігієнічні нормативи.

Згідно з даними досліджень Асоціації хіміків-аналітиків, проведеними в 1983 р., у країнах Європейського економічного співтовариства у 33,8 % проб фруктів і 34,4 % проб овочів містилися залишкові кількості пестицидів. У 10,2 % проб фруктів і 20,8 % проб овочів величини залишкових кількостей пестицидів перевищують норми, прийняті в ЄС.

Застережливі результати досліджень забрудненості продуктів харчування, проведених в Індії. Пестициди там знайдені в 23,7 % проб: найбільш забруднені м'ясо, молоко, риба (30 %), зерно (26,3 %), овочі (24 %), рослинні олії (10 %), фрукти.

У Франції 28,5 % проб продуктів були забруднені пестицидами. Хлорорганічні пестициди знайдені в 100 % проб риби, м'яса, молока, 99 % проб овочів і фруктів.

#### *2.5.4. Джерела надходження пестицидів у продукти харчування*

Залежно від призначення, сфери й умов застосування пестицидів шляхи можливого надходження їх у продукти харчування можуть бути прямими і непрямими. До прямих шляхів відносять: безпосереднє обприскування й опилювання різних сільськогосподарських культур відкритого та закритого ґрунту з метою знищення шкідливих комах, збудників захворювань, бур'янів; обробка свійських тварин, у тому числі й птахів, для захисту від ектопаразитів; знезараження продовольчих запасів, що зберігаються і транспортуються, сільськогосподарської сировини харчового та кормового призначення.

До непрямих шляхів забруднення продукції відносять:

- надходження пестицидів у рослини із забрудненого ґрунту по кореневій системі;
- забруднення рослин аерогенним шляхом при спушунанні ґрунту або в результаті сублімації пестицидів з ґрунту;
- згодовування тваринам і птахам кормів, що містять пестициди, або випас їх на оброблених хімікатами площах;
- використання води, забрудненої пестицидами для повторних обробок рослин і водопою тварин;
- забруднення водоймищ, де мешкає риба та інші водні організми, які використовують як корм домашнім тваринам, у результаті промислових скидань або стоку води з угідь, оброблених пестицидами.

Харчові продукти можуть бути забрудненими під час використання у сільському господарстві хімічних засобів іншого призначення. До них відносять регулятори росту, стабілізатори зберігання коренеплодів і зернових, дефоліанти і десиканти (для полегшення механізованого збору картоплі, бобів та інших культур).

Зі зростанням інтенсивності хімізації збільшується і ризик, пов'язаний з дією пестицидів на здоров'я людини. Про це свідчать епідеміологічні дослідження, проведені в різних



країнах світу. Наголошується на вплив і на репродуктивну функцію, імунологічний статус організму, розвиток алергічних реакцій, зростання онкозахворювань у осіб, що піддаються хронічній дії пестицидів.

Установлено статистично достовірний зв'язок між поширеністю низки захворювань і величиною територіальних пестицидних навантажень. Найпомітніший цей зв'язок у дітей віком до 14 років, що проживають у сільських районах з високими пестицидним навантаженням. У них частішали випадки захворювань залізодефіцитною анемією, активним туберкульозом, вірусним гепатитом тощо.

### ***Контрольні запитання та завдання***

1. Дайте визначення термінів: речовини-нутриєнти, аліментарні й неаліментарні речовини, сторонні речовини, ксенобіотики.
2. Дайте визначення таких базисних нормативів: допустима добова доза регламентованої сторонньої речовини, допустиме добове надходження сторонньої речовини та гранично допустима концентрація ксенобіотика.
3. Як класифікуються метали, які містяться у людському організмі?
4. Назвіть шляхи надходження металів у продовольчу сировину і харчові продукти.
5. Перелічіть метали, вміст яких у харчових продуктах підлягає санітарно-гігієнічному контролю відповідно до вимог, запропонованих Об'єднаною Комісією FAO/ВОЗ з харчового кодексу.
6. Наведіть перелік металів, вміст яких у харчових продуктах підлягає санітарно-гігієнічному контролю в Україні.
7. У чому полягає токсична дія сполук Кадмію та які основні джерела його надходження у харчовий ланцюг?
8. У чому полягає небезпека радіоіотопів, що потрапляють в організм людини з продуктами харчування?
9. Назвіть зовнішні та внутрішні джерела іонізуючого випромінювання.
10. Найнебезпечніші для людини радіоіотопи: Йод-131, Барій-140, Стронцій-89, Стронцій-90 і Цезій-137. Чому?

11. Які шляхи та особливості забруднення харчових продуктів радіоактивними ізотопами?
12. У чому полягають завдання, переваги та недоліки технологічного опромінення харчових продуктів?
13. Як класифікують хімічні речовини за ступенем канцерогенної дії?
14. Обґрунтуйте причини забруднення харчової сировини поліароматичними вуглеводнями під час технологічної обробки.
15. Чому нітрозаміни найбільш сильнодіючі хімічні канцерогени?
16. Наведіть коротку характеристику попередників нітрозамінів.
17. Чому концентрація нітрозамінів значно зростає під час технологічної або кулінарної обробки продукту та під час його зберігання?
18. Укажіть основні фактори негативного впливу мікотоксинів на людський організм.
19. Охарактеризуйте механізм токсичної дії афлатоксинів.
20. Які шляхи потрапляння мікотоксинів у продовольчу сировину і харчові продукти?
21. Яка профілактика аліментарних мікотоксикозів?
22. Розкрийте суть і класифікацію методів знезараження продуктів, забруднених афлатоксинами.
23. Як можна запобігти потраплянню канцерогенів або їх попередників у харчові продукти?
24. Які чинники визначають ступінь накопичення нітратів у фруктах і овочах?
25. Перечисліть шляхи забруднення сільськогосподарської продукції пестицидами.

### *Література*

1. Антонович, Е. А. Качество продуктов питания в условиях химизации сельского хозяйства : справочник / Е. А. Антонович, Л. К. Седокур – К. : Урожай, 1990. – 240 с.
2. Байко, А. К. Хемилюминесцентный анализ / А. К. Байко, Л. И. Дубовенко, И. М. Луковская. – К. : Техника, 1976. – 125 с.
3. Дикий, Б. Ф. Автоматический контроль состава и свойств пищевых продуктов / Б. Ф. Дикий. – М. : Пищевая промышленность, 1988. – 248 с.
4. Димань, Т. М. Безпека продовольчої сировини і харчових продуктів : підручник / Т. М. Димань, Т. Г. Мазур. – К. : Академія, 2011. – 520 с.
5. Комісія Кодекс Аліментаріус в світі та в Україні [Електронний ресурс] / [www.codex.co.ua](http://www.codex.co.ua).
6. Кузубова, Л. И. Токсиканты в пищевых продуктах / Л. И. Кузубова. – Новосибирск, ГПНТБ СО АН СССР, 1990. – 127 с.
7. Майстренко, В. Н. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей / В. Н. Майстренко, Н. А. Клюев – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – 323 с.
8. Масікевич, Ю. Г. Методи вимірювання параметрів навколишнього середовища / Ю. Г. Масікевич, С. О. Гринь, Г. М. Герцун. – Чернівці, Зелена Буковина, 2005. – 343 с.
9. Набиванець, Б. Й. Аналітична хімія природного середовища / Б. Й. Набиванець, В. В. Сухан, Л. В. Калабіна. – К. : Либідь, 1996. – 304 с.
10. Новиков, Ю. В. Методы исследования качества воды водоемов / Ю. В. Новиков, К. О. Ласточкина, Н. З. Болдина. – М. : Медицина, 1990. – 400 с.
11. Система державного регулювання безпечності харчових продуктів в Україні: На шляху вдосконалення (аналітичний звіт). Конференція ІФС „Реформа системи харчової безпеки: міжнародний досвід та рекомендації для України”. – Київ, 18 травня 2009 р. – 68 с.

## ЧАСТИНА II. ХАРЧОВІ ДОБАВКИ ТА ГЕНЕТИЧНО МОДИФІКОВАНІ ОРГАНІЗМИ У ПРОДОВОЛЬЧИХ ТОВАРАХ

---

### **РОЗДІЛ 3. ХАРЧОВІ ДОБАВКИ ТА ГЕНЕТИЧНО МОДИФІКОВАНА ПРОДУКЦІЯ: НАУКОВІ ТА ПРАКТИЧНІ АСПЕКТИ**

#### **3.1. Поняття про харчові добавки**

Останнім часом харчові добавки стали невід'ємною частиною харчових продуктів. До початку 90-х років ХХ ст. вживання харчових добавок в Україні було обмеженим порівняно з країнами Європи та США. Протягом останніх років використання харчових добавок в Україні значно збільшилось. Наприклад, у 1994 році, згідно з Постановою Кабінету Міністрів, дозволено використання 194 сполуки, у 2000 році – вже 221. На разі в Україні дозволено використовувати понад 300 видів харчових добавок.

У більшості країн світу тепер застосовують понад 500 відомих харчових добавок: у США їх кількість перевищує 1500, у Росії – 415. Крім того, у країнах ЄС дозволено використовувати в харчовому виробництві більш, ніж 400 ароматизаторів та смакових речовин. Тому питання щодо інформації про харчові добавки – досить актуальне.

Термін „*харчові добавки*” не має єдиного тлумачення. Це речовина або група речовин природного чи штучного походження, використання яких необхідне для удосконалення технології, отримання продуктів спеціалізованого призначення (дієтичних, лікувальних та ін.), збереження необхідних або надання нових властивостей, підвищення стабільності й поліпшення органолептичних властивостей харчових продуктів. Харчовими добавками не вважають речовини, які підвищують харчову цінність продуктів. Це можуть бути вітаміни, мікроелементи, амінокислоти тощо.

Харчові добавки використовуються людиною багато століть, наприклад, мед як підсолоджувальна речовина, сіль,

спеції тощо. Широке використання харчових добавок почалося в кінці XIX ст. Воно пов'язане зі зростанням кількості населення, концентрацією його в містах, необхідністю вдосконалення традиційних харчових технологій, досягненнями хімії, створенням продуктів спеціального призначення.

Із розширенням виробництва харчових добавок постійно зменшується асортимент харчових продуктів, отриманих без їх використання. Продуктами, які не містять харчових добавок є овочі, фрукти (крім цитрусових), рис, мінеральна вода, молоко, яйця, мед, м'ясо, цукор, горілка. Продукти, призначені для харчування новонароджених дітей, також не містять харчових добавок. Усі інші – містять певну кількість тих чи інших харчових добавок.

Згідно з Кодексом Аліментаріус до харчових добавок відносять будь-які речовини, що не використовуються як їжа або інгредієнти їжі залежно від їх харчової цінності й спеціально додані для технологічних цілей з метою покращення органолептичних та інших властивостей харчових продуктів при їх виробництві, обробці, пакуванні, транспортуванні чи зберіганні.

До харчових добавок, згідно із законом України „Про якість і безпеку харчових продуктів і продовольчої сировини”, належать *природні (натуральні), ідентичні натуральним і синтетичні (штучні) речовини, які спеціально додають у харчові продукти для надання їм певних бажаних властивостей.*

Однією з основних функцій харчових добавок є поліпшення товарного виду відповідної продукції. Крім того, харчові добавки використовують з метою:

- збереження поживних властивостей харчових продуктів;
- надання харчовим продуктам привабливішого вигляду;
- збільшення терміну зберігання харчових продуктів;
- полегшення технологічної обробки продовольчої сировини;
- здешевлення та скорочення технологічного процесу.

Природно, що будь-яка хімічна речовина за певних умов може бути токсичною. Вирішальну роль тут відіграє доза (кількість речовини, що надходить в організм за добу),

тривалість споживання, режим, шляхи її надходження в організм тощо.

Для охорони здоров'я населення та з метою обмеження надходження до організму людини встановлені гранично допустимі рівні (ГДР) харчових добавок у продуктах, а також для багатьох харчових продуктів – добова допустима доза – ДДД (ДДС – добове допустиме споживання або ДДН – допустиме добове надходження). Крім того, регламентовано перелік харчових продуктів, до складу яких доцільно додавати харчові добавки. Обмежено або заборонено використання харчових добавок під час виготовлення дитячих продуктів.

Незважаючи на існуюче в багатьох індивідуальних споживачів упередження, харчові добавки за гостротою, частотою і важкістю можливих захворювань можна віднести до розряду речовин мінімального ризику. Застосування харчових добавок допустиме тільки в тому випадку, якщо вони, навіть при тривалому використанні, не загрожують здоров'ю людини.

Зазвичай харчові добавки поділяють на кілька груп: харчові добавки, що поліпшують зовнішній вигляд продуктів; харчові добавки, що змінюють консистенцію (іноді в цю групу включають і харчові поверхнево-активні речовини (ПАР)); ароматизатори; підсолоджуючі речовини і смакові добавки; харчові добавки, що збільшують терміни зберігання продуктів харчування. Характеристика найбільш важливих груп харчових добавок наведена у наступних розділах навчального посібника.

### **3.2. Класифікація та позначення харчових добавок**

До харчових добавок відносять групу натуральних або синтетичних речовин, які спеціально додають до продовольчої сировини, напівфабрикатів або готових продуктів з метою надання їм певних якісних показників. Наприклад, ковбаса без барвника має сіруватий, зовсім неапетитний вигляд. Споживати такий продукт не дуже приємно, навіть знаючи, що він натуральний і свіжий. Чинними Санітарними правилами та нормами про застосування харчових добавок, затвердженими МОЗ України від 23.07.1996 р. № 222, передбачено, що вироблення, застосування та реалізація харчових добавок

здійснюється з дозволу МОЗ України. Постановою Кабінету Міністрів України від 4.01.1999 р. № 12 затверджено перелік харчових добавок, дозволених для використання у харчових продуктах.

До 1953 року назви харчових добавок записували повністю, що займало на упаковці багато місця. Потім їх стали позначати літерою E, яку ототожнюють зі словами “Європа” (перша буква у слові *Europe*) та “edible”/“essbar”, що в перекладі з англійської та німецької відповідно означає “їстівний”. На разі широко використовують систему кодифікації харчових добавок. Радою ЄС розроблена раціональна система цифрової кодифікації харчових добавок з літерою „E”. Вона внесена до Кодексу Аліментаріусу комісією ФАО/ВООЗ (ФАО – міжнародна організація з продовольчих продуктів і сільського господарства при ООН, ВООЗ – Всесвітня організація з охорони здоров’я) як міжнародна цифрова система кодифікації харчових добавок. Кожній харчовій добавці присвоєно три- або чотиризначний код (у Європі з попередньою літерою „E”). Коди використовують у поєднанні з назвами функціональних класів, а також відображають групування харчових добавок за технологічними ознаками (підкласами). Після деяких E-номерів стоять літери (a, b, c, d тощо), що позначають додатковий класифікаційний поділ добавки. В окремих випадках після E-коду стоять римські цифри (I, II тощо), які уточнюють різницю у специфікації харчових добавок однієї групи і необов’язкові.

Присвоєння речовині статусу харчової добавки та три- чи чотиризначного ідентифікаційного номера E означає, що:

- її перевірено на безпеку;
- її можна застосовувати (рекомендувати) у межах установленої безпеки й технологічної необхідності (за умови, що застосування цієї речовини не вводить споживача в оману щодо типу і складу харчового продукту, до якого її внесено);
- для цієї речовини встановлено критерії чистоти, необхідні для досягнення певного рівня якості харчових продуктів.

У деяких випадках після назви харчової добавки або індексу можуть записувати її концентрацію. В Україні вона

виражається в мг на 1 кг або 1 дм<sup>3</sup> продукту, а за кордоном використовується аббревіатура ppm (“parts per million” – частин на мільйон) і означає, що на 1 млн вагових чи об’ємних частин продукту припадає певна кількість харчової добавки. Наприклад, величина 50 ppm указує, що в мільйоні частин продукту знаходиться не більше 50 частин відповідної добавки, тобто 50 мг/кг або 50 мг/дм<sup>3</sup> продукту.

Харчові добавки класифікують по-різному, залежно від багатьох ознак. Наприклад, у харчовій технології виділяють такі групи добавок:

1. Харчові добавки, необхідні в технологічному процесі виробництва продуктів: пришвидшувачі технологічного процесу; незамінні технологічні харчові добавки (розпушувачі тіста, драгле- та піноутворювачі, відбілювачі тощо); фіксатори міоглобіну.
2. Харчові добавки, які запобігають мікробіологічному та окиснювальному псуванню продуктів: антимікробні засоби; хімічні; біологічні; антиоксиданти (антиокиснювачі), які запобігають хімічному (окиснювальному) псуванню продуктів.
3. Харчові добавки, які формують товарні властивості виробів і забезпечують їм успіх на ринку: харчові барвники; поліпшувачі консистенції; ароматизатори; смакові добавки.
4. Поліпшувачі харчових продуктів.

Харчові добавки можуть позначатись як індивідуальні речовини (бензоатна кислота, натрію аскорбат, ванілін) або груповою назвою (барвник, антиоксидант, стабілізатор). Згідно з нормативно-правовими документами Кодексу Аліментаріус, виділено 23 функціональні класи харчових добавок для їх маркування і визначення, тобто дефініції (табл. 2.1).

До них відносять: барвники, консерванти, антиоксиданти, підсолоджувачі, емульгатори, загусники, стабілізатори, підсилювачі смаку, регулятори кислотності (буфери), розпушувачі, піногасники, глазури, солі-плавители, поліпшувачі борошна, регулятори вологи, наповнювачі, гази-витискачі (для харчових продуктів в аерозольній упаковці), модифіковані крохмалі, речовини для змащення пекарських форм та ін.



Таблиця 2.1

## Класифікація харчових добавок

№ з/п	Функціональні класи	Дефініції	Підкласи
1	2	3	4
1.	Кислоти	Підвищують кислотність і надають кислого смаку їжі	Кислотоутворювачі
2.	Регулятори кислотності	Змінюють або регулюють кислотність чи лужність харчових продуктів	Кислоти, основи, луки, буферні розчини, регулятори рН
3.	Речовини, які перешкоджають злежуванню і грудкоутворенню	Знижують тенденцію частинок харчового продукту прилипати одна до одної	Добавки, які перешкоджають затвердінню речовин, зменшують липкість, висушувальні добавки, розділювальні речовини
4.	Піногасники	Знижують або запобігають утворенню піни	Піногасники
5.	Антиокисники	Подовжують термін зберігання харчових продуктів, захищаючи від окиснення жирів	Антиокисники, синергісти антиокисників, комплексоутворювачі
6.	Наповнювачі	Збільшують об'єм продукту, не впливаючи істотно на його енергетичну цінність	Наповнювачі
7.	Барвники	Підсилюють або відновлюють колір продукту	Барвники
8.	Речовини, які сприяють зберіганню забарвлення	Стабілізують, зберігають або підсилюють забарвлення продукту	Фіксатори забарвлення, стабілізатори забарвлення

1	2	3	4
9.	Емульгатори	Утворюють або підтримують однорідну суміш двох чи більше не змішуваних фаз, таких як, жир і вода у харчових продуктах	Емульгатори, пом'якшувачі, розсіювальні добавки, ПАР, зволожувальні речовини
10.	Емульгувальні солі	Взаємодіють із білками сирів з метою запобігання відокремлення жиру під час виготовлення плавлених сирів	Солі-плавителі, комплексоутворювачі
11.	Ущільнювачі	Роблять або зберігають тканини фруктів та овочів щільними і свіжими, взаємодіють із речовинами желатинізації для утворення гелю або його укріплення	Ущільнювачі
12.	Підсилювачі смаку і запаху	Підсилюють природний смак і (або) запах харчових продуктів	Підсилювачі смаку, модифікатори смаку, добавки, які сприяють розварюванню
13.	Речовини для оброблення борошна	Поліпшують хлібопекарські властивості або колір борошна	Відбілювальні добавки, поліпшувачі борошна та поліпшувачі тіста
14.	Піноутворювачі	Створюють умови для рівномірної дифузії газоподібної фази в рідкі й тверді продукти	Добавки, що збивають; добавки, що аерують
15.	Желеутворювачі	Текстурують їжу шляхом утворення гелю	Желеутворювачі

1	2	3	4
16.	Глазурувальні речовини	Покривають поверхню продукту, утворюють захисний шар або надають йому блискучого вигляду	Плівкоутворювачі, полірувальні речовини
17.	Волого-утримувачі	Запобігають висиханню продуктів через нейтралізацію впливу повітря з низькою вологістю	Добавки, які утримують вологу, зволожувальні добавки
18.	Консерванти	Подовжують термін зберігання продуктів, захищаючи їх від псування, зумовленого мікроорганізмами	Антимікробні, антигрибкові добавки для боротьби з бактеріофагами, хімічні добавки при дозріванні вин, дезінфектанти
19.	Пропеленти	Газ (не повітря), що виштовхує продукт із контейнера	Пропеленти
20.	Розпушувачі	Речовини чи поєднання речовин, які виділяють газ і збільшують у такий спосіб об'єм тіста	Розпушувачі, речовини, які сприяють розвитку дріжджів
21.	Стабілізатори	Дають змогу зберегти однорідну суміш двох або більше незмішуваних речовин у харчовому продукті чи готовій страві	Зв'язувачі, ущільнювачі, волого- і водоутримувальні речовини, стабілізатори піни
22.	Підсолоджувачі	Речовини нецукрової природи, які надають харчовим продуктам і готовим стравам солодкого смаку	Підсолоджувачі
23.	Згущувачі	Підвищують в'язкість харчових продуктів	Згущувачі, текстуратори

Добавки нумерують залежно від тієї функції, яку вони виконують. Відповідно до європейської цифрової кодифікації харчові добавки класифікують у такий спосіб (за основними групами):

- 1) E 100–199 – барвники;
- 2) E 200–299 – консерванти;
- 3) E 300–399 – антиокисники (антиоксиданти);
- 4) E 400–499 – стабілізатори консистенції;
- 5) E 500–599 – регулятори кислотності, розпушувачі;
- 6) E 600–699 – підсилювачі смаку й аромату;
- 7) E 700–899 – запасні індекси для іншої можливої інформації;
- 8) E 900–999 – антифлавіни, протипіпні речовини;
- 9) E 1000 і далі – глазуруючі речовини, підсолоджувачі, добавки, що перешкоджають злежуванню цукру, солі, добавки для оброблення борошна, крохмалю тощо.

Така класифікація умовна, оскільки ті самі речовини можуть бути і консервантами, й антиокислювачами одночасно. Наприклад, *сорбітол* (E 420) вважається підсолоджувачем, але здатний також бути комплексоутворювачем, вологоутримуючим агентом, проявляти поверхнево активні властивості. *Таніни харчові* (E 181) є барвником, емульгатором і стабілізатором, а *рибофлавіни* (E 101) – барвником і вітаміном B<sub>2</sub>, *каротини* (E 160) – барвником, антиоксидантом, провітаміном A<sub>1</sub> тощо. Внаслідок цього вони розміщені у відповідному функціональному класі за головною технологічною функцією.

Багато харчових добавок – речовини природного походження. Наприклад, E 330 – лимонна кислота – є у всіх цитрусових. У помідорах міститься E 160a – каротин, E 101 – вітамін B<sub>2</sub> рибофлавін. З морських водоростей виділяють E 400 – альгінат натрію.

## **РОЗДІЛ 4. РЕЧОВИНИ, ЩО ПОЛІПШУЮТЬ СМАК, АРОМАТ І ЗАБАРВЛЕННЯ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ**

До такої групи харчових добавок належать ароматизатори, підсилювачі смаку та аромату, барвники та фіксатори забарвлення, підкислювачі, підсолоджувачі і замітники цукру, солоні речовини, відбілювачі. Зупинимось детальніше лише на деяких з них.

### **4.1. Ароматизатори**

Багато ароматичних речовин зустрічається в природі. Вони дозволяють поліпшити органолептичні показники, значно розширити асортимент продукції. На сьогодні знайдено й опубліковано більше 7 000 назв ароматичних сполук, які є в продуктах харчування.

*Функції ароматизаторів:*

- посилення натурального аромату продуктів харчування;
- відновлення смакових і ароматичних властивостей продуктів, втрачених під час переробки та зберігання;
- створення на основі однотипної продукції низки продуктів з різними смаками;
- стандартизація властивостей продуктів незалежно від сезонних коливань.

Харчові ароматизатори поділяють на три групи:

1. Натуральні ароматизатори та ароматичні речовини;
2. Натурально-ідентичні ароматичні речовини;
3. Штучні ароматичні речовини.

Поняття „натуральний ароматизатор” у різних країнах визначається по-різному, а термін „ідентичний натуральному” у США взагалі не використовують. У Росії, США та Європі існують різні класифікації ароматизаторів.

Натуральні ароматизатори виділяють з фруктів, овочів і рослин у вигляді соків, есенцій або концентратів. Штучні – одержують синтетичним і нетрадиційним шляхом. Способи отримання сполук останньої групи можуть бути найрізноманітнішими. У нашій країні не дозволяється введення

синтетичних продуктів, які підсилюють аромат, у продукти дитячого харчування.

Хімічна природа ароматизаторів може бути різною. Вони можуть містити велику кількість компонентів. Серед них: ефірні масла, альдегіди, спирти, складні ефіри тощо.

Вважають, що до ароматизаторів не належать речовини, які можуть використовуватися як харчові продукти, зокрема:

- соки, у тому числі концентровані;
- сиропи, варення;
- алкогольні напої;
- прянощі.

За формою випуску ароматизатори поділяють на:

- рідкі – розчини й емульсії;
- сухі;
- пастоподібні.

Забороняється використовувати ароматизатори для маскування неприємних смакових і ароматичних властивостей зіпсованих продуктів, а також продуктів, виготовлених з неякісної сировини.

Виробництво і використання ароматизаторів регламентується нормативними документами.

**Ароматизатори натуральні.** Аромати багатьох натуральних харчових продуктів нестійкі та втрачаються або змінюються під час технологічних операцій та зберігання. Основна сировина деяких харчових продуктів (льодяників, безалкогольних напоїв, продуктів із сої тощо) не має власного аромату, що вимагає додаткового внесення ароматизаторів. Одне з основних джерел підвищення якості та конкурентоспроможності харчової продукції – надання їй природних ароматичних властивостей із застосуванням харчових натуральних ароматизаторів.

*Натуральні ароматизатори* – харчові ароматизатори, смакоароматична частина яких містить один чи кілька смакоароматичних препаратів та (або) одну чи кілька натуральних смакоароматичних речовин. До складу натуральних ароматизаторів можуть входити лише натуральні компоненти, отримані з натуральної сировини рослинного або

тваринного походження за допомогою фізичних або біотехнологічних методів.

*Натуральними ароматизаторами є:*

- есенції;
- ефірні масла;
- масло-смоли;
- екстракти;
- гідролізати білка тощо.

На сьогодні не виявлено переваг використання натуральних ароматизаторів за їх впливом на здоров'я людини перед натурально-ідентичними або штучними.

Натуральні ароматизатори використовують у харчовій промисловості обмежено через високу вартість вихідної сировини, недостатність природних сировинних ресурсів, слабкість чи низьку стабільність створюваних ними натуральних ароматів.

Яскравими представниками натуральних ароматизаторів є: природні ефірні олії (лимонна, полинна, мелісова, основними складовими яких є відповідно цитраль, туйон, гераніол); різноманітні есенції, для виготовлення яких використовують натуральні запасні речовини такі, як: настої гвоздики, какао, кориці, фруктово-ягідні екстракти; натуральні ванільні екстракти, які отримують з ванільних бобів, тощо.

Отримання харчових натуральних ароматизаторів – це складний багатоступеневий процес, який вимагає проведення досліджень хімічних і фізико-хімічних процесів виробництва їх складових та безпосередньо самих добавок.

***Ароматизатори, ідентичні натуральним*** – харчові ароматизатори, смакоароматична частина яких містить одну чи кілька смакоароматичних речовин, ідентичних натуральним; може містити смакоароматичні препарати та натуральні смакоароматичні речовини.

Ароматизатори, ідентичні натуральним, застосовують з метою:

- поліпшення смаку й аромату продуктів харчування;
- розширення асортименту харчових товарів;

- посилення натуральних смакоароматичних властивостей продукції.

До складу ароматизаторів, ідентичних натуральним обов'язково входить, як мінімум, один компонент, ідентичний натуральному, а також можуть бути присутні натуральні компоненти у будь-якій кількості. Ароматизатори, ідентичні натуральним одержують хімічним способом, але за своєю будовою вони відповідають природним. На відміну від натуральних, цей вид ароматизаторів отримують або методом хімічного синтезу, або виготовляють з натуральної сировини за допомогою хімічних методів. На відміну від штучних ароматизаторів, ці хімічні сполуки ідентифікуються у натуральній сировині рослинного або тваринного походження.

Для більшості таких ароматизаторів характерні висока стабільність, інтенсивність і відносна дешевизна. Наприклад, ванілін може бути продуктом, ідентичним натуральному; для ароматизації продуктів його потрібно в 40 разів менше, ніж дорогої ванілі. Потреби у ванілі й ванільних ароматизаторах з натуральної ванілі покривається приблизно на 1 %. Ідентичний натуральному ванілін отримують з лігніну – відходів целюлозно-паперового виробництва або синтезують з гваякола (2-метоксифенолу), пірокатехіну (1,2-дигідроксибензолу) та інших видів сировини. Використання ідентичного натуральному ваніліну обходиться приблизно у 250 разів дешевше, ніж використання натуральної ванілі.

Ароматизаторам, ідентичним натуральним і натуральним не присвоюються Е-коди, що пов'язано з різноманітністю їх асортименту та багатокомпонентним складом.

**Штучні ароматизатори** – містять щонайменше одну штучну речовину, якої у природі не існує. Вони характеризуються високою стабільністю, інтенсивністю і дешевизною.

До штучних ароматизаторів відносять етилванілін – 3-етокси-4-гідроксибензальдегід. Його отримують хімічним синтезом з пірокатехіну або іншої хімічної сировини. Він має аромат, подібний до ваніліну, але в 3–4 рази інтенсивніший.



Останніми роками для виробництва ароматизаторів дедалі частіше використовують суміші речовин, отриманих за допомогою біотехнологічних методів.

Використовуючи різні мікроорганізми, можна одержати певні основні сполуки, які є будівельними блоками при створенні відповідних ароматизаторів. Так синтезують різноманітні лактони, кетони, масляні та ізовалеріанові кислоти, які є ключовими речовинами багатьох фруктових, масляних ароматизаторів.

## 4.2. Підкислювачі, підсолоджувачі

Основне завдання *підкислювачів* – надання необхідних органолептичних властивостей, зокрема, кислого смаку, аромату і забарвлення харчовим продуктам шляхом застосування органічних і неорганічних кислот та їх кислих солей.

У харчовій галузі широко використовують природні кислоти, наприклад, малатну (яблучну), цитринову, тартратну (винну) та інші, які називають фруктовими кислотами. Вони надають харчовим продуктам кислий смак за відповідної концентрації. Наприклад, ацетатна кислота починає проявляти кислий смак при концентрації її в продуктах харчування, рівній 0,03 %, цитратна – 0,017 %. Загалом кислий смак починає відчуватися при значеннях  $pH < 4,5$ . Поряд з кислотами застосовують також їх суміші з відповідними солями.

*Галузь використання підкислювачів:* виробництво напоїв, рибопродуктів, мармеладу, желе, кислих драже, харчової жуйки, фруктового морозива, маринованих овочів та фруктів, фруктових сиропів, кулінарії тощо.

*Ацетатна кислота (E 260)* – підкислювач, регулятор кислотності, консервант, фіксатор забарвлення, каталізатор гідролізу та конверсії.

Для одержання харчової ацетатної кислоти використовують переважно метод оцтовокислого бродіння з етаноловмісної сировини (вино, фруктові соки), що відповідає назвам „винний” „яблучний”, „фруктовий”, „спиртовий” оцет.

У харчовій промисловості застосовують розведену ацетатну кислоту (6–9 % концентрації), яку називають оцтом (столовим) і оцтову есенцію (70–80 % концентрації).

*Карбон(IV) оксид (E 290)* – підкислювач, екстрагент, газ для напоїв, консервант, охолоджуючий і заморожуючий агент, захисний газ, пропелент.

Карбон(IV) оксид сприяє пришвидшенню всмоктування деяких речовин на зразок спирту крізь слизову оболонку шлунка, надає певний смак, на чому ґрунтується його застосування у винах, пиві, а також безалкогольних напоях. Для організму людини карбон(IV) оксид при концентраціях більше 3 % об. стає небезпечним.

*Хлоридна кислота (E 507)* – регулятор кислотності, каталізатор гідролізу та інверсії. Основний сучасний метод одержання – абсорбція газоватого хлороводню водою.

#### ***Підсолоджуючі харчові добавки***

У харчовій промисловості, кулінарії, під час приготування їжі в домашніх умовах з давніх часів широко застосовують харчові добавки, що володіють солодким смаком – підсолоджуючі речовини. Першими з них були мед, соки і плоди рослин. Основна солодка речовина, яка використовується нами–сахароза.

Таблиця 2.2

Ступінь солодкості цукрозамінників

№ з/п	Цукрозамінник	Ступінь солодкості
1.	Сорбіт	0,5÷0,6
2.	Ксиліт	1,0
3.	Лактит	0,3÷0,4
4.	Тауматин	1600
5.	Гліциризин	50÷100
6.	Неогесперидин дигідроалкон	1000÷1500
7.	Стевіозид	200÷300
8.	Сахарин	300÷500
9.	Аспартам	100÷200
10.	Ацесульфам калію	150÷200
11.	Отизон	150÷300

Останнім часом з урахуванням вимог науки про харчування, розширенням асортименту низькокалорійних продуктів, а також продуктів для людей, які страждають низкою захворювань, в першу чергу хворих діабетом, розширюється випуск замінників сахарози природного та синтетичного походження. У харчовій промисловості зростає використання підсолоджувальних продуктів з крохмалю: патоки, глюкозо-фруктозних сиропів, глюкози.

Підсолоджуючі речовини поділяють на дві групи:

1. Природні (мед, глюкоза або виноградний цукор, фруктоза або фруктовый цукор, лактоза або молочний цукор, сорбіт, ксиліт тощо);
2. Синтетичні (сахарин, цикломати, аспартам тощо).

### ***Природні підсолоджуючі речовини***

**Мед.** Це продукт переробки квіткового нектару медоносних квітів бджолами. Має приємний смак і запах. Склад, колір і аромат меду визначається рослинами, з яких отримано нектар бджолами. Мед містить 75 % моно- і дисахаридів, у тому числі 40 % фруктози, 35 % глюкози і 2 % сахарози, 5,5 % крохмалю. Із вітамінів (мг на 100 г): С – 2; В<sub>6</sub> – 0,10; фолацин – 15,0 (мкг); В<sub>2</sub>; В<sub>1</sub> – у незначній кількості. Із мікроелементів (мкг): Ферум – 800; Йод – 2,0; Фтор – 100, решта – у незначній кількості. Органічних кислот – 1,2 %. Мед використовують як ліки, а також у кондитерській, хлібопекарській промисловості, під час виготовлення напоїв.

**Солодовий екстракт.** Водний витяг з ячмінного солоду – суміш з моно- й олігосахаридів (глюкоза, фруктоза, мальтоза, сахароза), білків, мінеральних речовин, ферментів. Вміст сахарози досягає 5 %. Використовують у кондитерській промисловості, під час приготування продуктів для дитячого харчування.

**Лактоза** (молочний цукор) – використовують у дитячому харчуванні та у виробництві спеціальних кондитерських виробів.

**Багатоатомні спирти (поліоли).** Серед них широке застосування як підсолоджувачі знайшли сорбіт і ксиліт. Їх іноді називають цукровими спиртами. Ступінь солодкості ксиліту й

сорбіту в порівнянні з сахарозою дорівнює 0,85 і 0,6 відповідно. Вони майже повністю засвоюються організмом. Ксиліт, крім того, позитивно впливає на стан зубів, збільшує виділення шлункового соку й жовчі.

### ***Синтетичні підсолоджуючі речовини***

Синтетичні підсолоджуючі речовини повинні володіти такими властивостями:

- якість солодкого смаку повинна бути, як у сахарози;
- прояв органолептичних властивостей упродовж 1÷2 с;
- хімічна інертність до всіх інших природних хімічних сполук, що містяться у харчових продуктах, в які вони додаються;
- термічна стійкість;
- висока розчинність у воді та жирах – залежно від напрямку використання;
- нешкідливість, нетоксичність, біотрансформація і повне виведення з організму.

***Сахарин.*** Біла кристалічна речовина з температурою плавлення 228÷229 °С, солодша від сахарози у 300÷550 разів і зазвичай вживається у вигляді натрієвої солі, ступінь солодкості якої у 500 разів більший, ніж у сахарози. Тому його дозування має бути дуже низьким. Сахарин швидко всмоктується через травний тракт і 98 % його виводиться з сечею.

***Цикломати.*** Сполуки з приємним солодким смаком, без присмаку гіркоти, стабільні при варінні, випічці, добре розчиняються у воді. Ступінь солодкості в 30 разів більший, ніж у сахарози. У низці країн застосовують у кондитерській промисловості та під час виробництва напоїв.

***Аспартам.*** Останнім часом як підсолоджувачі використовують також органічні сполуки – дипептид, молекула якого складається з двох залишків амінокислот, і аспартам. До складу аспартаму входять залишки аспарагінової та фенілаланінової амінокислот. Під час отримання харчових продуктів, у присутності вологи і за підвищеної температури аспартам частково перетворюється на дикетопіперазин. Останній ретельно перевірений на токсичність та

канцерогенність і вважається нешкідливим. Аспартам не чинить побічної дії на травний тракт, серцево-судинну та центральну нервову систему. Він зручний для підсолоджування харчових продуктів, які не вимагають теплової обробки (наприклад, кремів, морозива), а також продуктів лікувального призначення. У продуктах, які піддаються тепловій обробці, тривалому зберіганню, його застосування недоцільне через зниження ступеня солодкості готового продукту.

Зазначимо, що застосування багатьох замінників сахарози вимагає додаткового використання наповнювачів, консервантів тощо.

### 4.3. Харчові барвники

Серед речовин, які визначають вид харчових продуктів, важливе місце належить харчовим барвникам. Споживачі давно звикли до певного кольору харчових продуктів і пов'язують з ним їх якість. Але в умовах сучасної харчової технології продукти часто змінюють своє початкове, звичне для споживача, забарвлення, а інколи набувають і не зовсім привабливого вигляду. Це, безумовно, робить харчові продукти менш привабливими для споживача, впливає на апетит і процес травлення. Для надання харчовим продуктам і напівфабрикатам необхідного забарвлення використовують природні (натуральні) та синтетичні (органічні й неорганічні) барвники. Найширше барвники застосовують під час виробництва кондитерських виробів, напоїв, деяких видів консервів тощо.

**Барвники (E 100–199)** – підсилюють або відновлюють колір продукту. Сировиною для натуральних барвників є пігменти комах, мікроорганізмів і рослин (квітів, фруктів, ягід, листя, коренеплодів, у тому числі у вигляді відходів переробки рослинної сировини на консервних та виноробних заводах). Вони можуть містити білкові речовини, органічні кислоти, мінеральні солі й часто бувають корисними для людини. Найбільш відомими „живими барвниками” є комахи кошенілі, їх ще називають дубовими червцями, або кремесами (про них згадується у біблійних легендах).

*Вимоги до харчових барвників:*

- повинні бути нешкідливими у застосовуваних дозах, не бути канцерогенами, мутагенами та не мати яскраво вираженої біологічної активності;
- повинні володіти стійкістю кольору (стійкість до дії світла, окисників і відновників, зміни кислотно-лужного середовища, зміни температури);
- володіти високим ступенем забарвлення за низьких концентрацій;
- добра розчинність у воді або жирах, а також здатність рівномірно розподілятися в масі харчових продуктів.

Не допускається за допомогою харчових барвників приховувати зміну кольору продукту, викликану псуванням, порушенням технологічного режиму або використанням недоброякісної сировини.

Проте, у намаганні зробити продукцію більш доступною (дешевшою), з ХІХ століття почали використовувати дешеві анілінові барвники. Харчова промисловість не стала винятком, адже синтетичні барвники дають більш інтенсивні кольори, які досить стійкі до зміни температури та дії світла. Незважаючи на негативний вплив на людський організм синтетичних барвників, щорічно „чорний список” їх поповнюється новими класами хімічних сполук. Наприклад, Е 102 (тарзанін – штучний жовтий барвник), Е 131 (синій), Е 142 (зелений) можуть провокувати розвиток алергії, викликати злаякісні пухлини. Барвники Е 121 (червоний цитрусовий 2) та Е 123 (червоний амарант) в Україні заборонені для використання, проте у деяких європейських країнах їх застосовують у кондитерських виробках. На разі в харчовій промисловості дозволено застосування близько 20 синтетичних харчових барвників.

Кілька років тому громадську увагу привернув барвник кантаксантин, який додають у корм лососевим, форелі та курям для того, щоб їх м'ясо набуло необхідного відтінку. Спеціальна комісія ЄС встановила, що „існує незаперечний зв'язок між підвищенням споживання кантаксантину тваринами й проблемами із зором у людей”.

Отже, серед речовин, які визначають зовнішній вигляд харчових продуктів одне з найважливіших місць належить барвникам. Їх максимально допустимий рівень у різних харчових продуктах наведено у табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Максимально-допустима концентрація барвників  
у деяких харчових продуктах

Вироби	Індекс барвника Е	Концентрація, мг/кг
Ковбасні вироби	100, 128	20
	161g	30
Ковбасні оболонки	128	100
Кондитерські вироби	160b	10
	110,122, 124, 155	50
	100, 104, 120, 129,133, 142, 143, 151,160d, 160ф,	200
Безалкогольні ароматизовані напої і молочні ароматизовані продукти	110, 122, 124, 125	50
	102, 104, 120, 129	100
	133, 142, 143, 151	
	160d, 160ф, 160b	
Маргарин і вершкове масло	160a	6
	160b	10
Сири	160a	6
	160b	15

Залежно від їх походження барвники поділяють на три групи:

1. Натуральні барвники рослинного або тваринного походження;
2. Синтетичні органічні барвники;
3. Неорганічні мінеральні барвники.

Деякі барвники для харчових продуктів наведені в табл. 2.4.

Таблиця 2.4

## Барвники для харчових продуктів

Колір	Група	Індекс Е	Барвники	
червоний	штучні	120	Карміни	
		122	Азорубін, кармазин	
		124	Понсо 4R	
		127	Еритрозин	
		128	Червоний 2G	
		129	Спеціальний червоний AG	
	натуральні	162	Бетанін червоний	
		163	буряковий Антоціани	
	жовтий	натуральні	100	Куркуміни
			101	Рибофлавіни
161a			Флавоксантин	
161b			Лютеїн	
161c			Криптоксантин	
161d			Рубіксантин	
161e			Віолоксантин	
161f			Родоксантин	
161g			Кантаксантин	
штучні		102	Тартразин	
		104	Хіноліновий жовтий	
		110	„Сонячний захід” спеціальний жовтий FCF	
		172	Оксиди та гідроксиди феруму	
синій	натуральні	163	Антоціани	
	штучні	131	Синій патентований V	
		132	Індигокармін	
	133	Діамантовий синій FCF		
зелений	натуральні	150a	Цукровий колер I простий	
		150b	Цукровий колер II простий	
		150c	Цукровий колер III простий	
		150d	Цукровий колер IV простий	



	штучні	154 155	Коричневий FK Коричневий NT
чорний	натуральні	152 153	Вугілля Вугілля рослинне
	штучні	151	Діамантовий чорний PN
оранжевий	натуральні	160a	Каротини: екстракти натуральних каротинів Екстракти аннато (аннато, біксин, норбіксин) Масло смоли паприки, екстракт паприки, капсофуксин, капсантер Лікопен $\beta$ -апо-8-каротинол $\beta$ -апо-8-каротинової кислоти метиловий або етиловий ефір
		160b	
		160c	
		160d	
		160e	
		160f	
	штучні	160a	$\beta$ -каротин синтетичний

### ***Синтетичні харчові барвники***

Синтетичні харчові барвники, на відміну від натуральних, не володіють біологічною активністю і не містять смакових речовин. Їх переваги: менш чутливі до умов технологічної переробки та зберігання; термостійкі; надають яскравості забарвленню; досить стабільні; добре розчинні у воді.

Стабільність та інтенсивність забарвлення залежить від жирності, ступеня „збитості” продукту, вмісту спирту і редукуючих цукрів, використання мезофільних кисломолочних заквасок, мікробіологічних показників.

***Тартразин.*** Колір водного розчину тартразину – жовтий. Застосовують у кондитерських виробках, алкогольних і безалкогольних напоях, драже, морозиві, макаронних і молочних виробках, сирах, соусах і кетчупах, пюре, джемах.

***Понсо 4R.*** Колір водного розчину понсо 4R – червоний. Застосовують в алкогольних і безалкогольних напоях, пудингах, десертах, фруктових консервах, рибних і м'ясних продуктах,

кондитерських, макаронних, молочних, ковбасних виробів, морозиві, фаршевих напівфабрикатах, соусах і кетчупах.

**Хіноліновий жовтий.** Колір водного розчину хінолінового жовтого – лимонно-жовтий. Застосування: кондитерські та хлібобулочні виробів, алкогольні та безалкогольні напої, морозиво, макарони, драже, молочні, м'ясні та рибні продукти, сири, соуси та кетчупи, пюре, джеми.

**Кармуазин (азорубін).** Колір водного розчину азорубіну – малиново-червоний. Застосовується у ковбасних та кондитерських виробів, фаршевих напівфабрикатах, соусах і кетчупах, десертах, алкогольних та безалкогольних напоях, морозиві, пудингах, консервах, макаронних і молочних виробів.

**Чорний блискучий.** Колір водного розчину чорного блискучого – синьо-фіолетовий. Застосовується у виробництві: кондитерських виробів, алкогольних та безалкогольних напоїв, морозива, макаронних і молочних виробів, ковбасних виробів і фаршевих напівфабрикатів, соусів, кетчупів, пюре, джемів.

**Синій блискучий.** Колір водного розчину синього блискучого – синій. Використовується у кондитерській промисловості, у виробництві алкогольних та безалкогольних напоїв, макаронів, десертів, морозива, молочних і ковбасних виробів, фаршевих напівфабрикатів, соусів і кетчупів, пюре, джемів.

**Індигокармін.** Колір водного розчину – синій. Використання: кондитерські виробів, алкогольні та безалкогольні напої, морозиво, макарони, молочні і ковбасні виробів, фаршеві напівфабрикати, соуси і кетчупи, пюре, джеми, десерти.

**Жовтий „Сонячний захід”.** Колір водного розчину – помаранчевий. Застосування: алкогольні та безалкогольні напої, кондитерські, молочні, макаронні виробів, морозиво, рибопродукти, креветки, сири, соуси та кетчупи, пюре, джеми.

**Червоний чарівний АС.** Колір водного розчину червоного чарівного – червоний. Застосовується у кондитерських виробів, бісквітах, сухих сумішах, фруктових наповнювачах тощо.

### ***Натуральні харчові барвники***

Натуральні харчові барвники виділяють різними фізичними способами з рослинної і тваринної сировини. Інколи для поліпшення технологічних і споживчих якостей їх піддають хімічній модифікації. Сировиною для натуральних харчових барвників можуть бути ягоди, квіти, листя, коренеплоди, відходи переробки рослинної сировини тощо. Вміст барвників у натуральних харчових барвниках залежить від умов росту рослин, часу збору тощо.

***Лукаротін (β-каротин)*** – 30 %-ий розчин β-каротину в харчових оліях. Він надає продуктам забарвлення від жовтого до оранжево-червоного. Застосовують у плавлених сирах, вершковому маслі, соусах, маргаринах, майонезі, морозиві, супах, начинках з крему, кондитерських і хлібобулочних виробів, макаронах, напоях.

***Аннато (екстракт зовнішнього шару насіння орлеанового дерева)***. Каротиноїд. Колір розчину – від оранжевого до червонувато-коричневого. Використання: маргарини, сири, десерти, морозиво, лікери.

***Антоціани (енobarвники, антоціаніни, екстракт шкірки винограду, екстракт із чорної смородини)***. Одержують зі шкірки винограду темних сортів, чорної смородини, чорної бузини, вишні, ожини, чорниці, чорноплідної горобини, сорго. Колір – червоний, при збільшенні рН змінюється на блакитний, далі – на зеленуватий. Застосовують у кондитерських виробів, напоях, молочних продуктах, майонезі, фруктових продуктах, сирах.

***Куркумін (екстракт куркуми, турмерик)***. Отримують з коріння куркуми. Колір порошку – оранжево-жовтий, жовто-коричневий. Використовують під час виробництва майонезу, соусів і салатних заправок, консервів, продуктів переробки овочів, кондитерських виробів, напоїв, морозива, гірчиці, сумішевих прянощів.

***Буряковий червоний (бетанін)***. Колір – червоний. Отримують з коренеплодів червоного буряка. Застосовують у супах, соусах, жувальних гумках, фруктових йогуртах та інших молочних продуктах, десертах, морозиві.

***Кармін (кармінова кислота, екстракт кошенілі).***

Отримують зі самок комах виду *Dactylopius Coccus costa*. Колір – червоний, темно-червоний. Застосування: напої, ковбаси, кондитерські вироби, десерти тощо.

***Карамельний колер (цукровий колер).*** Отримують у промисловості шляхом нагрівання глюкози, сахарози або фруктози. Колір – від темно-коричневого до майже чорного. Застосовують у виробництві спиртних напоїв, соусів, десертів, кондитерських виробів тощо.

***Солодовий екстракт.*** Отримують зі смаженого ячмінного солоду. Колір – темно-коричневий. Використовують у безалкогольних напоях, пиві, лікерах, кондитерських виробках, бісквітах, м'ясних продуктах, хлібопеченні.

***Вугілля (вугілля рослинне).*** Колір – чорний. Отримують за допомогою термічної обробки рослинної сировини (дерева, торфу, целюлози, шкаралупи горіхів і т.д.). Застосовують під час виробництва драже, сирних оболонки, горілки, напоїв, сиропів.

***Мідні комплекси хлорофілу.*** Отримують з рослин, трав, водоростей. Колір – від блакитно-зеленого до темно-зеленого. Застосування: овочеві та фруктові консерви, кондитерські вироби, супи, напої, сири, желе, лікери.

### ***Небезпека харчових барвників***

Результати досліджень, проведених у Великобританії показали шкідливий вплив на людський організм, зокрема дитячий, таких барвників:

- E102 – тартазин;
- E104 – жовтий хініліновий (хінолон);
- E110 – жовтий „сонячний захід” (сансет);
- E122 – азорубін (кармуазин, кармін);
- E124 – Понсо 4R (яскраво-червоний);
- E129 – червоний чарівний АС.

Ці харчові барвники викликають гіперактивну поведінку, легку збудливість, неможливість сконцентрувати увагу, порушення процесу навчання у дітей, перепади настрою, алергічні реакції, дисбіоз кишечника. Слід відмітити, що всі харчові барвники не мають жодної харчової цінності.

Учені Саутгемптонського Університету у Великобританії (Southampton University ) стверджують, що негативний вплив на розвиток дитини від шести найбільш уживаних барвників еквівалентний такому, який чинить на інтелект дитини підвищений рівень Плюмбуму.

В Україні через шкідливий вплив на організм людини заборонене застосування в харчових цілях барвників E121 – цитрус червоний 2 та E123 – амарант.

#### **4.4. Підсилювачі смаку й аромату**

Підсилювачі смаку й аромату – це такі речовини, що підсилюють, відновлюють, стабілізують смак і аромат харчових продуктів, які частково втрачаються під час переробки та зберігання. Самі по собі зазвичай вони не мають відповідного смаку й аромату.

До таких підсилювачів належать сполуки різної хімічної будови: дикетони, гетероциклічні сполуки, амінокислоти та їх похідні, нуклеотиди (складові нуклеїнових кислот) тощо.

В Україні без обмежень дозволені такі підсилювачі смаку й аромату: глутамінова кислота (E 620); L-заміщений глютамат натрію (E 621), калію (E 622), кальцію (E 623), амонію (E 624), магнію (E 625); гліцин (E 640).

*Глутамінову кислоту (E 620) та її солі (E 621–625)* додають до готових страв і кулінарних виробів, у концентрати та консерви. Вперше ця кислота виявлена у глютені пшениці, через що і отримала свою назву. Промислове виробництво глютамінату (глутамату) натрію почалося в 1909 р. На разі щорічне світове споживання глютамату натрію сягає 200 000 т.

Глутамінову кислоту застосовують при корекції розладів поведінки у дітей, а також при лікуванні епілепсії, м'язової дистрофії, виразок, гіпоглікемічних станів, ускладнень інсулінотерапії цукрового діабету та порушень розумового розвитку. Додатково глютамін застосовують також при лікуванні артритів, аутоімунних захворювань, фіброзу, захворювань шлунково-кишкового тракту, пептичних виразок, захворювань сполучної тканини. Глютамін поліпшує діяльність мозку і тому застосовується при епілепсії, синдромі хронічної

втоми, імпотенції, шизофренії та сенільній деменції. L-глутамін зменшує патологічний потяг до алкоголю, тому застосовується при лікуванні хронічного алкоголізму.

У свіжозібраних овочах і свіжому м'ясі міститься найбільша кількість глутамінової кислоти, чим і пояснюється їх яскраво виражені смак і аромат.

Глутамінова кислота і натрію глутамат мають також антиокиснювальні властивості. Оброблені 2,5÷5 %-им розчином названих речовин ковбаси, м'ясо зберігаються довше.

**Ізомери рибонуклеїнових кислот та їх солі** використовують як поліпшувачі смаку. *Натрію Гуанілат чи етил мальтол (E 627)* має „смакову силу” у 200 разів більшу, ніж глутамат натрію. Смак більш універсальний і гармонічний. Глутаміновий ефект *динатрію-5-інозинату натрію (E 631)* сильніший у 45 разів порівняно з глутаматом натрію. Поліпшувальний ефект цих добавок подібний до ефекту екстрактивних речовин тваринних продуктів. Їх застосовують у дозі 0,3 г на 1 дм<sup>3</sup> розчину (бульйону). Вони дозволені в усіх країнах.

Аналогічну дію виявляє *динатрій-5-гуанілат (E 627)*.

В Україні як модифікатори смаку і аромату не одержали абсолютного статусу „дозволені харчові добавки” – *інозінат калію (E 632)* і *аміно- та L-лейцин (E 641)*.

Підсилувачами смаку й аромату для жувальної гумки є *мальтол (E 636)* і *етилмальтол (E 637)* у кількості не більше ніж 300 мг/кг.

**Мальтол** міститься у молоці, голках хвойних дерев, хлібних скоринках, продуктах карамелізації тощо. Може проявляти властивості бактеріостатика та регулятора росту рослин.

Модифікатором смаку й аромату є *діацетил* (без індекса). Він є важливим продуктом життєдіяльності частини молочнокислих бактерій і надає виробам характерного приємного аромату.

Санітарними правилами та нормами допускається використання *кофеїну* і *хініну* (без індексу E).

**Кофеїн** – один із основних алкалоїдів, який у значній кількості міститься у чаю та каві. Він належить до

психомоторних стимуляторів. У відносно невеликих дозах проявляє збуджуючу, тонізуючу дію на центральну нервову систему і серцеву діяльність, сприятливо діє на функцію нирок і поліпшує травлення. У вигляді водорозчинних солей добре адсорбується у шлунково-кишковому тракті. Більша частина кофеїну метаболізується у печінці внаслідок процесів диметилування й окиснення до 1-метилсечової кислоти. Кофеїн – стресовий чинник для підшлункової залози, оскільки має здатність підвищувати концентрацію глюкози й інсуліну у крові. Кава та чай зменшують усмоктування Феруму на 40÷65 %. Ортодифеноли, які входять до складу кави, виявляють значний антитіаміновий ефект, що позначається на засвоєнні тіаміну організмом людини.

Хімічний склад зерен кави під час сушіння дуже змінюється, що зумовлює утворення понад 700 летких хімічних речовин. До них належать: ацетальдегід, дисульфід карбону, амоніак, ацетатна кислота, нітрозаміни та інші сполуки. Кофеїн – гірка на смак біла кристалічна речовина, яка важко розчиняється у холодній воді (у співвідношенні 1:46), етиловому спирті (у співвідношенні 1:50), добре розчиняється у гарячій воді (у співвідношенні 1:2).

**Хінін** – основний алкалоїд кори хінного дерева. Він кристалізується з трьома молекулами води, важко розчиняється у воді і легко у спирті та ефірі. Розчини хініну дуже гіркі.

Хінін має не тільки антималярійну дію, загальний антипіретичний ефект, зумовлений безпосередньою дією на нервовий центр, який регулює температуру тіла. У великих дозах хінін досить отруйний. Тому максимально допустимий рівень для тонізуючих безалкогольних напоїв не повинен перевищувати 100 мг/дм<sup>3</sup>.

До підсилювачів смаку й аромату належать також речовини, які за своєю технологічною функцією наведені в інших підгрупах, наприклад: Е 957 – тауматин; Е 958 – гліциризин; Е 959 – дигідрохалкон неогесперидину.

Отже, хоча підсилювачі смаку не вважають шкідливими для здоров'я людей, вживання їх у великих кількостях може призвести до негативних наслідків.

## **РОЗДІЛ 5. РЕЧОВИНИ, ЯКІ РЕГУЛЮЮТЬ КОНСИСТЕНЦІЮ ПРОДУКТІВ ХАРЧУВАННЯ**

Поряд з кольором, ароматом і смаком одна з найважливіших характеристик харчових продуктів – консистенція. Для харчових продуктів та їх компонентів велике значення має створення й збереження відповідної консистенції (текстури) переважно колоїдного характеру під час їх виготовлення, зберігання та реалізації.

До таких речовин (текстураторів), які формують і регулюють консистенцію, належать добавки з різними технологічними функціями – емульгатори, згущувачі, желеутворювачі, піноутворювачі, стабілізатори та наповнювачі.

З метою створення якісної продукції у харчовій галузі застосовують стабілізаційні системи, до складу яких входять кілька компонентів. Залежно від виду харчового продукту, його консистенції, технології виготовлення, умов зберігання тощо, хімічний склад і співвідношення компонентів таких систем може бути різним.

### **5.1. Емульгатори**

*Ячний жовток* був імовірно першим емульгатором, використаним у „харчовому виробництві” на початку 19 століття. Оскільки ячний жовток нестабільний, починаючи з 1920 р. виробники почали використовувати *лецитин*, отриманий із сої, яка є важливим харчовим продуктом. Проте справжнім проривом у створенні емульгаторів стало використання у їх складі певних похідних жирних кислот (моно- і дигліцеридів). У 1936 році запатентоване застосування таких емульгаторів під час виробництва морозива.

На даний час емульгатори як харчові добавки відіграють важливу роль у виробництві таких харчових продуктів як маргарин, майонез, вершкові креми та соуси, цукерки, солодоші та низка хлібобулочних виробів.

**Емульгатори** – речовини, що сприяють створенню або збереженню гомогенної суміші двох чи більше несумісних фаз (наприклад, рослинної олії та води) у продукті харчування. Вони



сприяють утворенню й підвищенню стійкості емульсії. За допомогою емульгаторів отримують високодисперсні стійкі водожилові емульсії, які володіють оптимальними технологічними властивостями і забезпечують добрі споживні властивості маргариновій продукції, майонезу, соусам тощо. Наприклад, при намазуванні маргарину на хліб вони утримують воду і не дають їй відділитись від жиру. Під час смаження емульгатори сприяють рівномірному розтопленню емульсії, а утримуючи вологу, запобігають її розбризкуванню.

Емульгатори адсорбуються на межі розділу фаз і знижують міжфазний поверхневий натяг, сприяючи диспергуванню.

Емульгатори мають подвійний механізм дії:

- 1) адсорбуючись на поверхні розділу фаз, вони знижують поверхневий натяг;
- 2) орієнтування молекул емульгатора на поверхні крапельок дисперсної фази надає їм електричний заряд, що сприяє відштовхуванню.

Емульгатор полегшує диспергування та надає харчовій емульсії (наприклад, майонезу) стійкість. Однак проблему тривалої стабільності емульсії емульгатори не розв'язують.

Емульгатори (Е 322–442 і Е 470–495) бувають синтетичними та природними. Натуральні емульгатори вважають нешкідливими. До них відносять сире яйце, природний лецитин, який виробляється з кукурудзи, гороху, пшениці й міститься в деяких видах рослинного масла та ін. На використання синтетичних емульгаторів встановлена добова норма, перевищувати яку не дозволяється. Найнебезпечнішим вважається емульгатор Е 330, використання якого може спричинити виникнення раку. Цілий ряд емульгаторів заборонено використовувати в харчовій промисловості.

### ***Застосування емульгаторів***

*Хліб* можна виробляти без емульгаторів, але у цьому випадку виріб буде менший за об'ємом, м'якушка – твердою, сухою на дотик, крихкою. Достатньо додати в тісто 0,5 % емульгаторів, щоб досягти збільшення об'єму, ліпшої структури м'якушки та довшого зберігання свіжості хліба. Емульгатори, які застосовують під час виробництва хліба, поділяються на ті, що

сприяють укріпленню тіста (*ефіри діацетилвинної кислоти* – E 472e та *стерол-2-лактилати натрію чи кальцію* – E 481, E 482) та ті, що сприяють пом'якшенню тіста (*моно- та дигліцериди жирних кислот* (E 471). Емульгатори першої групи роблять тісто міцнішим, хліб з такого тіста має поліпшену структуру та більший об'єм; емульгатори другої групи дають змогу поліпшити структуру м'якушки хліба та збільшують термін його зберігання.

**Шоколад.** Усі шоколадні вироби містять 0,5 % *лецитину* (E 322) або *амоній фосфатиду* (E 442). Ці емульгатори додають для забезпечення правильної консистенції шоколаду, завдяки чому він може бути сформований у плитки або пластинки. У тому випадку, коли шоколад зберігався за дуже високих температур, його поверхня може втратити глянс, на ній може з'явитися сіруватий чи білий наліт. Це явище називають „посивінням” шоколаду. Воно робить продукт менш привабливим для споживача. *Сорбітан тристеарат* (E 492) може попередити розвиток цього явища.

**Морозиво.** Це один з найбільш складних продуктів, які ми вживаємо. У структурі морозива поєднуються піна, емульсія, кристалики льоду та водна фаза, що не замерзає. Емульгатори додають під час заморожування з метою забезпечення гладкої поверхні і запобігання швидкого розмерзання морозива. Емульгатори стабілізують процеси замерзання-розмерзання. Найбільш широко у виробництві морозива застосовують такі емульгатори: *моно- та дигліцериди жирних кислот* (E 471), *лецитин* (E 322) і *полісорбати* (E 432, E 436). Усі вони також використовуються для виробництва інших десертів, а саме: сорбет, молочний коктейль, заморожений мус або йогурт.

**Маргарин.** Емульгатори надають маргарину необхідну стабільність, структуру і смак. *Моно- і дигліцериди жирних кислот* (E 471) та *лецитин* (E 322) широко застосовують для того, щоб забезпечити рівномірний розподіл краплин води в жировій фазі. Складні ефіри моно- та дигліцеридів з лимонною кислотою (E 472c) забезпечують стабільність структури маргаринів, а ефіри гліцерину з молочною кислотою (E 477) поліпшують властивості маргаринів, призначених для виробництва борошняних кондитерських виробів.

**Продукти переробки м'яса.** Виробництво ковбасних виробів переважає у м'ясопереробній промисловості. Основними складовими ковбас є м'ясний білок, жир і вода, які разом створюють стабільну емульсію. Емульгатори стабілізують цю емульсію й розподіляють жир по всьому об'єму продукту. Харчові добавки наближають органолептичні властивості м'ясних продуктів з низьким вмістом жиру до властивостей подібних продуктів з високим вмістом жиру. М'ясопереробна промисловість використовує такі емульгатори, як *моно- і дигліцериди жирних кислот* (E 471) та *ефіри лимонної кислоти* (E 472c).

Емульгатори підлягають обов'язковому контролю безпеки. Для їх використання обов'язкова наявність сертифікату якості та відповідного маркування. Згідно з Директивою 95/2/ЄС Європейського парламенту та Ради з харчових добавок від 20 лютого 1995 року, інформація про наявність емульгаторів, аналогічно, як і барвників та підсолоджувачів, у складі харчових продуктів повинна бути наведена на етикетках із зазначенням назви добавки або її E-індексу.

## 5.2. Стабілізатори

**Стабілізатори** зберігають задану консистенцію харчових продуктів. Це речовини, що сприяють підтримці незмінного фізико-хімічного стану продуктів харчування, а також забезпечують збереження гомогенної дисперсії двох або більше компонентів, які не змішуються. Поверхнева активність стабілізаторів в основному менша, ніж в емульгаторів. До цієї групи умовно відносять речовини, які стабілізують, зберігають або підсилюють колір харчових продуктів.

За своєю функціональною дією стабілізатори займають проміжне положення між емульгаторами та згущувачами, оскільки ефект стабілізації може бути досягнений унаслідок як адсорбції їх молекул на межі поділу фаз, так і збільшення в'язкості дисперсійного середовища. Від емульгаторів стабілізатори відрізняються меншою поверхневою активністю, що пов'язано з хімічною будовою їх молекул. Гідрофільні групи стабілізаторів розташовані переважно рівномірно по всій

довжині молекули, що впливає на характер формування топології колоїдної системи на межі поділу фаз.

За своєю технологічною функцією стабілізатори вважаються поліфункціональними харчовими добавками (текстураторами), які широко використовуються у технології виготовлення харчової продукції. До них належать речовини різного технологічного призначення: желеутворювачі, згущувачі, ущільнювачі, вологоутримуючі агенти, стабілізатори забарвлення, піни тощо. За хімічною будовою стабілізатори поділяють на органічні й неорганічні.

*Харчові стабілізатори найчастіше застосовують у:*

- молочній промисловості (йогурт, сметана, молочні коктейлі);
- масложировій промисловості (масло, спред, майонез, кетчуп тощо);
- м'ясній промисловості (виробництво всіх видів варених ковбас і ковбасних виробів);
- виробництво хлібобулочних і кондитерських виробів (карамель, джем, мармелад та ін.);
- виробництво морозива (м'яке морозиво, фруктовий лід);
- виробництво соків, сиропів, різних наповнювачів.

*Харчові стабілізатори* – це похідні натуральних речовин. Хоча останнім часом обсяги світового виробництва продуктів харчування потребують і промислового синтезу деяких видів харчових стабілізаторів. Найбільш відомі три головні групи харчових стабілізаторів: **пектин, каррагинан і камеді**. Вони не завдають шкоди здоров'ю, оскільки сировиною для харчових стабілізаторів служать природні речовини, наприклад, яблука, плоди цитрусових, пшениця, кукурудза, морські водорості та ін.

Головною перевагою стабілізаційних систем є те, що вони значно покращують якісні показники продуктів. Також стабілізаційні системи сприяють підвищенню виходу готової продукції і зниженню собівартості сировини. Крім усього цього, харчові добавки не вимагають додаткового устаткування, оскільки вони дуже прості в застосуванні.

Як правило, *харчові стабілізатори* випускають у вигляді порошків. Для їх використання необхідно приготувати водний розчин або ввести їх у водну фазу продуктів харчування.

У системі Європейської цифрової кодифікації для харчових добавок до стабілізаторів консистенції присвоюються коди в діапазоні E 400–E 449.

**Пектин (E 440)** – це натуральна желеутворююча речовина, що міститься у фруктах і багатьох видах овочів. Пектин зазвичай одержують у результаті екстракції з цитрусових чи яблук. Особливість пектину як студнеутворювача – здатність формувати гелі у водних розчинах лише за наявності певної кількості цукру й кислоти або іонів кальцію.

За структуростворюючими характеристиками пектини поділяють на високо- та низькоетерифіковані. Перша група дає ширші можливості регулювання желеутворення, проте пектини другої групи здатні утворювати желеподібну масу, не залучаючи кислоти. Тому застосовують пектини тієї чи іншої групи, залежно від технологічних умов виробництва. Низькоетерифіковані пектини застосовують під час виробництва продуктів із нейтральним смаком (наприклад, з ароматизаторами м'яти, кориці, рому). Одним з чинників, які впливають на вибір певного типу пектину, є відсотковий вміст у продукті сухих речовин. Якщо їх менше 55 %, то застосування високоетерифікованих пектинів – обмежене.

До іншої групи відносять **камеді** трьох видів: гуарова (E 412), ксантана (E 415) і камедь ріжкового дерева (E 410).

За хімічними ознаками камеді можна розділити на такі групи:

- 1) кислі полісахариди, кислотність яких зумовлена присутністю глюкуронової та галактуронової кислот (камеді різних видів акації та інших);
- 2) кислі полісахариди, кислотність яких зумовлена присутністю сульфатних груп (водорослі, мохи);
- 3) нейтральні полісахариди, які представлені глюкоманами або галактоманами (зустрічаються у насінні).

Камеді є згущувачами, стабілізаторами, желеутворювачами, засобом капсулювання. Широко використовують у виробництві плавлених сирів, морозива та молочних продуктів, фруктових і

овочевих консервів, сирокочених ковбас, соусів, кетчупів, майонезів, хлібобулочних виробів, рибних консервів, низькожирних маргаринів і спредів. Для регулювання технологічного процесу камеді інколи застосовують у поєднанні з іншими згущувачами та гелеутворювачами. Наприклад, гуарову камедь застосовують у поєднанні з каррагинаном.

**Каррагинан (E 407)** – природний згущувач, отриманий при переробці червоних морських водоростей класу Rhodophyceae. Цей клас водоростей росте практично у всій акваторії Землі, на підводних скелях на глибині близько трьох метрів. Каррагинани широко застосовують у вищезазначених галузях харчової промисловості.

### 5.3. Згущувачі, желеутворювачі

*Згущувачі* – речовини, які збільшують в'язкість. Це велика група харчових добавок, які використовують у харчовій промисловості для отримання колоїдних розчинів підвищеної в'язкості (загусники), студнів – полікомпонентних нетекучих систем, що містять високомолекулярний компонент і низькомолекулярний розчинник, і гелів – структурованих колоїдних систем.

Серед згущувачів необхідно відзначити натуральні харчові добавки: желатин, пектин, натрію альгінат, агароїди, крохмаль, рослинні камеді й речовини, які одержують штучно, зокрема з природних об'єктів: метилцелюлоза, амілопектин, модифіковані крохмалі.

**Желатин.** Білковий продукт, що являє собою суміш поліпептидів з різною молекулярною масою (50÷70 тис.) та їх агрегатів. Не має смаку і запаху. Желатин отримують з кісток, хрящів, сухожилів тварин. Він розчиняється в гарячій воді, при охолодженні водні розчини утворюють студні. Желатин застосовують під час виготовлення сальтисону, желе (фруктових та рибних), морозива, в кулінарії.

**Крохмаль і модифіковані крохмалі.** Крохмаль, його фракції (амілопектин), продукти часткового гідролізу – декстрини та модифіковані крохмалі застосовують як згущувачі,

студнеутворювачі у кондитерській, хлібопекарській промисловості, у виробництві морозива.

**Пектинові речовини.** Студнеутворювальна здатність пектину залежить від його молекулярної маси (ступеня полімеризації), кількості метильних груп, що входять до складу його молекули (ступінь метоксилювання), вмісту вільних карбоксильних груп, ступеня заміщення їх металами. Залежно від ступеня етерифікації карбоксильних груп розрізняють високо- та низькоетерифіковані пектини, які отримують з вихідної сировини кислою або лужною екстракцією, або ферментативним розщепленням. Пектини різної природи значно відрізняються за студнеутворювальними властивостями. Пектини кращої якості отримують з кірочки цитрусових і яблук, гіршої – з бурякового жому (відходів цукрового виробництва). Міцний студень пектин утворює лише у присутності цукру і кислоти. Їх співвідношення може дещо змінюватися. У водних розчинах відбувається дисоціація карбоксильних груп, що наявні в молекулах пектину, які перетворюються в макроаніони. Кисле середовище перешкоджає дисоціації карбоксильних груп у пектині, знижує електростатичне відштовхування його молекул. Присутність цукру зменшує гідратацію пектину та сприяє з'єднанню його молекул з утворенням структури студня. В утворенні структурного каркаса студня, а отже, гелю значна роль належить водневим зв'язкам.

Високоетерифіковані пектини як харчові добавки застосовують у кондитерській промисловості (мармелад, желе), під час виробництва фруктових соків, морозива, рибних консервів, майонезу; низькоетерифіковані – у виробництві овочевих желе, паштетів тощо.

**Агар-агар та інші агароїди.** Агар-агар отримують з морських водоростей, які ростуть у Білому морі й Тихому океані й відрізняються за властивостями залежно від походження. Агар погано розчиняється у холодній воді, але набухає в ній. У гарячій воді утворює колоїдний розчин, який під час охолодження перетворюється у міцний холодець.

Агар-агар застосовують у кондитерській промисловості як харчову добавку при виробництві желейного мармеладу, пастили, зефіру, при отриманні м'ясних і рибних холодців,

желе, пудингів, під час приготування морозива, де він запобігає утворенню кристаликів льоду.

**Агароїд (чорноморський агар).** Отримують з водоростей філофори, що ростуть у Чорному морі. Погано розчинний у холодній воді. У гарячій воді утворює колоїдний розчин, при охолодженні якого утворюється холодець, що має зтяжисту консистенцію. Студнеутворювальна здатність у 2÷3 рази нижча, ніж в агар-агару. За хімічною природою до агару й агароїду близький фурцеларан – полісахарид, що отримують з морської водорості – фурцеларії. За здатністю до студнеутворення він займає проміжне місце до вищенаведених агароїдів. Застосовують при виробництві мармеладу та желейних цукерок.

**Альгінові кислоти і натрію альгінат.** Полісахариди, що складаються із залишків D-маннуринових і L-гулуринової кислот. Отримують їх з бурих водоростей. Альгінові кислоти у воді не розчиняються, але зв'язують її, натрію альгінат добре розчинний у воді. Використовують як згущувачі та емульгатори. Застосовують як харчові добавки під час виготовлення мармеладу, фруктових желе, цукерок, освітлення соків.

**Прості ефіри целюлози.** Метиллові (метилцелюлоза) й етилові (етилцелюлоза) ефіри целюлози застосовують при виготовленні морозива, у виробництві кондитерських виробів, соусів.

Загалом ефективність дії згущувачів визначається структурними особливостями будови їх молекул та складом харчового продукту. Необхідно враховувати також здатність згущувачів утворювати асоціати з іншими полімерними компонентами харчового продукту, наприклад, з білками, що значно може збільшувати в'язкість системи.

Найпоширенішими згущувачами є рослинні полісахариди. За хімічною будовою вони бувають кислими полісахаридами із залишками уронових кислот (гуміарабік, трагакант та інші), сульфатної кислоти (каррагинани, агар) і нейтральними (гуар, камедь ріжкового дерева тощо).



## **РОЗДІЛ 6. РЕЧОВИНИ, ЩО СПРИЯЮТЬ ЗБІЛЬШЕННЮ ТЕРМІНУ ПРИДАТНОСТІ ПРОДУКТІВ ХАРЧУВАННЯ**

### **6.1. Консерванти**

**Консерванти** – це антимікробні агенти, призначені для попередження розмноження бактерій, вірусів, грибів і збільшення термінів зберігання харчових продуктів. До цієї групи також відносять стерилізуючі хімічні добавки, які використовують при дозріванні вин та дезінфікуючі речовини.

Сьогодні, під час консервування фруктів і овочів сіль, цукор, кислоти замінено на *бензоат натрію* (E 211). Цей консервант також використовують для виробництва мармеладу, меланжу, джемів. Астматики та чутливі до аспірину повинні бути дуже уважними до уживання цих продуктів.

У виробництві м'ясних і ковбасних виробів зазвичай використовують *нітрит натрію* (E 250) та *нітрат натрію* (E 251), які додатково слугують стабілізатором кольору. Ковбасним виробам свідомо надається колір „парної телятини”, який не можливо зберегти при термічній обробці м'яса.

Недозволений в Україні консервант – *формальдегід* (E 240) міститься у більшості широко розрекламованих імпортованих шоколадних батончиках та різних консервах (гриби, соки, компоти тощо), а він має виражену онкологічну дію.

Не дозволено вводити хімічні консерванти у продукти масового споживання: борошно, хліб, молоко, спеціалізовані дієтичні продукти і продукти дитячого харчування, а також вироби, які позначаються як “натуральні”.

Харчові продукти, у які надходять консерванти з сировиною або напівфабрикатами повинні відповідати (щодо наявності та вмісту консервантів) вимогам, установленим для готового продукту.

Нижче наведено короткі відомості про хімічні консерванти, додавання яких уповільнює або запобігає розвитку мікрофлори: бактерій, цвілі, дріжджів та інших мікроорганізмів, а отже, продовжує термін зберігання продуктів харчування. Ці сполуки повинні бути нешкідливі, не змінювати органолептичних властивостей харчових продуктів. Ефективність дії, способи

застосування консервантів залежать від їх хімічної природи, концентрації, інколи від рН середовища. У деяких випадках доцільно використовувати суміш кількох консервантів, при цьому необхідно враховувати особливості харчових продуктів, у які вони вносяться. Немає універсальних консервантів, які були б придатні для використання в усіх харчових продуктах.

Для консервування продуктів можна використовувати комбінації не більше, ніж з двох хімічних консервантів. При цьому сумарна концентрація консервантів у продукті не повинна перевищувати концентрацію того консерванту, який має нижчу межу.

Спосіб обробки продуктів консервантами залежить від виду продукту та його стану. Рідкі й подрібнені продукти в основному ретельно перемішують з консервантами. Продукти у вигляді шматків піддають поверхневій обробці.

**Диоксид сульфуру  $SO_2$ .** Один з найбільш поширених консервантів – диоксид сульфуру  $SO_2$  (сірчистий газ). Застосовують і солі сульфїтної кислоти ( $Na_2SO_3$ ,  $NaHSO_3$ ). Сірчистий газ добре розчиняється у воді (утворюється сульфїтна кислота) і має антимікробну дію. Сірчистий газ, солі сульфїтної кислоти (сульфїти) пригнічують ріст цвілевих грибів, дріжджів, деяких бактерій. Сульфїти використовують для зберігання соків, плодоовочевих поре, повидла тощо. Сульфїти – інгібітори дигідрогеназ, застосовують як вибілювальні речовини, які запобігають від потемніння очищену картоплю, розрізані плоди та овочі.

Сірчистий газ руйнує вітаміни  $B_1$  (тіамін) і біотин, тому його використання для стабілізації продуктів харчування небажане. У випадку руйнування вітаміну  $B_1$  порушується вуглеводний обмін, і, як наслідок, виникають захворювання, пов'язані з порушенням усіх обмінних процесів та ожирінням.

**Сорбінова кислота (E 200).** Сорбінова кислота та її калієві, натрієві та кальцієві солі застосовують як консерванти під час виробництва фруктових, овочевих, рибних і м'ясних виробів, маргарину. Сорбінову кислоту використовують для обробки матеріалу, в який упаковують харчові продукти. Вона вважається одним з найбезпечніших консервантів, що додають до таких продуктів, як торти й тістечка, лимонад, сир, ікра тощо.

**Бензойна кислота та її солі (бензоати).** Бензойна кислота входить до складу багатьох плодів і є поширеним природним консервантом. Бензойну кислоту застосовують під час виготовлення плодово-ягідних виробів, натрію бензоат – у виробництві рибних консервів, маргарину, напоїв.

**Формальдегід і уротропін.** Застосовують для консервування обмеженого числа продуктів. Формальдегід відомий як повільнодіючий дезінфікуючий засіб. Він здатний реагувати з аміногрупами білків, що виключає використання його як консерванта харчових продуктів.

**Уротропін** (гексаметилентетрамін, E 239) – біла кристалічна речовина, без запаху. При гідролізі 1 г гексаметилентетраміну утворюється 1,2 г формальдегіду. Цей препарат використовують для консервування ікри, пресервів з риби і ракоподібних, а інколи під час виробництва сирів з метою регулювання процесів бродіння.

**Органічні кислоти та їх солі.** За технологічної необхідності в Україні можна використовувати ацетатну кислоту (E 260) і кальцій ацетат (E 263).

Солі форміатної кислоти застосовують як смакові добавки (солезамінники). Пропіонова кислота використовується в кондитерській та хлібобулочній промисловості. Лимонна кислота – в маргариновій продукції.

В Україні не одержали абсолютного статусу дозволеності наступні консерванти: диметилдикарбонат (E 242), похідні параоксибензойної кислоти (E 214÷219), амонію ацетат (E 264), дигідроацетова кислота (E 265) та ін.

## 6.2. Антиоксиданти

Харчові добавки, які уповільнюють окиснення ненасичених жирних кислот, що входять до складу ліпідів, називаються **антиоксидантами**. Зазвичай їх використовують у жирових і жировмісних продуктах. Вони найпоширеніші консерванти.

За джерелами походження розрізняють природні та синтетичні антиоксиданти. З природних антиоксидантів необхідно відзначити *токоферол* – вони присутні в рослинних оліях. З синтетичних – *бутилоксианізол* (БОА) і

*бутилокситолуол* (БОТ), які широко застосовують у жирових продуктах, у першу чергу в топлених, кулінарних і кондитерських жирах.

Антиоксиданти захищають продукти харчування від окиснення, наприклад, від згірнення жирів і зміни кольору. До них належать антиоксиданти, які додають до олії і пакувальних матеріалів з метою запобігання згірнення та зміни кольору внаслідок процесів окиснення олії.

В одному продукті може міститися лише один антиоксидант. Найбільш розповсюджений антиоксидант – *аскорбінова кислота* (E 300) (водорозчинний вітамін С). Використовують також дозволені для використання антиоксиданти E 320 та E 321. Однак останні можуть викликати захворювання шлунково-кишкового тракту. До цієї ж групи належить *лецитин* (E 322), який використовують під час виготовлення шоколаду. Він може бути виготовлений з генномодифікованої сировини, викликати захворювання печінки та нирок. Більше того, небезпека також чатує і з боку добавок звичних і безпечних для більшості людей. Наприклад, лимонна кислота (E 330) – вміст її взагалі не нормується. Проте у хворих на виразку шлунка цей антиоксидант викликає дуже неприємні відчуття. Це ж стосується й регуляторів кислотності: ортофосфатна кислота (E 338), натрію фосфат (E 339), калію фосфат (E 340).

***Природні антиоксиданти.*** *Токоферолі* (вітамін E) у рослинних жирах представлені сумішшю декількох ізомерів. Вони не розчиняються у воді, але розчинні в оліях і деяких органічних розчинниках, таких як спирт, хлороформ, ацетон; стійкі до дії високої температури і не руйнуються за тривалого кип'ятіння у воді. Вони запобігають утворенню пероксидів у жировому організмі. Вміст токоферолів у тваринних жирах сягає 0,2÷3,0 мг, у рослинних – 90÷280 мг. Їх застосування дозволене в деяких країнах у максимальних дозах – 0,02÷0,03 мг. Допустиме добове надходження токоферолів для людини становить 2 мг/кг маси тіла.

***Аскорбінова кислота та її похідні (E 300)*** – антиоксидант, який використовують для запобігання псуванню харчових жирів, зокрема маргарину, топлених жирів, а також інших

харчових продуктів внаслідок окиснення. Аскорбінову кислоту застосовують також для запобігання утворенню N-нітрозозамінів із нітратів і нітритів у ковбасному та консервному виробництві. Крім того, внесення аскорбінової кислоти – вітаміну С – підвищує харчову цінність продуктів.

**Синтетичні антиоксиданти.** *Бутилгідроксианізол* – БОА (Е 320) – антиоксидант, який використовують у харчовій промисловості для уповільнення окиснення тваринних топлених жирів і солоного шпикю. Сполука стійка до дії високої температури, її можна додавати у продукти, які піддаються варінню, сушінню, смаженню.

БОА не розчиняється у воді, малотоксичний, всмоктується у шлунково-кишковому тракті. Під час надходження в організм у підвищених кількостях він відкладається у жирових тканинах. Активність БОА збільшується за наявності інших фенольних антиокисників або *синергістів* – речовин, що підсилюють дію антиоксидантів, але самі не мають антиокиснювальних властивостей; речовини, що інактивують іони важких металів, зв'язуючи їх у комплексні сполуки, і тим самим інгібують проокиснювальну дію іонів металів.

*Бутилгідрокситолуол* – БОТ (Е 321) або іонол – харчова добавка, яка уповільнює окиснення жирів, не спричиняє зміни їх органолептичних властивостей, легко всмоктується і накопичується в жирових тканинах людини. БОТ не має канцерогенної дії, але здатен підсилювати її деяких інших речовин.

### **6.3. Вологоутримувачі, плівкоутворюючі агенти**

**Вологоутримувачі** – це речовини з гігроскопічними властивостями, які здатні регулювати кількість води в харчових продуктах, запобігаючи тим їхньому псуванню внаслідок процесів висихання, черствіння тощо.

До найважливіших вологоутримуючих агентів належать цукроподібні речовини (глюкоза, сахароза, сорбітол), гідроколоїди (пектинові речовини, агар, альгінатні кислоти), гліцерол, а також деякі солі мінеральних і органічних кислот.

**Гліцерол (E 422)** – вологоутримуючий агент, розчинник, згущувач, плівкоутворювач, розділювач, засіб для капсулювання. Він міститься у вигляді триацилгліцеролів вищих карбонових кислот у природних рослинних і тваринних оліях і жирах та інших речовинах подібної ліпідної природи.

**Пропіленгліколь (E 1520)** – вологоутримуючий агент, розчинник, стабілізатор, холодоагент. Це прозора гігроскопічна в'язка рідина, яка добре розчиняється у воді, етанолі, ацетоні, діетиловому етері. Канцерогенні властивості не проявляє.

До вологоутримувачів відносять також речовини, які за основною технологічною функцією наведені в інших підгрупах:

- E 322 – лецитини;
- E 325÷327 – лактат натрію, калію, кальцію;
- E 339÷341 – фосфати натрію, калію, кальцію;
- E 400 – альгінатні кислоти;
- E 406 – агар;
- E 420 – сорбітол;
- E 440 – пептини тощо.

**Плівкоутворюючі агенти** – це речовини, які наносять у вигляді плівки або тонкого шару (глянцу) на поверхню харчових продуктів. Такі плівки є своєрідним бар'єром для проникнення низькомолекулярних речовин, унаслідок чого захищають харчові продукти від висихання, зменшення ваги, втрат вітамінних та ароматних компонентів, негативного впливу навколишнього середовища, наприклад дії мікроорганізмів.

Ці покриття надають продукції приємного естетичного вигляду. Як плівкоутворювачі найчастіше використовують згущувачі та желеутворювачі (див. п. 5.3).

До представників групи плівкоутворюючих агентів належать також метилові естери вищих карбонових кислот E 911 – глазурувачі, розділювачі; бджолий віск білий і жовтий – E 901 – глазурувачі, розділювачі; свічковий віск E 902 – покриття, розділювач; шелак E 904 – покриття, розділювач; вазелінова олія харчова E 905a – покриття, розділювач, розчинник; вазелін – E 905b – покриття, розділювач, носій, антивспінювач тощо.

## **РОЗДІЛ 7. РЕЧОВИНИ, ЩО ПОЛІПШУЮТЬ ПЕРЕБІГ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ВИГОТОВЛЕННЯ ПРОДУКТІВ ХАРЧУВАННЯ**

У харчовому виробництві на різних стадіях технологічного процесу залежно від особливостей технології, специфіки основної сировини тощо, використовують технологічні добавки, які є різновидом харчових добавок. Відокремлення від загальної кількості харчових добавок у самостійну групу умовне, оскільки в окремих випадках без них неможливий сам технологічний процес.

Харчові технологічні добавки зазвичай не застосовують як харчові продукти або компоненти їжі. Кількість дозволених до використання таких добавок на разі сягає понад 500 найменувань. Їх додають переважно під час промислового виробництва харчових продуктів.

Харчові технологічні добавки використовують для:

- пришвидшення технологічних процесів (ферментні препарати, хімічні каталізатори технологічних процесів);
- регулювання і поліпшення текстури харчових систем та готових продуктів (емульгатори, желеутворювачі, стабілізатори);
- як регулятори кислотності й лужності;
- поліпшення якості харчової сировини та продуктів (підбілювачі борошна, фіксатори тощо);
- вирішення специфічних технологічних питань під час виробництва деяких видів харчових продуктів тощо.

Асортимент технологічних харчових добавок надзвичайно різноманітний за своєю природою та призначенням.

### **7.1. Регулятори кислотності та лужності продуктів харчування**

*Регулятори кислотності та лужності* – речовини, які змінюють або регулюють кислотність/лужність харчових продуктів. У сучасних умовах виробництва та переробки харчових продуктів встановлення й підтримання заданого

значення рН має важливе значення, оскільки кислотне середовище сприяє збільшенню терміну зберігання продуктів, створює непридатні умови для розвитку мікроорганізмів, підсилює дію консервантів тощо.

*Що ж таке рН?* Водневим показником рН називають десятковий логарифм концентрації водневих іонів  $H^+$ , взятий з протилежним знаком:

$$pH = -\lg[H^+].$$

Умовно шкала кислотності розбита на 14 секторів – від сильно кислої до сильно лужної реакції. Значення рН, що дорівнює 7, характеризує нейтральне середовище. Наприклад, чиста вода має величину  $pH=7$ , яка наближена до рН крові ( $7,36 \div 7,44$ ). Кислотність свіжого молока знаходиться в межах  $pH=6,6 \div 6,9$ . Шкіра здорової людини має кислу реакцію –  $pH=5,5$ , слюна –  $pH=6,35 \div 6,85$ . Більшість напоїв мають кисле середовище: чай ( $pH=5,5$ ), кава ( $pH \approx 5$ ), пиво ( $pH=4,5$ ), кока-кола ( $pH=3,0 \pm 0,3$ ), яблучний сік ( $pH \approx 3$ ) тощо.

Під час зберігання у продуктах може змінюватися концентрація іонів  $H^+$  внаслідок перебігу внутрішніх ферментних процесів, хімічних перетворень тощо. Щоб ці процеси компенсувати й зберегти задане значення рН у виробництві харчових продуктів використовують регулятори кислотності, за наявності яких продукт перетворюється на буферну систему, що знаходиться у стані хімічної рівноваги. Значення рН такої системи практично не змінюється при концентруванні та розведенні середовища або додаванні відносно невеликих кількостей інших речовин. Відомо, що додавання кислот знижує значення рН, а основ – збільшує рН. При використанні буферних сумішей – рН залишається на певному рівні.

Регулятори кислотності використовують у виробництві напоїв, м'ясо- та рибопродуктів, мармеладу, желе, твердої і м'якої карамелі, кислих драже, жувальної гумки та цукерок.

У виробництві ковбас регулятори кислотності застосовують для оптимізації процесів дозрівання фаршу та запобігання розвитку псування. Обробка риби розчинами кислот сприяє її збереженню та приховує неприємний рибний запах.



У виробництві овочевих соків органічні кислоти допомагають зберегти їх колір при пастеризації.

В Україні дозволені без обмежень такі регулятори кислотності та лужності:

- E 270 – молочна кислота (L, D та LD);
- E 351 – калій малат;
- E 352 – кальцій малат;
- E 507 – хлоридна кислота;
- E 513 – сульфатна кислота;
- E 514 – натрій сульфат;
- E 515 – калій сульфат.

**Солі ацетатної кислоти (ацетати):** кальцій ацетат (E 263), калій ацетат (E 261), натрій ацетат (E 262), натрій диацетат (E 262).

*Ацетатна кислота і її солі* мають велике значення і як смакові добавки. У багатьох харчових продуктах її використовують саме у цій якості, а не як консервант. Вплив ацетатної кислоти на білки може призводити до зміни смаку – білки (особливо тваринні) частково гідролізують і при цьому можуть утворюватися приємні на смак продукти розщеплення. Це явище має важливе значення під час приготування маринадів.

**Солі карбонатної кислоти (карбонати):** кальцій карбонат (E 70), магній карбонат (E 504), калій карбонат (E 501a), калій гідроген карбонат (E 501b), натрій карбонат (E 500a), натрій гідроген карбонат (E 500b).

*Солі карбонатної кислоти* у харчовій промисловості зареєстровані в якості харчових добавок. Карбонати мають широке застосування, оскільки натрій карбонат і натрій гідроген карбонат використовують як регулятори кислотності, розпушувачі; вони запобігають грудкуванню та злежуванню; калій карбонат – як джерело вуглекислого газу в безалкогольних напоях, а магній карбонат використовують під час виробництва шоколаду та какао.

**Солі лимонної кислоти (цитрати):** кальцій цитрат (E 333), калій цитрат (E 332), натрій цитрат (E 331). Солі лимонної кислоти мають середньовиражений солоно-кислий

смак. Цитрати застосовують в основному як спеції (приправа), що надають харчовим продуктам особливого смаку. Їх використовують як смакову добавку, що входить до складу газованих і енергетичних напоїв, напоїв зі смаком лимона або лайма, а також для регулювання кислотністю деяких страв, наприклад, желатинових десертів.

**Солі молочної кислоти (лактати):** кальцій лактат (Е 327), натрій лактат (Е 325).

*Кальцій лактат* (Е 327) – регулятор кислотності, вологоутримуючий агент, емульгуюча сіль, синергіст антиоксидантів – добре розчинний у воді і легко засвоюється, не подразнюючи слизову оболонку шлунка. Він є донором Кальцію і використовується для збагачення фруктових соків.

Кальцій лактат застосовують як харчову добавку для дріжджів у хлібобулочних виробках і як затверджувач для фруктів (у консервах), а також як замітник кухонної солі.

*Натрій лактат* – ефективна вологозв'язуюча добавка, що сприяє збільшенню тривалості зберігання продуктів, використовується для виробництва м'ясопродуктів у вакуумній упаковці, призначених для зберігання в замороженому вигляді. При консервуванні овочів забезпечує однорідність розсолу, поліпшує смак продукту. Використовують для підкислення тіста, надаючи хлібу його характерного смаку.

Особливо ефективно застосування *натрій лактату* у виробництві емульсійних лікерів, кремів і коктейлів з метою збільшення термінів їх зберігання та поліпшення органолептичних властивостей.

**Солі винної кислоти (тартрати):** калій тартрат (Е 337), натрій тартрат (Е 335). *Винна кислота, а також її солі* використовують у кондитерській промисловості та у виробництві безалкогольних напоїв. Застосовують як емульгатори та сполучні агенти в харчовій промисловості при виробництві желе, маргарину тощо.

**Солі фосфатної кислоти (фосфати):** натрій фосфат (Е 339). Харчові фосфати збільшують вологозв'язуючу й емульгуючу здатність м'язової тканини (м'ясопереробна промисловість), підвищуючи тим вихід готової продукції; помітно поліпшують органолептичні показники; стабілізують

колір і поліпшують консистенцію продукту; уповільнюють окиснювальні процеси.

Не одержали абсолютного статусу дозволеності в Україні такі регулятори кислотності:

- E 328 – амоній лактат;
- E 329 – магній лактат (L, D);
- E 345 – магній цитрат;
- E 349 – амоній малат;
- E 365–368 –фумарати натрію, калію, кальцію, амонію відповідно.

Не дозволені для використання добавки з комбінованим призначенням:

- E 264 – амоній ацетат – як консервант і регулятор кислотності;
- E 343 – магній фосфат – як регулятор кислотності й добавка, що перешкоджає злежуванню;
- E 350 – натрій малат – як регулятор кислотності й вологозатримувач;
- E 370 – 1,4-гептонолактон – як регулятор кислотності й комплексоутворювач;
- E 580 – магній глюконат – як регулятор кислотності й агент твердіння.

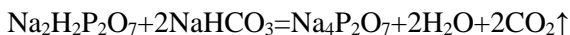
## 7.2. Розпушувачі харчових продуктів

Розпушуючий агент – речовина, що надає будь-якому харчовому продукту пухкості й пишності та використовується для приготування певних видів тіста з метою отримання виробів із пористою структурою та збільшеним об'ємом.

**Розпушувачі** (розрихлювачі) – це речовини, які продукують гази, переважно вуглекислий газ ( $\text{CO}_2$ ), збільшуючи об'єм виробів з тіста та поліпшуючи його якість. Утворення карбон(IV) оксиду можливе біологічним шляхом у результаті життєдіяльності дріжджів під час бродіння та хімічним – у результаті перебігу відповідних хімічних реакцій.

Застосовують розпушувачі індивідуально у вигляді безпосередніх носіїв вуглекислого газу (карбонати,

гідрокарбонати натрію, калію, амонію) та у вигляді суміші певних сполук, одна з яких утворює вуглекислий газ під час нагрівання, а інша речовина взаємодіє з носієм, утворюючи додаткову кількість карбон(IV) оксиду. У цьому випадку використовують органічні кислоти, деякі фосфати тощо. Наприклад, у присутності натрій дифосфату натрій гідрокарбонат утворює додаткову кількість CO<sub>2</sub>. згідно з рівнянням:



До розпушувачів належать речовини E 503 – амоній карбонати (E 503a – амоній карбонат, E 503b – амоній гідрокарбонат), а також речовини, які за основною функцією наведені в інших групах харчових добавок.

До них належать розпушувачі, регулятори кислотності й лужності:

- E 340a – калій фосфат;
- E 341a – кальцій фосфат;
- E 342a – амоній фосфат;
- E 500b – натрій гідрокарбонат;
- E 500c – суміш натрій карбонату та гідрокарбонату;
- E 501 – калій карбонат;
- E 541 – алюмофосфат натрію – емульгуюча сіль, розпушувач.

**Хімічні розпушувачі.** Розпушування тіста відбувається під дією карбон(IV) оксиду та амоніаку, що виділяються при розкладанні хімічних розпушувачів, перевагою яких є швидкодія та відсутність витрат цукру на бродіння.

При виготовленні кондитерських і хлібобулочних виробів використовують три групи хімічних розпушувачів:

- 1) *лужні* (натрій гідрокарбонат (NaHCO<sub>3</sub>), амоній карбонат ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) та їх суміші. Під час нагрівання вони розкладаються з виділенням вуглекислого газу, який і розпушує тісто. При використанні амоній карбонату в готових виробах частково залишається амоніак, який надає їм неприємного запаху;
- 2) *лужно-кислотні* – суміші натрій гідрокарбонату та харчових кислот;

3) *лужно-сольові* – суміші натрій гідрогенкарбонату та нейтральних солей, наприклад  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

**Біологічні розпушувачі.** Розпушування тіста відбувається також під дією вуглекислого газу, який виділяється внаслідок спиртового та частково молочнокислого бродіння.

Спиртове бродіння в тісті викликається дріжджами. Дріжджі, внесені під час замісу тіста, зброджують цукор з утворенням спирту і вуглекислого газу. Спиртове бродіння більш характерне для пшеничного тіста.

Окрім дріжджів, типовими біологічними розпушувачами є:

- пиво (непастеризоване, містить пивні дріжджі);
- маслянка;
- кефір;
- закваска;
- йогурт.

Біологічний спосіб, незважаючи на притаманні йому економічні недоліки, здавна вважають єдиним досконалим способом розпушування тіста.

### 7.3. Поліпшувачі якості борошна та хліба

*Поліпшувачі якості хліба* – спеціальні речовини, які додають у борошно або тісто для підвищення якості хлібобулочних виробів і регулювання технологічного процесу.

Поліпшувачі якості борошна та хліба виконують різноманітні функції:

- формування певних реологічних властивостей (збільшення газо- та вологоутримуючої здатності, надання еластичності, в'язкопластичних властивостей, зменшення адгезії заготовок з тіста);
- можливість переробки борошна з нестабільними хлібопекарськими властивостями;
- сприяння уповільненню черствіння хліба та збільшенню тривалості його зберігання;
- інтенсифікація технологічних процесів для пришвидшення процесу вироблення кінцевої продукції;
- запобігання мікробіологічному псуванню продукції;

- поліпшення якості хлібобулочних виробів тощо.

Залежно від хімічного складу виокремлюють такі групи поліпшувачів якості хліба:

- поліпшувачі окисної дії;
- поліпшувачі відновної дії;
- модифіковані крохмалі;
- ферментні препарати;
- поверхнево-активні речовини;
- комплексні поліпшувачі.

**Поліпшувачі окисної дії.** Застосовують під час переробки борошна з надмірно розтяжною клейковиною й клейковиною середньої якості, а також для борошна із зерна, пошкодженого клопом-черепашкою, борошна з пророслого зерна. Поліпшувачі окисної дії впливають на білково-протеїназний комплекс пшеничного борошна, знижують вплив ферментів на білок клейковини, зміцнюючи її.

Застосування поліпшувачів окисної дії підвищує газоутримуючу здатність тіста, в результаті чого об'єм хліба збільшується, поліпшується еластичність і структура пористості м'якушки. Поліпшувачі окисної дії – сильнодіючі речовинами. Тому їх застосовують у дуже малих дозах. Кількість поліпшувача окисної дії залежить від якості борошна, в основному від розтяжності клейковини.

**Види покращувачів окисної дії.** До типових окиснювачів, які застосовують у хлібопекарській промисловості, належать: аскорбінова кислота, калій йодати і бромати, азодикарбонаміди, перборати, кальцій пероксид, персульфати, кисень тощо.

**Аскорбінова кислота.** Найважливішою речовиною для окиснення є аскорбінова кислота. Вона стабілізує каркас клейковини, підвищує стабільність під час бродіння, збільшує об'єм тіста. Аскорбінова кислота утворюється із глюкози (виноградний цукор, декстроза) біохімічним шляхом. Для спрощення дозування її виробляють у вигляді дрібнодисперсного або кристалічного порошку різної наважки.

Аскорбінова кислота не виявляє прямої дії на протеїн клейковини. Вона є захистом проти втрати стабільності протеїну. Це можливо тільки тому, що аскорбінова кислота вже

до початку замісу під впливом власних ферментів борошна (аскорбат-оксидаза і глутаціон-дегідрогеназа) окиснюється до дегідроаскорбінової кислоти. При цьому глутаціон окиснюється в глутаціон дисульфід, перешкоджаючи цим розм'якшенню клейковини.

Зауважимо, що під час застосування аскорбінової кислоти як поліпшувача окисної дії, вітамінізації хліба не відбувається, оскільки при випічці вітаміни майже повністю руйнуються.

**Калій йодат** (KIO<sub>3</sub>). Цей препарат в Україні, Росії та країнах Західної Європи застосовувати не дозволено, але в Німеччині може використовуватися в дієтичних цілях.

Відомий у Європі сильний окисник **калій бромат** (KBrO<sub>3</sub>) використовується як відбілювач борошна. Він збільшує пористість і еластичність м'якушки, робить її білішою. Його використання призводить до руйнування вітамінів В, РР і метіоніну. Незважаючи на стійку дію, калій бромат впливає на тісто повільніше, ніж аскорбінова кислота. Оскільки калій бромат шкідливий для здоров'я людини, його все частіше замінюють аскорбіновою кислотою. Не варто також нехтувати вибухонебезпечністю і займистістю калій бромату при зберіганні й транспортуванні (він є однією зі складових новорічних феєрверків). У країнах, де тепер відмовляються від калій бромату, альтернативно використовується комбінація з аскорбінової кислоти та ферментів (Альфамальт ВХ), що повністю відповідає вимогам до поведінки тіста й випічки.

**Азодикарбонамід** використовують як поліпшувач якості борошна і хліба при приготуванні опари разом з ортофосфатною кислотою. Максимально допустимий рівень не повинен перевищувати 2000 мг/кг. Азодикарбонамід заборонений для використання тільки у Німеччині. Його інколи використовують як тимчасовий замітник калій бромату.

Дозування азодикарбонаміду приблизно однакове з дозуванням калій бромату або аскорбінової кислоти. Зазвичай його використовують у вигляді 23 % суміші з носієм – кальцій сульфатом, що знижує високу здатність його до займання.

**Кальцій пероксид**. Зазвичай отримують з гідроген пероксиду. Схильний до самозаймання при змішуванні з органічними речовинами. У зв'язку з тим, що кальцій пероксид

нерозчинний у воді, його зазвичай додають до борошна. Оброблене борошно може зберігатися в тих умовах, що і звичайне, оскільки поліпшувач якості не взаємодіє з борошном до початку замісу. Оптимальне дозування препарату залежить від гатунку борошна, але не перевищує 20 мг/кг борошна. Найбільшого ефекту можна досягнути при безопарному способі приготування тіста. При опарному способі та застосуванні рідких напівфабрикатів препарат доцільно додавати не в борошно, а в тісто.

**Амоній персульфат** – безбарвні кристали, які добре розчиняються у воді. Сильний окисник, у присутності вологи виділяє кисень і озон. Ініціатор полімеризації, засіб для відбілювання та дезінфекції. Амоній персульфат не дозволений у Росії та Німеччині, в Україні максимально допустимий рівень його не повинен перевищувати 50 мг/кг.

**Поліпшувачі відновної дії.** Дія відновників на фізичні властивості тіста зворотня до дії окисників. Речовини-відновники збільшують розтяжність клейковини, знижують її міцність, пришвидшують дозрівання тіста та поліпшують якість хліба з борошна, яке має клейковину, що легко рветься. Вони здатні розривати дисульфідні зв'язки в молекулах білків. При цьому м'якуш хліба стає більш еластичним, збільшується об'ємний вихід, на поверхні виробу згладжуються тріщини, які характерні для хліба, виготовленого з такого борошна.

Такі властивості проявляють активатори протеолізу такі як: L-цистеїн та його калієві та натрієві солі (E 920), глутатіон, натрій тіосульфат (E 539), деякі ферментні препарати тощо. Залежно від способу випікання хліба ці поліпшувачі вносять у кількості 0,001÷0,002 % маси борошна.

**Модифіковані крохмалі.** Використання модифікованих крохмалів дає можливість підвищити гідрофільні властивості борошна та посилити процес зміни білків клейковини у тісті з метою забезпечення поліпшення структурно-механічних властивостей тіста та якості хліба (зберігає свіжість довше, якщо виготовлений із модифікованим крохмалем). У хлібопеченні використовують кукурудзяний і картопляний крохмалі.

Основна властивість натурального крохмалю – здатність утворювати в'язкий прозорий, але нестабільний клейстер або ж



гель. Гель, що утворює природний крохмаль, руйнується при тривалому зберіганні, зміні температурного режиму, кислотності тощо. Для покращення функціональних властивостей натуральний крохмаль дещо змінюють, унаслідок чого він набуває заздалегідь заданих параметрів.

Згідно з ДСТУ 4380:2005 „Крохмаль модифікований. Загальні технічні умови”, *модифікований крохмаль* – це крохмаль, одержаний внаслідок фізичної, хімічної, біохімічної або комбінованої обробки природного крохмалю для зміни його властивостей. Модифіковані крохмалі не відносяться до генно-модифікованих продуктів. Крохмаль модифікують без втручання у структуру ДНК, він набуває необхідних властивостей за допомогою зовсім інших перетворень.

До найбільш поширених видів крохмалів належить Е 1400 – термічно оброблений картопляний чи кукурудзяний крохмаль, що широко використовується у найрізноманітніших галузях народного господарства. У харчовій промисловості його застосовують як носій активних інгредієнтів харчових порошків і фарбуючих речовин.

Крохмаль Е 1414 застосовують для стабілізації консистенції фруктових, овочевих, сиркових, вершкових начинок для випічки, а також для згущування (без нагрівання) сиркових і вершкових десертів, кремів, мусів, пудингів.

Крохмаль Е 1442 використовують для приготування фруктових начинок для випічки, фруктових наповнювачів для молочних продуктів, десертів, конфітурів, повидла, вафельних виробів, бісквітів і печива з метою зменшення кількості клейковини у тісті. Одночасно це дає змогу зменшити використання цукру і жиру.

Крохмаль Е 1450 використовують як емульгатори жирів (у маргаринах, спредах, масляних кремах), а також як замітник яєчного порошку. Наведена вище інформація стосується лише застосування модифікованих крохмалів у кондитерських виробках.

Крохмалі, дозволені для використання у продуктах харчування, вважаються безпечними. Проте не варто забувати про індивідуальні особливості організму.

**Ферментні препарати.** Істотну роль у технології виробництва хліба виконують *ферменти*. Вони впливають на перебіг біохімічних процесів у тісті та мають широкий спектр дії на крохмаль, білкові речовини, ліпіди, вуглеводи; позитивно впливають на об'єм хліба, суттєво поліпшують структурно-механічні властивості м'якушки, збільшують термін зберігання свіжості готових виробів.

У виробництві хлібобулочних виробів використовують зазвичай амілолітичні (амілази, Е 1100) і протеолітичні (протеази, Е 1101) ферменти. Під впливом амілолітичних ферментів підвищується вміст зароджуваних цукрів у заквасці або тісті та накопичується певна кількість декстринів, які сприяють збереженню свіжості хліба. Протеолітичні ферменти забезпечують утворення низькомолекулярних азотистих речовин, необхідних для живлення дріжджів, внаслідок чого інтенсифікується процес бродіння тіста.

Використовують такі ферментні препарати як амілорізін П10х, амилосубтілін П10х, протосубтілін П10х тощо.

**Поверхнево активні речовини (ПАР).** Їх використовують для отримання стійких тонкодисперсних систем. Молекули ПАР мають дипольну будову, тобто складаються з гідрофільних і гідрофобних груп. Ці групи розташовуються на поверхні й дають змогу регулювати властивості гетерогенних систем, до яких належать опари, тісто та інші напівфабрикати хлібопекарського виробництва. До ПАР відносять прості моно- і дигліцериди, а також фосфоровмісні ліпіди тваринного походження, джерелом яких є яєчний жовток, і рослинного походження (соняшник, бавовна, ріпак, кукурудза, соя).

За принципом іоногенності ПАР поділяють на такі групи:

1. Аніоноактивні ПАР – дисоціюють у водних розчинах з утворенням іонів, що мають від'ємний заряд (стеарилмолочна кислота та її солі); вони зміцнюють клейковину та тісто.
2. Неіоногенні ПАР – не дисоціюють на іони. До них відносяться природні високомолекулярні сполуки, які використовують у хлібовиробництві; поряд з поверхневою активністю мають високу харчову цінність.

3. Амфолітні ПАР – змішаною іоногенною функцією (аніоно- та катіоноактивні) – фосфоліпіди (лецитин, фосфатиди та фосфатидні концентрати).

Неіоногенні й амфолітні ПАР послаблюють клейковину. Їх слід застосовувати під час приготування тіста з борошна, що має клейковину, яка легко рветься або кришиться.

**Комплексні хлібопекарські поліпшувачі** поділяють на:

- поліпшувачі комплексної дії;
- поліпшувачі спеціального призначення;
- спеціальні добавки.

Поліпшувачі комплексної дії, такі як: „Ірексол”, „Гранд бета плюс” і „Фаворит” допомагають поліпшити формо- і газоутримуючу здатність, відбілюють м'якуш, покращують структуру тіста.

Хлібопекарські поліпшувачі незамінні під час усунення дефектів хлібобулочних виробів. Дефекти є результатом порушень технологічного процесу хлібопекарського виробництва або відхиленням від норми хлібопекарських властивостей сировини. І, в першу чергу, зерна, ураженого клопом-черепашкою або борошна, виготовленого з пророслого зерна. У цьому випадку застосовують поліпшувач „Стабільн” для борошна з надмірно розтяжною клейковиною. Цей поліпшувач зміцнює клейковину, поліпшує реологічні властивості, зменшує розпливчатість подових виробів, збільшує об'єм виробу.

Дефекти борошна з перемерзлого або перегрітого зерна можна виправити завдяки поліпшувачу „Фаворит екстра”. Цей поліпшувач рекомендується при переробці пшеничного борошна з міцною клейковиною або клейковиною, що легко рветься. Для запобігання „картопляної хвороби” хліба рекомендується спеціальна добавка „Яскомілл”.

Крім комплексних поліпшувачів і поліпшувачів, спрямованих на усунення певних дефектів хліба, існують поліпшувачі, які застосовують для різних видів виробів. Для булочних і здобних виробів із пшеничного борошна можна застосовувати високоєфективний поліпшувач „Форекс”. Завдяки своєму складу він дозволяє без цукру і жиру випікати вироби,

які за зовнішнім виглядом, смаком і ароматом не поступаються високорецептурним гатункам.

Для листових виробів, що проходять у процесі виробництва стадію заморожування напівфабрикатів, рекомендується поліпшувач „Фрості”.

Для висококалорійних здобних виробів поліпшувач „Мелло ФР плюс” поліпшує обробку, стабілізує бродіння, забезпечує ріст тіста високорецептурних виробів. Надає готовим виробам рівномірну пористість, рум'яну скоринку, приємний смак і аромат, уповільнює процес черствіння.

Спеціальний поліпшувач для виробництва тостерного хліба і гамбургерів „Софт Ролз” забезпечує одержання виробів з тонкою скоринкою, рівномірною пористістю, ніжною структурою м'якушки, характерною для виробів даного виду.

Отже, використання різних груп харчових добавок та хлібопекарських поліпшувачів дозволяє регулювати хід технологічного процесу, формувати певні властивості тіста і поліпшувати якість хлібобулочних виробів.

## **РОЗДІЛ 8. ГЕНЕТИЧНО МОДИФІКОВАНА ПРОДОВОЛЬЧА СИРОВИНА ТА ХАРЧОВІ ПРОДУКТИ НА ЇЇ ОСНОВІ**

На сьогоднішній день збільшення кількості та підвищення якості їжі традиційними заходами недостатньо. Саме з цієї причини виробництво харчових продуктів стало найважливішим напрямком генної інженерії. Його завдання – підвищення на принципово новій основі врожайності сільськогосподарських рослин і передусім злакових культур як джерела хліба, а також продуктивності сільськогосподарських тварин як джерела м'яса та м'ясопродуктів.

Загострення проблеми якості та безпеки продуктів харчування пов'язане з появою генетично модифікованих організмів (ГМО) і харчових продуктів, що отримують на їх основі. Цим і зумовлена необхідність формування певного кола питань, які стосуються недоброякісної та небезпечної харчової продукції. Будь-які продукти харчування, які містять генетично модифіковані організми вважаються небезпечними для споживання, якщо не доведена відсутність небезпеки для життя та здоров'я людей.

### **8.1. Історія виникнення генетично модифікованих організмів**

Генетично модифіковані організми стали реальністю наприкінці 70-х років ХХ ст., коли з'явилися перші бактерії з інтродукованими генами інсуліну, інтерферону, соматотропного гормону. Використання ГМО розпочалося з розв'язання проблем здешевлення та збільшення виробництва білкових продуктів, необхідних для лікування людини. Нині спектр використання ГМО надзвичайно широкий: забезпечення людства харчовими ресурсами, збереження біорізноманіття, лікування захворювань, поліпшення якісних характеристик продукції, корекція екологічного забруднення тощо.

**Генетично модифіковані організми (ГМО)** – (від англ. Genetically modified organisms) – організми, генетичний матеріал яких змінений шляхом, що не відбувається у природних умовах, на відміну від схрещування або природної рекомбінації.

Відповідне формулювання затверджене у статті 2 Директиви 2001/18/ЄС Європейського парламенту та Ради від 12 березня 2001 року.

Звідки взялися генетично модифіковані організми? Існує думка, що під час „холодної війни” військові кола обох держав – США і СРСР покладали неабиякі надії на біологічну зброю нового типу. Ця зброя мала бути набагато ефективнішою, ніж термоядерна. Вона не знищувала би території та індустрію, а впливала б тільки на населення. До цієї зброї відносились і штучні, генетично модифіковані організми, тобто такі організми, що містили штучно створені або запозичені в інших організмів гени. Це відкривало грандіозні перспективи, зокрема створення вірусів і рослин, які би знижували імунітет людей, несли нові хвороби, від яких не було б ані природного захисту, ані ліків.

Після закінчення „холодної війни”, звичайно, виникла серйозна проблема з фінансуванням цих програм. І незалежно один від одного групи радянських і американських спеціалістів у цій галузі звернулися до урядів із пропозиціями використати ці технології у мирних цілях. У Радянському Союзі ці програми не набули відповідної фінансової підтримки, а у Сполучених Штатах цю ідею підхопили корпорації, які спеціалізувалися на агротехнологіях. І незабаром на світовому ринку з’явилися генетично модифіковані сільськогосподарські культури, фактично – нові, штучні види рослин, що не пройшли природну або звичайну сільськогосподарську селекцію, а синтезовані шляхом біотехнологічних операцій.

Розвиток генної інженерії рослин розпочався у 1977 році з відкриттям, яке дозволило використати мікроорганізм *Agrobacterium tumefaciens* як інструмент введення чужорідних генів в інші рослини. У 1987 р. зроблені перші польові випробування генетично модифікованих сільськогосподарських рослин. Як результат – помідор, стійкий до вірусних інфекцій. У 1992 р. у Китаї почали вирощувати тютюн, який „не боюся” шкідливих комах.

Початок масового виробництва модифікованих продуктів розпочався у 1994 р., коли у США з’явилися помідори сорту *FlavrSavr*, які не псувалися під час перевезення. Це помідори з

подовженим дозріванням, які зберігаються до півроку за температури 14÷16 °С. Офіційним роком народження генетично модифікованих продуктів вважається 1994-й рік.

У 1995 році американська компанія-гігант „Monsanto” запустила на ринок генетично модифіковану сою Roundup Ready. У ДНК рослини був упроваджений чужорідний ген для підвищення здатності культури протистояти бур’янам. У результаті на сьогодні існує картопля, яка містить гени земляної бактерії, що вбиває колорадського жука, стійка до засухи; пшениця, в яку вживили ген скорпіона; помідори з генами морської камбали; соя та полуниця з генами бактерій тощо.

*Мета отримання генетично змінених організмів* – поліпшення корисних характеристик вихідного організму-донора і зниження собівартості продуктів. Трансгенні рослини дають більш високу врожайність, можуть мати нові властивості, підвищену декоративну і харчову цінність. Генетично модифіковані сорти стійкі до гербіцидів, несприятливого клімату, псування при зберіганні, стресів, хвороб і шкідників. Крім того, звичайні продукти можна наділити якимись новими властивостями. Наприклад, нині створені нові види кави без кофеїну, полуниця з меншим вмістом цукру, рису з підвищеним вмістом Феруму тощо.

Отримують генетично модифіковані організми за допомогою методів генної інженерії, наприклад, переносом, створеної поза організмом, рекомбінантної ДНК, яка містить нові або змінені гени. Деякі процедури штучного злиття клітин також можуть вважатися генетичною модифікацією. Технологія дозволяє переносити гени між видами, надаючи організмові нових властивостей. Її застосовують як у науково-дослідних цілях, так і в господарських з метою отримання організмів із якостями, які важко або неможливо отримати методами класичної селекції. Генетична модифікація у цьому випадку носить цілеспрямований характер, на відміну від випадкового, який притаманний природному та штучному мутагенезу.

Список рослин, які вирощують із застосуванням методів генної інженерії дуже великий. У нього входять: яблуня, слива,

виноград, капуста, баклажани, огірки, пшениця, соя, рис, жито та безліч інших сільськогосподарських рослин.

Здавалося б, необхідність застосування ГМО у наявності. Однак ученими доведено, що споживання в їжу продуктів, що містять ГМО, викликає низку ризиків.

*Харчові ризики:*

- загроза ослаблення імунітету внаслідок вживання генетично модифікованих продуктів;
- можливість виникнення алергічних реакцій у результаті безпосередньої дії трансгенних білків. Вплив нових білків, які продукують вбудовані гени, не досліджений. Людина їх раніше ніколи не вживала, і тому невідомо, чи є вони алергенами;
- стійкість до антибіотиків, що робить процес лікування багатьох захворювань дуже складним. Дуже часто в генетично модифіковану рослину впроваджується ген, відповідальний за стійкість до антибіотиків як ген-маркер. Багато генетично модифікованих видів містять гени антибіотичної резистентності. Якщо такий ген резистентності передається хвороботворним бактеріям, то вони отримують імунітет проти дії антибіотиків. Отже, лікування звичайними антибіотичними засобами стає менш ефективним;
- порушення здоров'я людини у зв'язку з накопиченням в організмі гербіцидів, оскільки генетично модифіковані продукти мають властивість їх акумулювати;
- небезпека ракових захворювань.

Від споживання генетично модифікованих продуктів варто вберегти дітей, оскільки в організмі, що розвивається, ГМО можуть поводити себе найбільш непередбачувано.

Небезпечно споживати генетично модифіковану продукцію жінкам, які планують вагітність і годують немовлят. Крім того, дуже уважними до вмісту ГМО у продуктах харчування варто бути людям, схильним до алергії і повноти.



*Екологічні ризики:*

- існує реальна небезпека зникнення багатьох видів рослин, оскільки для генних модифікацій обирають певну пару сортів і працюють тільки з ними;
- ГМО можуть бути джерелом так званого генетичного забруднення, витісняючи ендемічні й автохтонні для певної місцевості види. Рослини, які модифіковані як стійкі до гербіцидів і пестицидів, можуть передавати свої нові властивості диким родичам. Це може призвести до появи „супербур’янів”. Пилок рослин за допомогою вітру, птахів і комах може переноситися на великі відстані, запліднюючи рослини близьких видів і передаючи їм свій генетичний матеріал (горизонтальне перенесення генів). Генетично модифікований матеріал, часто це токсин, – небезпечний для багатьох живих організмів;
- ГМО потрапляють у ґрунт і споживаються тваринами і рослинами. Відомо, що деякі генетично модифіковані культури отруйні не лише для „своїх” шкідників, а й для інших комах. Генетично модифіковані культури виділяють у 1020 разів більше токсинів, ніж звичайні організми. До того ж, комахи-шкідники, швидше за все, почнуть адаптуватися перед загрозою вимирання. Не виключено, що генетично модифіковані рослини будуть поступово впливати на видовий склад і чисельність ґрунтових бактерій і вірусів, а також тварин, що перебувають у регіоні. Математична модель поведінки ГМО-популяції в природних умовах передбачає два етапи: витіснення вихідної форми, а потім вимирання і самого трансгенного угруповання під тиском стабілізуючого добору. Будь-які сценарії поширення ГМО в біосфері – негативні. Отже, ряд авторів, які стверджують про необґрунтованість ризиків генетичного забруднення, можна беззаперечно звинуватити у некомпетентності;
- технологія створення генетично модифікованих продуктів вкрай недосконала. Тому очевидно, що такі продукти несуть у собі непередбачувану небезпеку.

*Агротехнічні ризики.* Вчені припускають, що вбудовані гени можуть комбінуватись з генами інших вірусів, які природним шляхом заражають рослини. Не виключено, що такі генетичні комбінації зумовляватимуть появу нових і навіть небезпечніших вірусів.

*Медичні ризики:*

- учені проводять пряму залежність між уживанням у їжу трансгенів і погіршенням здоров'я людства в останні десять років (ожиріння, зростання онкологічних захворювань, різного виду алергії, стійкість до антибіотиків тощо). Російський учений Єрмакова І.В. проводила дослідження впливу генетично модифікованої сої на поведінку щурів. В експерименті щурам вносили генетично модифіковану сою в денний раціон за два тижні до спарювання. У результаті була виявлена висока смертність щурят (понад п'ятдесят відсотків), а ті, що залишилися живими, вже не відтворили потомство. Були помічені негативні зміни у внутрішніх органах тварин. Відзначалися також величезні зміни негативного характеру внутрішніх органів щурів. Усе це дає підставу припустити глобальне руйнування біосфери в результаті безпліддя в майбутньому. Безліч негативних ефектів ГМО виявляться лише через покоління;
- встановлено також, що у пацюків, які жилися трансгенною картоплею, почав знижуватись імунітет. Після споживання генетично модифікованих томатів у тварин були знайдені порушення тканин шлунку, зменшився об'єм мозку, почалися патології печінки, селезінки, кишкового тракту тощо. Споживання цієї їжі може спричинювати у людей зміни обміну речовин, складу крові, десенсибілізацію до певних препаратів.

Шкідливий вплив ГМО на здоров'я людини можна буде оцінити через 50 років. На даний час негативний вплив ГМО не доведений. Однак, практично всі тестування та дослідження, пов'язані з використанням ГМО і генетично модифікованої продукції, були короткостроковими. Їх негативний вплив може проявитися через тривалий час або позначитись на нащадках.

## 8.2. Генетично модифіковані організми – сучасний стан проблем

Незважаючи на зусилля, спрямовані на контроль переміщення генів, існує багато питань без відповідей, які постають на шляху повного прийняття ГМО суспільством. Страх перед невідомим – одна з причин суспільного небажання використовувати ГМО. Однак щоразу, коли в конкретному випадку застосування ГМО у процесі дає непередбачувані результати, ця справа набуває широкого розголосу. Прикладами цього є продукти генетично змінених товарних культур, які можуть призвести до масової загибелі популяції нецільових комах або біоетичних питань, пов'язаних з правом власності на насіння.

Аргументи проти використання ГМО охоплюють індустріалізацію сільського господарства, витіснення дрібних фермерів на користь масового виробництва сільськогосподарських культур і право власності на насіння. Іншим аргументом є те, що експорт з менш розвинених країн постраждає, тоді як з більш розвинених держав зростає. Приклад, використання біотехнологічних підсолоджувачів замість тростинного цукру. На додаток до цих аргументів є незліченна кількість претензій щодо токсичності та канцерогенності біотехнологічних продуктів, що може або не може бути виправдано залежно від окремих продуктів.

Противники використання ГМО також виступають проти масового виробництва лікарських препаратів за допомогою клонуваних генів у рослинах, продуктах бродіння дріжджів, бактерій, грибів. Переваги використання цієї технології можуть передбачати скорочення витрат на ліки і їх більшої доступності, якщо, звичайно, технологія буде правильно використовуватися на користь усім.

Прибічники трансгенних рослин вважають, що їх виробництво і використання має великі переваги та перспективи:

- зменшення втрат урожаю;
- поліпшення якості продукції;

- забезпечення безпеки продуктів;
- скорочення витрат на пестициди;
- зменшення забруднення біосфери.

Найбільш вирощувані генетично модифіковані рослини – картопля, соя, кукурудза, ріпак, томати, кабачки, рис. Гречка поки не піддається модифікації. Закзвичай використовують генетично модифіковані продукти не в чистому вигляді, а часто в переробленому, у вигляді добавок, починаючи від попкорну, соусів, чіпсів і закінчуючи пельменями, борошном, олією.

### ***Види ГМО***

Розрізняють чотири основних види ГМО.

**1. Рослини ГМО.** Рослини – найбільш поширений *вид ГМО*, що використовують у наш час та їх модифікацій для різних цілей. Прихильники ГМО стверджують, що рослини, які були змінені, щоб протистояти комахам-шкідникам, безпечні для навколишнього середовища, оскільки вони вимагають менше пестицидів. Деякі рослини були змінені, щоб чинити опір хворобам, які можуть серйозно вплинути на сільськогосподарське виробництво, і фермери що користуються технологіями ГМО одразу вказали на те, що це допомагає запобігти нестачі продовольства і недоїданню у перенаселених країнах світу. Харчова цінність деяких культур поліпшена шляхом генетичних модифікацій. „Золотий рис”, наприклад, змінений, щоб містити β-каротин – джерело вітаміну А.

Інші дослідники вважають, що переваги не виправдовують ризики, пов’язані з використанням ГМО. Вони вказують на поширення генетично модифікованого насіння та конкуренцію звичайним рослинам. Споживання ГМО не спричиняє негативного впливу на здоров’я людини, але поки що дослідженнями цього не довели.

На даний час у світі існує декілька десятків ліній генетично модифікованих рослин: сої, картоплі, кукурудзи, цукрового буряка, рису, томатів, рапсу, пшениці, дині, цикорію, папайї, кабачків, бавовни, льону, люцерни.

**2. Тварини ГМО.** Тварини ГМО зустрічаються рідше, але вони також існують. Миші – це практично чисті ГМО. Вони використовуються в різних галузях досліджень.

Досить велика кількість тварин, у тому числі корів, свиней, овець і курей, були генетично змінені для отримання людських білків у медичних цілях. Крім того, вирощений генетично модифікований лосось, що набирає масу в кілька разів швидше від звичайного. За допомогою генної інженерії виведені також акваріумні рибки, що світяться в темряві.

**3. Мікроби ГМО.** Мікробні ГМО розроблені для різних цілей – від боротьби з захворюваннями ротової порожнини до запобігання ВІЛ-інфекції.

**4. Дріжджі ГМО.** Незважаючи на заперечення з боку інституту вина, винороби Каліфорнії у 2007 р. випустили на ринок вино, виготовлене з дріжджів з генами, що були взяті від африканських дріжджів і бактерій *O. oeni*. Дріжджі *Saccharomyces* були генетично змінені в університеті Гете у Франкфурті (Німеччина) для підвищення виробництва етанолу з біомаси.

В Україні, згідно з даними Державного комітету з питань технічного регулювання та споживчої політики, 1 млн. га полів засіяно генетично модифікованою соєю, картоплею, кукурудзою, рапсом, незважаючи на те, що вирощувати генетично модифіковані рослини у нашій країні заборонено.

Прихильники застосування генетично модифікованих організмів стверджують, що ГМО – єдиний порятунок людства від голоду. За прогнозами вчених, населення Землі до 2050 р. може досягти 9÷11 млрд. осіб, природно, виникає необхідність подвоєння, а то й потроєння світового виробництва сільськогосподарської продукції. Для цієї мети генетично модифіковані сорти рослин відмінно підходять – вони стійкі до хвороб і погоди, швидше дозрівають і довше зберігаються, вміють самостійно виробляти інсектициди проти шкідників. Генетично модифіковані рослини здатні рости і приносити добрий урожай там, де „старі” сорти просто не могли вижити через певні погодні умови.

На даний час існують такі генетично модифіковані харчові добавки та ароматизатори: Е 101 і Е 101 (В2, рибофлавін) – додають у каші, безалкогольні напої, дитяче харчування, продукти для схуднення; Е 150 (карамель); Е 153 (карбонат); Е 160a (бета-каротин, провітамін А, ретинол); Е 160b (аннатто);

Е 160d (лікопін); Е 234 (низин); Е 235 (натаміцин); Е 270 (молочна кислота); Е 300 (вітамін С – аскорбінова кислота); з Е 301÷Е 304 (аскорбати); Е 306÷Е 309 (токоферол / вітамін Е); Е 322 (лецитин); з Е 325÷Е 327 (лактати); Е 330 (лимонна кислота); Е 415 (ксантин); Е 459 (бета-циклодекстрин); Е 460÷Е 469 (целюлоза); Е 470 і Е 570 (солі і жирні кислоти); ефіри жирних кислот (Е 471, Е 472a, Е 472b, Е 473, Е 475, Е 476, Е 479b); Е 481 (стеароіл-2-лактілат натрію); Е 620÷Е 633 (глютамінова кислота і глютомати); Е 626÷Е 629 (гуанілова кислота і гуанілат); Е 630÷Е 633 (інозинова кислота та інозінат); Е 951 (аспартам); Е 953 (ізомальт); Е 957 (тауматин); Е 965 (малтінол).

Найбільше ГМО виявлено у ковбасних виробках (до 85 %). Особливо насичені генетично модифікованою соєю варені ковбаси і сардельки-сосиски. Багато трансгенів міститься і в різних напівфабрикатах – пельменях, чебуреках, млинцях. Трансгенну сою використовують під час виробництва фаст-фуду, згущеного молока, кетчупів і соусів.

*Яка ж ситуація у країнах Європи та Сполучених Штатах Америки? Хто найчастіше використовує ГМО, а які країни відмовились від ГМО?*

Залишилося не так багато країн, які можуть з гордістю заявити – ми без ГМО. У час розвитку виробництва генетично модифікованих сільськогосподарських культур можна згадати про ті країни-винятки, які уникають всілякого контакту з подібним виробництвом. Це, в першу чергу, Ірландія, яка проти впровадження генетично модифікованих культур і продуктів харчування. Основні причини такого ставлення – генетичне забруднення традиційних і органічних сільськогосподарських культур і диких рослин, небезпечність ГМ-продуктів для здоров'я людини й економічні збитки фермерів.

Індія є також однією з країн, що виступає проти ГМО, проте генна інженерія завойовує території обманним шляхом. Незважаючи на те, що Індія – лідер у виробництві генетично модифікованої бавовни, уряд цієї країни виступає категорично проти вирощування генетично модифікованих продовольчих сільгоспкультур. Фахівцями багатьох країн доведено, що виробництво генетично модифікованого продукту по сусідству з

немодифікованими культурами загрожує забрудненням натурального виробництва. Такі модифіковані види, стійкі до хвороб, паразитів і несприятливих умов, можуть витіснити автентичні види культурних та некультивованих рослин. А це потягне за собою зміни в біосистемах, що створені природою.

У Польщі спроби використання генетично модифікованих сільськогосподарських культур призвели до втрати 30 % місцевих сільськогосподарських угідь, а також до таких наслідків як ерозія ґрунтового покриву та зниження якості харчових продуктів.

У Великобританії навчилися розводити трансгенних курей, яйця яких мають важливе медичне значення. Річ у тому, що протеїни яєць таких птахів використовують у виготовленні препарату, здатного вилікувати злоякісні пухлини.

Більша частина продуктів з ГМО вирощується в США. Тут впровадженням ГМО технологій у сільське господарство займаються державні відомства (міністерство охорони здоров'я та міністерство сільського господарства). У результаті дуже багато генетично модифікованої продукції було схвалено та рекомендовано до вживання. За останні десять років такі країни як США, Канада, Аргентина та Китай залишаються виробниками 99 % генетично модифікованих культур у світі, які вирощують:

- США – 47,6 млн. га (59 % загальносвітової площі): кукурудза, бавовник, олійний рапс і соя;
- Аргентина – 16,2 млн. га (20 %): соя, кукурудза, бавовник;
- Канада – 5,4 млн. га (6 %): олійний рапс, кукурудза і соя;
- Бразилія – 5 млн. га (6 %): соя;
- Китай – 3,7 млн. га (5 %): бавовник;
- Парагвай – 1,2 млн. га (2 %): соя;
- Індія – 0,5 млн. га (1 %): бавовник;
- ПАР – 0,5 млн. га (1 %): кукурудза, соя та бавовник;
- Уругвай – 0,3 млн. га (<1 %): соя і кукурудза;
- Австралія – 0,2 млн. га (<1 %): бавовник;
- Румунія – 0,1 млн. га (<1 %): соя;
- Мексика – 0,1 млн. га (<1 %): бавовник і соя;
- Іспанія – 0,1 млн. га (<1 %): кукурудза;

- Філіпіни – 0,1 млн. га (<1 %): кукурудза.

Ряд країн вирощують генетично модифіковані культури в меншому обсязі:

- Німеччина – <0,05 млн. га: кукурудза;
- Гондурас – <0,05 млн. га: кукурудза;
- Колумбія – <0,05 млн. га: бавовник.

У різні роки генетично модифіковані культури вирощували також Португалія, Індонезія, Болгарія, Україна і Франція.

Звичайно генетична модифікація – це величезний прорив у науці. Та чи зможе людина відтворити такі крихкі та складні ланцюжки взаємодії між об'єктами біосистем і між самими біосистемами? Створення одного виду може викликати загибель іншого. Тому варто дуже ретельно вивчати всі можливі аспекти застосування ГМО.

### **8.3. Контроль за генетично модифікованою продукцією в Україні**

Хоча всі продукти харчування в Україні маркують, де вказують, що вони не містять ГМО, у звітах Держспоживстандарту написано, що ГМО виявлено в продуктах м'ясної категорії та інших видах продукції. Це, імовірно, зумовлено присутністю у харчових продуктах генетично модифікованої сої, оскільки зазвичай ГМО містять посівні культури: соя, кукурудза, столові буряки, пшениця, томати, рис.

За вимогами Європейського Союзу, виробники зобов'язані зазначати на упаковці інформацію щодо використання генно-модифікуючих технологій, якщо частина трансгенних інгредієнтів у продукті складає 0,9 % і більше. В Україні питання щодо відсоткової межі вмісту генетично модифікованих інгредієнтів поки що не розв'язане.

Небезпеку становить ввезення та використання тваринницької продукції, в тому числі й кормів, яку вирощено із застосуванням гормонів, антибіотиків (для стимулювання росту), оброблення іонізуючим опроміненням, додаванням барвників, консервантів і дезінфікантів наприклад, додавання до



молока хлорамфенікола – антибіотика, який знищує кислотні бактерії і продовжує термін зберігання молочної продукції).

З початку 2010 р. в Україні у лабораторіях молекулярно-генетичних досліджень проведено 11 720 випробувань зразків продовольчої сировини та харчових продуктів на вміст генетично модифікованих організмів. У 702 з них виявлено вміст ГМО (5,9 % перевірених зразків), які були знайдені, в хлібобулочних, кондитерських, м'ясних і ковбасних виробках, у м'ясних напівфабрикатах, молочній продукції тощо.

Сьогодні в Україні на базі центрів стандартизації, метрології та сертифікації акредитовано понад 20 лабораторій молекулярно-генетичних досліджень на право проведення якісного та кількісного визначення генетично модифікованих організмів у продукції. Кабінет Міністрів України затвердив порядок державної реєстрації ГМО. Держреєстрацію ГМО проводить Державний комітет ветеринарної медицини. Держреєстрація ГМО проводиться безкоштовно терміном на п'ять років шляхом внесення до Державного реєстру ГМО – джерел кормів, кормових добавок і ветеринарних препаратів, які містять такі організми або отримані з їх використанням.

Державний комітет України з питань технічного регулювання і споживчої політики має намір почати проведення системних перевірок дотримання суб'єктами господарювання вимог законодавства щодо маркування продовольчої продукції на вміст генетично модифікованих організмів. Такі перевірки проводитимуться не рідше, ніж раз на місяць.

Порядок етикетування харчових продуктів, які містять ГМО або вироблені з сировини з вмістом ГМО, затверджений постановами Кабінету міністрів, згідно з якими інформація про відсутність ГМО (позначка „Без ГМО”) підлягає перевірці у встановленому Держспоживстандартом порядку. Підтвердженням цього має бути протокол випробувань (або його завірена копія), виданий дослідницькою лабораторією, акредитованою в установленому порядку.

Важливим моментом під час поширення та комерціалізації ГМО на світовому ринку є маркування продуктів із вмістом ГМО. Маркування може бути обов'язковим або добровільним. У Канаді та США маркування добровільне, тоді як у Європі всі

продукти, які містять більше 0,9 % схвалених до використання ГМО, повинні бути маркованими. В Україні маркуванню підлягають не тільки продукти, що містять ГМО, а також харчові добавки. Крім того, Україна стала першою державою у світі, яка зобов'язала виробників та імпортерів харчових продуктів указувати позначення „без ГМО” в маркуванні всіх, без винятку, харчових продуктів, навіть тих, у яких ГМО не може бути ні теоретично, ні практично.

Контроль ринку ГМО на сьогодні – головне питання для влади будь-якої країни світу. Дуже важко відстежувати окремі випадки незаконного використання таких продуктів.

На сьогодні, на жаль, немає жодного генетично модифікованого організму, зареєстрованого в Україні. Тому жоден з генетично модифікованих інгредієнтів, що використовують у їжу, яка продається в Україні, не може бути законним. Ця норма передбачена в законі про біологічну безпеку 2007 року, але такі норми в Україні легко обійти через слабкий державний контроль. Наприклад, для того, щоб перевірити підприємство на предмет можливого використання ним ГМО, спеціалізована установа повинна за 10 днів до перевірки повідомити виробника. Природно, що такий термін цілком достатній для виправлення невідповідностей продукції зі стандартом. У результаті незаконного та неконтрольованого вирощування генетично модифіковані сільськогосподарські культури поширилися по всій території України.

*Закон про ГМО в Європі.* У 1998 р. ЄС з огляду на потенційну небезпеку ГМО ввів 5-річний мораторій на виведення нових сортів генетично модифікованих культур. У 2003 р. під жорстким пресингом Всесвітньої торгової організації він був знятий. Внаслідок цього посилилася масова пропаганда генетично модифікованої продукції у світі. Згодом влітку 2003 р. ЄС посилив вимоги до маркування генетично модифікованих харчових продуктів: необхідно позначати всі товари, що містять більше 0,9 % ГМО. З цього ж 2003 р. маркують всі харчові інгредієнти, виготовлені з генетично модифікованих культур. Більшість торгових мереж відмовилися від продажу ГМО, оскільки європейські споживачі не підтримують трансгени.

З усіх країн ЄС невеликі комерційні посадки (кілька тисяч гектарів) генетично модифікованих культур є тільки в Іспанії – 0,1 млн. га і в Німеччині – 0,05 млн. га трансгенної кукурудзи, але з кожним роком вони скорочуються. Раніше невеликі посадки були в Португалії та Франції.

В останні роки в Європі дуже жорсткі закони до забезпечення біобезпеки полів, виконати які повністю дуже складно. Тому досягнути розширення площ під ГМО-культури фермерам вкрай важко.

Незважаючи на наявність маркування ГМО в Україні, при виборі постачальників сировини, зокрема імпоротної, потрібно звертати увагу на її склад, упакування, маркування тощо. Для закладів високого класу, які зорієнтовані на вузький сегмент споживачів або закладів з невеликими обсягами виробництва продукції доцільно закуповувати біопродукти місцевих виробників. З погляду безпеки така сировина найбезпечніша для закладів домашнього харчування, адже вона локальна, без генних модифікацій, добавок, консервантів; рослинна продукція вирощена лише на органічних добривах, а тваринна – лише на натуральних кормах. В українському законодавстві поки що відсутнє тлумачення поняття „біопродукти харчування” (екопродукти) та вимоги до таких продуктів. У країнах Європи біопродукти та біокухня набувають все більшої популярності.

Отже, генетично модифіковані організми все частіше є складовими продуктів харчування. У наш час вміст ГМО в харчових продуктах звичний та прийнятний. Проте проблема трансгенних продуктів викликає гострі дискусії, оскільки переваги їх використання очевидні, а віддалені наслідки їх дії, як на екологію, так і здоров'я людини – малодосліджені.

### ***Контрольні запитання та завдання***

1. Що таке харчові добавки?
2. З якою метою використовують харчові добавки?
3. Що означає запис присвоєння речовині статусу харчової добавки та три- чи чотиризначного ідентифікаційного номера E?
4. Які групи харчових добавок виділяють у харчовій технології?
5. Скільки функціональних класів харчових добавок виділено комісією з Кодексу Аліментаріус для їх маркування та визначення?
6. На які функціональні класи та підкласи поділяють харчові добавки згідно з Кодексом Аліментаріус?
7. У який спосіб класифікують харчові добавки відповідно до європейської цифрової кодифікації?
8. До якої групи харчових добавок належать ароматизатори, підсилювачі смаку й аромату, барвники, підкислювачі?
9. Перерахуйте найяскравіших представників речовин, які відносять до природних і штучних підсолоджуючих харчових добавок?
10. Назвіть вимоги, які висувають до харчових барвників.
11. Які речовини відносять до таких, що регулюють консистенцію харчових продуктів?
12. Що таке консерванти і з якою метою їх додають до харчових продуктів?
13. Які речовини належать до найважливіших вологоутримуючих агентів?
14. Які речовини належать до найважливіших плівкоутворюючих агентів?
15. Які речовини поліпшують перебіг технологічних процесів?
16. Що таке технологічні харчові добавки та з якою метою їх використовують у харчовій промисловості?
17. На які групи поділяють комплексні хлібопекарські поліпшувачі?
18. Що таке генетично модифіковані організми?

19. Що стало передумовою створення генетично модифіковані організми?
20. Назвіть основні переваги та недоліки використання генетично модифікованих організмів.
21. Який рік вважають початком масового виробництва генетично модифікованих продуктів?
22. Перерахуйте основні ризики, які можуть виникнути у разі споживання продуктів, що містять генетично модифіковані організми.
23. Як відбувається контроль за генетично модифікованою продукцією в Україні?
24. Опишіть сучасний стан проблем генетично модифікованих організмів.
25. Висловіть власну думку щодо використання генетично модифікованої продукції.

### *Література*

1. Димань, Т. М. Безпека продовольчої сировини і харчових продуктів : підручник / Т. М. Димань, Т. Г. Мазур. – К. : ВЦ Академія, 2011. – 520 с.
2. Ластухін, Ю. О. Харчові добавки. Е-коди. Будова. Одержання. Властивості : навчальний посібник / Ю. О. Ластухін. – Львів : Центр Європи, 2009. – 836 с.
3. Харчові добавки : довідник / Упорядник : В. С. Тимошенко, заг. ред. В. Л. Іванова. – Львів : НТЦ “Леонорм-стандарт”, 2002. – 144 с.
4. Нечаев, А. П. Пищевые добавки : учебники и учебное пособия для студ. высших учебных заведений / А. П. Нечаев, А. А. Кочеткова, А. Н. Зайцев. – М. : Колос, 2001. – 256 с.
5. Люк, Э. Консерванты в пищевой промышленности / Э. Люк, М. Ягер. – 3-е изд., пер. с нем. – СПб. : ГИОРД, 2000. – 256 с.
6. Сарафанова, Л. А. Пищевые добавки : энциклопедия. – 2-е изд., испр. и доп. / Л. А. Сарафанова – СПб. : ГИОРД, 2004. – 808 с.
7. Сердюк, А. М. Еколого-гігієнічні проблеми харчування / А. М. Сердюк // Журнал Академії медичних наук України. – 2002. – Т. 8, № 4. – С. 677–684.
8. Харчова хімія : навчальний посібник / В. В. Євлаш, О. І. Торяник, В. О. Коваленко та ін. – Х. : Світ книг, 2012. – 504 с.
9. Пономарьов, П. Х. Безпека харчових продуктів та продовольчої сировини : навчальний посібник / П. Х. Пономарьов, І. В. Сирохман. – К. : Лібра, 1999. – 272 с.
10. Нечаев, А. П. Пищевые красители. Пищевые ингредиенты (сырье и добавки) / А. П. Нечаев, В. М. Болотов. – М. : 2001. – 214 с.
11. Скурихин, И. М. Все о пище с точки зрения химика / И. М. Скурихин, А. П. Нечаев. – М. : Высшая школа, 1991. – 287 с.
12. Чичева-Филатова, Л. В. Пищевые и биологически активные добавки : учебно-практическое пособие. Часть 2. / Л. В. Чичева-Филатова, Т. В. Шленская, Ю. А. Тырсин – М. : МГУТН, 2004. – 72 с.

13. Усупов, В. П. Пищевые добавки и пряности. История, состав и применение / В. П. Усупов. – СПб. : ГИОРД, 2000. – 168 с.
14. Смоляр, В. І. Токсичні ефекти харчових добавок / В. І. Смоляр // Проблеми харчування. – 2005. – № 1. – С. 5–15.
15. Смоляр, В. І. Сучасні проблеми використання харчових добавок / В. І. Смоляр // Проблеми харчування. – 2009. – № 1–2. – С. 5–13.
16. Пономарьов, П. Х. Генетично модифікована продовольча сировина і харчові продукти, вироблені з її використанням : навчальний посібник / П. Х. Пономарьов, І. В. Донцова. – К. : Центр учбової літератури, 2009. – 126 с.
17. Лавров, И. Е. Генетически модифицированные продукты / И. Е. Лавров. – М. : АСТ; СПб. : Сова, 2007. – 156 с.
18. Идентификация ГМО в пищевых продуктах: результаты мониторинга / О. Н. Чернышова, Е. Ю. Сорокина, О. В. Анисимова, Н. Н. Филатов // Пищевая промышленность. – 2003. – № 6. – С. 22–23.
19. Ситник, О. І. ГМО: сучасний стан проблем / О. І. Ситник // Екологічний вісник. – 2009. – № 6. – С. 15–16.
20. Сирохман, І. В. Товарознавство харчових продуктів функціонального призначення : навчальний посібник / І. В. Сирохман, В. М. Завгородня. – К. : Центр учбової літератури, 2009. – 544 с.
21. Павлоцька, Л. Ф. Основи фізіології, гігієни харчування та проблеми безпеки харчових продуктів : навчальний посібник / Л. Ф. Павлоцька, Н. В. Дуденко, Л. Р. Димитрієвич. – Суми : ВТД Університетська книга, 2007. – 441 с.
22. <http://progmo.com.ua>.
23. <http://gmoobzor.com.ua>.

## ЧАСТИНА III. МЕТОДИ АНАЛІЗУ ПРОДОВОЛЬЧИХ ТОВАРІВ

---

Для аналізу та оцінки якості продовольчих товарів розроблена і широко використовується низка різноманітних методів, таких як: соціологічні, експертні, реєстраційні, розрахункові, органолептичні та вимірювальні.

До *соціологічних* належать методи, що базуються на інформації, одержаній від споживачів шляхом опитування, анкетування, проведення конференцій, виставок та дегустацій.

*Експертними* називають методи оцінювання якості за допомогою спеціальних експертних комісій і використовуються, зазвичай, для оцінки нормативно-технічної документації на продукцію, одиничних або комплексних показників якості, під час створення різноманітних класифікацій тощо.

*Реєстраційні* методи базуються на реєстрації та обліку певних подій, предметів, витрат (наприклад, підрахунок бракованих виробів у партії або аналіз дефектів, які найчастіше трапляються для даного харчового продукту).

*Розрахункові* методи застосовують на етапі проектування для оцінювання залежності показників якості продукції від її параметрів.

Проте, найдетальнішу інформацію щодо складу, якості та безпечності харчової продукції надають *вимірювальні* методи. До них відносять всі методи хімічного, фізичного, фізико-хімічного, фізіологічного та мікробіологічного аналізу, які застосовують під час аналізу продовольчих товарів та сировини для харчових виробництв.



## ***РОЗДІЛ 9. ОРГАНОЛЕПТИЧНІ МЕТОДИ***

**Органолептичні методи** – це методи оцінки органолептичної якості продукції за допомогою органів відчуття людини. Органолептична якість – це типові сенсорні властивості продуктів харчування: смак, запах, консистенція, зовнішній вигляд, форма, розмір, колір, блиск, звук, який виникає під час відкушування або відламування продукту тощо.

Суттєва перевага органолептичних методів – їх простота. Вони не вимагають спеціального апаратного забезпечення, дорогих реактивів, проте дають уявлення про харчову цінність аналізованої продукції. Результати органолептичного аналізу завжди є вирішальними під час оцінки якості харчової продукції, незалежно від її харчової цінності. Корисна та безпечна харчова продукція не буде викликати інтересу у споживачів, якщо вона не володіє хорошими смаковими властивостями, запахом, привабливим зовнішнім виглядом та консистенцією.

Не дивлячись на переваги органолептичних методів, вони не високо інформативні й не можуть бути використані для оцінки безпечності харчової цінності продуктів. Шляхом органолептичного аналізу неможливо оцінити присутність у продуктах харчування високотоксичних речовин (солей важких металів, радіонуклідів, пестицидів та ін.) та сполук корисних для організму (наприклад, вітамінів). Крім того, органолептична оцінка якості продукту – суто якісна, а для визначення безпечності та харчової цінності продукції необхідним є кількісний фізико-хімічний або мікробіологічний аналіз.

Іншою особливістю органолептичного аналізу є відсутність об'єктивної реєстрації результатів із застосуванням спеціальної апаратури. Значення показників визначаються шляхом аналізу відчуттів експерта (або дегустатора). Тому достовірність одержаної таким шляхом інформації суттєво залежить від досвіду експерта та органів його відчуття. Наприклад, деякі захворювання органів дихання суттєво знижують здатність людини до розпізнання запахів, а частковий дальтонізм може суттєво ускладнити оцінювання кольорових властивостей продукції. Через це, для проведення органолептичного аналізу

формують групу з непарної кількості людей (зазвичай 5÷9 осіб), які володіють певними навичками, специфічними знаннями та перевіреною чутливістю. Перед проведенням органолептичного аналізу дегустатори повинні пройти цілу низку випробувань, які включають перевірку сенсорної та смакової чутливості; здатності розрізняти основні смаки; визначення чутливості нюху; встановлення індивідуального рівня смакової чутливості.

***Застосування бальних шкал в органолептичній оцінці якості харчових продуктів.***

Для органолептичної оцінки окремих показників якості харчової продукції використовують бальні шкали оцінки. Шкали, які використовують при експертних оцінках, найчастіше безрозмірні, хоча інколи використовуються шкали у відсотках або частках від одиниці. Бальна шкала являє собою впорядковану сукупність чисел та якісних характеристик, які приводяться у відповідність з оцінюваними властивостями об'єктів, які аналізують.

Нижче наведено приклад найпростішої 5-бальної шкали, яку часто застосовують при органолептичному аналізі, коли дегустаторами виступають не експерти, а пересічні громадяни:

Оцінка (бал)	Якісна характеристика
5	відмінно
4	добре
3	задовільно
2	погано
1	не придатне до вживання

Під час розробки бальних шкал враховують характер поставленої задачі, кількість експертів, необхідну точність результатів та можливість вербального опису рівнів якості. Для експертної оцінки якості продукції рекомендовано використовувати шкали з непарною кількістю позицій якості.

Існують 3, 5, 9, 10, 13, 20, 30, 50 та 100 бальні шкали оцінки якості харчової продукції. Проте, необхідно пам'ятати, що навіть досвідчений дегустатор не в змозі розрізнити більше, ніж 10 рівнів певного показника, тому спільним недоліком шкал із високою кількістю балів є наявність так званих „мертвих зон”, які дегустатори не можуть опанувати.

## РОЗДІЛ 10. ХІМІЧНІ МЕТОДИ

### 10.1. Застосування гравіметрії в аналізі продовольчих товарів

Теоретичною основою гравіметричного (вагового) методу аналізу є закони збереження маси і сталості складу речовин.

**Гравіметрія** – це метод кількісного хімічного аналізу, який ґрунтується на точному визначенні маси речовини або її складових частин, виділених у вигляді сполуки певного хімічного складу.

Методи гравіметричного аналізу, в залежності від процесів, що використовуються під час дослідження, поділяють на три групи: методи **відгонки**, методи **виділення** та методи **осадження**.

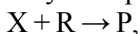
**Методами відгонки** визначають леткі сполуки. Відгонку проводять різними способами: а) досліджувану речовину відганяють із суміші, збирають і зважують; б) визначувану речовину відганяють, поглинають сорбентом, за різницею мас сорбенту до і після поглинання знаходять масу речовини; в) із точної наважки досліджуваної проби відганяють визначувану речовину, після відгонки пробу знову зважують і за різницею маси визначають кількість речовини.

Метод відгонки широко застосовують під час визначення вологи в продуктових товарах. Проте, в продуктах можуть міститися речовини, здатні під час нагрівання випаровуватися разом з вологою, розкладатися з утворенням летких сполук або окиснюватися киснем повітря (наприклад, окиснення жирів). Ці процеси призводять до завищених або занижених результатів аналізу. Для зменшення впливу факторів, які спотворюють результати, можна змінити умови відгонки. Так, відгонка в умовах вакууму дозволяє значно знизити температуру і пришвидшити процес зневоднення (*ліофілізація, ліофільне висушування*), при цьому інтенсивність процесів, що спотворюють результати аналізу, зводяться до мінімуму. Відгонка в інертній атмосфері ( $N_2$ ,  $CO_2$ , Ar) виключає можливість окиснення речовин, що входять до складу продуктів харчування.

*Ліофілізація* – процес висушування, під час якого вода випаровується із заморожених продуктів при низькому тиску. В таких умовах процеси коагуляції зводяться до мінімуму. За допомогою цього методу деякі харчові продукти (наприклад, фрукти, м'ясні продукти) можуть бути висушені без втрати вітамінів і речовин, які визначають їх смакові характеристики. Недоліки ліофілізації: необхідність створення високого вакууму, довготривалість процесу, досить високі енергозатрати.

**Методи виділення.** Досліджувану речовину з аналізованої суміші екстрагують певним розчинником, потім відділяють розчинник і зважують визначувану речовину на аналітичних терезах. Цей метод використовують, наприклад, для визначення вмісту жирів у молоці. Для цього досліджувану пробу обробляють хлоридною кислотою, етиловим спиртом, потім з кислотно-спиртового розчину екстрагують визначувану речовину діетиловим та петролейним ефірами. Наступний етап – відділення ефірів випаровуванням та зважування екстрагованої речовини.

**Методи осадження** ґрунтуються на переведенні визначуваної речовини у важкорозчинну сполуку, яку відділяють, зважують і за масою обчислюють вміст визначуваної речовини:



де  $X$  – визначувана речовина,  $R$  – реактив,  $P$  – важкорозчинна сполука.

Зважування проводять на аналітичних терезах з точністю  $\pm 0,0002$  г.

Масу визначуваної речовини розраховують за формулами:

$$m(x) = m_{\text{грав}} \cdot F(x), \quad F(x) = \frac{M(x)}{M_{\text{грав}}}.$$

де  $m(x)$  – маса визначуваної речовини, г;  $m_{\text{грав}}$  – маса гравіметричної (вагової) форми, г;  $F(x)$  – фактор перерахунку маси визначуваної речовини через масу гравіметричної форми;  $M(x)$  – молярна маса визначуваної речовини, г/моль;  $M_{\text{(грав)}}$  – молярна маса гравіметричної форми, г/моль.

Для обчислення фактора перерахунку молярні маси слід брати з такими стехіометричними коефіцієнтами, щоб вони були еквівалентними, тобто щоб у них містилося однакове

число атомів відповідного елемента, наприклад:

$$F(Fe) = \frac{2M(Fe)}{M(Fe_2O_3)}$$

**Приклад:** гравіметричне визначення загального вмісту фосфору у м'ясі та м'ясопродуктах. Суть методу полягає у мінералізації проби нітратною і сульфатною кислотами, осадженні фосфору у вигляді фосфомолібдату хіноліну  $(C_9H_7N)_3 \cdot H_3[PO_4 \cdot 12MoO_3]$  і визначенні маси осаду. Фактор перерахунку маси фосфору через масу осаду розраховують за формулою:

$$F(P) = \frac{M(P)}{M((C_9H_7N)_3 \cdot H_3[PO_4 \cdot 12MoO_3])} = 0,0146$$

**Основні етапи вагового аналізу:**

1. Відбір проби досліджуваної речовини для аналізу.
2. Переведення досліджуваної проби у розчин (розчинення), тобто одержання аналітичної форми. *Як правило, розчинник – вода; під час дослідження продуктів харчування для мінералізації визначуваних речовин використовують розчини кислот, органічні розчинники тощо.*
3. Переведення досліджуваної речовини в осад (одержання осаджуваної форми).
4. Відділення осаду фільтруванням або центрифугуванням.
5. Висушування та прожарювання осаду до сталої маси (одержання гравіметричної (вагової) форми).
6. Зважування вагової форми та обчислення вмісту досліджуваної речовини.

Деякі осадки можуть мати значну розчинність, інші – не відповідати стехіометричному складу. Тому не всі важкорозчинні сполуки можуть бути використані у гравіметричних визначеннях.

Сполука, у вигляді якої осаджується визначувана речовина (**осаджувана форма**), повинна відповідати наступним вимогам:

- осад має бути практично нерозчинним, тобто мати мале значення добутку розчинності (не більше, ніж  $1,0 \cdot 10^{-8}$ );
- бажано, щоб у результаті осадження утворювалися грубозернисті кристали, які не забивають пори фільтра,

слабо адсорбують з розчину сторонні речовини і легко відмиваються від різних забруднень. Дрібнозернисті осадки можуть проходити крізь пори фільтра, аморфні – здатні адсорбувати з розчину сторонні речовини, їх важко відмити від домішок, вони повільно фільтруються;

- легко і повністю перетворюватися у гравіметричну форму.

**Гравіметрична (вагова)** форма повинна відповідати таким вимогам:

- склад осаду після висушування або прожарювання має відповідати певній хімічній формулі;
- бути хімічно стійкою, не гігроскопічною, не поглинати карбон(IV) оксид, не окиснюватись і не відновлюватись під час прожарювання;
- відносна молекулярна маса гравіметричної форми осаду має бути якомога більшою, щоб похибка визначення якнайменше впливала на результати.

У гравіметричному аналізі кількісне визначення компонентів ґрунтується на обчисленні результатів зважування продуктів реакції. Для зважування в аналітичній лабораторії використовують, в основному, два типи терезів: технохімічні (точність зважування ~0,01 г) та аналітичні (точність зважування ~0,0001 г).

Переваги гравіметричного аналізу: недороге обладнання, висока точність результатів; головний недолік – велика затрата часу на його виконання.

Метод гравіметричного аналізу досить поширений в аналізі продуктів харчування. Ним визначають масові частки вологи: у м'ясі та м'ясних продуктах, у м'якушці хліба та хлібобулочних виробів, у молоці та молочних продуктах; вміст жиру в м'ясі та м'ясних продуктах тощо.

## **10.2. Застосування титриметрії в аналізі продовольчих товарів**

Теоретичною основою титриметричного (об'ємного) аналізу є **закон еквівалентів**: маси речовин, які взаємодіють між собою та утворюються в результаті перебігу реакції, пропорційні їх еквівалентам. Цей метод ґрунтується на

вимірюванні об'єму розчину речовини точно відомої концентрації (*робочий розчин, титрант*), що витрачається на реакцію з визначуваною речовиною. За об'ємом і точною концентрацією робочого розчину розраховують кількість або масу досліджуваної речовини:

$$N_x V_x = N_T V_T$$

де  $N_x$  і  $V_x$  – нормальність і об'єм розчину досліджуваної речовини;  $N_T$  і  $V_T$  – нормальність і об'єм розчину титранта.

Важливою операцією об'ємного методу аналізу є титрування. *Титрування* – це процес поступового додавання *робочого розчину* до аналізованого. Титрування проводять до досягнення *точки еквівалентності* – моменту під час титрування, коли кількість доданого титранту еквівалентна кількості визначуваної речовини. Точку еквівалентності встановлюють, уводячи в розчин спеціальну речовину – індикатор. Момент, коли аналізований розчин змінює своє забарвлення в процесі титрування називають кінцем титрування. Важливо, щоб кінець титрування був якомога близько до точки еквівалентності.

Перевагою титриметрії, порівняно з гравіметриєю, є можливість використання різних типів реакцій, які відбуваються під час аналізу, що дозволяє аналізувати значно ширший спектр речовин. Проте, у титриметричному аналізі використовують лише ті хімічні реакції, які відповідають наступним вимогам:

- реакція повинна відбуватися кількісно, тобто константа її рівноваги має бути достатньо великою (реакція незворотна);
- має проходити з достатньо великою швидкістю;
- не повинна супроводжуватися побічними процесами;
- повинен існувати достовірний спосіб визначення точки еквівалентності.

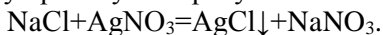
### ***Основні методики титрування***

Існують різні методики титрування, які використовують залежно від умов кожного конкретного випадку.

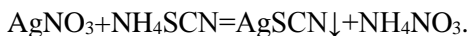
***Пряме титрування*** – точний об'єм розчину досліджуваної речовини титрують робочим розчином або

навпаки, розчином досліджуваної речовини титрують точний об'єм титранта, тобто аналізована речовина безпосередньо реагує з титрантом. Прикладом прямого титрування є визначення кислотності молока, хліба за допомогою робочого розчину натрій гідроксиду.

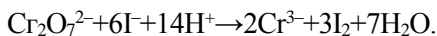
**Обернене титрування (титрування за залишком, зворотне титрування).** Використовують два робочих розчини. До точного об'єму розчину аналізованої речовини доливають точний об'єм робочого розчину *A* (перший робочий розчин), який беруть у надлишку. Надлишок титранта *A*, що не прореагував з аналізованою речовиною, відтитровують робочим розчином *B* (другий робочий розчин). За різницею об'ємів титрантів *A* і *B* розраховують кількість або масу аналізованої речовини. Наприклад, для визначення вмісту кухонної солі у м'ясних продуктах до підготовленої для аналізу проби спочатку додають надлишок основного робочого розчину аргентум нітрату:



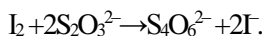
Після цього аргентум нітрат, що не прореагував, відтитровують допоміжним робочим розчином амоній тіоціанату:



**Титрування замісника (непряме титрування).** За цією методикою до розчину аналізованої речовини додають надлишок допоміжного реагенту, який у результаті реакції з досліджуваною речовиною утворює еквівалентну кількість нової сполуки, яку відтитровують робочим розчином. Іншими словами, замість безпосереднього титрування визначуваної речовини титрують еквівалентну кількість її замісника. Наприклад, для встановлення вмісту калій дихромату методом йодометрії до аналізованого розчину додають надлишок розчину калій йодиду в кислому середовищі. В результаті реакції виділяється еквівалентна кількість йоду згідно з рівнянням:



Йод, що виділився, відтитровують робочим розчином натрій тіосульфату:





### **Стандартизація робочих розчинів**

Точність титриметричних визначень зумовлена точністю встановлення концентрації робочих розчинів. Тому важливим етапом виконання об'ємного аналізу є *стандартизація* робочих розчинів, тобто встановлення їх точної концентрації (титру). Розрізняють робочі розчини з розрахованим і встановленим титром.

*Розчини з розрахованим титром* готують, зважуючи на аналітичних терезах наважку речовини, яку кількісно переносять у вимірювальну колбу і після розчинення доводять об'єм розчину дистильованою водою до позначки. Обчислюють точну концентрацію приготовленого робочого розчину. Розчини, приготовлені таким способом називаються *стандартними*.

Однак, розчини багатьох речовин, наприклад хлоридної кислоти або натрій гідроксиду, цим методом приготувати неможливо. У таких випадках спочатку готують розчин з приблизною концентрацією, а після того його стандартизують, тобто встановлюють точну концентрацію. Розчини, приготовлені за такою методикою, називають *розчинами з установленим титром*.

З метою стандартизації робочих розчинів використовують спеціальні речовини – *первинні стандарти*, які повинні відповідати таким вимогам:

- речовина має бути чистою, тобто не містити сторонніх домішок або легко очищатися перекристалізацією;
- мати склад, що точно відповідає хімічній формулі;
- бути стійкою на повітрі та під час зберігання;
- не повинна бути гігроскопічною;
- мати велику молекулярну масу, щоб відносна похибка при її зважуванні була мінімальною;
- реакція титранту з первинним стандартом має відповідати вимогам, які висувають до титриметричних реакцій (відбуватися швидко, кількісно та описуватися законами стехіометрії).

Залежно від типу реакції, на якій ґрунтується об'ємно-аналітичне визначення, виділяють такі методи

титриметричного аналізу: **кисотно-основне, окисно-відновне, осаджувальне та комплексонометричне титрування.**

Методами кислотно-основного титрування визначають, передусім, кислотність харчових продуктів: молока, борошна, хліба та хлібобулочних виробів, кондитерських виробів, пива, вина тощо.

Окисно-відновне титрування використовують для визначення окиснюваності технологічної води (перманганатометрія); вмісту аскорбінової кислоти у фруктових напоях, лактози в молоці, глюкози у вині та крохмалю у продуктах харчування (йодометрія).

Комплексонометрія широко застосовується для визначення загальної твердості питних та мінеральних вод, визначенні солей Кальцію та Магнію в молоці, вині, цукрових розчинах тощо.

Методом осаджувального титрування визначають вміст кухонної солі (метод Мора, Фольгарда) у м'ясних виробках.

### ***Контрольні запитання і завдання***

1. Які методи гравіметричного аналізу використовують для аналізу продуктів харчування?
2. На чому базуються методи відгонки?
3. Суть методів виділення. Приклад застосування.
4. Основні етапи аналізу методом осадження.
5. Вимоги до осаджувальної та вагової форм у гравіметрії.
6. Сформулюйте закон, який лежить в основі титриметричного аналізу.
7. Класифікація методів титриметричного аналізу залежно від типу хіміко-аналітичної реакції.
8. Вимоги до реакцій, які застосовують в титриметрії.
9. Охарактеризуйте пряме титрування, обернене титрування та титрування замісника.
10. Що таке первинні стандарти? Наведіть приклади.
11. Стандартизація робочих розчинів.

## **РОЗДІЛ 11. ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ**

### **11.1. Загальна характеристика хроматографічних методів аналізу**

**Хроматографія** (з грецької *хромо* – колір, *графо* – пишу) – високоефективний фізико-хімічний метод розділення й аналізу, в якому речовина розподіляється між двома фазами: рухомою і нерухомою.

У 1850 році у працях німецького хіміка Рунге було описано процес розділення барвників методом фронтального проявлення на папері. Знайдені й інші праці аналогічного характеру. Проте досліди Рунге й інших учених не стали науковою основою дисципліни.

Засновником хроматографії вважають російського вченого М.С. Цвета. Відкриття хроматографії відноситься до періоду завершення ним дисертації в Петербурзі (1900÷1902 р.р.). Ця дисертаційна робота присвячена питанням хіміко-фізичної будови хлорофільного зерна, в якій закладені початки хроматографічного методу.

Хроматографію спочатку використовували рідко. Прихований період хроматографії тривав приблизно 20 років і закінчився у 1931 році, після того як Е. Ледерер прочитав зроблений Вільштетером рукописний переклад книги М.С. Цвета німецькою мовою. Е. Ледерер провів хроматографічне розділення каротинів. З тих пір хроматографію почали широко використовувати в ботанічних і біохімічних лабораторіях.

Важливим етапом на шляху становлення хроматографії як науки стало відкриття Н.А. Измайловим і М.С. Шрайбером методу хроматографії у тонкому шарі в 1938 р. у Харківському хіміко-фармацевтичному інституті. Подальшим важливим у розвитку хроматографії стало відкриття Мартіном і Сингом у 1940 році варіанта рідинної розподільної хроматографії на прикладі розділення похідних амінокислот на колонці, заповненій силікагелем, насиченим водою, з використанням хлороформу як розчинника. За це відкриття Мартін і Синг у 1952 році отримали Нобелівську премію.

Хроматографія в наші дні – незамінний метод розділення й аналізу складних речовин. За її допомогою вдалося, зокрема, дослідити будову і склад білкових сполук, отримати багато трансуранових елементів періодичної системи, розділити й очистити antibiotики, вітаміни, алкалоїди та гормони. Хроматографічні явища складають основу багатьох природних геохімічних процесів на кшталт утворення ґрунту і багатьох рудних родовищ.

**Хроматографія** – фізико-хімічний метод розділення й аналізу сумішей газів, парів, рідин або розчинених речовин сорбційними методами в динамічних умовах. Метод заснований на різному розподілі речовин між двома фазами, що не змішуються, – рухомою і нерухомою. *Рухомою фазою* може бути рідина або газ, *нерухомою фазою* – тверда речовина, яку називають носієм. Під час просування рухомої фази вздовж нерухомої, компоненти суміші сорбуються на нерухомій фазі. Кожен компонент сорбується відповідно до спорідненості до матеріалу носія (завдяки адсорбції або інших механізмів). Тому нерухому фазу називають також сорбентом. Захоплені сорбентом молекули можуть перейти у рухому форму і просуватися з нею далі, а потім знову сорбуватися.

Отже, хроматографія – це процес, заснований на багатократному повторенні актів сорбції та десорбції речовини під час її руху в потоці рухомої форми вздовж нерухомого сорбенту. Чим більша спорідненість компонента до нерухомої фази, тим сильніше він сорбується і довше затримується на сорбенті; тим повільніше він просувається разом з рухомою фазою. Оскільки компоненти суміші володіють різною спорідненістю до сорбенту, то під час руху суміші вздовж нього відбувається розділення: одні компоненти затримуються на початку руху, інші просуваються далі. У хроматографічному процесі поєднуються термодинамічний (встановлення рівноваги між фазами) і кінетичний (рух компонентів з різною швидкістю) аспекти.

Серед відомих методів аналізу хроматографія відрізняється найбільш високою інформативністю завдяки одночасній реалізації функцій розділення, ідентифікації і визначення. Крім того, цей метод використовують і для концентрування.

Хроматографічний метод аналізу універсальний і може застосовуватися до різноманітних об'єктів дослідження (нафта, лікарські препарати, речовини рослинного і тваринного походження, біологічні рідини, харчові продукти та інші).

Хроматографія відрізняється високою вибірковістю і низькою межею виявлення. Ефективність методу збільшується при його поєднанні з іншими методами аналізу, автоматизацією і комп'ютеризацією процесу розділення, виявлення і кількісного визначення.

## 11.2. Класифікація методів хроматографії

Усі методи хроматографії можна класифікувати за агрегатним станом фаз, механізмом розділення, апаратурним оформленням процесу (формою) і за способом транспортування рухомої фази і досліджуваної суміші.

За агрегатним станом фаз розрізняють *рідинну і газову* хроматографію. Розділення речовин протікає за різним механізмом, залежно від природи сорбенту і речовин аналізованої суміші.

За механізмом взаємодії речовини і сорбенту розрізняють *сорбційні* методи, засновані на законах розподілу (адсорбційна, розподільча, іонообмінна хроматографія та інші) та *гельфільтраційні* (проникаюча хроматографія), засновані на відмінності в розмірах молекул речовин, які розділяють.

На практиці часто реалізують одночасно декілька механізмів розділення. За технікою виконання хроматографію підрозділяють на *колоночну*, коли розділення речовин проводять у спеціальних колонках, і *площинну: тонкошарову і паперову*. У тонкошаровій хроматографії розділення проводиться в тонкому шарі сорбенту, в паперовій – на спеціальному папері.

Відповідно до режиму введення проби в хроматографічну систему розрізняють *фронтальну, елюентну і витісняючу хроматографію*. Якщо розчинену суміш безперервно вводять у хроматографічну колонку, то в чистому вигляді можна виділити лише одну речовину з найменшою сорбційною здатністю. Усі інші вийдуть з колонки у вигляді суміші. Цей метод називають *фронтальним*. В *елюентному* режимі через колонку

пропускають рухому фазу (елюент), вносять пробу, потім знову пропускають рухому фазу. У процесі руху по колонці компоненти суміші розділяються на зони. Ці зони по черзі виходять з колонки, розділені зонами чистого розчинника. У *витісняючому* методі після внесення проби і попереднього розділення слабоактивним елюентом, склад елюента змінюють так, щоб він взаємодіяв з нерухомою фазою кожного з компонентів аналізованої суміші. Внаслідок цього новий елюент витісняє компоненти, які виходять з колонки в порядку зростання взаємодії з нерухомою фазою. У цьому методі не вдається досягнути повного відділення компонентів через часткове перекривання зон.

Найбільшого поширення набув *елюентний* режим введення, бо він дозволяє отримувати в чистому вигляді всі компоненти проби. У рідинній хроматографії застосовують *ізократичний* і *градієнтний* режим подачі елюента. В *ізократичному* режимі склад елюента впродовж аналізу не змінюється, тоді як в *градієнтному* – змінюється за певною програмою.

### 11.2.1. Рідинно-адсорбційна хроматографія в колонці

Розділення суміші речовин в адсорбційній колонці відбувається за рахунок їх різної сорбційної здатності на даному адсорбенті. Адсорбенти – пористі тіла з сильно розвинутою внутрішньою поверхнею, які здатні утримувати рідини за допомогою міжмолекулярних і поверхневих явищ. Це можуть бути полярні і неполярні неорганічні й органічні сполуки. До *полярних адсорбентів* відносять силікагель, алюмінію оксид, кальцію карбонат, целюлозу, крохмаль та інші. *Неполярні сорбенти* – активоване вугілля, порошок гуми і безліч інших, одержаних шляхом синтезу сполук. До адсорбентів висувають наступні вимоги:

- вони не повинні вступати у хімічні реакції з рухомою фазою і речовинами, які розділяються;
- повинні володіти механічною міцністю;
- зерна адсорбенту повинні мати однакову дисперсність.

При виборі умов для хроматографічного процесу враховують властивості адсорбенту й адсорбованих речовин. У класичному варіанті рідинної колонкової хроматографії через хроматографічну колонку (скляну трубку, діаметром 0,5÷5,0 см, завдовжки 20÷100 см), заповнену сорбентом, пропускають елюент. Елюент рухається під дією сили тяжіння. Швидкість його руху можна регулювати розташованим внизу колонки краном. Аналізовану суміш поміщають у верхню частину колонки. З просуванням проби колонкою відбувається розділення компонентів. Через певні проміжки часу відбирають фракції елюента, що виділилися з колонки і піддають аналізу. Це дозволяє вимірювати концентрації визначуваних речовин.

Рідинно-адсорбційну хроматографію в основному використовують не як самостійний метод аналізу, а як спосіб попереднього розділення складних сумішей на простіші, тобто для підготовки до аналізу іншими методами, наприклад хроматографічними. На колонці з алюміній оксидом розділяють суміш токоферолів, пропускають елюент і відділяють фракцію  $\alpha$ -токоферолу для наступного його визначення фотометричним методом.

### *11.2.2. Високоєфективна рідинна хроматографія*

Відомо, що хроматографічне розділення суміші займає багато часу, внаслідок повільного просування рухомої фази. Прикладання зовнішнього тиску суттєво пришвидшує проходження рідини через колонку. Це дозволяє застосовувати нерухому фазу з частинками меншого розміру і суттєво зменшує час розділення суміші. Цей метод називають *високоєфективною рідинною хроматографією*, який є одним із перспективних і сучасних методів аналізу. Високоєфективна рідинна хроматографія – зручний спосіб розділення, препаративного виділення і проведення якісного і кількісного аналізу нелетких термостабільних сполук з малою та з великою молекулярною масою. Препаративні хромографи для розділення органічних речовин працюють при тиску порядку 100÷600 бар з металевими колонками діаметром 0,5÷4,6 мм та довжиною 15÷300 мм. Як нерухому фазу застосовують ліпофільно-модифікований

силікагель, тоді як рухомою фазою слугують суміші води й органічного розчинника (найчастіше ацетонітрилу). Час експерименту  $2\div 30$  хв.

Залежно від типу сорбенту, що використовують у даному методі, існує 2 варіанти хроматографування:

- 1) на полярному сорбенті з використанням неполярного елюента (варіант прямої фази);
- 2) на неполярному сорбенті з використанням полярного елюента – обернено-фазова високоефективна рідинна хроматографія (ОФВЕРХ).

При оптимальному підборі полярного елюента рівновага в умовах ОФВЕРХ досягається у багато разів швидше, ніж в умовах полярних сорбентів і неводних рухомих фаз (варіант прямої фази). Завдяки цьому, а також зручності роботи з водними і водно-спиртовими елюентами, ОФВЕРХ набула в даний час широкого використання. Більшість аналізів за допомогою високоефективної рідинної хроматографії здійснюють саме цим методом.

### 11.2.3. Іонообмінна хроматографія

Іонообмінна хроматографія – різновид колонкової хроматографії і в апаратному оформленні нічим не відрізняється від інших її видів. В основі іонообмінної хроматографії лежить процес обміну між іонами рухомої фази досліджуваного розчину і рухливими іонами того ж знаку нерухомої фази – іонообмінної системи. Такими системами (*іонітами*) слугують *синтетичні полімерні речовини – іонообмінні смоли*. Вони складаються з матриці (R) і активних груп, які містять рухливі іони. У залежності від знаку заряду рухливих іонів в іоніті розрізняють *катіоніти* і *аніоніти*. Катіоніти містять кислотні групи різної сили, такі як сульфогрупи, карбоксильні, оксифенільні. Аніоніти мають в своєму складі основні групи, наприклад аліфатичні або ароматичні аміногрупи різного ступеня заміщення. Іоніти можуть знаходитися в  $H^+$  формі і  $OH^-$  формі, а також у сольовій формі. У  $H^+$  формі катіоніти і  $OH^-$  формі аніоніти містять здатні до обміну йони гідрогену і гідроксид-іони відповідно, а в сольових формах іони гідрогену



замінені катіонами металу, гідроксид-аніони – аніонами кислот. Залежно від сили кислотних і основних груп іоніти поділяють на *сильнокислотні* ( $R-SO_3H$ ) і *слабокислотні* ( $R-COOH$ ) катіоніти; *сильноосновні* ( $R-N(CH_3)_3OH$ ) і *слабоосновні* ( $R-NH_3OH$ ) аніоніти. Сильнокислотні та сильноосновні іоніти здатні до іонного обміну в широкому діапазоні рН.

Знаючи константи іонного обміну, можна побудувати ряд спорідненості йонів до даного іоніту і передбачати можливості йонообмінного розділення. Залежно від спорідненості до фіксованих йонів нерухомої фази досліджувані йони, які розділяють, переміщуються уздовж хроматографічної колонки з різними швидкостями. Чим більша спорідненість, тим більший об'єм даного компонента утримується в колонці. На розділення органічних кислот і основ суттєвий вплив має ступінь їх дисоціації.

Важливою кількісною характеристикою іонітів є їх *обмінна ємність*. Повна обмінна ємність визначається кількістю еквівалентів іонів, що обмінюються 1 грамом сухого іоніту. Чим більша величина обмінної ємності, тим більшу пробу можна ввести в колонку з іонітом.

При підготовці іонітів до роботи їх переводять у відповідну форму. Так, для переведення катіоніта в  $H^+$  форму через колонку з набухлим іонітом пропускають розчин сильної кислоти, надлишок якої відмивають водою. Потім повільно пропускають розчин з сумішшю йонів. Кожен катіон затримується на іоніті відповідно до своєї сорбційної здатності. Далі пропускають відповідний елюент. Наприклад, катіони лужних металів легко вимиваються 0,1 М розчином  $HCl$ . При цьому йони  $H^+$  обмінюються на сорбовані йони, які разом з розчином виходять з колонки у відповідності до величин констант іонного обміну. На виході з колонки фракції збирають в окремі ємності, де за допомогою відповідного методу визначають концентрацію йона.

Метод іонообмінної хроматографії широко використовують в різних галузях промисловості та побуту, зокрема для: деіонізації (знесолювання) води; очищення цукрових сиропів від мінеральних солей; концентрування розчинів; визначення йонів Феруму(III), Купруму і Плюмбуму у вині, Кальцію і Магнію в молоці, різних металів у біологічних рідинах; переведення йонів

у форму, зручну для кількісного визначення; розділення фенолів, карбонових кислот, аміноцукрів, пуринових, піромідинових та інших основ; попереднього розділення складних сумішей на менш складні; одержання іонітного молока для дитячого харчування; очищення натуральних соків від йонів важких металів; отримання іонообмінних мембран.

#### 11.2.4. Тонкошарова хроматографія

Тонкошарова хроматографія (ТШХ) – один з найбільш простих і ефективних експрес-методів розділення й аналізу речовин у харчових продуктах, біологічних рідинах та інших об'єктах, який не вимагає складного устаткування. Водночас метод володіє високою вибірковістю і чутливістю (низькою межею виявлення). Цим методом можна визначити 10÷20 мкг речовини з точністю до 5÷7 %. Залежно від природи нерухокої форми тонкошарова хроматографія може бути *адсорбційною та розподільчою*. Більш широкого застосування набув перший варіант ТШХ.

Нерухома тверда фаза (алюмінію оксид, силікагель та інші) тонким шаром наносять на скляну, металеву, алюмінієву фольгу або пластмасову пластинку. Закріплюють шар за допомогою крохмалю або гіпсу (інколи використовують пластинки з незакріпленим шаром). Для досліджень можуть використовувати готові пластинки промислового виробництва, розміром 5x15 або 20x20 см. На відстані 2 см від краю пластинки на стартову лінію за допомогою мікропіпетки або мікрошприца наносять проби аналізованого розчину (діаметр плям 3÷5 мм). Після випаровування розчинника край пластинки поміщають у скляну камеру, на дно якої налитий розчинник (рухома форма) у кількості, достатній для формування шару глибиною 0,5 см. Камеру закривають кришкою. Вибір розчинника залежить від природи сорбенту і властивостей аналізованих сполук. Наприклад, розділення хлороорганічних пестицидів на пластинці з силікагелем проводять у середовищі гексану. Часто застосовують суміші розчинників з двох або трьох компонентів. Наприклад, при дослідженні амінокислот – суміш n-бутанолу з ацетатною кислотою і водою, а при аналізі

неорганічних іонів – водні буферні розчини, які створюють постійне значення рН.

Внаслідок руху розчинника знизу вверх (висхідний варіант) уздовж шару сорбенту, компоненти суміші переносяться з різною швидкістю, що призводить до їх просторового розділення.

Після закінчення хроматографічного процесу пластинку виймають з камери, відзначають лінію фронту розчинника (як правило близько 10 см) і висушують. Якщо компоненти суміші забарвлені, то їх чітко видно на пластині після розділення. Незабарвлені сполуки виявляють різними способами. Хроматограму можна проявити, обприскуючи її певним реагентом, що дає з компонентами проби забарвлені сполуки. До складу нанесеного шару готових пластин часто вводять люмінофор. При опроміненні такої пластини УФ-світлом вона флуоресцює, а розділені компоненти проби видно у вигляді темних плям. Речовини, що мають власну флуоресценцію, також ідентифікуються в УФ-світлі (наприклад, пестициди). Ідентифікацію речовин на хроматограмі здійснюють за характером забарвлення плям, параметрів утримування і за допомогою стандартних речовин (свідків).

Якісний аналіз після розділення компонентів суміші методом ТШХ часто використовують для визначення складу харчових продуктів, наприклад вмісту жирів у м'ясному фарші, твердому сирі, сметані, молоці тощо. За характерним складом компонентів м'яса і печінки, молочних продуктів можна зробити висновок про їх натуральність та присутність нехарчових домішок. Кількісне визначення у ТШХ можна проводити безпосередньо на пластинці, вимірюючи площу плям, а потім за градувальним графіком вирахувати кількість речовини.

Метод ТШХ широко застосовують під час дослідження окремих видів харчових продуктів на вміст токсичних компонентів. Наприклад, для визначення афлатоксинів, мікотоксинів, патуліна та інших в арахісі, зернових культурах, фруктах, овочах і напоях; для визначення пестицидів у рослинних і тваринних продуктах; визначення гістаміну як показника псування риби.

### 11.2.5. Хроматографія на папері

За механізмом розділення розрізняють розподільчу, адсорбційну, осадову та інші види паперової хроматографії. У розподільчій рідинній хроматографії папір, виготовлений із спеціальних сортів бавовни, виконує роль носія нерухомої рідкої фази, якою часто виступає вода, адсорбована порами паперу. У цьому випадку гідрофільний папір використовується для прямо-фазової хроматографії. Розчинниками (рухома форма) є спирти (метанол, етанол, n-пропанол, бутанол), прості ефіри (етиловий, метиловий), кетони (ацетон, ацетил-ацетон), ефіри органічних кислот (метилацетат, етилацетат), піридин, хлороформ. Часто використовують суміші розчинників.

Для розділення деяких органічних речовин використовують метод обернених фаз. У цьому методі для надання паперу гідрофобних властивостей його просочують нафталіном, парафіном, розчином каучуку, силіконом тощо. Такий папір слугує носієм для неполярних розчинників як нерухома форма. У якості рухомої форми застосовують суміші кислот з нижчими спиртами. Цей метод паперової хроматографії може бути використаний, наприклад, для розділення й ідентифікації полінасичених жирних кислот при вивченні складу ліпідів, які виділяються з тваринних тканин.

Розділення речовин у розподільчій паперовій хроматографії здійснюється завдяки різниці швидкостей руху компонентів при багатократному повторенні актів екстракції і сорбції. Швидкість переміщення компонентів залежить від їх коефіцієнтів розподілу (як і в методі екстракції). За напрямом руху елюента розрізняють *висхідну, внисхідну та радіальну (кругову)* хроматографію.

Інколи при багатокомпонентному складі проби неможливо розділити її на окремі компоненти за допомогою одного розчинника. Тоді застосовують двовимірну хроматографію. У кут квадратного аркуша хроматографічного паперу наносять розчин проби і досліджують спочатку в одному елюенті, а потім, повернувши хроматограму на  $90^\circ$  – в іншому. Перший елюент здійснює попереднє розділення компонентів проби, другий – кінцеве.

### *11.2.6. Гельпроникаюча (молекулярно-ситова) хроматографія*

*Гельпроникаюча хроматографія* (ГПХ) є методом розділення молекул, заснованим на відмінності їх розмірів. Як нерухому форму у ГПХ використовують частинки пористого адсорбенту з певним розміром пор. Як правило, це різноманітні гелі (м'які, напівжорсткі й жорсткі). Як рухома форма слугують водні або органічні елюенти. Принцип розділення молекул у ГПХ полягає в тому, що молекули аналізованих речовин розподіляються між нерухомим розчинником у порах сорбенту і розчинником, що проходить через шар нерухомої форми. Молекули, які мають розміри, що дозволяють їм проникати в пори сорбенту під час руху вздовж колонки деякий час затримуються, перебуваючи у порах нерухомої форми. Молекули великих розмірів не здатні проникати всередину сорбенту, тому вимиваються з колонки зі швидкістю руху елюента. Найповільніше рухатимуться найдрібніші молекули, бо вони будуть проникати в усі можливі пори нерухомої форми.

Отже, за допомогою ГПХ можна легко розділити суміші речовин, які суттєво відрізняються між собою розмірами молекул. Вихід речовин з колонки відбувається в порядку зменшення їх молекулярної маси. Використовуючи даний метод можна розділити поліпептиди, білки та інші макромолекули. Відоме застосування ГПХ для очищення пестицидів і жиророзчинних вітамінів перед їх визначенням методом вискоефективної рідинної хроматографії.

### *11.2.7. Газова та газорідинна хроматографія*

У *газовій хроматографії* як рухоми форму використовують інертний газ (азот, гелій, водень), який одержав назву газу-носія. Пробу подають у вигляді пари, а нерухомою формою може бути або тверда речовина – сорбент (*газо-адсорбційна хроматографія*), або висококипляча рідина, нанесена тонким шаром на твердий носій (*газорідинна хроматографія*).

Разглянемо більш детально другий варіант – газорідинну хроматографію. Як носій використовують кізельгур (діатоміт) – різновид гідратованого силікагеля, який часто обробляють

спеціальними реагентами, за допомогою яких групи Si-OH перетворюються у групи Si-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, що підвищує ефективність носія по відношенню до розчинників. Такими є, наприклад, носії “хромосорб W” і “газохром Q”. Іншим матеріалом для твердого носія може бути скло, тефлон та інші матеріали.

Нерухому рідку фазу наносять на твердий носій. Ефективність розділення в газорідинній хроматографії залежить в основному від правильного вибору рідкої фази. Згідно з правилом „*подібне розчиняється в подібному*” для розділення суміші двох речовин вибирають рідку фазу, подібну за хімічною природою одному з компонентів. Підготовлений носій засипають у спіральні колонки діаметром 2÷6 мм і довжиною до 20 м (набивні колонки). Часто застосовують запропоновані Голеєм капілярні колонки діаметром 0,2÷0,3 мм і довжиною декілька десятків метрів. У випадку капілярних колонок рідка фаза наноситься безпосередньо на стінку цього капіляра, яка і виконує роль носія. Використання капілярних колонок сприяє підвищенню чутливості й ефективності розділення багатокомпонентних сумішей.

У газовій хроматографії використовують детектори, які перетворюють в електричний сигнал зміни фізичних або фізико-хімічних властивостей газового потоку, що виходить з колонки, в порівнянні з чистим газом-носієм. Існує безліч детекторів, проте найчастіше використовують ті з них, які володіють високою чутливістю і універсальністю. До них можна віднести: *катарометр* (детектор по теплопровідності); *полум'яно-іонізаційний детектор*, в якому водневе полум'я слугує джерелом іонізації органічної сполуки; *детектор електронного захоплення*; *термоіонний детектор*, який володіє високою селективністю до органічних речовин, що містять фосфор, нітроген і сульфур. Інтерес до останнього детектора помітно зріс у зв'язку з заміною хлоровмісних пестицидів на фосфорорганічні отрутохімікати, широке використання яких у сільському господарстві зумовлює їх потрапляння в харчові продукти.

Катарометр дозволяє визначити концентрації речовин у межах 0,1÷0,01 %, ПД – 10<sup>-3</sup>÷10<sup>-5</sup> %; ЕЗД – 10<sup>-6</sup>÷10<sup>-10</sup> %. Сучасні

детектори дозволяють визначати навіть пікограми ( $10^{-12}$  г) речовини у пробі.

Якісний і кількісний аналіз в методі газової хроматографії проводять так само, як і у високоефективній рідинній хроматографії. Газорідинна хроматографія знаходить широке застосування для розділення, ідентифікації і кількісного визначення складних багатокомпонентних систем, таких як нафта, біологічні рідини, харчові продукти парфюмерно-косметичні вироби та багато інших. Метод відрізняється високою чутливістю, експресністю і для проведення аналізу не вимагає великої кількості досліджуваного зразка.

Серед усіх хроматографічних методів газова хроматографія і високоефективна рідинна хроматографія найбільш перспективні для виконання складних завдань у практиці харчового аналізу. До числа завдань, які можуть бути виконані в харчовому аналізі за допомогою цих методів, входять:

- визначення хімічної природи речовин, які зумовлюють характерний аромат свіжих продуктів;
- контроль за станом продуктів у процесі обробки та зберігання;
- об'єктивна оцінка показників, які характеризують якість вихідної сировини і готових виробів з неї;
- установлення й усунення причин, що викликають небажані зміни продуктів під час їх виготовлення;
- установлення факту фальсифікації продуктів та інші.

Методами газової хроматографії та високоефективної рідинної хроматографії ідентифікують і визначають леткі речовини, що беруть участь у формуванні смаку й аромату багатьох харчових продуктів, а також речовин, відповідальних за їх псування. Наприклад, визначають леткі жирні кислоти, характерні для свіжого якісного м'яса, або вміст кислот, що утворюються при зміні нормального процесу бродіння квашеної капусти і спричиняють сторонні відтінки її запаху. Важливо використання цих методів для визначення вмісту нікотину й нітрозамінів (у рибі та копченій продукції); харчових добавок (барвників, консервантів, антиоксидантів).

## РОЗДІЛ 12. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

**Електрохімічні методи аналізу** – це сукупність методів якісного і кількісного аналізу, основою яких є електрохімічні процеси, що відбуваються в досліджуваному середовищі або на межі розділу фаз і пов'язані зі зміною структури, хімічного складу або концентрації досліджуваної речовини.

Електрохімічні методи аналізу поділяють на п'ять основних груп: *потенціометрія, вольтамперометрія, кулонометрія, кондуктометрія та діелектрометрія.*

**Потенціометрія** об'єднує методи, засновані на вимірюванні електрорушійної сили зворотних електрохімічних процесів, коли потенціал робочого електрода близький до рівноважного значення. До потенціометричних методів відносять редоксометрію, іонометрію та потенціометричне титрування.

**Вольтамперометрія** заснована на дослідженні залежності поляризаційного струму, який виникає під час електрохімічного окиснення або відновлення досліджуваної речовини, від прикладеної напруги. До вольтамперометричних методів аналізу відносять полярографію і амперометричне титрування.

**Кулонометричні** методи аналізу засновані на вимірюванні кількості електрики, що витачається на електрохімічне окиснення або відновлення досліджуваної речовини. Теоретичною основою кулонометричних методів є закони Фарадея. Розрізняють потенціостатичну та гальваностатичну кулонометрію, кулонометричне титрування.

В основі **кондуктометричних** методів аналізу лежить залежність електропровідності розчинів від концентрації електролітів. Кондуктометрія включає прямі й непрямі методи аналізу з використанням постійного або змінного струму низької та високої частот, а також хронокондуктометрію, низькочастотне та високочастотне титрування.

**Діелектрометрія** об'єднує методи аналізу, засновані на вимірюванні діелектричної проникності речовини, що зумовлена орієнтацією в електричному полі частинок (молекул, іонів), які володіють дипольним моментом. Методи діелектрометрії застосовують для контролю чистоти



діелектриків, наприклад, для визначення малих кількостей вологи. Діелектрометричне титрування використовують для аналізу розчинів.

З перелічених вище електрохімічних методів в аналізі продовольчих товарів широкого застосування набули методи потенціометрії, вольтамперометрії та кондуктометрії.

### 12.1. Потенціометричний аналіз

Потенціометричний аналіз – метод визначення концентрації йонів, що ґрунтується на визначенні електрохімічного потенціалу електроду, зануреного в досліджуваний розчин. Залежність потенціалу електроду від концентрації (активності) йонів описується рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]};$$

де  $E^0$  – стандартний електродний потенціал;  $n$  – число електронів, що беруть участь в елементарному акті електродної реакції;  $F$  – постійна Фарадея;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – абсолютна температура;  $[Ox]$  і  $[Red]$  – концентрації, відповідно, окисненої і відновленої форм досліджуваної речовини.

Експериментально виміряти абсолютну величину електродного потенціалу (електрохімічного потенціалу електроду) неможливо, а лише різницю абсолютних електрохімічних потенціалів (електрорушійну силу). Найпростіша потенціометрична схема містить два електроди: потенціал одного з них залежить від концентрації визначуваних йонів, його називають *індикаторним електродом*; другий електрод, потенціал якого не залежить від концентрації визначуваних йонів, називається *електродом порівняння*, відносно нього вимірюють потенціал індикаторного електрода. Вимірявши різницю потенціалів між індикаторним електродом та електродом порівняння і знаючи величину потенціалу електроду порівняння, обчислюють потенціал індикаторного електрода.

Електроди, які використовують в потенціометрії, класифікують залежно від механізмів виникнення або зміни їх потенціалу.

**Електроди I роду** – це метали (Cu, Cd, Zn) у вигляді пластинки або дротинки, занурені у розчин добре розчинної солі цього металу. Потенціал електроду I роду залежить від активності іонів металу в розчині. Їх використовують як індикаторні електроди, вони є зворотними і дають відтворювані результати.

**Електроди II роду** – це метали, покриті важкорозчинною сіллю цього металу, занурені у насичений розчин, який містить аніони важкорозчинної солі. Наприклад, срібна дротинка, покрита аргентум хлоридом і занурена в насичений розчин калій хлориду. Потенціал електроду II роду залежить від активності аніону важкорозчинної солі металу в розчині. Їх використовують, як правило, як електроди порівняння.

**Електроди III роду** – це метали, занурені у розчин, який є насиченим відносно двох малорозчинних солей зі спільним аніоном. Перша сіль містить катіон металу електроду, друга – інший катіон. Необхідно, щоб розчинність другої солі була більша від розчинності першої. Розчин містить також добре розчинну сіль катіону другої солі. Наприклад, срібна дротинка, занурена в розчин  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  в присутності твердих  $\text{Ag}_2\text{S}$  і  $\text{CdS}$ . Потенціал електроду III роду залежить від активності катіону другої малорозчинної солі металу в розчині.

**Індиферентні електроди** виконують роль передавача електронів. Найчастіше це благородні метали (Au, Pt, Pd) або склоподібний карбон. Потенціал індиферентного електроду залежить від співвідношення активностей окисненої та відновленої форм.

**Іонселективні електроди (ІСЕ)** – електроди, потенціал яких залежить від концентрації певного виду іонів. Розрізняють ІСЕ з твердими мембранами (скляні, монокристалічні, полімерні, ферментні), рідкими мембранами та газові електроди.

За способом виконання і отримання результатів аналізу розрізняють **пряму потенціометрію** і **потенціометричне титрування**.

**Пряма потенціометрія** базується на безпосередньому вимірюванні потенціалу індикаторного електроду і визначенні за рівнянням Нернста концентрації (активності) досліджуваних іонів. Як індикаторні електроди використовують, зазвичай іон-селективні електроди (іонометрія). Пряма потенціометрія має обмежене використання через необхідність ІСЕ для кожного виду іонів. В основному її застосовують для визначення рН розчинів за допомогою скляного електроду, чутливого до концентрації іонів  $H^+$ . Також в іонометрії застосовують інші селективні електроди, наприклад на іони  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $F^-$  та ін. Величину електродного потенціалу для іон-селективних електродів визначають за з рівнянням Нікольського:

$$E_{ICE} = E_{ICE}^0 \pm \frac{0,059}{n_a} \lg(a_a + K_{a/b} a_b^{n_a/n_b}),$$

де  $E_{ICE}^0$  – стандартний електродний потенціал ІСЕ;  $a_a$  та  $a_b$  – активності визначуваного та іона, що заважає, відповідно;  $n_a$  та  $n_b$  – їх заряди;  $K_{a/b}$  – коефіцієнт селективності.

Концентрацію визначуваних іонів у прямій потенціометрії знаходять одним з наступних методів.

1. *Метод градуувального графіка.* Вимірюють потенціал індикаторного електроду в розчинах з відомими концентраціями (як правило, від  $10^{-6}$  до  $10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>) і будують залежність в координатах  $E=f(\lg C)$ . Вимірюють потенціал індикаторного електроду у досліджуваному розчині і, використовуючи градуувальний графік, визначають концентрацію визначуваної речовини.

2. *Метод стандартних добавок.* Потенціал індикаторного електрода вимірюють до та після добавки невеликого об'єму стандартного розчину визначуваного іона. Припускають, що ця добавка не змінює іонну силу розчину та, відповідно, коефіцієнта активності визначуваної речовини. Невідому концентрацію визначають за формулою:

$$C_x = \frac{C_d}{10^{E/S} - 1},$$

де  $C_d$  – концентрація добавки у досліджуваному розчині;  $E$  – різниця електродних потенціалів до та після добавки;  $S$  –

кривизна електродної функції індикаторного електрода. Ці величини можуть бути розраховані за формулами:

$$C_{\delta} = \frac{C_{cm} \cdot V_{\delta}}{V_x + V_{\delta}}, \quad \text{і} \quad S = \frac{0,059}{n},$$

де  $C_{ст}$  – концентрація стандартного розчину, який використовують як добавку,  $V_x$  і  $V_{\delta}$  – об'єми досліджуваного розчину та добавки;  $n$  – кількість електронів, що беруть участь в елементарному акті електродної реакції.

Аналіз якості харчових продуктів методами прямої потенціометрії реалізується у вигляді іономірів з використанням іон-селективних електродів. Методом іонометрії визначають, наприклад, кислотність молока, хліба, вміст  $\text{NO}_3^-$ -іонів у фруктах та овочах тощо.

**Потенціометричне титрування** – вид титриметричного аналізу, в якому точку еквівалентності встановлюють за різкою зміною потенціалу індикаторного електрода. Під час титрування фіксують об'єм доданого титранта та електродний потенціал. Для встановлення точки еквівалентності будують криву титрування в координатах  $E=f(V_T)$  або  $\Delta E/\Delta V=f(V_T)$  (рис. 3.1).

На рисунку зображені інтегральна (а) і диференціальна (б) криві потенціометричного титрування, за якими знаходять об'єм титранта в точці еквівалентності (на графіку  $V_{т.е.}$ ) і виконують необхідні розрахунки.

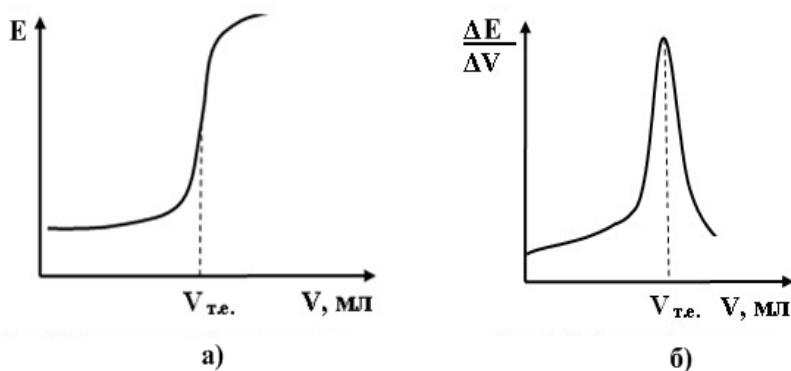


Рис. 3.1. Крива потенціометричного титрування: а) інтегральна; б) диференціальна

Метод потенціометричного титрування дозволяє значно розширити область визначуваних речовин, оскільки в аналізі можуть бути використані реакції нейтралізації, окиснення-відновлення, комплексоутворення та осадження. Відповідно до типу реакції, яка відбувається під час титрування, вибирають індикаторний електрод. Якщо відбувається реакція нейтралізації, то використовують скляний електрод; в окисно-відновних реакціях – платиновий електрод; в реакціях комплексоутворення або осадження – відповідні іон-селективні електроди. Як електроди порівняння використовують електроди II роду (каломельний, окисно-ртутний, сульфатно-ртутний, хлор-срібний та ін.). Вибір електрода порівняння визначається складом середовища: у сульфатно-кислих середовищах використовують сульфатно-ртутний; хлоридно-кислих – хлор-срібний; нейтральних і слабокислотних – каломельний; лужних – окисно-ртутний.

Метод забезпечує високу точність аналізу, оскільки точка еквівалентності визначається за об'єктивними даними шляхом графічної обробки. Потенціометричний метод зручний у випадку титрування сумішей двох і більше речовин або непрозорих емульсій чи суспензій, коли виникають труднощі з вибором індикаторів та встановленням точки еквівалентності. Потенціометричне титрування має широке застосування в аналізі продовольчих товарів при визначенні титрованої кислотності зернових, цукрового сиропу, пива, молочних продуктів тощо.

## 12.2. Кондуктометричний аналіз

Кондуктометричний метод аналізу базується на залежності електропровідності розчину від концентрації іонів. Електропровідність ( $W$ ) – здатність речовин (розчинів електролітів) проводити електричний струм. Ця величина обернена до опору ( $R$ ):

$$W = \frac{1}{R}.$$

Одиниця вимірювання електропровідності  $[W]=\text{Ом}^{-1}\text{См}$  (“сіменс”).

Електропровідність розчину залежить не тільки від кількості іонів в одиниці об’єму, тобто від концентрації (С), а також від рухливості цих іонів (u) згідно рівняння:

$$W = \frac{k \cdot C \cdot u \cdot S}{l},$$

де  $l$  – відстань між електродами, см;  $S$  – площа електродів,  $\text{см}^2$ ;  $k$  – коефіцієнт пропорційності.

Для пари електродів, якщо відстань між ними не змінюється, величина  $S/l$  стала. Тоді:

$$W = k \cdot C \cdot u, \quad \text{де } k = \frac{S}{l}.$$

Для розрахунків у кондуктометрії використовують **питому** ( $\chi$ ) та **еквівалентну електропровідність** ( $\lambda$ ).

**Питома електропровідність** ( $\chi$ ) – це електропровідність  $1 \text{ см}^3$  розчину, який міститься між плоскими електродами, площа кожного з яких рівна  $1 \text{ см}^2$ , що знаходяться один від одного на відстані  $1 \text{ см}$ :

$$\chi = \frac{W \cdot z}{S}, \quad (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}).$$

**Еквівалентна електропровідність** ( $\lambda$ ) – це питома електропровідність  $1 \text{ моль-екв/дм}^3$  розчину електроліту. Залежність між питомою та еквівалентною провідністю описується рівнянням:

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C}, \quad (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2/\text{моль-екв.})$$

де  $C$  – концентрація розчину, моль-екв/дм<sup>3</sup>.

При зменшенні концентрації розчину еквівалентна електропровідність зростає внаслідок збільшення рухливості іонів. При безкінечному розведенні розчину рухливість іонів досягає граничного значення. Кожен вид іонів характеризується певною рухливістю (табл. 3.1). Як видно з табл. 3.1, високою рухливістю володіють іони гідрогену та гідроксид-іони.

Таблиця 3.1

Гранична рухливість ( $u_{\infty}$ ) деяких іонів за температури 25° С\*

Катіон	$u_{\infty}$	Аніон	$u_{\infty}$
H <sup>+</sup>	349,8	ОН <sup>-</sup>	197,6
Na <sup>+</sup>	50,1	Cl <sup>-</sup>	76,4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,5	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40,9
Ba <sup>2+</sup>	63,6	HCOO <sup>-</sup>	54,6
Al <sup>3+</sup>	63	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80

\* Курс физической химии. Т. 2 / [Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н. и др.] : под ред. Я.И. Герасимова. – [2-е изд.]. – М. : Химия, 1973. – 624 с.

Еквівалентна електропровідність за нескінченно великого розведення розчину дорівнює сумі рухливостей іонів електроліту:

$$\lambda_{\infty} = u_{+} + u_{-},$$

де  $u_{+}$  – рухливість катіона;  $u_{-}$  – рухливість аніона

Ця рівність називається законом незалежності руху іонів (законом Кольрауша). Закон Кольрауша дозволяє на основі табличних даних розрахувати еквівалентну електропровідність електроліту за нескінченно великого розведення.

$$\text{Наприклад, } \lambda_{\infty \text{CH}_3\text{COONH}_4} = u_{\text{NH}_4^+} + u_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

$$\lambda_{\infty \text{CH}_3\text{COONH}_4} = 40,9 + 73,5 = 114,4, \text{ (Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2/\text{моль-екв).}$$

Визначивши експериментальним шляхом еквівалентну електропровідність електроліту ( $\lambda_v$ ), можна розрахувати ступінь і константу дисоціації слабкого електроліту:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}; \quad K_{\text{дис}} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Залежність питомої і еквівалентної електропровідності від концентрації розчину електроліту досить складна. Ця обставина обмежує застосування кондуктометрії як прямого фізико-хімічного методу визначення концентрації речовини за зміною її електропровідності. Він використовується тільки у спеціальному автоматичному контролі під час аналізів електролітів, концентрація яких змінюється у незначних межах.

**Кондуктометричне титрування** набуло широкого застосування як метод аналізу, в якому точку еквівалентності фіксують за зміною електропровідності розчину. Під час титрування розчину одного електроліту стандартним розчином іншого протікають хімічні реакції між іонами, в результаті чого можуть утворюватись слабкі електроліти або малорозчинні сполуки. Протікання подібних реакцій призводить до зміни електропровідності розчину, яку можна використати для встановлення точки еквівалентності.

Для кількісного визначення речовин методом кондуктометричного титрування використовують реакції нейтралізації, осадження або комплексоутворення. Вигляд кривих кондуктометричного титрування зображено на рис. 3.2. По осі ординат відкладено електропровідність розчину ( $W$ ), а на осі абсцис – об'єм доданого титранту ( $V$ ), точка перегину на кривій відповідає точці еквівалентності.

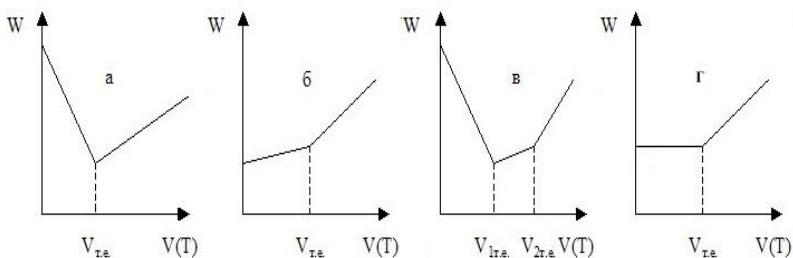


Рис. 3.2. Криві кондуктометричного титрування: а) титрування сильної кислоти лугом; б) титрування слабкої кислоти лугом; в) титрування суміші сильної і слабкої кислот лугом; г) титрування розчину  $AgNO_3$  розчином  $BaCl_2$

При титруванні сильної кислоти (наприклад,  $HCl$ ) лугом (рис. 3.2 а) електропровідність розчину поступово зменшується, що зумовлено зв'язуванням сильно рухливих іонів  $H^+$  у слабо дисоційовану сполуку – воду. У точці еквівалентності електропровідність найменша, оскільки електропровідність натрій хлориду значно нижча від електропровідності хлоридної кислоти. Кожна зайва крапля титранту після точки еквівалентності призводить знову до різкого підвищення



електропровідності розчину вже за рахунок надлишку досить рухливих  $\text{OH}^-$ -іонів.

У випадку титрування слабкої кислоти (наприклад,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) лугом (рис. 3.2 б) електропровідність розчину до точки еквівалентності зростає за рахунок дисоціації солі, яка утворюється. Після точки еквівалентності електропровідність різко зростає внаслідок дисоціації лугу.

Під час титрування розчину  $\text{AgNO}_3$  розчином  $\text{BaCl}_2$  (рис. 3.2 г) до точки еквівалентності в розчині проходить заміна іонів  $\text{Ag}^+$  на іони  $\text{Ba}^{2+}$ . Оскільки рухливість цих іонів практично однакова, то електропровідність розчину залишається сталою. Після точки еквівалентності додавання надлишку  $\text{BaCl}_2$  призводить до різкого збільшення електропровідності розчину.

Можливості кондуктометричного титрування:

- кондуктометричний метод дозволяє проводити титрування забарвлених і каламутних розчинів;
- за допомогою кондуктометричного титрування можна провести з достатньо високою точністю аналіз суміші речовин (наприклад, кислот);
- метод дозволяє точніше фіксувати точку еквівалентності під час визначення слабких кислот і слабких основ.

Кондуктометричний аналіз застосовують у технологічному контролі харчових виробництв, зокрема, у виробництві цукру. Так, наприклад, під час випаровування цукрового сиропу у вакуумному апараті до вмісту в ньому 80 % сухих речовин, електропровідність сиропу зменшується в 4 рази, оскільки зростає в'язкість розчину. Це дає можливість застосовувати кондуктометричний метод для автоматичного контролю випаровування цукрових розчинів.

На вимірюванні електропровідності розчинів ґрунтується кондуктометричний метод визначення вологості зерна за допомогою приладів – вологомірів. Відповідну кількість зерна вносять у спеціальний посуд між двома електродами і за допомогою моста Кольрауша вимірюють опір цієї проби. Чим вологіше зерно, тим менший опір воно має. Для кожного виду зерна визначають залежність між електропровідністю і вмістом вологи в зерні, тобто будують калібрувальні графіки.

### 12.3. Вольтамперометричний аналіз

**Вольтамперометрія** – група методів якісного і кількісного аналізу, які базуються на дослідженні залежності сили дифузійного струму, що виникає в процесі окиснення чи відновлення досліджуваної речовини на мікроелектроді від прикладеної напруги  $I=f(E)$ .

До вольтамперометричних методів аналізу відносять **полярографію** та **амперометричне титрування**.

**Полярографію** широко застосовують для якісного виявлення та кількісного визначення багатьох неорганічних й органічних речовин у водних і неводних розчинах. Полярографічний метод застосовують під час аналізу металів, сплавів, руд, гірських порід, об'єктів навколишнього середовища, для контролю у виробництві полімерів, штучного волокна, напівпровідників, харчових продуктів. Полярографічним аналізом користуються для визначення вітамінів, гормонів, отруйних речовин і шкідливих продуктів, а також як засіб діагностики захворювань у медицині.

Полярографічний метод аналізу відрізняється простотою, точністю, швидкістю визначення і високою чутливістю. Нижня межа визначення складає  $10^{-4} \div 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Похибка методу при зазначених концентраціях знаходиться в межах  $\pm 3\%$ .

Полярографічний метод базується на отриманні полярограм – кривих, які відображають залежність сили струму електрохімічного відновлення або окиснення речовин на електроді від напруги. У класичній полярографії використовують ртутний краплинний електрод, який являє собою скляний капіляр із внутрішнім діаметром  $0,03 \div 0,08$  мм, з'єднаний з посудиною, заповненою ртуттю. Кінець капіляра опускають у досліджуваний розчин. Ртуть витікає з капіляра у вигляді дрібних крапельок зі швидкістю 1 крапля за  $3 \div 5$  секунд. Електрохімічний процес відбувається на поверхні ртутної краплі протягом того часу, поки крапля висить на кінчику капіляра. Електродом порівняння слугує налитий на дно посудини шар ртуті, площа, якого в кілька тисяч разів більша площі краплі ртуті.

Прикладена на електролітичну комірку напруга ( $E$ ) викликає поляризацію анода і катода, а також витрачається на проходження струму:

$$E = \varepsilon_a - \varepsilon_k + IR \quad (3.1)$$

де  $I$  – сила струму, А;  $R$  – опір розчину, Ом;  $\varepsilon_a$  і  $\varepsilon_k$  – потенціали анода і катода, В.

Для вимірювання сили струму, що протікає через електролітичну комірку, послідовно з коміркою вмикають гальванометр або чутливий мікроамперметр.

Полярграфічні вимірювання проводять у розчинах із досить високою електропровідністю, вводячи в розчин надлишок індиферентного електроліту (фону), іони якого розряджаються за більш негативних потенціалів, ніж іони досліджуваної речовини. Тому добуток  $IR$  (величина падіння потенціалу в розчині) буде настільки малим, що ним можна знехтувати. Друга мета введення фону – зменшення міграції визначуваних іонів під дією електричного поля електрода.

Потенціал електроду порівняння залишається постійним під час електролізу, незважаючи на зростання напруги, тому що за сили струму  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  А густина струму на великій поверхні електроду дуже мала і поляризація його незначна. Для процесів, що протікають на невеликій поверхні ртутного краплинного електроду (якщо він слугує катодом), рівняння (3.1) можна записати у вигляді  $E \approx \varepsilon_k$ , тобто за показниками вольтметра можна практично судити про поляризацію катода. Якщо електрод з малою поверхнею зробити анодом, то  $E \approx \varepsilon_a$ .

За досягнення потенціалу відновлення або окиснення визначуваного іону починається електрохімічна реакція та спостерігається різке зростання струму. Збільшення струму з ростом потенціалу відбувається не безмежно, а слідує до деякої межі. Цей струм називається *граничним струмом* ( $I_p$ ) і зумовлений тим, що за достатньої величини потенціалу практично всі іони, що знаходяться біля поверхні ртутного краплинного електроду розряджаються. При цьому концентрація визначуваної речовини в приелектродному шарі стає близькою до нуля і величина струму лімітується процесами дифузії. Тому граничний струм називають ще *дифузійним*.

За період „життя” ртутної краплі поверхня її увесь час зростає, аж до деякого максимального значення в момент відриву від капіляра. Тому вводять поняття середнього дифузійного струму, що відповідає деякому його проміжному значенню за період від зародження до відриву краплі. Величина середнього дифузійного струму характеризується рівнянням Ільковича:

$$I_d = 607n^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C,$$

де  $I_d$  – дифузійний струм, мкА;  $n$  – число електронів, що беруть участь в електрохімічному процесі;  $C$  – концентрація визначуваної речовини, ммоль/дм<sup>3</sup>;  $D$  – коефіцієнт дифузії, см<sup>2</sup>/сек;  $m$  – маса ртуті, що витікає з капіляра за 1с, мг;  $t$  – час утворення однієї краплі, с.

Коли на ртутному краплинному електроді відновлюється іон металу і швидкість електрохімічного процесу лімітується тільки дифузією, потенціал для будь-якої точки полярографічної хвилі, відповідно до рівняння Нернста, визначається співвідношенням приелектродних концентрацій окисненої та відновленої форм. Використовуючи рівняння Ільковича, можна виразити концентрації через величину струму і після деяких перетворень одержати рівняння Гейровського – Ільковича, що описує форму зворотної полярографічної хвилі:

$$E = E_{1/2} - \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{I}{I_d - I}$$

де  $I$  – сила струму в будь-якій точці полярографічної хвилі;  $E_{1/2}$  – потенціал півхвилі, що відповідає половині дифузійного струму;  $I_d$  – величина дифузійного струму.

Потенціал півхвилі є якісною характеристикою для кожного виду іонів. На його визначенні базується якісний полярографічний аналіз. Потенціали півхвиль для деяких катіонів у амонійному буферному розчині (рН=9,2) наведені нижче в табл. 3.2:

Таблиця 3.2

Катіон	Електродна реакція	$E_{1/2}$ , В
Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> = Zn <sup>0</sup>	-1,38
Cd <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> = Cd <sup>0</sup>	-0,74
Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup> = Cu <sup>0</sup>	-0,20

Потенціал півхвилі ( $E_{1/2}$ ) дуже близький до нормального редокс-потенціалу системи ( $E_0$ ). Він залежить від природи визначуваної речовини (деполяризатора), тобто речовини, яка відновлюється або окиснюється на індикаторному електроді, від складу та концентрації індиферентного електроліту і не залежить від концентрації деполяризатора та характеристики капіляра (час утворення краплі).

З рівняння Ільковича слідує пряма пропорційність між величиною дифузійного струму і концентрацією деполяризатора. На цій закономірності базується кількісний полярографічний аналіз.

У практиці полярографічного аналізу величину дифузійного струму прийнято оцінювати за висотою хвилі ( $h$ ), що знаходять графічно і вимірюють у міліметрах. Концентрацію досліджуваної речовини визначають одним з таких методів.

**Розрахунковий метод.** Якщо відомо коефіцієнт дифузії ( $D$ ) і характеристика капіляра ( $m^{2/3}t^{1/6}$ ), то концентрація ( $C$ ) досліджуваної речовини може бути обчислена за рівнянням Ільковича:

$$C = \frac{I_d}{607 \cdot n^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}}, \text{ (ммоль/дм}^3\text{)}.$$

Однак цей метод не знайшов широкого застосування, тому що коефіцієнти дифузії відомі не для всіх іонів.

**Метод калібрувального графіка.** Готують серію стандартних розчинів досліджуваної речовини з відомими концентраціями, знімають їх полярограми і вимірюють висоти хвиль. За отриманими результатами будують графік залежності висоти хвилі від концентрації речовини. Вимірявши висоту полярографічної хвилі досліджуваного розчину, знаходять за графіком його концентрацію. Під час використання методу калібрувального графіка необхідно, щоб були строго стандартизовані характеристики капіляра (сталість величин  $m$  і  $t$ ) і склад середовища (сталість величини  $D$ ). Цей метод найдоцільніше застосовувати під час проведення великого числа однотипних серійних аналізів із встановленням визначуваних концентрацій за одним і тим же графіком.

**Метод стандартних розчинів.** В основу методу покладено рівняння прямої залежності висоти полярографічної хвилі від концентрації. Якщо концентрація визначуваної речовини приблизно відома, то готують її стандартний розчин, що за складом і концентрацією, близький до досліджуваного. Знімають полярограму стандартного і досліджуваного розчинів за однієї і тієї ж чутливості приладу. Знаючи концентрацію стандартного розчину ( $C_{ст}$ ) і висоту хвилі ( $h_{ст}$ ) і визначивши висоту хвилі визначуваної речовини ( $h_x$ ), концентрацію визначуваної речовини обчислюють за формулою:

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot h_x}{h_{ст}}$$

**Метод добавок.** Цей метод може бути використаний тільки за строгої пропорційності між концентрацією речовини і висотою хвилі. Знімають полярограму досліджуваного розчину, потім доливають розчин тих же іонів відомої концентрації (приблизно в 10÷100 разів більшої, ніж концентрація досліджуваного розчину) і знову знімають полярограму. Додавання стандартного розчину продовжують доти, поки хвиля не зросте приблизно удвічі. Оскільки концентрація стандартного розчину набагато більша від досліджуваного, то зміною об'єму розчину можна знехтувати. Концентрацію невідомої речовини  $C_x$  розраховують за формулою:

$$C_x = \frac{C_d \cdot h_x}{h_d - h_x} = \frac{C_{ст} \cdot V_d}{V_x + V_d} \cdot \frac{h_x}{h_d - h_x},$$

де  $h_x$  – висота полярографічної хвилі досліджуваного розчину;  $h_d$  – висота хвилі розчину з добавкою;  $C_{ст}$  – концентрація розчину добавки;  $V_x$  і  $V_d$  – об'єми досліджуваного розчину і розчину добавки, відповідно.

**Амперометричне титрування** – це метод титриметричного аналізу, в якому встановлення точки еквівалентності базується на вимірюванні величини граничного дифузійного струму, що змінюється під час титрування. У методі можуть бути використані реакції осадження, комплексоутворення й окиснення-відновлення. Для цього досить, щоб одна з реагуючих речовин відновлювалася або окиснювалася на індикаторному (ртутному краплинному або

твердому) мікроелектроді за вибраним для титрування потенціалом, а величина граничного струму була б пропорційна концентрації.

Електродом порівняння слугує насичений каломельний електрод або шар ртуті на дні електролізера. До електродів прикладають напругу, що відповідає величині граничного струму на полярограмі електродно активної речовини, залишаючи її незмінною протягом усього процесу титрування, та фіксують зміну сили струму, зумовлену додаванням титранту. Потім будують графік залежності сили струму від об'єму титранту. Момент еквівалентності відповідає точці зламу на кривій. Для побудови кривої титрування досить визначити 3÷4 значення сили струму за нестачі титранту і 3÷4 точки – за його надлишку.

Під час проведення амперометричного титрування необхідно враховувати розведення розчину, внаслідок чого концентрація визначуваної речовини, а отже, і сила струму змінюються не пропорційно об'єму доданого реактиву. У таких випадках перш ніж будувати криву титрування, необхідно вносити поправки на розведення за формулою:

$$I_{роз} = I_{вим} \cdot \frac{V_1 + V_2}{V_1},$$

де  $I_{роз}$  – сила струму з урахуванням поправки на розведення, А;  $I_{вим}$  – виміряна сила струму, А;  $V_1$  – об'єм досліджуваного розчину, взятий на титрування, см<sup>3</sup>;  $V_2$  – об'єм доданого титранту, см<sup>3</sup>.

Якщо концентрація титранту в 10÷20 разів більша від концентрації досліджуваного розчину, поправки на зміну об'єму можна не вводити і під час побудови кривої титрування використовують виміряні величини сили струму.

Коли визначувана речовина або титрант електрохімічно не активні, можна застосувати амперометричне титрування з індикатором. У цьому випадку до розчину, який титрують, додають електрохімічно активну речовину, що реагує з титрантом, після того, як прореагують визначувані йони. Прикладом такого титрування може слугувати титрування іонів алюмінію розчином NaF у присутності іонів Феруму(III) за

потенціалу, що відповідає граничному струмові відновлення  $\text{Fe}^{3+}$ . Катіони  $\text{Al}^{3+}$  утворюють з фторид-іоном міцніший комплекс, ніж катіони  $\text{Fe}^{3+}$ , тому спочатку титруються  $\text{Al}^{3+}$ -іони. Коли весь алюміній відтитрований, з титрантом реагують  $\text{Fe}^{3+}$ -іони. При цьому відбувається зменшення дифузійного струму відновлення  $\text{Fe}^{3+}$  і спостерігається злам кривої титрування, що відповідає точці еквівалентності.

В амперометричному титруванні досить широко використовують органічні реагенти і, зокрема, комплексоци. Так, за допомогою комплексоци III, який з багатьма іонами утворює стійкі комплексні сполуки, амперометрично визначають Кальцій, Бісмут, Купрум, Плюмбум, Цинк, Нікол, Ферум, Манган тощо.

Амперометричним методом зручно визначати багато аніонів (сульфат, карбонат, оксалат, фосфат, молібдат), для яких не існує досить точних і швидких титриметричних методів визначення, а гравіметричні – трудомісткі. Для титрування цих аніонів зазвичай користуються розчином плюмбум нітрату. Катіони  $\text{Pb}^{2+}$  утворюють з цими аніонами малорозчинні сполуки і легко відновлюються на ртутному краплинному електроді.

Перевага амперометричного титрування – можливість визначення малих кількостей речовин у досить розведених розчинах ( $10^{-2}$ – $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>). Похибка результатів аналізу зростає зі зменшенням концентрації визначуваної речовини і за вмісту  $1 \div 0,1$  мг складає  $1 \div 2$  %. Присутність сторонніх речовин допускається, якщо вони не вступають в електродну реакцію за заданого потенціалу та не взаємодіють із визначуваною речовиною і титрантом.

Полярографічний метод аналізу дозволяє визначати концентрацію важких металів у продуктах харчування та в об'єктах навколишнього середовища. Цей метод використовують для контролю якості та сертифікації харчових продуктів, питної води, для аналізу кормів, продукції рослинництва та тваринництва в лабораторіях санітарних епідемстанціях МОЗ України, в контрольних харчових лабораторіях підприємств.



## РОЗДІЛ 13. ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Повноцінний аналіз продуктів можливий лише за наявності сучасних фізико-хімічних методів аналізу, переважно оптичних. Такі методи дозволяють визначати не лише структуру речовин, які містяться у продукті, але й зробити об'єктивну оцінку його складу та властивостей.

До оптичних методів аналізу відносять сукупність фізико-хімічних методів, які базуються на взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною. Сигнали, що виникають при цьому надають кількісну та якісну інформацію про речовину: частота сигналу відображає специфічні властивості речовини, її природу, а інтенсивність сигналу – говорить про її кількість у досліджуваному зразку.

### Класифікація оптичних методів аналізу

Існує багато різноманітних класифікацій оптичних методів, але в загальному їх можна класифікувати, використовуючи щонайменше три незалежні позиції (Гармаш, 1995):

1. *ЩО* взаємодіє з випромінюванням. З цієї точки зору методи поділяють на атомні та молекулярні. В атомних методах із випромінюванням взаємодіють окремі атоми (або одноатомні іони) незалежно одні від одних. Такі методи дозволяють визначити лише елементний склад речовини. В молекулярних методах із випромінюванням взаємодіють багатоатомні частинки (молекули або багатоатомні іони) як єдине ціле. За допомогою молекулярних методів можливим стає визначення молекулярного складу речовини, вивчення хімічних зв'язків.

2. З *ЧИМ* взаємодіє речовина? Класифікація базується на визначенні діапазону електромагнітного випромінювання, яке використовують у даному методі.

3. *ЯК* відбувається взаємодія? Яким буде фізичний характер процесу взаємодії випромінювання з речовиною: поглинання, розсіювання, заломлення, випромінювання, зміна кута обертання площини поляризації тощо.

Методи аналізу, в основі яких лежить випромінювання світла речовиною називають *емісійними*, а ті, що базуються на поглинанні випромінювання – *абсорбційними*.

До абсорбційних методів відносять:

- колориметрію;
- фотоколориметрію;
- спектрофотометрію;
- атомно-абсорбційні методи.

До емісійних належать такі методи, як:

- флюорометрія;
- емісійний спектральний аналіз;
- полуменева фотометрія.

***Методи, пов'язані зі взаємодією світлового випромінювання з суспензіями, поділяють на:***

- турбодиметрію (заснована на вимірюванні інтенсивності світла, яке поглинається незабарвленою суспензією);
- нефелометрію (заснована на вимірюванні інтенсивності світла, яке відбивається або розсіюється забарвленою або незабарвленою суспензією).

***Методи, засновані на явищі поляризації молекул під дією світлового випромінювання, поділяють на:***

- рефрактометрію (заснована на вимірюванні показника заломлення);
- поляриметрію (заснована на вимірюванні кута обертання площини поляризації поляризованого променя світла, що пройшов через оптично активне середовище);
- інтерферометрію (заснована на вимірюванні зсуву інтерференції світлових променів при проходженні їх крізь кювети з розчином речовини, розчинником і крізь коліматор).

***Залежно від виду поглинаючих частинок і способу трансформування поглиненої енергії розрізняють:***

- атомно-абсорбційний аналіз, заснований на поглинанні світлової енергії атомами аналізованих речовин;
- молекулярний абсорбційний аналіз, тобто аналіз поглинання світла молекулами аналізованої речовини в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях спектра (спектрофотометрія, фотоколориметрія, ІЧ-спектроскопія);
- аналіз поглинання та розсіювання світлової енергії

завислими частинками аналізованої речовини (турбодиметрія, нефелометрія).

- люмінесцентний (флуориметричний) аналіз, заснований на вимірюванні випромінювання, що виникає в результаті виділення енергії збудженими молекулами аналізованої речовини.

Усі ці методи іноді поєднують в одну групу спектроскопічних методів аналізу, хоча вони мають істотні відмінності.

### 13.1. Рефрактометричний метод аналізу

Процес рефрактометричного аналізу відносно простий і не вимагає спеціальної підготовки досліджуваної речовини. Пробопідготовка стає необхідною, наприклад, коли досліджувані розчини необхідно попередньо освітлити, видалити домішки, що заважають рефрактометричному визначенню тощо.

**Рефрактометрія** застосовується у харчовій промисловості під час аналізу продуктів і сировини, напівфабрикатів, кулінарних і борошняних виробів тощо. Її застосовують для визначення:

- етанолу в пиві та інших алкогольних напоях;
- вологості продуктів, зокрема меду (до 20 %);
- частки сухих речовин у продукті, цукровоагаровому сиропі, сиропі для мармеладу, зефіру, кремів і пряників „тиражки” для пряників;
- масової частки розчинних сухих речовин за сахарозою у продуктах переробки плодів і овочів;
- процентного вмісту жиру у твердих продуктах харчування (пряники, вафлі та хлібобулочні вироби);
- концентрації солей тощо.

**Рефрактометричний метод аналізу** (від лат. *refractus* – заломлений та грец. *metreo* – вимірюю) базується на вимірюванні показника заломлення аналізованої речовини. Суттєва перевага цього методу – простота та невисока вартість приладів для визначення коефіцієнта заломлення світла.

**Показником (коефіцієнтом) заломлення** називають характерне для середовища число, яке визначає у скільки разів швидкість розповсюдження світла в середовищі менша за швидкість світла у вакуумі і позначають  $n$ . Для рідких та твердих тіл  $n$  визначають, зазвичай, відносно повітря, а для газів – відносно вакууму.

На початку XVII століття голландський математик В. Снел (Снеліус) досліджуючи заломлення світла на межі двох середовищ, встановив, що кут падіння світла на поверхню пов'язаний із кутом заломлення наступним співвідношенням:

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{n_2}{n_1} = n_{21} \quad (3.2)$$

Величину  $n_{21}=n_2/n_1$  називають відносним показником заломлення середовища 2 відносно середовища 1 (рис. 3.3).

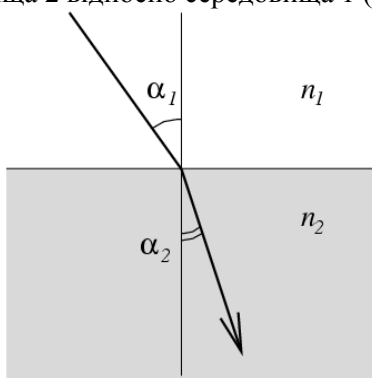


Рис. 3.3. Заломлення променя на межі середовищ

Якщо в якості середовища 1 виступає вакуум або повітря, співвідношення (3.2) може бути записане:

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = n = const,$$

де  $n=n_2$  – абсолютний показник заломлення другого середовища.

Якщо промінь входить у будь-яке однорідне прозоре середовище не з іншого прозорого середовища, а з вакууму, то такий показник заломлення називається **абсолютним показником заломлення** середовища ( $N$ ).

Закони заломлення світла формують так:

- промінь, що падає, та заломлений промінь перебувають в одній площині з нормаллю до поверхні розділу, але розташовані з протилежних від неї боків;
- відношення синуса кута падіння до синуса кута заломлення для двох однорідних середовищ, що межують одне з одним, величина стала та не залежить від величини кута падіння;
- промінь, що падає, та заломлений промінь взаємно оборотні.

При переході з більш оптично густого середовища в оптично менш густе  $n_2 > n_1$  (наприклад, скло  $\rightarrow$  повітря) при збільшенні кута падіння може настати такий момент, коли кут заломлення буде дорівнювати  $90^\circ$  – промінь світла буде ковзати по межі розділу середовищ. Кут падіння, при якому промінь ковзає по поверхні розділу називають кутом повного внутрішнього відображення. При подальшому збільшенні кута падіння ( $n_1 \sin \alpha_1 > n_2$ ) промінь світла вже не перетинає межу середовищ, а повністю відбивається від поверхні розділу.

Явище повного внутрішнього відбиття можна спостерігати, дивлячись з-під води на поверхню: при певних кутах на межі розділу можна побачити дзеркальне відображення об'єктів, які знаходяться у воді. Фата-моргана, міражі, ілюзія мокрої дороги в спеку виникають через повне відображення між шарами повітря, які мають різну температуру. Яскравий блиск природних кристалів та коштовностей теж є результатом повного внутрішнього відбиття.

***Показник заломлення речовини залежить від низки факторів:***

- *від довжини хвилі світла, що падає*

При збільшенні довжини хвилі показник заломлення зменшується. Внаслідок, цього для показників заломлення завжди необхідно вказувати, якій довжині хвилі вони відповідають.

- *від температури та тиску*

Для рідин вплив температури на показник заломлення визначається двома факторами: зміною кількості частинок

рідини в одиниці об'єму та залежністю поляризованості молекул від температури. Другий фактор стає суттєвим лише при дуже великих змінах температури. Тиск впливає на показник заломлення рідин значно менше, ніж температура. Наприклад, зміна температури на 1° С впливає на показник заломлення рідини приблизно так, як зміна тиску на 10 атм.

Для газів загальна залежність показника заломлення газу від температури та тиску може бути виражена формулою:

$$(n - 1) = (n_0 - 1) \frac{P}{760} \left( \frac{1 + \gamma P}{1 + \alpha t} \right)$$

де  $n$  – показник заломлення при тиску  $P$  та температурі  $t$ ;  $n_0$  – показник заломлення за нормальних умов;  $\alpha$  та  $\gamma$  – коефіцієнти, що залежать від природи газу (для повітря  $\alpha = 3,67 \cdot 10^{-3}$ ;  $\gamma = 7 \cdot 10^{-7}$ ).

- *від концентрації речовини та складу системи*

В ідеальних системах (що утворюються без зміни об'єму та поляризованості компонентів) залежність показника заломлення від складу системи наближається до лінійної (якщо склад виражений в об'ємних частках):

$$n = n_1 V_1 + n_2 V_2$$

де  $n$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  – показники заломлення суміші та компонентів;  $V_1$  та  $V_2$  – об'ємні частки компонентів ( $V_1 + V_2 = 1$ ).

- *від природи речовини*

Для дослідження залежності показника заломлення від складу речовини, необхідно використовувати величину, що залежить виключно від природи речовини. Такою величиною є рефракція. Зміна густини речовини завжди супроводжується зміною її показника заломлення. Теоретичні дослідження зв'язку між густиною речовини ( $\rho$ ) та її показником заломлення, а також експериментальні дані вказують на існування прямопропорційної залежності деякої функції показника заломлення  $f(n)$  від густини  $\rho$ :

$$f(n) = r \cdot \rho$$

Коефіцієнт  $r$  – характерний для даної речовини, його називають **питомою рефракцією**. На відміну від  $n$  та  $\rho$  питома рефракція не залежить від зовнішніх умов (температури, тиску) та агрегатного стану речовини.

## Рефрактометричний фактор

Визначити концентрацію розчинів речовин рефрактометричним методом можна двома способами: розрахунковим та графічним. У розрахунковому способі використовують формулу, що відображає залежність між концентрацією розчину та його показником заломлення:

$$n = n_0 + F \times C; \quad C = (n - n_0) / F$$

де  $n$  – показник заломлення розчину;  $n_0$  – показник заломлення розчинника;  $F$  – рефрактометричний фактор;  $C$  – концентрація розчину (%).

**Рефрактометричний фактор** ( $F$ ) демонструє зміну показника заломлення при зміні концентрації розчину на 1 %. Його встановлюють експериментально або розраховують за таблицями показників заломлення. При використанні графічного способу визначення концентрації розчину речовини будують калібрувальний графік у координатах  $n=f(C)$ , вимірюють показник заломлення розчину і за графіком знаходять відповідну концентрацію.

Для рефрактометрії розчинів у широкому діапазоні концентрацій користуються калібрувальними кривими “показник заломлення – вміст речовини”, таблицями, емпіричними формулами, найважливіші з яких (для розчинів сахарози, етанолу та ін.) є базою для побудови шкал спеціалізованих рефрактометрів для аналізу промислової та сільськогосподарської продукції.

Для потрійних систем показник заломлення не може бути використаний для однозначного встановлення складу системи. У таких випадках для визначення складу необхідні додаткові параметри, такі як густина, температура кипіння, поверхневий натяг тощо.

## Основні методи та апаратура рефрактометрії

**Методи прямого вимірювання кутів заломлення світла при переході ним межі розділу двох середовищ та методи, що базуються на явищі повного внутрішнього відбиття світла.**

Для вимірювання показника заломлення рідких речовин та розчинів застосовують прилади, які називаються рефрактометрами. У більшості рефрактометрів досліджувану

речовину розміщують між двома призми. Світло, що проходить через призму, заломлюється, утворюючи при цьому різку межу світла і тіні. Положення цієї межі на шкалі вказує на величину показника заломлення.

#### ***Інтерференційні методи.***

Класичний рефрактометричний метод не дає задовільних результатів при аналізі газів та розчинів неорганічних речовин. З цією метою застосовують інтерферометричний метод, за допомогою якого можна швидко аналізувати газові суміші, використовуючи різницю в показниках заломлення компонентів, яка не може бути знайдена класичним рефрактометричним шляхом. Висока чутливість інтерферометричного методу дозволяє застосовувати його для аналізу дуже розведених розчинів із незначною різницею показників заломлення. Точність визначення показників заломлення інтерферометрично може досягати  $1 \cdot 10^{-5}$ .

#### ***Імерсійні методи.***

В імерсійному методі показник заломлення досліджуваної речовини знаходять не шляхом безпосереднього вимірювання певних величин, а порівнянням із показниками заломлення еталонних середовищ та шляхом підбору середовища, показник заломлення якого в межах точності методу дорівнює показнику заломлення досліджуваної речовини (або шляхом підбору двох середовищ, між показниками заломлення яких лежить шуканий показник заломлення). Перевага імерсійного методу – можливість його застосування до мікроскопічних об'єктів. Саме необхідність дослідження дрібних мінеральних зернин зумовила появу та розвиток цього методу.

### **13.2. Поляриметричний метод аналізу**

**Поляриметрія** (англ. *polarimetry*;) – метод дослідження речовин, що базується на вимірюванні міри поляризації світла і оптичної активності, тобто величини кута повороту площини поляризації світла при проходженні його через оптично активні речовини.

Із електромагнітної теорії світла слідує, що світлові хвилі поперечні, тобто коливання відбуваються у площині,



перпендикулярній до напрямку променя. У природного світлового променя коливання відбуваються у всіх площинах, перпендикулярних до його напрямку (рис. 3.4).

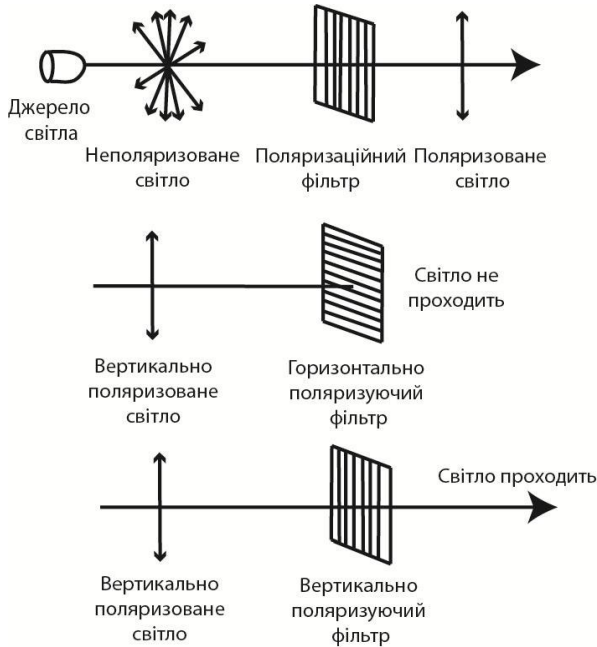


Рис. 3.4. Природний (неполяризований) та вертикально поляризований промені

Якщо пропускати світло через кристали, кристалічні ґратки яких здатні пропускати промені лише з певним напрямком коливань, то на виході з кристалу (поляризатора) коливання променя будуть відбуватись лише в одній площині.

Промінь, коливання якого відбуваються лише в одній площині називають **поляризованим**. Площина, в якій відбуваються коливання променя називається **площиною коливань** поляризованого променя, а площина перпендикулярна до неї – **площиною поляризації**. Отже, поляриметричний метод аналізу базується на вивченні поляризованого світла.

## Оптична активність речовини та обертання площини поляризації

Усі речовини та розчини можуть бути розділені на дві категорії в залежності від їх відношення до поляризованого світла. Речовини, які здатні змінювати (повертати) площину поляризації світла, називають *оптично активними* речовинами, а ті, які не здатні повертати площину поляризації світла – *оптично неактивними*.

Обертання площини поляризації може відбуватись за годинниковою стрілкою або проти неї, якщо дивитись на зустріч ходу променя. Відповідно, оптично активні речовини, що проявляють природну оптичну активність, можна поділити на право обертаючі (позитивно обертаючі,  $j > 0$ ) та ліво обертаючі (негативно обертаючі,  $j < 0$ ). Перед назвою чи хімічною формулою право обертаючої сполуки зазвичай ставлять літеру  $d$ , а лівообертаючої – літеру  $l$ . Правий і лівий стереоізомери таких речовин дзеркально подібні між собою, але не сумісні, як не можна сумістити праву і ліву руку, тому такі молекули називають також хіральними (від грецьк. “*хірос*” – *рука*) або енантіомерами (від грецьк. “*енантіос*” – *протилежний*). Суміш рівної кількості енантіомерів однієї речовини називають рацемічною сумішшю. Перед назвою в такому випадку ставлять обидві літери, наприклад, рацемат яблучної кислоти називають *dl*-яблучна кислота.

Оптична активність речовин зумовлюється двома факторами:

- особливостями кристалічної ґратки речовини;
- особливостями будови молекул речовини.

Питоме обертання площини поляризації залежить від природи речовини та розчинника, температури та довжини хвилі світла, що поляризується. Тому всі дослідження обертання площини поляризації повинні бути прив’язані до певних значень довжини хвилі та температури. Зазвичай, питоме обертання площини поляризації відносять до температури 20°C та жовтої лінії натрію ( $\lambda_D$ ) і позначають  $\alpha_D^{20}$ . Для розчинів, оптична активність яких зумовлена молекулярною будовою розчиненої речовини, питоме обертання площини поляризації залежить

також від концентрації розчину та природи розчинника, в якому розчинена досліджувана речовина. У деяких випадках спостерігається зміна питомого обертання площини поляризації в часі. Це явище називають мутаротацією, воно пов'язане з переходом однієї оптичної форми розчиненої речовини в іншу.

Поляриметрія – один з найчутливіших оптичних методів, тому для повноцінних поляриметричних вимірювань можна використовувати лише монохроматичне світло (ізольовані лінії спектру). Використання більш широких спектральних смуг можливе лише у приладах з компенсацією за допомогою кварцового клину та з компенсацією за ефектом Фарадея.

Поляриметричним методом аналізу можна визначати вміст цукру у продуктах харчування. Асиметричні вуглеводневі атоми у цукрі оптично активні, які здатні обертати площину поляризації. Вимірюючи кут обертання, можна визначити вміст цукру у продукції. Даним методом можна також визначати вміст лактози у молочних продуктах (за Г. Вижинтайте), вміст сахарози у сирних виробках, морозиві, згущеному молоці, шоколаді, праліне тощо. Для визначення сахарози у присутності лактози оптичну активність останньої руйнують обробкою досліджуваного розчину кальцій гідроксиду. Оптичне обертання розчину виникає лише в результаті обертання площини поляризації сахарозою.

### **Апаратура для поляриметричних визначень**

Оптичну активність вимірюють за допомогою поляриметрів. Основними частинами будь-яких поляриметрів є поляризатор (джерело поляризованих променів) та аналізатор (прилад для їх дослідження). **Поляризатори** – це оптичні елементи для одержання лінійно поляризованого світла з природного. Як поляризатори та аналізатори використовують різноманітні призми чи пластинки, вироблені з різних мінералів. Класичним прикладом є призма Ніколя (скорочено “ніколь”), зображена на рис. 3.5, що складається з двох половинок ісландського шпату, склеєних під кутом  $22^\circ$  вздовж лінії *AB* канадським бальзамом (смола бальзамічної піхти), показник заломлення якого дорівнює  $n_{к.б.} = 1,55$ .

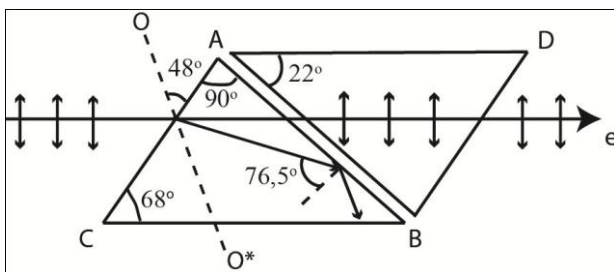


Рис. 3.5. Призма Ніколя

Оптична вісь  $OO^*$  призми утворює з вхідною гранню кут  $48^\circ$ . Природний промінь, що падає на грань призми  $AC$ , роздвоюється на два промені: звичайний ( $n_o=1,66$ ) та незвичайний ( $n_e=1,51$ ). Потрапляючи на межу розділу “ісландський шпат – канадський бальзам” звичайний промінь зазнає повного внутрішнього відбиття, оскільки він розповсюджується з оптично густішого середовища в оптично менш густе ( $n_o > n_{к.б.} > n_e$ ), а кут падіння  $76,5^\circ$  є більшим за граничний кут. Після цього звичайний промінь поглинається затемненою гранню  $CB$ . Незвичайний промінь вільно проходить через призму та виходить з неї плоскополяризованим.

**Аналізатор** – це поляризатор в оправі, вмонтований, як правило у тубус оптичного приладу, який використовується для аналізу поляризованого світла.

Найпростіший поляриметр складається з джерела світла, поляризатора, трубки, в якій знаходиться досліджуваний розчин, аналізатора та детектора (рис. 3.6). Причому аналізатор в такому приладі орієнтований під кутом  $90^\circ$  до поляризатора. При застосуванні такого поляриметра аналізатор встановлюють „на темряву”, після чого вводять трубку з розчином. Поворотом аналізатора досягають нового потемніння поля зору, причому кут повороту аналізатора відповідає куту повороту площини поляризації.

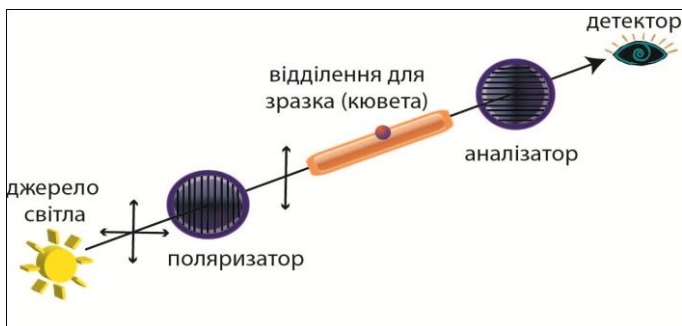


Рис. 3.6. Схематичне зображення найпростішого поляриметра

Розрахунок концентрації визначуваного компонента може бути проведений наступним чином. Якщо для речовини питоме обертання площини поляризації ( $\alpha$ ) – величина стала, то визначають кут обертання площини поляризації ( $\beta$ ) та розраховують концентрацію ( $C$ ) за формулою:

$$C = \beta / l\alpha,$$

де  $l$  – довжина шляху, який світло проходить у зразку.

Якщо  $\alpha$  залежить від концентрації, то, визначивши кут обертання площини поляризації, знаходять концентрацію за допомогою калібрувальних кривих чи спеціальних таблиць.

За типом поляризації поляриметри поділяють на три види:

1. Для вимірювання кута обертання площини поляризації лінійно поляризованого світла;
2. Для визначення параметрів еліптично поляризованого світла (еліпсометри);
3. Для визначення ступеня поляризації.

За призначенням поляриметри поділяють на два типи:

1. „Аналізатор” – для дослідження поляризованого випромінювання, що падає на поляриметр;
2. „Аналізатор+поляризатор” – для дослідження змін у стані поляризації в результаті взаємодії з речовиною (аналітичні прилади).

За способом вимірювання поляриметри поділяють на дві групи:

1. Візуальні, дія яких базується на здатності ока людини з великою точністю визначати рівність чи нерівність двох сусідніх полів зору;
2. Фотоелектричні – прилади, що працюють в режимі підрахунку фотонів.

Поляриметричний метод аналізу широко застосовують для виявлення сахарози. Прилади, сконструйовані для таких визначень, називають сахариметрами. Шкала таких приладів градуйована не в кутових градусах, а в градусах міжнародної цукрової шкали. За цією шкалою 100 градусів ( $100^\circ S$ ) відповідають куту обертання площини поляризації водним розчином, що містить 26 г сахарози в  $100 \text{ см}^3$  розчину при  $20^\circ C$  під час поляриметрування у трубці довжиною 2 дм. Застосовують біле світло та дихроматний світлофільтр.

Міжнародна цукрова шкала має свої переваги. Якщо аналізувати продукт на вміст в ньому сахарози, то при масі 26 г, розчиненій у вимірювальній колбі на  $100 \text{ см}^3$  та вимірюванні кута обертання площини поляризації у трубці довжиною 2 дм прилад показує вміст сахарози в продукті у % (мас.). Для лактози та глюкози нормальна маса складає 33 г, одна поділлка шкали відповідає вмісту 0,33 г лактози чи глюкози в аналізованому продукті.

### 13.3. Нефелометричний та турбідиметричний методи

Припустимо, що світловий потік проходить через розчин, заповнений частинками, здатними розсіювати світло. Якщо інтенсивність падаючого потоку  $I_0$ , то в напрямку, перпендикулярному до падаючого світла, ми спостерігаємо розсіяний світловий потік інтенсивністю  $I_p$ . З іншого боку, частина світлового потоку пройде через розчин але послабиться внаслідок розсіювання та поглинання світла твердими частинками. Дослідженням інтенсивності розсіяного світла  $I_p$  займається нефелометрія, а дослідженням послабленого, що пройшло через розчин  $I_{II}$ , – турбідиметрія.

**Нефелометрією** (греч. *nephele* — хмара) називають метод, що базується на вимірюванні інтенсивності потоку світла, розсіяного твердими частинками, які знаходяться у розчині.

**Турбідиметрією** (лат. *Turbidus* – мутний) називають метод, який базується на вимірюванні послаблення інтенсивності світлового потоку, що пройшов через розчин, який містить тверді частинки внаслідок поглинання та розсіювання світлового потоку (рис. 3.7).

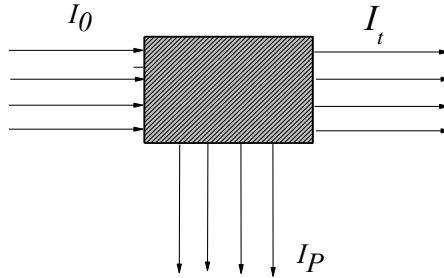


Рис. 3.7. Розсіювання та поглинання світла суспензією:  $I_0$ ,  $I_P$  та  $I_t$  – інтенсивності падаючого, розсіяного та пройденого світла відповідно

Інтенсивність світлового потоку, що розсіюється невеликими твердими частинками суспензії описується рівнянням Релея:

$$I_P = I_0 \left[ \frac{n_1^2 - n^2}{n^2} \cdot \frac{NV^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right], \quad (3.3)$$

де  $n_1$  та  $n$  – коефіцієнти заломлення частинок та середовища;  $N$  – загальна кількість частинок;  $V$  – об'єм частинки;  $\lambda$  – довжина хвилі падаючого світла;  $r$  – відстань до спостерігача;  $\beta$  – кут, утворений падаючим та розсіяним світлом.

### Нефелометричні дослідження

У цьому методі порівнюють інтенсивності світлорозсіювання суспензій, які виготовлені із стандартних розчинів і аналізованого розчину за одних і тих же умов.

Просторовий розподіл розсіяного випромінювання визначається розміром частинки та довжиною хвилі. Частинки,

значно менші за довжину хвилі падаючого світла дають практично симетричне розсіювання: кількість світла, що випромінюється вперед та назад, практично однакова (рис. 3.8 *a*). Із збільшенням розміру частинок, розсіяне світло створює інтерференційні картини, що складаються в напрямку проходження падаючого світла. У результаті, інтенсивність світла, що розсіюється „вперед” більша, ніж така, що розсіюється „назад” та по інших напрямках (рис. 3.8 *б, в*).

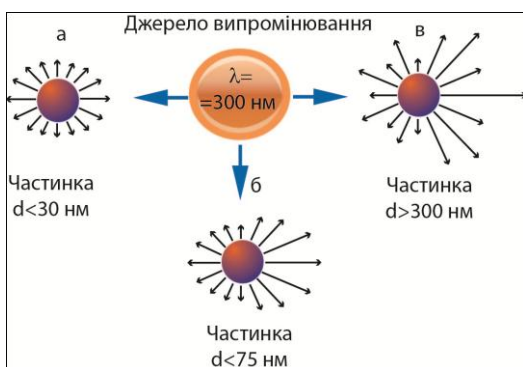


Рис. 3.8. Схема інтенсивності розсіяного світла на частинках: *a* – дрібних, розміром менших за  $1/10$  довжини хвилі падаючого світла; *б* – крупних, розміром близько  $1/4$  довжини хвилі падаючого світла; *с* – великих, більших за довжину хвилі падаючого світла

Форма частинок та коефіцієнт заломлення також впливають на картину та інтенсивність розсіювання. Сферичні частинки розсіюють “вперед” більше світла, ніж частинки у формі кілець, голоч тощо. Коефіцієнт заломлення частинок ( $n_1$ ) характеризує кут, на який відхиляється промінь світла, що проходить через межу з іншим середовищем (найчастіше – рідиною). Для того, щоб розсіювання було можливим, коефіцієнт заломлення частинок ( $n_1$ ) має відрізнитись від коефіцієнта заломлення рідини ( $n$ ). Чим більша різниця – тим сильнішим буде розсіювання.



При вимірюванні в однакових умовах і на тому ж приладі параметри  $n_l$ ,  $n$ ,  $r$ ,  $\beta$  постійні, а рівняння Релея (3.3) має вигляд:

$$I_p = I_0 k \frac{NV^2}{\lambda^4} \quad (3.4)$$

де  $k$  – коефіцієнт пропорційності.

Із одержаного рівняння виходить, що інтенсивність розсіяного світла швидко збільшується зі зменшенням довжини хвилі падаючого світла. Крім числа частинок на величину  $I_H$  впливає їх розмір, що спричиняє труднощі в практичній нефелометрії. Тому велике значення має спосіб приготування суспензії: дотримання концентраційних умов, температури, порядку і швидкості змішування розчинів, введенню захисних колоїдів тощо. Виконання цих умов дає змогу одержати суспензії приблизно однакові за об'ємом частинок. Якщо  $\lambda$  і  $V$  постійні, тоді:

$$I_p = I_0 k' N \quad (3.5)$$

Тобто інтенсивність потоку розсіяного світла пропорційна числу частинок у суспензії. Якщо виразити концентрацію як число частинок в одиниці об'єму:

$$C = \frac{N}{N_A V},$$

де  $V$  – об'єм суспензії,  $N_A$  – число Авогадро;

і підставити  $N = CN_A V$  у рівняння (3.5), одержимо:

$$I_p = I_0 k' CN_A V \quad (3.6)$$

Для постійного об'єму рівняння (3.5) прийме вигляд:

$$I_p = k'' I_0 C \quad (3.7)$$

Інтенсивність розсіяного світла пропорційна концентрації частинок в суспензії. Рівняння (3.7) лежить в основі кількісного нефелометричного визначення. З (3.7) маємо:

$$\frac{I_p}{I_0} = k'' C \quad (3.8)$$

При проведенні нефелометричного аналізу спочатку будують калібрувальний графік для серії стандартних суспензій, потім нефелометрують досліджувану суспензію і за

калібрувальним графіком знаходять концентрацію визначуваної речовини.

Калібрувальний графік можна побудувати в координатах  $I_P/I_0=f(C)$ ; в описах до деяких прикладів рекомендують будувати графік в координатах  $A_y=f(-lgC)$ ; калібрувальний графік являє собою пряму лінію у відповідності до рівняння (3.8):

$$-lg \frac{I_P}{I_0} = -lg C - lg k'$$

Величину  $-lg \frac{I_P}{I_0}$  називають уявною оптичною густиною  $A_y$ .

Отже, чим більша концентрація  $C$ , тим менша  $A_y$ , тобто більша інтенсивність розсіяного світла.

Колір завислих частинок та рідини так само має значення при детектуванні розсіяного випромінювання. Забарвлена речовина поглинає світло в певних діапазонах видимої області спектра, змінюючи тим самим властивості як відбитого світла, так і того, що проходить крізь розчин. Унаслідок цього частина розсіяного світла не попадає на детектор.

Із збільшенням концентрації частинок інтенсивність розсіювання зростає. Разом з тим зростає і множинне розсіювання та поглинання світла сусідніми частинками. Коли концентрація досягає певного критичного рівня, визначуваний рівень розсіяного світла та світла, що проходить через систему різко падає. Це значення концентрації називають верхньою межею вимірювання мутності. Діапазон вимірювань можна збільшити шляхом зменшення оптичного шляху між джерелом світла та детектором.

Нефелометричний метод аналізу використовують для вимірювання концентрації речовин, нерозчинних у воді, але які утворюють стійкі суспензії (сульфати, хлориди та ін.). Цей метод може ефективно застосовуватись для визначення малих концентрацій досліджуваної речовини (не більше 100 мг/дм<sup>3</sup>).

### **Турбідиметричні дослідження**

При турбідиметричних вимірюваннях для оцінки інтенсивності світлового потоку, що пройшов через розчин ( $I_P$ ), використовують рівняння:

$$I_{II} = I_0 e^{-\tau \cdot l},$$

де  $I_0$  – інтенсивність світлового потоку, що падає;  $\tau$  – коефіцієнт мутності розчину;  $l$  – товщина шару розчину.

Коефіцієнт мутності  $\tau$  пропорційний концентрації завислих частинок, тому основне рівняння турбідиметрії має вигляд, аналогічний рівнянню Бугера-Ламберта-Бера:

$$I_{II} = I_0 10^{-KIC},$$

де  $K$  – молярний коефіцієнт мутності розчину;  $C$  – концентрація завислих частинок в розчині.

### ***Умови проведення нефелометричного та турбідиметричного аналізів***

При нефелометричному та турбідиметричному аналізі необхідно дотримуватись певних умов:

- оскільки при нефелометрії використовують сильно розведені розчини, то зависі, які отримують повинні мати гранично низьку розчинність. Суттєву похибку може внести наявність у досліджуваній системі мікробульбашок газу;
- одержання достовірних результатів при аналізі суспензій залежить від методики отримання суспензій та відтворюваності їх оптичних властивостей. На розміри частинок та оптичні властивості суспензій впливають наступні фактори:
  - концентрація іонів, які утворюють осад;
  - відношення між концентраціями розчинів, що змішують;
  - порядок змішування розчинів;
  - швидкість змішування;
  - час, необхідний для одержання максимальних значень мутності;
  - стабільність дисперсії;
  - присутність сторонніх електролітів, неелектролітів;
  - температура;
  - наявність захисних колоїдів.
- зависі мають бути стійкими в часі і не розділяться на фракції при стоянні.

## Апаратура для нефелометричного та турбідиметричного аналізу

Абсолютні значення інтенсивностей падаючого та розсіяного світла можна знайти тільки за допомогою складних приладів (наприклад, тиндальметрів), а одержані результати вимагають уведення цілого ряду поправок. Окрім того, при визначенні абсолютних значень інтенсивності світла необхідно користуватись для освітлення монохроматичним випромінюванням. Тому широкого розповсюдження набули відносні методи нефелометрії.

Розв'язок проблеми полягає у тому, щоб визначити кількість світла, розсіяного під кутом до падаючого світла, а потім співвідносити кількість світла, розсіяного під кутом із реальною мутністю зразка. Вважається, що кут  $90^\circ$  дозволяє забезпечити максимальну чутливість до розсіювання на частинках, саме тому більшість сучасних приладів визначають розсіювання під кутом  $90^\circ$ . Такі прилади називають *нефелометрами* або *нефелометричними турбідиметрами*, щоб наголосити на їх відмінність від звичайних турбідиметрів, які визначають співвідношення між кількостями поглинутого випромінювання та тивпромінювання, яке пройшло крізь систему.

### 13.4. Спектроскопічні методи

Спектроскопічні методи аналізу – це один із найбільш значущих розділів сучасної хімії. За допомогою спектроскопічних методів одержують інформацію про хімічний склад речовини, структуру її поверхні, ступінь заповнення енергетичних рівнів, ступені окиснення, хімічну активність тих чи інших атомів тощо. Тому, в загальному, можна говорити, що **спектральний аналіз (спектроскопія)** – це сукупність методів аналізу, які базуються на вивченні спектрів взаємодії досліджуваної речовини з електромагнітним випромінюванням.

До спектроскопічних можна віднести цілу низку фізико-хімічних методів аналізу. Наочне представлення про це може надати діаграма Пропста, наведена на рис. 3.9.



Рис. 3.9. Діаграма Пропста (Galwey A.K., Brown M.E., 1999)

Стрілки, зображені на діаграмі в напрямку до твердого тіла, відповідають первинним частинкам. Стрілки, що направлені назовні – вторинним частинкам, які надають інформацію про властивості цього твердого тіла. Таких комбінацій 36, хоча кількість можливих експериментальних методів значно більша. Це пов'язано з тим, що кожній комбінації стрілки, спрямованої до твердого тіла зі стрілкою, що спрямована назовні, може відповідати не один, а декілька спектроскопічних методів.

### Електромагнітний спектр

Сукупність усіх частот (довжин хвиль) електромагнітного випромінювання називають *електромагнітним спектром*, у якому можна виділити відповідні області (табл.3.3).

Протяжність окремих ділянок спектру обмежується способом одержання випромінювання або способом його реєстрації. Найчіткіші межі можна встановити для видимого світла. Протяжність ультрафіолетової області (УФ-області) у бік коротших довжин хвиль обмежується значенням 200 нм, оскільки нижче починається поглинання УФ-випромінювання повітрям, тому дослідження стають можливими лише у вакуумі.

Таблиця 3.3

## Області енергій електромагнітного випромінювання

Область спектру, $\lambda$	Процес	Спектроскопічні методи
$\gamma$ -випромінювання $10^{-4} \div 10^{-1}$ нм	ядерні реакції	ядерно-фізичні
рентгенівське випромінювання $0,1 \div 10$ нм	зміна стану внутрішніх електронів	рентгенівські
вакуумне УФ-випромінювання $10 \div 180$ нм	зміна стану валентних електронів	вакуумна УФ-спектроскопія
УФ-випромінювання $180 \div 400$ нм	зміна стану валентних електронів	оптична УФ-спектроскопія
видима область $400 \div 750$ нм	зміна стану валентних електронів	спектроскопія видимої області
ІЧ випромінювання $10^3 \div 10^6$ нм	зміна коливальних станів молекул	ІЧ-спектроскопія, спектроскопія комбінаційного розсіювання
мікрохвильове випромінювання $10^{-3} \div 10^{-1}$ м	зміна обертальних станів молекул	мікрохвильова спектроскопія
радіохвильове випромінювання $0,1 \div 10$ м	зміна спінів ядер та електронів у магнітному полі	ядерний магнітний резонанс, електронний парамагнітний резонанс

\*Короткова Е.И., Гиндуллина Т.М., Дубова Н.М., Воронова О.А. Физико-химические методы исследования и анализа: учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2011. – 168 с.

**Характеристики електромагнітного випромінювання**

Електромагнітне випромінювання має подвійну природу. В одних випадках воно поводить себе як фізичне поле з неперервними властивостями (заломлення, інтерференція,

дифракція, відбиття, розсіювання), опис яких базується на хвильовій природі випромінювання. В інших випадках електромагнітне випромінювання проявляє себе як потік частинок (квантів), і такі явища, як випромінювання та поглинання квантів молекулами описуються корпускулярною теорією.

Поширення у просторі електромагнітного поля, в якому напруженість електричного й індукція магнітного полів змінюються періодично, називається *електромагнітною хвилею*. Вектори напруженості  $E$  і магнітної індукції  $B$  в електромагнітній хвилі у будь-якій точці простору завжди взаємно перпендикулярні, оскільки лінії напруженості електричного поля охоплюють лінії індукції магнітного поля. Крім того, вони перпендикулярні й до напрямку поширення хвиль (до вектора швидкості  $v$ ). Отже, електромагнітні хвилі – поперечні. Гармонічна електромагнітна хвиля графічно зображується у вигляді двох синусоїд, які лежать у взаємно перпендикулярних площинах (рис. 3.10).

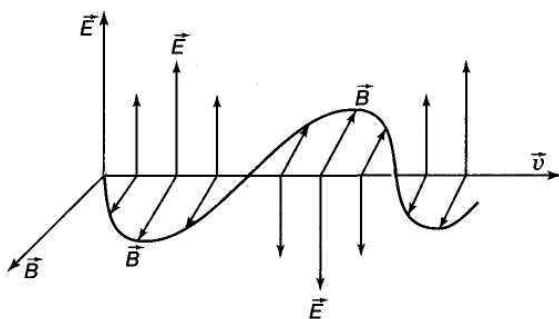


Рис. 3.10. Схематичне зображення електромагнітної хвилі

Одна синусоїда відображає коливання вектора напруженості  $E$  електричного поля, а друга – вектора індукції  $B$  магнітного поля (обидва вектори коливаються в однаковій фазі).

Швидкість електромагнітних хвиль виявилась рівною швидкості поширення світла у вакуумі. Цей результат дав можливість англійському фізику Д. Максвеллу висловити припущення, що світло є окремим випадком поширення електромагнітного поля.

До хвильових характеристик випромінювання відносять:

- довжина хвилі ( $\lambda$ ) – найменша відстань між точками, що коливаються в однаковій фазі;
- частота ( $\nu$ ) – кількість коливань електричного поля за 1 секунду, вимірюють у герцах ( $1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$ );
- хвильове число ( $\bar{\nu}$ ) – кількість хвиль, що приходить на 1 см. Якщо довжина хвилі виражена в сантиметрах, то:

$$\bar{\nu} = 1/\lambda \text{ (см}^{-1}\text{);}$$

- амплітуда,  $A$  – максимальне значення вектора електричного поля;
- швидкість,  $C_i$  – швидкість поширення випромінювання у середовищі (у вакуумі швидкість світла максимальна і становить 300000 км/с).

З точки зору корпускулярної теорії, характеристикою електромагнітного випромінювання є енергія фотона. Кожен фотон має енергію:

$$E = h\nu = mc^2$$

де  $h$  – стала Планка, що дорівнює  $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с.

Потік фотонів з однаковою частотою (енергією) називають монохроматичним випромінюванням, з різною – поліхроматичним.

### Елементи вчення про спектри. Види спектральних ліній

Розкладання світла в призмі називають дисперсією світла, а зображення, що створює призма – оптичним спектром (рис. 3.11).



Рис. 3.11. Розкладання білого світла трикутною призмою; утворення спектральної смуги



Для вимірювання довжин хвиль світлових променів у спектральному аналізі прийнята одиниця в 10 000 разів менша за мікрон, яку називають ангстремом, позначається Å. Але останнім часом часто використовують нанометри (нм):

$$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}; \quad 1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10 \text{ Å};$$

Весь інтервал оптичного спектра розподіляється між різними видами променів:

- 100÷2 000 Å – область коротких УФ променів (область Шумана);
- 2 000÷4 000 Å – область УФ випромінювання;
- 4 000÷7 500 Å – видима ділянка спектра;
- 7 500÷250 000 Å – область ближнього ІЧ випромінювання;
- більше за 250 000 Å – область “відбитків пальців” та дальніх ІЧ променів.

Спектри випромінювання можна поділити на три основні групи (рис. 3.12).

**Неперервні спектри.** Неперервні спектри спостерігаються у випромінюванні всіх речовин, що знаходяться в твердому чи рідкому стані. Вигляд неперервних спектрів практично не залежить від складу речовини, яка випромінює, але дуже сильно залежить від температури, до якої речовина нагріта. При низьких температурах випромінюється головним чином інфрачервоне випромінювання; з підвищенням температури починають з’являтися і більш короткохвильові промені. При температурах вищих за 500 °С з’являються лише видимі промені, причому спочатку тільки червоні, потім жовті, зелені, голубі і т.д. При температурі вищій за 2000 °С розпечене тіло здається білим і в його спектрі можна спостерігати всі кольори.

**Лінійчасті спектри.** Лінійчасті спектри спостерігаються у випромінювання газів та пари. Вони складаються з окремих яскравих ліній, що розташовані в різних ділянках спектра. Такі спектри специфічні, тобто їх вигляд суттєво залежить від речовини, яка випромінює.

**Смугасті спектри.** Спектр складається з окремих смуг, розділених темними ділянками. Кожна смуга – сукупність великої кількості смуг, розділених темними ділянками. Такі

спектри, зазвичай, характерні для молекул не зв'язаних або слабо зв'язаних між собою.

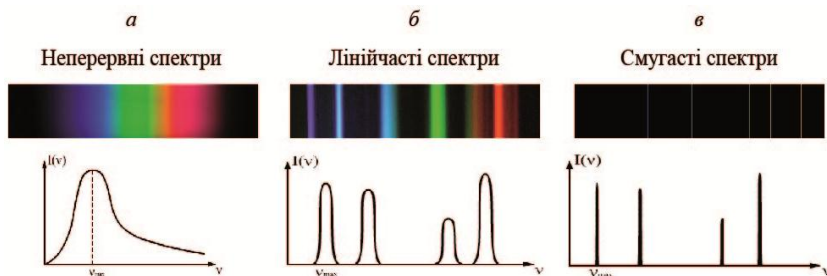


Рис. 3.12. Види спектрів випромінювання

Окрім цього варто виділити так звані «останні» спектральні лінії. Вони використовуються для розшифровки спектрів. **Останні лінії** – це такі лінії визначуваного елемента, які останніми зникають зі спектру проби при зменшенні в ній концентрації цього елемента. Останні лінії всіх елементів добре відомі та наведені в атласах спектральних ліній.

Залежно від способу реєстрації спектра, складу зразка та характеру збудження порядок зникнення спектральних ліній при зменшенні концентрації визначуваного елемента може змінитись. Наприклад, найбільш чутливі лінії оксигену чи сульфуру лежать у вакуумній ділянці спектра, а в більшості таблиць в якості останніх наводяться не ці лінії, а ті (з яскравих), що лежать у видимій та близькій УФ областях. Варто зазначити, що лінії, які є останніми, не завжди найбільш інтенсивні в спектрі. За великих концентрацій останні лінії можуть бути сильно послаблені реабсорбцією (самопоглинанням).

**Аналітичні лінії.** Вибір ліній для аналізу залежить від області концентрацій, в якій проводять вимірювання, від характеру спектра та інших умов експерименту. Інтенсивність спектральної лінії пов'язана з концентрацією елемента в зразку емпіричним рівнянням, яке називають **рівнянням Ломакіна-Шейбе**:

$$I = aC^b$$

Величина  $b$ , що характеризує ступінь самопоглинання, є функцією концентрації і при її збільшенні змінюється неперервно від 0 до 1, проте, в кожній конкретній аналітичній задачі може вважатися сталою. Величина  $b$  служить мірою концентраційної чутливості. Максимальна концентраційна чутливість досягається за умови  $b=1$ . В окремих випадках  $b$  може бути більшим за 1, що пов'язано зі зміною режиму розряду при вимірюванні концентрації елемента.

При визначенні великих концентрацій варто обирати аналітичні лінії, які відповідають переходам між високо розташованими рівнями, щоб концентраційна чутливість не була зменшена самопоглинанням. Під час аналізів у області малих концентрацій як аналітичні лінії можуть бути обрані останні лінії елемента, якщо навіть вони резонансні, оскільки при малих концентраціях самопоглинання незначне.

При аналітичних вимірюваннях визначають не абсолютні інтенсивності спектральних ліній, а пропорційні їм величини. Для правильної побудови на основі цих вимірювань градуовального графіка необхідне точне відтворення умов збудження та реєстрації спектрів еталонів та проб. Однак, цього можна уникнути, якщо замість вимірювання енергії однієї спектральної лінії вимірювати відношення цієї енергії до енергії іншої спектральної лінії. Цю другу лінію, яку називають **лінією порівняння**, необхідно вибирати так, щоб відношення інтенсивності пари аналітична лінія/лінія порівняння залежало лише від концентрації визначуваного елемента та не залежало від умов збудження і реєстрації спектра. Найчастіше в якості лінії порівняння обирають лінію основного компонента проби чи лінію **внутрішнього стандарту** – компонента, вміст якого у всіх зразках, які використовують для побудови градуовального графіка, а також в аналізованому зразку, однаковий. Найчастіше це компонент основи; за відсутності відповідного компонента внутрішній стандарт необхідно ввести спеціально.

**Гомологічні лінії.** Вибір аналітичної лінії та лінії порівняння повинен відповідати певним умовам, щоб відношення інтенсивності цих ліній не було чутливим до змін умов розряду і визначалось співвідношенням концентрацій. Ці умови наступні: допустимою вважається різниця енергій

збудження в 1 eВ, довжини хвиль мають бути достатньо близькими. Нарешті, вимірювання відносної інтенсивності буде точнішим в тому випадку, якщо порівнювані інтенсивності не дуже сильно відрізняються між собою. Можна умовно прийняти, що їх відношення не повинне перевищувати 10.

### 13.5. Атомно-абсорбційна спектроскопія

Метод атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС) в сучасній науці основний, а в багатьох випадках, і арбітражний метод при визначенні вмісту металів в об'єктах навколишнього природного середовища, харчових продуктах, продовольчій сировині та інших об'єктах.

Нижче наведені деякі дані, які ілюструють значення методу ААС в аналітичному контролі.

Таблиця 3.4

Визначення “слідових” кількостей елементів методом ААС\*

Об'єкт аналізу	Визначувані елементи	Нормативний документ
Природні води	Cd, Ni, Pb, Zn, Cu	Міжнародний стандарт ISO 8288
Сировина і продукти харчування	Cd, Fe, Pb, Zn, Cu	Міждержавний стандарт ГОСТ 30178-96
Плоди, овочі та продукти їх переробки	Cd, Pb, Zn, Hg, Fe	Міжнародні стандарти ISO 6561, 6633, 6636/2, 6637, 9526

\* Алемасова А.С. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. Учебное пособие / Алемасова А.С., Рокун А.Н., Шевчук И.А. – Донецк: Изд-во Донецкого национального университета, 2003. – 327 с.

Кількісний аналіз речовини за спектрами абсорбції (поглинання) базується на існуванні функціональної залежності між концентрацією елемента в поглинаючому шарі та інтенсивністю лінії поглинання. Тому для виконання атомно-абсорбційного аналізу необхідно провести наступні маніпуляції зі зразком:

- випарувати;
- нагріти газ, що утворюється, до температури при якій відбудеться повна (або хоча б часткова) дисоціація молекул, які містять визначувані елементи;
- збудити спектр одержаних вільних атомів у плазмі

Атомно-абсорбційний аналіз характеризується високою чутливістю, хорошою відтворюваністю результатів, експресністю. ААС застосовують для визначення як слідів ( $6 \div 10 \%$ ), так і макрокількостей приблизно 70 елементів у різноманітних об'єктах.

### Принцип методу

Метод ААС ґрунтується на властивості вільних атомів у незбудженому стані поглинати (звідки й назва – абсорбційний) кванти електромагнітного випромінювання, які за частотою і рівнем енергії характерні тільки для даного виду атомів. Кванти електромагнітної енергії, що випромінюють атоми досліджуваного елемента, електрони яких зі збудженого стану переходять на нижчий енергетичний рівень, можуть бути поглинуті тільки вільними не збудженими електронами атомів цього ж елемента. Метод належить до спектральних оптичних методів аналізу, тому підпорядковується основному закону світлопоглинання – закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_1} = k l C \quad (3.9)$$

де  $A$  – оптична густина (абсорбція світла);  $I_0$  – інтенсивність випромінювання джерела;  $I_1$  – інтенсивність світла, яке пройшло через досліджуване середовище;  $k$  – коефіцієнт атомного поглинання;  $l$  – товщина досліджуваного середовища;  $C$  – концентрація досліджуваних атомів.

Як видно із формули (3.9), оптична густина розчину досліджуваного елемента прямо пропорційно залежить від концентрації, тому може бути використана для його кількісного аналітичного визначення. На практиці часто трапляються випадки невиконання лінійності цього закону, що пов'язано з апаратною недосконалістю й фізико-хімічними процесами в досліджуваному середовищі.

При використанні закону Бугера-Ламберта-Бера для ААС необхідно пам'ятати про деякі особливості методу. По-перше, оскільки хмара атомної пари, на відміну від розчину в кюветі, не має чітких меж, то під  $l$  варто розуміти “ефективну” товщину поглинаючого шару. По-друге, величина  $C$  мала б виражати концентрацію вільних атомів визначуваної речовини в газовій фазі атомізатора  $C_{am}$ , а не концентрацію визначуваної речовини в розчині досліджуваного зразка. Тому в методі ААС прийнято, що за постійних умов атомізації ефективна товщина поглинаючого шару  $l$  величина стала, а концентрація вільних атомів в атомізаторі  $C_{am}$  прямо пропорційна концентрації визначуваної речовини  $C$  в зразку:

$$A = kC, \quad (3.10)$$

де  $C$  – концентрація речовини в розчині;  $k$  – коефіцієнт, що включає ефективну товщину поглинаючого шару, коефіцієнт переходу від  $C_{am}$  до  $C$  та деякі інші фактори. На відміну від молярного коефіцієнта поглинання  $\epsilon$ , який є фундаментальною характеристикою речовини, коефіцієнт  $k$  в атомній абсорбції характеризує, головним чином, умови аналізу і щоразу визначається експериментально шляхом градування.

Для вимірювання величини атомного поглинання ( $A$ ) необхідно дотримуватися двох умов Уолша (рис. 3.13):

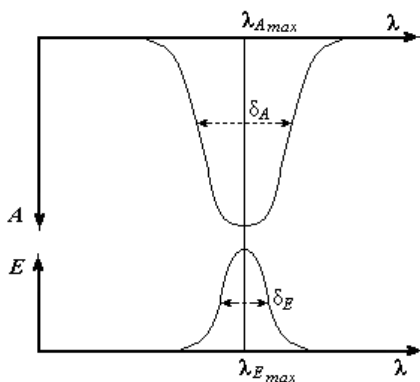


Рис. 3.13. Умови Уолша

1. Довжина хвилі, що відповідає максимальному поглинанню атомних парів ( $\lambda_{Amax}$ ), повинна дорівнювати довжині хвилі максимальної інтенсивності випромінювання джерела ( $\lambda_{Emax}$ ).
2. Напівширина лінії поглинання атомних парів ( $\delta_A$ ) повинна бути удвічі більшою від напівширини лінії випромінювання джерела ( $\delta_E$ ).

У випадку невиконання першої умови атомна абсорбція взагалі не відбувається. Якщо не виконується друга умова, то атомами поглинається лише мала частина випромінювання джерела. Це призводить до різкого погіршення чутливості атомно-абсорбційного аналізу.

### Апаратура для атомно-абсорбційної спектрофотометрії

В апаратурному відношенні атомно-абсорбційні спектрофотометри поділяють на два основних типи: одноканальні й багатоканальні. Вони відрізняються між собою тим, що, використовуючи спектрофотометри першого типу, можна проводити аналіз тільки одного, а другого типу – двох і більше елементів. Крім того, спектрофотометри можуть бути одно- і двопробовими. Перевагу надають двопробовим як більш точним, чутливим і надійним. Схематичне зображення одноканального однопробового спектрофотометра див. на рис. 3.14.

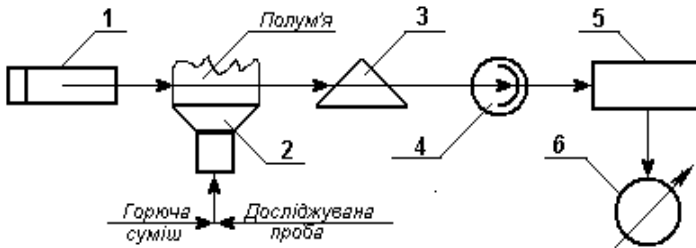


Рис. 3.14. Блок-схема одноканального однопробового атомно-абсорбційного спектрофотометра

Світловий промінь від джерела спектрального випромінювання (1) проходить через атомні пари, які утворює атомізатор (пальник) (2), монохроматор (3) і потрапляє на сенсор фотодетектора (4), що виділяє аналітичний сигнал у

вигляді струму, який після підсилювача (5) фіксується реєструючим пристроєм (6).

Робота двопробеневого спектрофотометра (рис. 3.15) відрізняється тим, що частина електромагнітного випромінювання з лампи (1) через систему дзеркал (7) в обхід атомізатора попадає на монохроматор (3), а потім на детектор (4), підсилювач (5) і реєстратор (6). Енергія обох променів реєструється і в кінцевому випадку подається як різниця величин сигналів, що дає змогу уникнути окремих помилок, пов'язаних з перешкодами вимірювання.

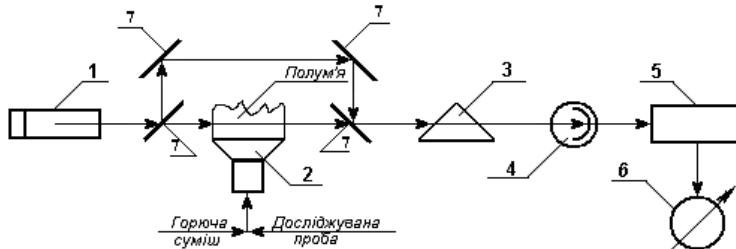


Рис. 3.15. Блок-схема одноканального двопробеневого атомно-абсорбційного спектрофотометра

### Джерела спектрального випромінювання

Як джерела електромагнітного випромінювання в атомно-абсорбційній спектроскопії найбільш уживані лампи з порожнистим катодом (рис. 3.16).

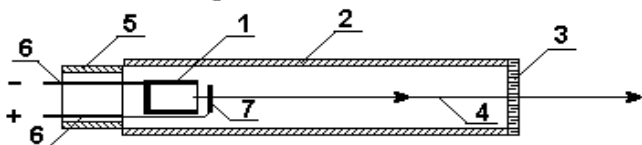


Рис. 3.16. Спектральна лампа з порожнистим катодом

Катод (1) таких ламп виготовляють у вигляді пустотілого циліндра з матеріалу визначуваного елемента (в основному металу чи сплаву) або сполуки, яка його містить. Лампа має вигляд скляної циліндричної колби (2), в передню частину якої вварене кварцове скло (3), через нього проходить випромінювання (4). Колба герметично з'єднана з металевим



цоколем (5). Металеві контакти цоколя (6) підводять живлення до лампи. Об'єм лампи заповнений інертним газом (аргоном або гелієм). Між катодом, анодом (7), який виготовлений у вигляді кільця та джерелом струму прикладається стабільна напруга 400÷600 В, у результаті чого інертний газ іонізується й позитивно заряджені частинки притягуються катодом. Вони з великою швидкістю, ударившись об нього, вибивають вільні атоми елемента, який досліджують. Останні, співударяючись з іншими частинками, дістають надлишкову енергію, що призводить до їх збудження.

Перейшовши в незбуджений стан, атоми випромінюють кванти енергії. Це випромінювання має вигляд лінійчастого спектра (рис. 3.17), з якого монохроматором спектрофотометра виділяють резонансну лінію, на якій проводять аналітичне визначення досліджуваного елемента. На даний час створено лампи з порожнистим катодом приблизно для 70 елементів.

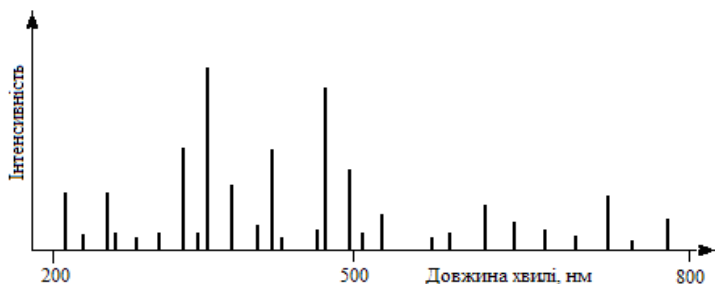


Рис. 3.17. Загальний вигляд лінійчастого спектра випромінювання

Іншими, за важливістю використання, є безелектродні (газорозрядні) лампи з високочастотним розігрівом (рис. 3.18).

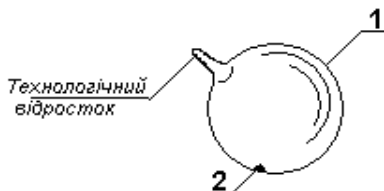


Рис. 3.18. Безелектродна спектральна лампа

Кулеподібний балон (1) такої лампи, діаметром приблизно 2 см, виготовляють з кварцового скла і заповнюють інертним газом під низьким тиском. Усередину лампи вносять незначну кількість металу або легкоплавкої сполуки (2) визначуваного елемента (переважно йодиду). Збуджують атоми елемента за допомогою височастотного (200 МГц) генератора, в резонансній контур якого вставляють лампу. Даний тип ламп випромінює лінійчастий спектр, інтенсивність ліній якого значно вища за випромінювання ламп з порожнистим катодом, проте стабільність електромагнітного випромінювання менша.

### Атомізатори в методі ААС

Основна функція атомізаторів ААС полягає у перетворенні об'єкта дослідження у стан атомної пари і чим ефективніший цей процес, тим більша чутливість вимірювання. Переводять досліджувані речовини в атомарний стан шляхом їх нагрівання до  $1900\div 3000$  °С. Для цього найчастіше використовують два основних типи атомізаторів – полум'яні та електротермічні.

**Полум'яний атомізатор** уперше використано А. Уолшем. У спрощеному вигляді його схематично подано на рис. 3.19. Горюча суміш, потрапляючи в камеру пальника (атомізатора) (1), змішується з аерозолем досліджуваної проби і ламінарним потоком, через щілину (2) потрапляє в зону горіння. Через полум'я (3), яке містить вільні атоми визначуваного елемента, проходить спектральне випромінювання з інтенсивністю  $I_0$ .

Під час абсорбції частини світла вільними атомами його інтенсивність зменшується до  $I_1$ . За дотримання у дослідженнях основного закону світлопоглинання, довжина щілини пальника прямо пропорційна величині аналітичного сигналу.

Як горючий газ у полум'яних атомізаторах використовують три види сумішей: пропан – повітря, ацетилен – повітря й ацетилен – монооксид нітрогену ( $N_2O$ ). Перша суміш найбільш низькотемпературна (температура полум'я 1920 °С). Полум'я стабільне і має високу пропускну здатність в області 200 нм. У такому полум'ї добре атомізуються лужні метали, а також Купрум, Аргентум, Аурум, Цинк, Кадмій, Манган і Ферум.

Для атомізації інших елементів, у тому числі лужних і лужноземельних, використовують більш високотемпературне полум'я суміші ацетилен – повітря (максимальна температура полум'я 2300 °С). Полум'я легко регулюється від відновного до окиснювального, має слабку власну емісію і високу пропускну здатність в області від 200 нм.

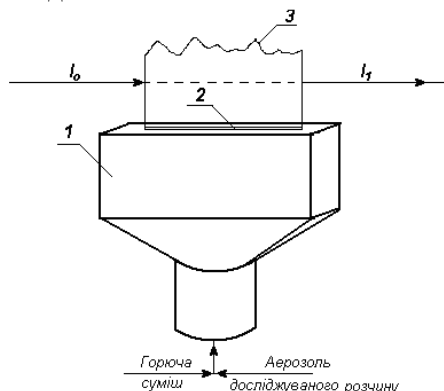


Рис. 3.19. Схематичне зображення полум'яного атомізатора

Амос М. у 1966 р. запропонував використовувати суміш ацетилен – монооксид нітрогену (максимальна температура полум'я 2950 °С). З того часу стало можливим аналізувати майже всі елементи таблиці Д.І. Менделєєва. Для даного типу полум'я характерний дуже високий відсоток елементів, які знаходяться в атомарному стані порівняно з усіма відомими горючими сумішами. Полум'я також володіє високою пропускну здатністю в області довжин хвиль, що використовуються в атомно-абсорбційному аналізі: 190÷850 нм. Недоліки запропонованої суміші – велика власна емісія, а також високий ступінь іонізації окремих елементів.

Усі зазначені вище типи полум'я під час використання в атомно-абсорбційному аналізі дозволяють у ламінарному режимі спрямовувати аерозоль досліджуваної проби в зону атомізації. Ламінарне полум'я складається з трьох зон (рис. 3.20). Першу (внутрішню) зону (1) називають первинною реакційною зоною. У ній проходять реакції піролізу горючого газу. За висотою ця зона сягає близько 1 мм, з температурою не

вище 1000 °С. При таких низьких температурах атомізація практично не відбувається, тому цю зону для вимірювань не використовують. Друга зона (середня) (2) – зона внутрішнього конуса містить надлишок горючого газу, що призводить до протікання відновних процесів. Зовнішню зону (3) називають вторинною реакційною зоною.

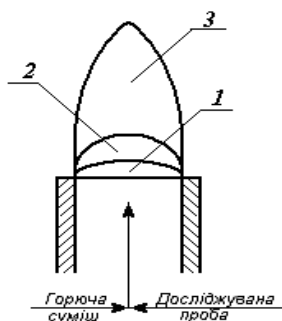


Рис. 3.20. Зони горіння при полум'яній атомізації

Для аналізів переважно використовують другу зону, полум'я якої найстабільніше і вносить найменше шумів у абсорбційний сигнал.

Полум'яні системи для атомно-абсорбційної спектроскопії порівняно з електротермічними крацці: вони прості й широко розповсюджені, дозволяють швидко провести вимірювання концентрації зразків, використовуючи просту техніку введення розчину в атомізатор. Проте полум'яній атомізації властиві окремі недоліки, що обмежують її застосування при визначенні малих концентрацій елементів.

У 1960 р. радянський учений Львов Б.В., а пізніше німецький дослідник Массман Г. створили новий тип атомізатора – *електротермічний*, який має форму графітової пічки, конструкція якої подана на рис. 3.21. Вона виготовлена у вигляді циліндра (1) зі спектрально чистого графіту. Усередину графітової печі за допомогою дозатора подають рідку досліджувану проба через отвір (3). Після цього через масивні графітові втулки (2) (на рисунку для візуального сприйняття вони зображені віддалено від печі, а насправді знаходяться в електричному й тепловому контакті з нею) подають струм

низької напруги (12÷30 В) і великої сили (до 400 А), який регулюється електронною системою.

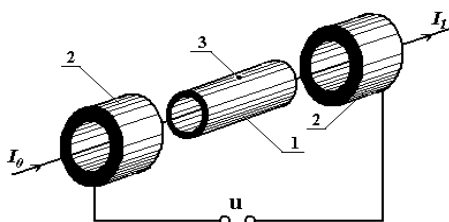


Рис. 3.21. Графітовий атомізатор

Необхідно пам'ятати, що графіт за високих температур на повітрі згорає, тому через систему отворів у зону нагріву подають інертний газ (переважно аргон), який блокує розжарену піч від кисню повітря.

Атомізацію досліджуваної проби в електротермічних атомізаторах проводять за спеціальними температурно-часовими програмами (рис. 3.22). Першу стадію атомізації проби – висушування, проводять при температурах 70÷80 °С, не допускаючи розпорощування, до повного висихання досліджуваної проби. Цей процес відбувається протягом декількох десятків секунд і залежить від об'єму проби.

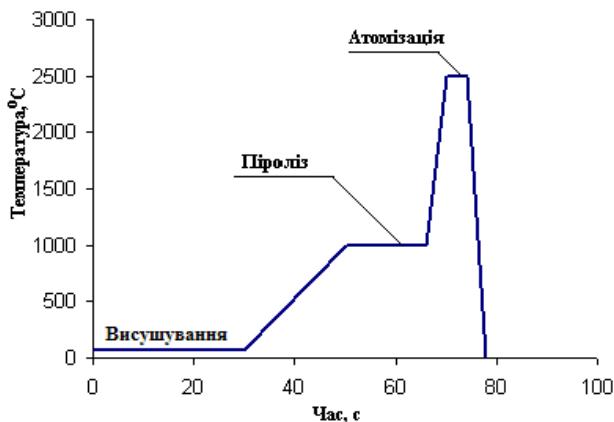


Рис. 3.22. Загальний вигляд програми для електротермічної атомізації досліджуваних зразків

Друга стадія – піроліз. Одна з найважливіших стадій, у результаті перебігу якої проходять процеси руйнування органічних речовин – мінералізація проби, а також відгонка „матриці”, що призводить до зменшення її впливу на аналітичний сигнал. Дану стадію проводять переважно за температур 500÷1500 °С (при вищих можливі втрати аналізованого елемента). Тривалість піролізу проби – до 10 с.

Остання стадія електротермічної атомізації – власне сама атомізація. Її проводять при високих температурах, величини яких залежать від природи елемента.

Електротермічна атомізація має низку переваг перед полуменною:

- суттєве збільшення чутливості (на 2÷3 порядки);
- мала витрата досліджуваного матеріалу (5÷100 мкдм<sup>3</sup> у порівнянні з 1÷3 см<sup>3</sup> у полум’яному атомізаторі);
- набагато більший спектр досліджуваних елементів.

До недоліків електротермічної атомізації необхідно віднести значний рівень неселективних перешкод, вищі вимоги до кваліфікації операторів і більший час одиничного вимірювання.

### **Метрологічні характеристики атомно-абсорбційного методу аналізу**

**Чутливість визначення.** Цей параметр метрологічної характеристики методу ( $k$ ) визначається величиною кута нахилу лінійної частини калібрувальної характеристики (графіка), зображеної на рис. 3.23 – тангенсом кута нахилу:

$$k = \operatorname{tg} \alpha = \frac{dA}{dC}, \quad (3.11)$$

де  $k$  – чутливість визначення;  $\alpha$  – кут нахилу;  $A$  – величина абсорбції (оптичної густини);  $C$  – концентрація досліджуваного елемента.

Безперечно, чим більшою буде залежність абсорбції світла від концентрації вимірюваного елемента, тим вищою буде чутливість його визначення і навпаки.

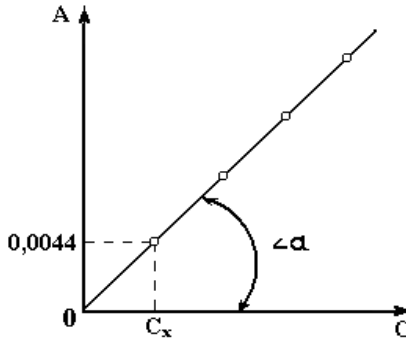


Рис. 3.23. Загальний вигляд градуувальної характеристики

**Характеристична концентрація.** Цей термін введений в атомно-абсорбційний аналіз для характеристики чутливості визначення і трактується як та концентрація досліджуваного елементу в розчині, яка під час його аналізу дає абсорбцію світла  $A=0,0044$  або його поглинання  $(1 - T)=1\%$  (рис. 3.23).

Чутливість і характеристична концентрація для різних елементів різна і коливаються в широких межах. Ці показники залежать від імовірності електронного переходу, ефективності атомізатора, якості монохроматорів і типу спектрофотометрів.

Для полум'яних методів атомізації характеристичні концентрації різних елементів коливаються в межах  $0,01 \div 10$  мкг/см<sup>3</sup>.

Поліпшенню чутливості сприяють такі чинники:

- вибірковість аналітичної резонансної лінії від інших близьких за довжиною хвилі ліній (досягається зменшенням ширини щілин монохроматора);
- збільшення кількості й дисперсності аерозолі, який вносять в атомізатор за одиницю часу;
- оптимізація умов атомізації, а саме: співвідношення пального – окисник, робочої висоти полум'я, введення спеціальних добавок;
- застосування більш вузькосмугових джерел (високочастотної безелектродної лампи, ламп підвищеної яскравості) або використання малих струмів під час роботи лампи з порожнистим катодом і газорозрядної лампи.

При визначенні високих концентрацій чутливість необхідно знижувати. Це досягається розведенням досліджуваного розчину, що зменшує або усуває матричні ефекти. Для цієї ж мети можна використовувати слабкіші аналітичні лінії, які нерідко мають ліпше співвідношення сигнал/шум і ширшу область визначуваних концентрацій, ніж найчутливіша резонансна лінія.

**Відтворюваність** аналітичного методу, в тому числі й атомно-абсорбційна спектроскопія, визначається випадковими похибками аналізу, що виникають на всіх стадіях аналітичного процесу, тобто як при попередній підготовці проби, так і при вимірюваннях атомної абсорбції.

Аналітичний сигнал схильний до короточасових флуктуацій (шумів) і повільніших, але помітніших коливань (дрейф у часі). Відтворюваність характеризується абсолютним стандартним відхиленням  $S$  або коефіцієнтом варіації (відносним стандартним відхиленням), вираженим у відносних відсотках. Для шумів джерела характерно те, що флуктуація сигналу сильніша при розпорошуванні полум'я нульового розчину і слабша – при введенні розчину, що містить визначуваний елемент.

Для однопроменевого спектрометра шум і дрейф світлового потоку після прогрівання лампи протягом 15–30 хвилин значно зменшуються. Для двопроменевих приладів шум джерела взагалі суттєвого впливу не має.

Шум, пов'язаний з нестабільністю електронної схеми, як правило, низький. Флуктуації власного поглинання пропорційні величині абсорбції полум'я і можуть бути знижені застосуванням більш окиснювального полум'я, вибором оптимальної робочої висоти полум'я, відповідного розчинника і зменшенням концентрації в розчині основних компонентів проби. Стабільність атомізації залежить від конструкції пальника, режиму горіння (найстабільніше горіння спостерігається у стехіометричному полум'ї), стабільності роботи системи розпилювач – пальник і процесів атомізації досліджуваного елемента.

**Достовірність** аналітичного методу характеризується відхиленням середнього результату великого числа визначень



від істинного (надійно встановленого) вмісту елемента у пробі, тобто вона тим більша, чим менша систематична похибка методу. Причини систематичних помилок, специфічних для аналізу методом атомної абсорбції, такі:

- часовий дрейф нульової лінії (зокрема для однопроменевих спектрометрів);
- часовий дрейф чутливості;
- впливи, викликані відмінністю валового складу проб і стандартних розчинів.

Дрейф чутливості, що призводить до систематичних похибок, потрібно по можливості, виключати. Це досягається раціональною методикою вимірювання:

- проведенням серії вимірювань за короткий проміжок часу,
- регулярним чергуванням вимірювань проби стандартного розчину та розчинника,
- регулярним розпорощуванням нульового розчину та перевіркою положення нульової лінії.

Дрейф чутливості можна виключити, застосовуючи, окрім раціональної методики вимірювання, й метод стандартних добавок, який типовий при роботі з неополум'яними атомізаторами. Розв'язання проблеми відтворюваності й правильності неополум'яних методів дає програмне управління температурою зі зворотним зв'язком, реєстрація інтегральної абсорбції й автоматизація дозування проби.

До систематичних похибок можуть призводити також впливи сторонніх компонентів, присутніх в аналізованих пробах.

**Межа виявлення.** Фізична суть параметра ( $C_{\text{визн}}$ ) – можливість визначення мінімальних концентрацій досліджуваного елемента або найменша концентрація елемента, яку прилад “відчуває” з певною статистичною достовірністю. В атомно-абсорбційному аналізі використовують переважно статистичну достовірність визначення, яка дорівнює 0,997. Це відповідає так званому критерію „три сігма”, або потроєному значенню стандартного відхилення флуктуацій фону.

Більш наглядно це показано на рис. 3.24. У лівій частині (область 1) схематично зображено флуктуації фонового сигналу,

середній (область 2) – аналітичний сигнал, який має добре співвідношення сигнал/шум і правій (область 3) – погане.

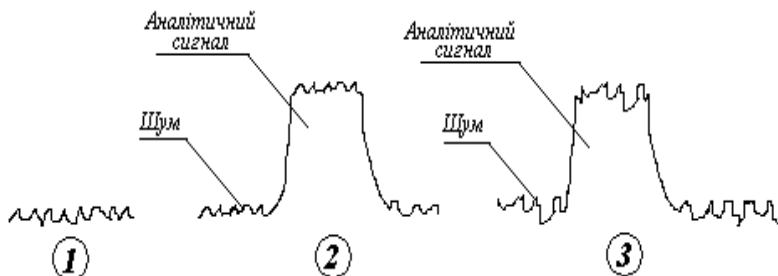


Рис. 3.24. Флуктуації фонового сигналу

На практиці межу виявлення встановлюють багатократним вимірюванням сигналу абсорбції нульового розчину. Для цього знімають 15÷20 значень цифрового реєструючого пристрою або протягом 30÷60 с записують „шум” на самописці, після чого оцінюють межу виявлення за калібрувальною кривою, як концентрацію, що відповідає сигналу, величиною в три стандартні відхилення сигналу нульового розчину або в 3/4 ширини „шуму”. Через обмежене число вимірювань практична достовірність виявлення дещо нижча, ніж теоретична. При визначенні дуже малого вмісту елемента межа виявлення повинна бути якомога нижчою, що досягають ретельною оптимізацією умов дослідження. Для цього, в першу чергу, треба зменшити рівень шумів, оскільки інші можливості поліпшення чутливості, як указувалося вище, обмежені.

### **Підготовка зразків харчових продуктів до атомно-адсорбційного аналізу**

#### ***Спосіб сухої мінералізації лабораторного зразка***

Спосіб сухої мінералізації заснований на повному розкладанні органічних речовин шляхом спалювання зразка сировини або продукту в електropечі при контрольованому температурному режимі і призначений для всіх видів сировини і продуктів, окрім продуктів із вмістом жиру 60 % і більше. Продукти, що містять вуглекислий газ (пиво, мінеральні води, газовані соки, вина) звільняють від нього струшуванням у

відкритому посуді протягом 20÷30 хв або під'єднують ємність з пробую до водоструменевого насоса на 2÷3 хв.

У чашці або тиглі зважують з похибкою не більше 0,01 г наважку продукту. Мінімальні маси наважок, які забезпечують стандартну точність визначень вмісту металів у зразках у 2÷3 рази меншого від гранично-допустимих санітарних норм приведені в табл. 3.5.

З метою контролю забруднення посуду, устаткування і реактивів у кожній серії аналізів проводять два контрольні досліди, під час яких чашки (тиглі, склянки, колби) без досліджуваних проб піддають всім подальшим процесам: обвуглюванню, озоленню, розчиненню, екстракції паралельно з аналізованими пробами. Під час контрольних дослідів додають ту ж кількість реактивів, що і для досліджуваних проб. Тривалість нагрівання також повинна бути однаковою.

*Мінералізація проб.* До наважок проб додають 96 %-го етилового спирту з розрахунку 5 см<sup>3</sup> спирту на 1 г проби сухої речовини. Тиглі з наважками накривають годинниковим склом, чашками Петрі або іншими чистими кришками і витримують за кімнатної температури 1÷2 дні. Ця процедура пришвидшує процес подальшого озолення і підвищує точність аналізів.

До молока і рідких молочних продуктів перед висушуванням замість спирту додають хлоридну кислоту (1:1) з розрахунку 1 см<sup>3</sup> кислоти на 20 см<sup>3</sup> продукту. Продукти з високим вмістом цукру (кондитерські вироби, джеми, компоти) обробляють сульфатною кислотою (1:9) з розрахунку 5 см<sup>3</sup> кислоти на 1 г сухої речовини і витримують 2 дні. Продукти із вмістом жиру 20÷60 % (сири, олійне насіння, шрот, білкові продукти) обробляють нітратною кислотою (1:1) з розрахунку 1÷1,5 см<sup>3</sup> кислоти на кожні 10 г продукту і витримують 15 хв.

Проби висушують у сушильній шафі температури 150 °С (якщо відсутні агресивні кислотні пари) або на електроплитці зі слабким нагрівом. Для пришвидшення висушування можна застосовувати одночасне опромінення проб ІЧ-лампю. Висушені проби обережно обвуглюють на електроплитці або газовому пальнику до припинення виділення диму, не допускаючи запалювання і викидів. Поміщають тиглі в холодну електропіч і, збільшуючи її температуру на 50 °С щопівгодини,

доводять температуру печі до 450 °С. При цій температурі продовжують мінералізацію протягом 10÷15 годин до отримання сірого попелу.

Таблиця 3.5

Мінімальна маса наважки, г (для рідких продуктів у см<sup>3</sup>)  
при аналізі харчових продуктів на вміст токсичних елементів

Назва сировини та продукції	Елемент						
	Pb	Cd	Cu	Zn	Fe	Ni	Cr
Фрукти, овочі	20	20	5	10	-	10	40
М'ясо	10	10	5	2	-	20	40
Печінка, нирки, внутрішні органи	10	2	1	1	-	2	30
Консерви м'ясні та м'ясорослинні	10	10	5	2	-	20	40
Желатин	2	15	1	1	-	2	15
Яйце, меланж	20	20	5	2	-	20	20
Яечний порошок	2	5	1	1	-	2	2
Рослинні масла та тваринні жири	25	20	20	10	25	25	20
Риба та морепродукти	10	5	2	2	-	20	50
Зерно та продукти його переробки	20	15	2	2	-	5	20
Кондитерські вироби	10	10	1	5	-	2	15
Вино, коньяк, пиво, безалкогольні напої	50	20	10	25	25	50	100
Мінеральна вода	100	50	20	50	50	50	100
Молоко та молочні продукти:							
Рідкі	100	50	20	20	-	50	100
Сухі	10	5	2	2	-	5	10
Сир	10	5	5	3	-	10	30
Молочні консерви	20	10	10	5	-	25	50
Масло вершкове	50	30	40	20	40	50	50

Охолоджений до кімнатної температури попіл змочують краплинами нітратної кислоти (1:1) з розрахунку  $0,5 \div 1 \text{ см}^3$  на наважку, випаровують на водяній бані і досушують на електроплитці зі слабким нагрівом. Поміщають попіл в електропіч, доводять її температуру до  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  і витримують протягом 0,5 год. Цей цикл (обробка кислотою, висушування, озолення) може бути повторений кілька разів. Мінералізацію вважають закінченою, коли зола стане білою або злегка забарвленою без обвуглених частинок.

### ***Спосіб мокрої мінералізації лабораторного зразка***

Спосіб ґрунтується на повному розкладанні органічних речовин проби при нагріванні в суміші концентрованих нітратної і сульфатної кислот та гідроген пероксиду і призначений для всіх видів сировини та продуктів, окрім вершкового масла і тваринних жирів.

Наважки рідких і пуреподібних продуктів (табл. 3.5) зважують в склянці, переносять у колбу Кьельдаля або плоскодонну колбу, змиваючи стінки склянки  $10 \div 15 \text{ см}^3$  бідистилляту. Можна поміщати наважку безпосередньо в плоскодонну колбу. Наважки твердих і пастоподібних продуктів поміщають на беззолний фільтр, обгортають ним і за допомогою скляної паличкою поміщають на дно колби Кьельдаля або плоскодонної колби.

Проби напоїв відміряють піпеткою, переносять у колбу Кьельдаля і упарюють на електроплитці до об'єму  $10 \div 15 \text{ см}^3$ .

Наважки сухих продуктів (желатин, яєчний порошок та ін.) поміщають у колбу, додають  $15 \text{ см}^3$  бідистилляту й перемішують. Желатин залишають на 1 год для набухання.

Для контролю рівня забруднення паралельно з пробами в кожній серії аналізів проводять два контрольні досліди: у порожні колби додають ті ж кількості реактивів, що і в колби з пробами і піддають їх всім стадіям аналізу. Рівень забруднень домішками, які містять реактиви, у пробах мокрої мінералізації більший, ніж у пробах сухої мінералізації через великі об'єми кислот, що додають під час мінералізації. Це вимагає звертати особливу увагу на чистоту реактивів. Бажано кожну партію реактивів перед використанням перевіряти на вміст у них

визначуваних елементів і за необхідності проводити їх заміну або додаткове очищення.

***Мінералізація проб сировини і харчових продуктів  
(окрім рослинних олій, маргарину, харчових жирів)***

У колбу вносять нітратну кислоту з розрахунку  $10 \text{ см}^3$  на кожні 5 г продукту і витримують не менше 15 хв, потім вносять 2÷3 чисті скляні кульки, закривають грушоподібною пробкою і нагрівають на електроплитці спочатку на малому нагріві, потім на більшому, упарюючи вміст колби до об'єму близько  $5 \text{ см}^3$ . Колбу охолоджують, вносять  $10 \text{ см}^3$  нітратної кислоти, випаровують до  $5 \text{ см}^3$ . Цей цикл повторюють 2÷4 рази до припинення виділення бурих газів. Далі в колбу вносять  $10 \text{ см}^3$  нітратної кислоти  $\text{HNO}_3$ ,  $2 \text{ см}^3$  сульфатної кислоти  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $2 \text{ см}^3$  гідроген пероксиду  $\text{H}_2\text{O}_2$  з розрахунку на кожні 5 г продукту (мінералізацію молочних продуктів проводять без додавання сульфатної кислоти). *Не допускається змінювати послідовність внесення кислот; гідроген пероксид завжди додається останнім!* Вміст колби випаровують до  $5 \text{ см}^3$ , не допускаючи утворення коричневого забарвлення рідини. При появі коричневого забарвлення нагрівання припиняють. Охолоджують вміст колби до кімнатної температури. Потім додають  $5 \text{ см}^3$  нітратної кислоти,  $2 \text{ см}^3$  гідроген пероксиду і нагрівають до появи білої пари сірчаного ангідриду. Якщо при цьому розчин не знебарвився, цю процедуру повторюють. Мінералізацію вважають завершеною, якщо розчин після охолодження залишається безбарвним.

Для видалення залишку кислот в охолоджену колбу додають  $10 \text{ см}^3$  бідистилату, нагрівають до появи білої пари і після цього кип'ятять ще 10 хв. Охолоджують. Додавання води і нагрівання повторюють ще 2 рази. Якщо при цьому утворюється осад у колбу вносять  $20 \text{ см}^3$  бідистилату,  $2 \text{ см}^3$  сульфатної кислоти,  $5 \text{ см}^3$  хлоридної кислоти і кип'ятять до розчинення осаду, періодично додаючи воду, яка випаровується. Після розчинення осаду розчин випаровують на водяній бані до вологого залишку.

### ***Мінералізація рослинних масел, маргарину, харчових жирів***

Колбу з наважкою нагрівають на електроплитці 7÷8 год до утворення в'язкої маси, охолоджують, додають 25 см<sup>3</sup> нітратної кислоти і обережно нагрівають, уникаючи бурхливого кипіння. Після припинення спучування в охолоджену колбу додають 25 см<sup>3</sup> нітратної кислоти і 12 см<sup>3</sup> гідроген пероксиду, нагрівають до отримання безбарвної рідини. Якщо рідина темніє, до неї періодично додають по 5 см<sup>3</sup> нітратної кислоти, продовжуючи нагрівання до завершення мінералізації. Мінералізацію вважають завершеною, якщо розчин після охолодження залишається безбарвним.

### ***Спосіб кислотної екстракції***

Спосіб ґрунтується на екстракції токсичних елементів з проби продукту кип'ятінням з розведеною (1:1) хлоридною або розведеною (1:2) нітратною кислотами. Застосовують під час аналізу рослинного і вершкового масла, маргарину, харчових жирів та сирів.

Екстракцію проводять у термостійкій колбі з наважкою продукту. У колбу за допомогою вимірювального циліндра вносять 40 см<sup>3</sup> розчину хлоридної кислоти в бідистиляті (1:1) і стільки ж нітратної кислоти (1:2), додають декілька скляних кульок, вставляють в неї холодильник і поміщають на електроплитку, покриту азбестом. Кип'ятять протягом 1,5 год з моменту закипання. Потім вміст колби повільно охолоджують до кімнатної температури, не виймаючи холодильник. Колбу з сумішшю екстракції вершкового масла, жирів або маргарину поміщають на холодну водяну баню для затвердіння жиру. Затверділий жир проколюють скляною паличкою, рідину фільтрують через фільтр, змочений використовуваною для екстракції кислотою, у кварцову або фарфорову чашу. Жир, який залишився у колбі розплавляють на водяній бані, додають 10 см<sup>3</sup> кислоти, струшують, охолоджують. Після охолодження жир проколюють скляною паличкою і рідину зливають через той самий фільтр у ту ж чашу, потім фільтр промивають 5÷7 см<sup>3</sup> бідистиляту.

Суміш екстракції рослинного масла з кислотою переносять у ділильну лійку. Колбу споліскують 10 см<sup>3</sup> кислоти, яку

зливають у ту ж лійку. Після розділення фаз нижній водний шар зливають через змочений кислотою фільтр у кварцову або фарфорову чашку, фільтр промивають  $5\div 7$  см<sup>3</sup> бідистиляту.

Суміш екстракції сиру з кислотою фільтрують через змочений кислотою фільтр у кварцову або фарфорову чашку. Колбу споліскують 10 см<sup>3</sup> кислоти, яку фільтрують через той же фільтр, потім фільтр промивають  $5\div 7$  см<sup>3</sup> бідистиляту.

Профільтрований екстракт обережно випаровують і обвуглюють на електроплитці, а потім озолують в електропечі.

### **Підготовка розчинів для аналізу методом ААС**

Метод призначений для отримання розчинів мінералізацій проб харчових продуктів і харчової сировини для аналізу методом полум'яної атомної абсорбції з використанням градувального графіка. Метод ґрунтується на розчиненні золи проб у водних розчинах кислот з подальшим розведенням або концентруванням розчинів у разі потреби і приготуванні стандартних розчинів порівняння з адекватною розчинам проб матрицею і концентрацією токсичних елементів.

#### ***Приготування досліджуваного розчину***

У чашку (тигель, колбу, склянку) з озоленою будь-яким з описаних способів пробою додають нітратну кислоту (1:1) з розрахунку  $1\div 5$  см<sup>3</sup> кислоти залежно від зольності продукту і нагрівають на водяній бані або електроплитці до розчинення золи. Розчин випаровують до вологих солей, розчиняють у  $15\div 20$  см<sup>3</sup> 1 %-го розчину нітратної кислоти, переносять у вимірювальну колбу ємністю 25 см<sup>3</sup> і доводять до позначки тією ж кислотою. Якщо зола розчинилася не повністю, розчин з осадом випаровують до вологих солей, розчиняють у мінімальному об'ємі хлоридної кислоти (1:1), ще раз випаровують до вологих солей і розчиняють у  $15\div 20$  см<sup>3</sup> 1 %-го розчину хлоридної кислоти. Розчин кількісно переносять у вимірювальну колбу ємністю 25 см<sup>3</sup> і доводять до позначки тією ж кислотою. Якщо зола і в цьому випадку не повністю розчинилася, розчин з осадом доводять до об'єму  $30\div 40$  см<sup>3</sup> 1 % розчином хлоридної кислоти і підігрівають на водяній бані або



електроплитці при слабкому нагріві протягом 0,5 год. Якщо осад знову не повністю розчинився, розчин фільтрують через промитий розчинником фільтр, осад промивають і відкидають, а фільтрат переносять у вимірювальну колбу ємністю 50 см<sup>3</sup> і доводять до позначки тією ж кислотою. Одержані розчини використовують для безпосереднього визначення вмісту токсичних елементів. В окремих випадках можливе розведення або концентрування початкових розчинів.

**Розведення розчинів** проводять 1 %-им розчином кислоти (нітратної або хлоридної), в якій розчиняли мінералізати проб у цій серії досліджень. Розведення проводять у тих випадках, якщо при перших вимірюваннях концентрація елементів у початковому розчині досить велика.

**Концентрування екстракцією** проводять якщо:

- при перших вимірюваннях концентрація Pb у початковому розчині менша за 0,1 мкг/см<sup>3</sup>, Cd – 0,02 мкг/см<sup>3</sup>;
- є необхідність підвищення точності аналізу;
- вміст елемента в початковому розчині менший, ніж досягнута в даній серії вимірювань межа виявлення і є необхідність двосторонньої оцінки вмісту елемента в продукті;
- не проводиться корекція фонового поглинання, що істотно впливає на результати визначення Pb, Cd, Ni.

У склянку місткістю 100 або 150 см<sup>3</sup> поміщають аліквоти досліджуваних розчинів об'ємом 10÷50 см<sup>3</sup> залежно від вимог до ступеня концентрування і такі ж за об'ємом аліквоти контрольних розчинів. Доводять вміст до 50 см<sup>3</sup> 1 %-им розчином кислоти, яку застосовували під час розчинення проб. Коефіцієнт розведення цих розчинів враховують у розрахунках. Паралельно в такі ж склянки поміщають по 50 см<sup>3</sup> стандартних розчинів порівняння. Під час проведення екстракції, з метою збільшення чутливості й точності аналізу, використовують розчин порівняння з мінімальною концентрацією, стандартні розчини з вмістом елемента в 2 і 10 разів меншим від мінімального та нульового стандарту.

При використанні спектрофотометрів, які не мають коректорів фонового поглинання, концентрації елементів у

розчинах порівняння, узятих для екстракції, не повинні перевищувати наступних рівнів: для Pb – 2 мкг/см<sup>3</sup>, Cd – 0,1 мкг/см<sup>3</sup>, Ni – 1 мкг/см<sup>3</sup>.

У склянки доливають по 10 см<sup>3</sup> розчину лимонної кислоти, додають по 2÷3 краплі розчину фенолфталеїну і титрують розчином амоніаку до появи слабо-рожевого забарвлення. Розчини переносять у ділительні лійки або вимірювальні колби об'ємом 100 см<sup>3</sup>, доливають по 5 см<sup>3</sup> розчину натрій диетилдитіокарбомату і по 5 см<sup>3</sup> ефіру, струшують протягом 1 хв. При використанні ділительних лійок після розділення фаз нижній водний шар відкидають, а органічні екстракти збирають у пробірки і закривають корками. При проведенні екстракції у вимірювальних колбах, доливають таку кількість бідистилляту, щоб органічний шар опинився в горлі колби, і подають органічну фазу капіляром розпорощувача безпосередньо з горла колби, не допускаючи його занурення у водну фазу. Установлено, що на розсіяному світлі екстракти стійкі протягом робочого дня.

Коефіцієнт концентрації ( $K < 1$ ) розраховують за формулою:

$$K = V_2 / V_1,$$

де  $V_1$  – об'єм аліквоти, узятої для концентрування, см<sup>3</sup>,  $V_2$  – об'єм органічної фази, см<sup>3</sup>.

### 13.6. Фотометричні методи аналізу

Залежно від апаратури, яку використовують у фотометричному аналізі розрізняють **спектрофотометричний метод** (аналіз за поглинанням монохроматичного світла) та **фотоколориметричний метод** (аналіз за поглинанням поліхроматичного (немонохроматичного) світла у видимій області спектра). Обидва методи засновані на пропорційній залежності між світлопоглинанням і концентрацією поглинаючої речовини.

#### **Основні закономірності світлопоглинання**

При проходженні через шар речовини (розчин) світлового потоку з інтенсивністю  $I_0$  його інтенсивність у результаті поглинання, відбивання і розсіювання зменшується до значення  $I$ . Інтенсивності падаючого світлового потоку  $I_0$  і світлового

потоків  $I$ , що пройшов через розчин, можна визначити експериментально. При відносних вимірах поглинання світла істинними розчинами втратами випромінювання внаслідок відбивання за звичай нехтують.

Зв'язок між інтенсивностями світлових потоків  $I_0$  і  $I$  установлює закон Бугера-Ламберта, відповідно до якого однорідні шари тієї самої речовини однакової товщини поглинають ту саму частку падаючої на них світлової енергії (при постійній концентрації розчиненої речовини). Математично цей закон виражається рівнянням експонентної залежності:

$$I=I_0 \cdot e^{-kl}, \quad (3.12)$$

де  $k$  – коефіцієнт поглинання;  $l$  – товщина поглинаючого шару.

Відношення  $T=I/I_0$  називають **пропусканням**; його значення можуть змінюватися від 0 до 1. Часто цю величину виражають у відсотках. Якщо величина  $T$  віднесена до товщини шару в 1 см, то її називають коефіцієнтом пропускання. Поглинання випромінювання характеризують **оптичною густиною**:

$$A=\lg(I_0/I)=-\lg T.$$

Зв'язок між концентрацією поглинаючого розчину і його оптичною густиною  $\lg(I_0/I)$  виражається законом Бера, відповідно до якого оптична густина розчину прямо пропорційна концентрації розчиненої речовини при постійній товщині шару:

$$\lg(I_0/I)=k \cdot l \cdot C \quad (3.13)$$

де  $k$  – коефіцієнт пропорційності;  $C$  – концентрація розчиненої речовини.

Залежність інтенсивності монохроматичного світлового потоку, що пройшов через шар забарвленого розчину, від інтенсивності падаючого потоку світла, концентрації забарвленої речовини і товщини шару розчину визначається об'єднаним законом Бугера-Ламберта-Бера, що є основним законом світлопоглинання і слугує основою більшості фотометричних методів аналізу:

$$I=I_0 \cdot 10^{-kCl} \quad (3.14)$$

де  $k$  – коефіцієнт світлопоглинання, що залежить від природи розчиненої речовини, температури, розчинника та довжини хвилі світла.

При дотриманні основного закону світлопоглинання оптична густина розчину прямо пропорційна коефіцієнту світлопоглинання, концентрації речовини та товщині поглинаючого шару розчину:

$$A = k \cdot C \cdot l \quad (3.15)$$

При графічному зображенні залежності оптичної густини від концентрації (за постійного значення  $l$ ) виходить пряма лінія, яка проходить через початок координат при відсутності поглинання світла розчинником і систематичними похибками.

Рівняння 3.14 і 3.15 виведені для монохроматичного світла, тобто світла визначеної довжини хвилі, що може бути виділене за допомогою спеціального оптичного пристрою – монохроматора.

Якщо концентрація розчину виражена в моль/дм<sup>3</sup>, а товщина поглинаючого шару в сантиметрах, то  $k = \varepsilon$ , а основний закон світлопоглинання матиме вигляд:

$$A = \varepsilon l C \quad (13.16)$$

де  $\varepsilon$  – молярний коефіцієнт світлопоглинання, дм<sup>3</sup>/(моль·см).

Молярний коефіцієнт світлопоглинання залежить від:

- природи речовини, розчинника та фотометричного реагента (речовини, що вступає в стехіометричну реакцію з визначуваним іоном і утворює забарвлену сполуку);
- рН розчину;
- довжини хвилі;
- температури.

Молярний коефіцієнт світлопоглинання не залежить від концентрації та товщини поглинаючого шару.

### Спектри поглинання

Абсолютний спектр поглинання речовини являє собою залежність кількості поглинутого світла від довжини хвилі. Такі спектри для барвників у видимій області (400÷700 нм) мають іноді декілька максимумів. Спектри поглинання в УФ (200÷400 нм) і видимих областях відображають можливі

переходи зв'язаних і незв'язаних електронів у молекулі. Це звичайно делокалізовані  $\pi$ -електрони подвійних С=С зв'язків і неподілені пари азоту та кисню. Оскільки, як правило, всі електрони в молекулі за кімнатної температури знаходяться на нижньому енергетичному рівні, спектри в цій області характеризують стан основного і першого збудженого енергетичного рівня молекули.

Через те, що довжина хвилі поглиненого світла відповідає визначеному переходу, піки на спектрах поглинання речовини зумовлені присутністю в ньому відомих структур. Довжина хвилі, при якій спостерігається максимальне поглинання світла, позначається через  $\lambda_{\text{макс}}$ . Положення максимуму спектра поглинання – важлива оптична характеристика речовини, а характер та вид спектра поглинання характеризують його якісну індивідуальність.

Групу в молекулі, яка дає внесок у спектр поглинання, називають *хромофором*. Такою групою є, наприклад, карбонільна група >C=O, що є у всіх амінокислотах. Інший хромофор – пептидна група поліпептидних ланцюгів. До основних хромофорів білка відносять залишки ароматичних кислот: триптофан і в меншій мірі тирозин та фенілаланін.

Спектр поглинання триптофану, зумовлений його індольним кільцем із системою сполучених зв'язків, володіє двома смугами поглинання з максимумами при 220 і 280 нм. У нуклеїнових кислотах основними хромофорами є пуринові і піримідинові азотисті основи нуклеотидів. При утворенні сполучених зв'язків у молекулі енергія збудженого стану електронів зменшується, і, отже, хромофор починає поглинати світло більшої довжини хвилі. Таке зміщення в спектрах поглинання називають *батохромним*. Навпаки, зміщення спектра в короткохвильову область іменується *гіпохромним*. Гіперхромний і гіпохромний ефекти – це відповідно збільшення і зменшення екстинкції. Знайти дуже близько розташовані лінії коливальних і обертальних переходів на спектрах молекул удається лише при високій роздільній здатності (роздільною здатність називають здатність приладу розрізняти дві близько розташовані лінії).

### Основні етапи фотометричного визначення

1. Переведення аналізованої речовини в розчин та відділення заважаючих компонентів. Фотометрований розчин повинен бути істиним розчином у всьому діапазоні визначуваних концентрацій.
2. Аналізований розчин повинен володіти сильним селективним поглинанням, тобто бути забарвленим. Якщо розчин не має власного забарвлення, то його необхідно перевести у забарвлену фотометричну форму шляхом взаємодії з фотометричним реагентом. Останній підбирають так, щоб молярний коефіцієнт світлопоглинання забарвленої форми був якнайбільшим.
3. Обирають метод визначення концентрації, який буде використовуватись.
4. Готують розчин порівняння – розчинник, що містить всі компоненти досліджуваного розчину за винятком визначуваного компонента.
5. Знімають залежність  $A=f(\lambda)$  та за максимумом поглинання обирають довжину хвилі та світлофільтр, з яким будуть проводитись вимірювання. Забарвлення світлофільтра повинне доповнювати забарвлення аналізованого розчину до білого (табл. 3.6).

Таблиця 3.6

#### Області поглинання видимого світла

Забарвлення розчину	Область поглинання, нм	Доповнюючий колір
Жовто-зелене	400÷450	Фіолетовий
Жовте	450÷500	Синій
Червоне	500÷550	Зелений
Синє	550÷590	Жовтий
Синьо-зелене	590÷650	Помаранчевий
Зелене	650÷750	Червоний

6. Підбирають кювету (товщину поглинаючого шару). Підбір кювети здійснюють так, щоб значення оптичної густини попадало в інтервал  $0,1 < A < 0,8$ , для якого відносна похибка вимірювань мінімальна.

7. Підбирають інтервал робочих концентрацій, в якому відхилення від основного закону світлопоглинання найменші. Для розчину з мінімальною концентрацією, при використанні вибраної кювети, значення оптичної густини повинне бути не меншим за 0,1; для розчину з максимальною концентрацією – не більшим за 0,8.
8. Проводять вимірювання оптичної густини та визначають концентрацію компонента в зразку.

### **Методи визначення концентрації речовини в розчині**

Для визначення вмісту речовини методом *градуувального графіка* готують серію з 5÷8 стандартних розчинів різних концентрацій. При виборі інтервалу концентрацій стандартних розчинів керуються такими положеннями:

- градуувальник графік повинен охоплювати область можливих змін концентрації досліджуваного розчину; бажано, щоб оптична густина досліджуваного розчину відповідала приблизно середині градуувальної кривої;
- щоб у досліджуваному інтервалі концентрацій при обраній товщині кювети  $l$  і аналітичній довжині хвилі  $\lambda$ , (у більшості випадків  $\lambda = \lambda_{\text{макс}}$  світлопоглинаючої сполуки) виконувався основний закон світлопоглинання, тобто графік залежності  $A=f(C)$  був лінійним;
- інтервал робочих значень  $\lambda$ , що відповідає інтервалу стандартних розчинів має забезпечувати максимальну відтворюваність результатів вимірів.

При сукупності перерахованих умов вимірюють оптичні густини стандартних розчинів відносно розчинника і будують графік залежності  $A=f(C)$ , який називають градуувальним. Як правило, градуувальний графік має вигляд прямої, що виходить з початку координат (рис. 13.25). Для великих показників оптичної густини спостерігається викривлення графіка і, відповідно, зменшується чутливість. Екстраполювати калібрувальну пряму до значень оптичних густин, які лежать вище останньої експериментально отриманої точки не рекомендується. Періодично (раз у тиждень або частіше) градуувальну криву перевіряють за 2÷3 свіжовиготовленими

стандартними розчинами. Градувальні графіки, побудовані з реактивів різних кваліфікацій, як правило, не збігаються. Тому при заміні реактивів графік необхідно будувати заново. Графік, побудований під час роботи на одному приладі, не можна використовувати для розрахунків результатів, отриманих на іншому приладі.

Визначивши оптичну густину досліджуваного розчину  $A$ , знаходять її значення на осі ординат, а потім на осі абсцис – відповідне їй значення концентрації  $C$  (рис. 3.25).

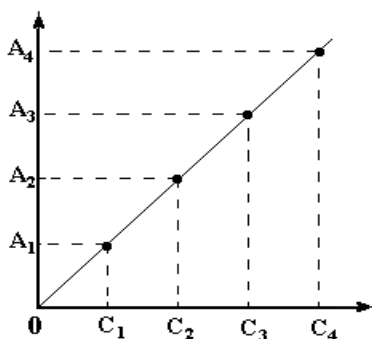


Рис. 3.25. Загальний вигляд калібрувального графіка

Цей метод застосовують при виконанні серійних фотометричних аналізів. Він дає задовільні результати при дотриманні основного закону світлопоглинання.

На відміну від інших фотометричних методів, метод градувального графіка дозволяє визначити концентрацію кольорових розчинів навіть у тих випадках, коли основний закон світлопоглинання не справджується. Для побудови градувальної кривої у цих випадках готують значно більше число стандартних розчинів, які відрізняються один від одного за концентрацією не більше, ніж на 10 %.

Градувальний графік, що має на похилій ділянці кут нахилу не менше  $15^\circ$  усе-таки дозволяє проводити фотометричні виміри, незважаючи на те, що між концентрацією розчину і його оптичною густиною немає лінійної залежності. Відтворюваність визначень у цьому випадку менша, ніж у випадку лінійної залежності  $A = f(C)$ .



Для визначення концентрації речовини **методом порівняння оптичних густин** стандартного і досліджуваного розчинів беруть аліквотну частину досліджуваного розчину, готують з неї забарвлений розчин для фотометрування і вимірюють його оптичну густину. Потім аналогічно готують 2÷3 стандартних забарвлених розчини досліджуваної речовини відомої концентрації і вимірюють їх оптичні густини при тій же товщині поглинаючого шару у тих же кюветах.

Значення оптичної густини досліджуваного розчину розраховують за формулою:

$$A_x = \varepsilon C_x l_x$$

Значення оптичної густини стандартного розчину дорівнює:

$$A_{cm} = \varepsilon C_{cm} l_{cm}$$

Розділивши один вираз на інший, одержимо:

$$A_x / A_{cm} = \varepsilon C_x l_x / \varepsilon C_{cm} l_{cm}$$

При  $l_x = l_{cm}$ ,  $\varepsilon = const$ :

$$C_x = C_{cm} \cdot A_x / A_{cm}$$

**Метод добавок.** Під час аналізу нетипових проб зі складною „матрицею” невідомого складу використовують метод добавок. У цьому випадку в якості робочих стандартних розчинів для побудови градуювальної кривої виступають досліджувані розчини з добавкою відомої кількості досліджуваного елемента. Їх готують так: беруть 3÷4 однакові порції досліджуваного розчину і до кожної порції додають об’єми розчину – добавки, що містять різні відомі концентрації визначуваного елемента. У першій пробі (нульовій), в якій визначають концентрацію досліджуваного елемента  $C_x$  добавка відсутня. У другій його вміст буде  $C_1$ , у третій –  $C_2$  і т.д. Для всіх розчинів вимірюють величину оптичної густини і будують градуювальний графік, типовий вигляд якого зображений на рис. 3.26. У методі добавок питання “холостого” досліду постає ще актуальніше. На осі ординат потрібно відкладати різницю аналітичних сигналів досліджуваного та “холостого” розчинів. Через отримані точки проводять пряму до перетину з віссю абсцис у точці  $C_0$ . Ця точка й буде початком координат, а відрізок  $C_0 - C_x$  відповідатиме концентрації визначуваного елемента в розчині проби.

Недоліки методу – трудомісткість і гірша відтворюваність (величина відносного стандартного відхилення у 2÷3 рази більша в порівнянні з методом градуувального графіка).

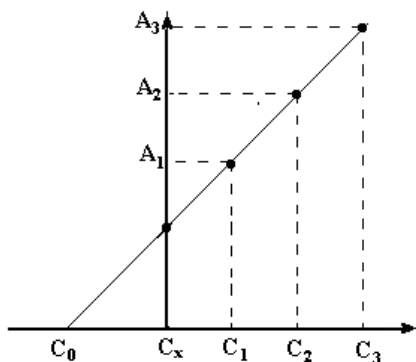


Рис. 3.26. Калібрувальний графік, одержаний методом добавок

**Метод обмежуючих розчинів.** Для збільшення точності результатів аналізу використовують метод обмежуючих розчинів. Його суть: методом градуувального графіка визначають вміст елемента в розчині  $C_x$ . Готують два стандартні розчини з меншим ( $C_1$ ) і більшим ( $C_2$ ) вмістом аналіту, ніж визначено в досліджуваному розчині. Розчини фотометрують у такій послідовності:  $C_1$ ,  $C_x$ ,  $C_2$ , реєструючи відповідні величини оптичної густини ( $A_1$ ,  $A_x$ ,  $A_2$ ). Вміст елемента в досліджуваній пробі визначають за формулою:

$$C_x = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)(A_x - A_1)}{A_2 - A_1},$$

де  $C_x$  – концентрація визначуваного елемента;  $C_1$  – менша концентрація стандартного розчину;  $C_2$  – більша концентрація стандартного розчину;  $A_x$  – оптична густина досліджуваного розчину;  $A_1$  – оптична густина стандартного розчину меншої концентрації;  $A_2$  – оптична густина стандартного розчину більшої концентрації.

Точність методу визначається близькістю концентрацій стандартних розчинів, а саме: чим ближчими будуть між собою концентрації аналіту в градуувальних розчинах  $C_1$  і  $C_2$ , тим точніше буде визначений його вміст у пробі.

## Устаткування для фотометричних вимірювань

Для фотометричних вимірювань використовують дві великі групи приладів: *фотоколориметри* та *спектрофотометри*.

У *колориметрах* потрібні спектральні діапазони виділяють за допомогою світлофільтрів, що обмежують ділянки спектра, у яких можуть проводити виміри.

У *спектрофотометрах* ділянки спектра виділяють за допомогою призм чи дифракційних ґраток, що дозволяє встановлювати будь-яку довжину хвилі в заданому діапазоні.

Конкретна послідовність операцій при вимірюванні оптичної густини або пропускання залежить від конструкції спектрофотометра чи колориметра. Однак основні принципи однакові. Спочатку встановлюють необхідну довжину хвилі, вибираючи світлофільтр на колориметрі чи обертаючи відповідну рукоятку на спектрофотометрі. Потім установлюють нуль. Для цього у світловий потік поміщають кювету зі стандартним розчином. Змінюючи ширину щілини, домагаються того, щоб показання приладу відповідали величині, передбаченої інструкцією. На наступному етапі стандартний розчин заміняють досліджуваним і роблять відлік величини оптичної густини чи пропускання.

*Фотоелектроколориметр* – це оптичний прилад, у якому монохроматизація потоку випромінювання здійснюється за допомогою світлофільтрів.

Сучасні спектрофотометри дозволяють працювати з високомонохроматизованим потоком випромінювання. Їх застосовують для концентраційного аналізу і при вивченні спектрів поглинання речовин.

Спектрофотометр складається з основних блоків: джерело світла; монохроматор; кюветне відділення; фотоелемент; пристрій, який реєструє.

Світловий пучок від джерела світла попадає у монохроматор через вхідну щілину і розкладається дифракційними ґратками чи призмою в спектр. У монохроматичний потік випромінювання, що надходить з вихідної щілини в кюветне відділення по черзі вносять контрольний і досліджуваний зразки. Випромінювання, яке

пройшло через кювету, попадає на фотоелемент, що перетворює світлову енергію в електричну. Електричний сигнал потім підсилюється і реєструється. *Монохроматор* – це оптична система, що виділяє з усього спектра джерела світла випромінювання визначеної довжини хвилі.

Досліджувану речовину розчиняють у відповідному розчині і поміщають в оптично прозору ємність для вимірювань – кювету. Оскільки звичайне скло поглинає УФ-світло, для проведення вимірювань в УФ області спектра використовують кварцові кювети.

Для вимірювань у видимій області можна використовувати пластикові чи скляні кювети. При роботі з леткими чи хімічно активними речовинами кювети закривають кришками. Оскільки кювета, поміщена в спектрофотометр, стає складовою частиною його оптичної системи, з нею потрібно поводитися дуже обережно. Подряпини і бруд на стінках кювети сильно розсіюють і поглинають світло, спотворюючи результати вимірювань. Про це особливо треба пам'ятати, працюючи в ультрафіолетовій області.

Кювети можна протирати м'якими тканинами, наприклад, з бавовни. Не рекомендується використовувати для цих цілей фільтрувальний папір. Оскільки органічні молекули речовини поглинають випромінювання в УФ області, ні в якому разі не можна торкатися оптичних (прозорих) стінок кювети. Розчин краще заливати в кювету, поставивши її в попередньо вийнятий із приладу кюветотримач. Кювети досить тендітні, зокрема кварцові, тому працювати з ними треба обережно, не допускаючи механічних ушкоджень.

Вміст кювети повинен бути гомогенним – це необхідна умова одержання відтворюваних даних. Потрібно стежити за тим, щоб розчин не був каламутний. Суттєво заважають вимірюванням пухирці повітря, які сильно збільшують розсіювання. Не можна наливати в кювету дуже холодний розчин, оскільки при цьому на зовнішніх стінках кювети конденсується водяна пара повітря, і стінки стають непрозорими. Якщо кювети забруднені сторонніми домішками, їх варто промити дистильованою водою або розчинником, у якому розчинена досліджувана речовина. Кювети можна мити

м'якими детергентами. Не рекомендується мити кювети концентрованими кислотами чи лугами, а також іншими агентами, що мають токсичні властивості.

Таблиця 3.7

Порівняльна характеристика спектральних приладів, які працюють у видимій, УФ- та ІЧ-ділянках спектру\*

Характеристика	УФ-спектро-фотометр	Фотоелектро-колориметр	ІЧ-спектро-фотометр
Область спектру, нм	200÷400	400÷760	760÷2500
Аналітична форма речовини	Безбарвні істинні розчини	Забарвлені істинні розчини	Безбарвні безводні істинні розчини
Джерело випромінювання	Ртутно-кварцова чи воднева лампа	Вольфрамова лампа	Лампа Нернста
Схема монохроматизації світла	Призми з кварцу, дифракційні ґратки ( $\Delta\lambda=0,5\div 2\text{нм}$ )	Світлофільтр ( $\Delta\lambda=50\text{ нм}$ )	Призми з NaCl, LiF, KI дифракційні ґратки ( $\Delta\lambda=0,5\div 2\text{ нм}$ )
Система реєстрації аналітичного сигналу	Фотоелементи з зовнішнім фотоелементом, фотопомножувачі		Фоторезистор, терморезистор, приймач Голя
Оптика (кювети, лінзи)	Кварцове скло	Силікатне скло	Монокристали NaCl, LiF, KI
Представники	СФ-26, СФ-46	КФК-2ПМ, ФЕК-56	ИКС-14, ИКС-24

\*Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов. Учеб. пособие / Я.И. Коренман, Р.П. Лисицкая. – Воронеж.: Воронеж. гос. технол. акад. – 2002. – 48 с.

### 13.7. Емісійний спектральний аналіз. Фотомертія полум'я

Методи атомно-емісійної спектроскопії (АЕС) базуються на вивченні спектрів випромінювання атомів, які виникають при випаровуванні проби в електричній дузі, іскрі чи полум'ї. В газовій фазі молекули дисоціюють на атоми, які при зіткненні з електронами переходять у збуджений стан. Приблизно за  $10^{-6}$ – $10^{-9}$  с збуджені атоми та іони спонтанно самовільно переходять із збудженого стану в основний чи збуджений стан з меншою енергією. Цей процес призводить до випромінювання світла та появи спектральної лінії.

Серія переходів між різними енергетичними станами системи залежить від природи досліджуваної речовини. Найчастіше спостерігається лінія випромінювання, що відповідає переходу з першого збудженого стану в основний, який володіє найменшою енергією. Цю лінію називають *резонансною*.

Набір ліній характеристичного випромінювання, яке випромінюється збудженим атомом визначається енергією, що витрачається на збудження та числом різних можливих переходів між енергетичними рівнями. Імовірність таких переходів визначається правилами відбору.

Збудження атомів може викликати велику кількість дозволених переходів між різними енергетичними рівнями. При цьому кожен перехід призводить до виникнення характеристичного випромінювання. Лінії випромінювання, які відповідають атомам різних елементів наведені в таблицях (атласи) спектральних ліній. Якісний спектральний аналіз базується на ідентифікації спектральних ліній, а кількісний – на існуванні лінійного зв'язку між інтенсивністю випромінювання та концентрацією досліджуваного елемента.

#### Основні типи атомізаторів в АЕС

У табл. 3.8 подано основні типи джерел атомізації та збудження, які застосовують в атомно-емісійному аналізі.

Найважливішою характеристикою будь-якого атомізатора є його температура. Від температури атомізації залежить фізико-

хімічний стан досліджуваної речовини і, в результаті, величина аналітичного сигналу та метрологічні характеристики методики.

Таблиця 3.8

Основні типи атомізаторів в АЕС

Тип джерела атомізації	$T, ^\circ\text{C}$	Стан проби	$C_{min}, \%$ мас	$S_r$
Полум'я	1500÷3000	розчин	$10^{-7}\div 10^{-2}$	0,01÷0,05
Електрична дуга	3000÷7000	тверда	$10^{-4}\div 10^{-2}$	0,1÷0,2
Високовольтна іскра	10000÷12000	тверда	$10^{-3}\div 10^{-1}$	0,05÷0,10
Індуктивно зв'язана плазма	6000÷10000	розчин	$10^{-8}\div 10^{-2}$	0,01÷0,05

### Основні перешкоди в атомно-емісійній спектроскопії

#### *Випромінювання та поглинання фону*

В атомній емісії, на відміну від атомної абсорбції, важливу роль відіграє неселективне випромінювання фону, яке неможливо компенсувати за допомогою модуляції. Наприклад, при використанні дугової чи іскрової атомізації з вугільними електродами виникають інтенсивні емісійні перешкоди з боку молекул CN та C в області 360÷460 нм. При виникненні відповідних перешкод використання відповідної ділянки спектру з аналітичною метою стає неможливим.

#### *Накладання атомних спектральних ліній*

Накладання атомних спектральних ліній в атомно-емісійній спектроскопії може бути суттєвою перешкодою для аналітичних визначень. Причиною є те, що з підвищенням температури атомізації і без того не прості емісійні спектри суттєво ускладнюються, оскільки в них починають проявлятися додаткові лінії, пов'язані з переходами з вищих збуджених станів, а також лінії збуджених іонів. Розшифровку спектрів, отриманих за високих температур часто необхідно проводити із застосуванням комп'ютерних методів.

### ***Фізико-хімічні перешкоди в атомній емісії***

Як і в атомній абсорбції, в атомній емісії найважливіші фізико-хімічні перешкоди – іонізація та неповна атомізація. Якщо в атомній абсорбції збудження атомів призводить до зменшення аналітичного сигналу, то в атомній емісії, навпаки, – до збільшення. Значне перевищення температури атомізації порівняно з оптимальною, може призвести до практично повного зникнення ліній нейтральних атомів внаслідок іонізації (наприклад, для Калію ступінь іонізації при 3000 К може досягати 99 %). Однак, в атомній емісії, на відміну від атомної абсорбції, можливе визначення елементів за лініями випромінювання їх збуджених іонів. Спектри, одержані в іскровому розряді, через його високу температуру складаються переважно з ліній іонів.

Ступінь фізико-хімічних перешкод сильно залежить від способу та умов атомізації (наприклад, для дугового розряду – від матеріалу електродів). Найбільш “чистий” атомізатор – індуковано-зв’язана плазма, в якій проба ізольована від оточуючого середовища інертним газом – аргоном. Міжелементні впливи компонентів проби в індуковано-зв’язаній плазмі теж невеликі через високу температуру, яка викликає розпад будь-яких багатоатомних сполук.

### **Апаратура в атомно-емісійній спектроскопії**

Принципова схема спектрометра для атомно-емісійної спектроскопії, як і інших спектрометрів, включає джерело випромінювання, відділення для проби, пристрій для розкладу світлового потоку в спектр та систему детектування і реєстрації сигналу.

Головним компонентом будь-якого спектрометра є джерело випромінювання. Загальна вимога до всіх джерел випромінювання – висока інтенсивність та стабільність випромінювання. Зазвичай, джерело випромінювання рознесене в просторі зі зразком, однак, в методах атомно-емісійної спектроскопії зразок сам є одночасно і джерелом випромінювання.



Для методів спектроскопії бажано використовувати джерела монохроматичного випромінювання в ділянці спектра, яка цікавить. Такі джерела – величезна проблема, за винятком дуже дорогих лазерних пристроїв. Тому джерела світла використовують разом із пристроями, які дозволяють виділяти вузький пучок світла, який наближається до монохроматичного. Ці пристрої називають монохроматорами (чи поліхроматорами).

### **Метрологічні характеристики атомно-емісійного методу**

#### ***Нижня межа визначення.***

Нижня межа визначення значно залежить від способу атомізації. При використанні традиційних універсальних атомізаторів (дуга, іскра) нижня межа визначення для більшості елементів дорівнює  $0,1 \div 1$  мкг/см<sup>3</sup>. Застосування індуковано зв'язаної плазми зменшує це значення на  $1 \div 2$  порядки, що спричинене значно вищою стабільністю цього джерела атомізації. Більш висока чутливість атомно-абсорбційного методу порівняно з атомно-емісійним пов'язана з тим, що в атомній абсорбції аналітично активні атоми, які знаходяться в основному стані (тобто, основна частина атомів визначуваного елемента), а в атомній емісії – в збудженому (частка яких відносно невелика). Однак використання атомної емісії ліпше підходить для визначення:

- елементів з аномально низькими енергіями атомізації та збудження: лужні та лужно-земельні метали; джерело атомізації – низькотемпературне (полум'я);
- елементів з аномально високими енергіями цих процесів: W, Ta, Zr, галогени; джерело атомізації – високотемпературне (іскра, індуковано-зв'язана плазма).

***Верхня межа визначення*** лімітується головним чином самопоглинанням та пов'язаним з ним порушенням лінійності градуовальної характеристики. У залежності від вмісту елемента для його визначення можна використовувати лінії різної інтенсивності. За наявності самопоглинання можна в достатньо вузькому інтервалі концентрацій лінеаризувати градуовальну характеристику шляхом переходу до білогарифмічних координат. Таким чином, діапазон

визначуваних концентрацій в атомній емісії складається з піддіапазонів, кожен з яких покриває не більше 1 порядок, а всі разом – 2÷3 порядки. Проте при використанні індуковано зв'язаної плазми, коли самопоглинання практично відсутнє, єдиний діапазон лінійності може складати 4÷5(!) порядки.

### ***Відтворюваність.***

Аналітичний сигнал в атомній емісії пропорційний до заселеності збудженого стану атомів і тому чутливий до флуктуацій температури. Через це відтворюваність в атомній емісії потенційно менша, ніж в атомній абсорбції, де аналітичний сигнал пропорційний до заселеності основного стану, яка майже не змінюється зі зміною температури. Для найбільш стабільних джерел атомізації (полум'я, індуковано-зв'язана плазма) відтворюваність майже така сама, як і в атомній абсорбції ( $S_r \sim 0,01 \div 0,05$ ). Однак для іскрового та дугового розряду вона значно гірша ( $S_r \sim 0,1 \div 0,2$ ).

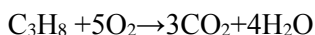
### ***Селективність.***

Селективність атомно-емісійних методів може лімітуватись як фізико-хімічними, так і спектральними перешкодами. Тому селективність атомно-емісійних методів менша за селективність атомно-абсорбційних, для яких вплив спектральних перешкод значно менший.

## **Полуменева фотометрія**

Варіант АЕС з атомізацією в полум'ї називають методом емісійної фотометрії полум'я або ***полуменевою фотометрією***.

**Полум'я** – це екзотермічна реакція між двома (чи більше) елементами чи сполуками в газуватій формі, одна з яких – паливо (ацетилен, пропан), інша – окисник (повітря, кисень,  $N_2O$ ). Енергія виділяється у формі теплоти згоряння палива. Полум'я зазвичай горить при атмосферному тиску. Типове рівняння реакції:



Для створення аналітичного полум'я може бути використана низка газових сумішей (табл. 3.9).

Зростання температури суміші ацетилен-кисень, порівняно з полум'ям ацетилен-повітря досягається завдяки відсутності

нітрогену, який поглинає енергію. Можуть бути використані стехіометричні та збагачені (з надлишком пального) полум'я.

Таблиця 3.9

Газові суміші, які використовують у полуменевій фотометрії

Газ-пальне	Газ-окисник	$T, ^\circ\text{C}$	Визначувані елементи
світільний газ	повітря	1800	лужні метали
ацетилен	повітря	2200	лужні та лужно-земельні метали
водень	кисень	2780	лужні та лужно-земельні метали, Ag, Cu, Mn, Ni та ін.
ацетилен	кисень	3100	

Полум'я складається з двох основних зон (рис. 3.27): відновлювальної 1 та окиснювальної 3.

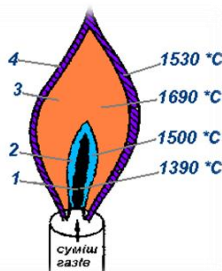


Рис. 3.27. Розподіл температур за зонами полум'я. 1 – відновлювальна зона; 2 – внутрішній конус; 3 – окиснювальна зона; 4 – зовнішній конус

У відновлювальній зоні протікають первинні реакції термічної дисоціації та неповного згоряння компонентів суміші. Ця зона, а також внутрішній конус 2, який відділяє відновлювальну зону від окиснювальної, містить багато збуджених молекул та вільних радикалів ( $\text{C}_2$ , CN, CO та ін.), які інтенсивно випромінюють світло практично в усьому УФ-видимому діапазоні (до прикладу, характерне блакитне забарвлення внутрішнього конуса полум'я зумовлене випромінюванням збуджених радикалів CN). Це випромінювання накладається на лінії випромінювання

збуджених атомів, тому відновлювану зону полум'я не використовують для аналітичних визначень. В окиснювальній зоні полум'я відбуваються реакції повного згоряння компонентів суміші з утворенням  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$ . Ця зона інтенсивно випромінює в ІЧ-області та слабо в УФ та видимій, тому саме її використовують для аналітичних визначень.

Цікава особливість полум'я – процес цей самопідтримний доки надходять пальне та окисник. Іншими словами, немає необхідності в підведенні енергії ззовні. Проба в рідкому стані може бути введена в полум'я, де вона десольватується, випаровується, дисоціює, атомізується і лише після цього зазнає збудження. Важлива перевага полум'я, як джерела атомізації – висока стабільність та пов'язана з нею хороша відтворюваність результатів вимірювань ( $S_r \sim 0,01 \div 0,05$ ).

### **Перешкоди в полуменевій фотометрії**

**Хімічні перешкоди.** Через низьку температуру полум'я (порівняно з температурою інших джерел атомізації) процеси випаровування та дисоціації суттєво впливають на інтенсивність сигналу. В полум'ї можуть утворюватись важколеткі сполуки визначуваного елемента зі сторонніми аніонами та катіонами. Приклад, випромінювання Стронцію сильно гаситься фосфат-аніоном через утворення в полум'ї нелетких фосфатів та пірофосфатів. А катіони Алюмінію, Титану та Цирконію гасять випромінювання лужно-земельних металів через утворення важкодисоційованих алюмінатів, титанатів та цирконатів. Тому під час виготовлення розчинів та еталонів необхідно контролювати їх склад та можливість протікання заважаючих конкуруючих процесів.

**Фізичні перешкоди.** На інтенсивність аналітичних сигналів впливають розпилення та дисперсність аерозолу, які визначаються в'язкістю і поверхневим натягом розчину та швидкість надходження розчину в розпилювач.

**Спектральні перешкоди** викликані недостатнім ступенем монохроматизації випромінювання, що попадає на детектор, внаслідок чого сумуються випромінювання досліджуваної спектральної лінії з випромінюванням фону та інших компонентів.

## Апаратура для полуменевої фотометрії

Полуменевий фотометр будь-якого типу складається з трьох основних систем: збудження, виділення аналітичної спектральної лінії та реєстрації інтенсивності випромінювання лінії. Система збудження спектральних ліній включає розпилювач та розпилювальну камеру, змішувач – відстійник, пальник та полум'я. Досліджуваний розчин вводять в полум'я у вигляді аерозолі.

Є два основні типи пальників. У пальниках прямого введення зразок у формі розчину розпилюють через капіляр і вводять безпосередньо в полум'я за допомогою розпилюючого газу (найчастіше окисника). Паливо змішується з окисником та зразком біля вихідного отвору пальника. Таке полум'я зазвичай турбулентне. Оскільки паливо та окисник змішуються над пальником нема ризику вибуху, навіть коли газова суміш має високу швидкість згорання. У пальниках попереднього змішування розчин розпилюють у вигляді аерозолі за допомогою окисника через змішувальну камеру. Отриману суміш аерозоль-окисник змішують з пальним перед введенням у пальник. У полум'я поступають дрібніші частинки аерозолі, що забезпечує повне випаровування крапель та атомізацію частинок. Однак ефективність переведення проби в аерозоль становить близько 5%. Таке полум'я має ламінарну структуру. Для пальників попереднього змішування істотно, щоб швидкість суміші пальне-окисник на виході була більша за швидкість поширення полум'я, щоб уникнути проскоку та вибуху.

Система виділення спектральної лінії складається зі світлофільтрів чи спектральних приладів – монохроматорів. Система реєстрації інтенсивності випромінювання спектральної лінії включає фотоелементи чи фотопомножувачі, підсилювальні та реєструючі прилади.

У наш час емісійна спектрометрія полум'я повсюдно замінена полуменевою атомно-абсорбційною спектрометрією. Однак деякі недорогі системи для визначення лужних та лужно-земельних металів ще випускають.

## 13.8. Застосування спектроскопічних методів під час аналізу харчових продуктів

### Застосування фотометрії в аналізі харчових продуктів

Фотометричний метод в силу своєю простоти, дешевизни та експресності посідає важливе місце під час аналізу харчових продуктів. Фотометрично визначають вміст лактози, білків та небілкових азотвмісних сполук в молоці та молочних продуктах; вміст заліза, крохмалю, цукрів та інших речовин у борошні, печеві, цукерках; нітратів, нітритів в м'ясо-ковбасних виробках; забарвленість напоїв (пива, винопродуктів, соків, сиропів тощо).

Для визначення лактози в молочних продуктах використовують її здатність вступати в хімічні реакції з такими речовинами як: фенолсульфо кислота, рідина Фелінга (суміш рівних об'ємів 7 %-го розчину  $\text{CuSO}_4$  та 34,6 %-го розчину  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 10 %-ому розчині  $\text{NaOH}$ ), пікринова кислота, дифеніламін та ін. При цьому утворюються забарвлені сполуки, які можна фотометрувати у видимій ділянці спектру.

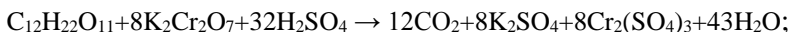
Визначення білків у молоці ґрунтується на ксантопротеїновій реакції (кип'ятіння розчинів білків з нітратною кислотою з подальшим додаванням  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), що супроводжується утворенням продукту помаранчевого кольору.

Метод визначення Феруму базується на мінералізації зразка з подальшим відновленням іонів  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  батофенантроліном (4,7-дифеніл-1,10-фенантролін) з утворенням забарвлених комплексів, які екстрагують ізоаміловим спиртом та фотометрують при довжині хвилі 553 нм.

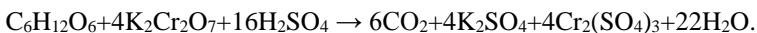
Визначення  $\text{Fe}^{3+}$  полягає в утворенні пурпурного продукту взаємодії  $\text{Fe}^{3+}$  з сульфосалициловою кислотою в кислому середовищі. Максимум поглинання цієї комплексної сполуки відповідає довжині хвилі 510 нм, а її молярний коефіцієнт світлопоглинання дорівнює  $1,8 \cdot 10^{-3}$ .

Фотометричне визначення цукрів у продуктах кондитерського виробництва базується на їх взаємодії із сульфатнокислим розчином калій дихромату. При цьому цукри, в тому числі і сахароза, окиснюються за схемою:

*сахароза:*



*глюкоза та фруктоза:*



Дихромат іон відновлюється до  $Cr^{3+}$ , в наслідок чого розчин забарвлюється у синьо-зелений колір. Кількість  $Cr^{3+}$  еквівалентна кількості цукрів, які вступили в реакцію. Разом із цукрами калію дихроматом окиснюються й інші органічні речовини, які є в солодошах: декстрини, крохмаль, білкові речовини. Тому перед проведенням основної реакції, водний витяг обробляють розчинами натрій гідроксиду та цинк сульфату для осадження заважаючих речовин.

Визначення фенолу в копчених м'ясо-ковбасних виробих базується на одержанні нітрозосполук при взаємодії фенолу з натрій нітритом. Нітрозосполуки утворюють з надлишком амоніаку сполуки, забарвлені в жовтий колір, які визначають фотометрично.

### **Застосування атомно-абсорбційної спектроскопії в аналізі харчових продуктів**

Атомно-абсорбційна спектроскопія – один з найбільш розповсюджених методів кількісного хімічного аналізу, який використовують під час аналізу харчових продуктів. Після відповідної підготовки за допомогою цього методу можна проводити аналіз зразків води з природних, техногенних водойм; аналіз питної води, вин, соків та інших напоїв; твердих харчових продуктів, кормів, рослинної сировини, готової продукції, біологічних матеріалів.

Методом атомно-абсорбційної спектроскопії можна визначати:

- макроелементи: Na, K, Mg, Ca, P;
- мікроелементи: Cu, Zn, Fe, Sn, V, Se, Cr, Mo, Mn, Co, Ni;
- токсиканти: Cd, Hg, B, Pb, Sb, As та інші.

### 13.9. Методи визначення генетично модифікованих ознак у продуктах харчування

Визначення ГМО в рослинній продукції проводять за допомогою *молекулярно-генетичних методів*, в основі яких лежать генно-інженерні маніпуляції з ДНК і РНК. Це велика група методів призначена для виявлення варіацій (пошкоджень), починаючи зі структури ділянки ДНК (алелі, гену, ділянки хромосоми) і закінчуючи розшифруванням первинної послідовності основ.

Для виявлення генетично модифікованих джерел у сировині та харчових продуктах створені різні методи їх ідентифікації. Успішно використовується схема багатоступеневого аналізу, яка дає можливість визначити і кількісно охарактеризувати генетично модифіковані джерела незалежно від складу зразка. Для ідентифікації генетично модифікованої сировини при виробництві ряду харчових продуктів застосовують дорогі методи та обладнання, якими володіє лише невелика кількість випробувальних лабораторій.

Сучасними методами ідентифікації ГМО є методи скринінгу та кількісного аналізу генетично модифікованих рослин, серед яких найпоширеніші методи полімеразної ланцюгової реакції (ПЛР), кількісної ПЛР реального часу та множинної ПЛР, а також методи, що дають змогу здійснювати визначення багатьох трансгенних ознак одночасно (технологія біосенсорів і метод мікроматриць).

Основним методом для проведення досліджень є *полімеразна ланцюгова реакція*. Аналіз складається з декількох етапів:

- визначення рослинної ДНК у зразку;
- первинний скринінг за допомогою універсальних маркерів<sup>xox</sup>, тобто генно інженерних елементів, які найчастіше використовуються під час отримання генетично модифікованих рослин (наприклад, 355-промотора<sup>x</sup> і NOS-термінатора<sup>xx</sup>);



- ідентифікація сорту або лінії генетично модифікованої культури (для співставлення зі списком дозволених генетично модифікованих джерел);
- визначення кількості ідентифікованих генетично модифікованих компонентів.

Міжнародна практика виявлення генетично модифікованої ДНК у продуктах харчування і сировини рослинного походження ґрунтується на якісному і кількісному аналізі.

**Якісний аналіз** полягає у виявленні найбільш розповсюджених регуляторних елементів і цільових генів, наприклад, 355-промотора, гена *srp4* стійкості до гербіциду раундап, генів *CryIa* і *CryIIa* стійкості до комах та ін.

Якщо виявлено ці гени, аналіз зразка продовжують і проводять **кількісний аналіз**. За допомогою методу полімеразної ланцюгової реакції визначають і аналізують співвідношення між ДНК генно інженерним введенням і немодифікованої ДНК цього рослинного компонента.

Існує декілька методів ідентифікації генетично модифікованих джерел (ГМД). Перевагу надають методу визначення трансгенної ДНК. Будова ДНК однакова у всіх клітинах організму. Тому будь-яка частина рослини може бути використана для ідентифікації генетично модифікованих джерел, що неможливо в разі визначення модифікованого білка, оскільки білок експресується не у всіх частинах рослин.

Методи ідентифікації трансгенної ДНК охоплюють декілька етапів вилучення ДНК з продукту, ампліфікацію специфічної ДНК, електрофорез продуктів полімеразної ланцюгової реакції і візуалізацію результатів електрофорезу.

*Метод вилучення ДНК з продуктів рослинного походження* складається з декількох стадій: руйнування клітин хімічними агентами, найчастіше аніонними детергентами, з метою вилучення ДНК у розчин; видалення білків та інших компонентів з розчину преципітацією: селективне відділення ДНК осадженням спиртом. У подальшому ДНК може бути очищена з використанням желатинових агентів, які вилучають компоненти, що осаджені спиртом разом з ДНК. При переході від сирової необробленої сировини до високообробленої харчової

продукції виникає проблема вилучення ДНК в необхідній кількості і відповідної якості. ДНК може руйнуватися під дією надмірної температури, опромінення ультрафіолетовим світлом, обробкою кислотами і ферментами, що специфічно діють на ДНК.

Необхідно звернути увагу на те, що ДНК не визначається в харчових продуктах, які були піддані значній технологічній обробці: гідролізовані рослинні білки, високо рафіновані олії та крохмаль, соєвий соус, цукор і етиловий спирт з генетично модифікованої картоплі.

Методи, які ґрунтуються на виявленні трансгенної ДНК, мають переваги: можливість використання скринінгових аналізів, які дозволяють визначити регуляторні послідовності, що використовуються приблизно у 80 % трансгенних рослин, які створені сьогодні. Використання скринінгових методів дає можливість виявити не дозволені для використання ГМД їжі, якщо при створенні їх використовувались ці послідовності. Оскільки послідовності ДНК (промотор 355 і термінатор № 05) зустрічаються в природі, то виявлення однієї з них не обов'язкове. Вказане вище з великою імовірністю свідчить про наявність ГМД в харчових продуктах, і для повної достовірності результату необхідно визначити дві послідовності.

Подальший розвиток систем ідентифікації ГМД у харчових продуктах пов'язаний з кількісним визначенням специфічних послідовностей нуклеїнових кислот. Найбільш перспективними для цього є методи *полімеразної ланцюгової реакції в реальному часі*. Для цього необхідно мати спеціальне обладнання, яке може викликати флуоресценцію, що відображає накопичення ампліконів на кожній стадії ампліфікації цільової ДНК, інтенсивність якої пропорційна кількості визначеного ГМД в продукті.

Ідентифікацію ГМО можна також здійснювати, застосовуючи різні підходи, а саме: аналіз нових фенотипових ознак, що характерні для генно інженерного організму; визначення специфічних РНК, що експресуються на привнесених генах; вивчення синтезованих у трансгенних організмах нових протеїнів та метаболітів або безпосереднє

визначення привнесених фрагментів ДНК, що входили до генетичної конструкції, використаної для трансформації.

Нині одними з найпоширеніших методів аналізу ГМО є також **імунохімічні**, які дозволяють детектувати нові синтезовані протеїни в досліджуваному зразку (імуносорбентний аналіз, ELISA та його різновиди, аналіз за допомогою індикаторних смужок імунострипів), а також методи, що дають змогу встановити наявність привнесених фрагментів ДНК в генномі організмі реципієнта.

Іншою альтернативою для вирішення проблеми одночасного детектування різних ГМО-зразків є використання **біосенсорів**, що зробило тестування ГМО простішим, швидшим та здешевило проведення аналізу. Попит на методи ДНК-аналізу для скринінгу ГМО постійно підтримується розробленням нових сенсорних технологій, які забезпечують більш точне отримання результатів і потребують залучення меншої кількості обладнання порівняно з ПЛР. На прикладі простих сенсорів можна спостерігати за швидкими змінами параметрів, зокрема таких, як рН, температура, в'язкість, вміст цукру тощо. Принцип роботи біочіпів полягає в специфічній зміні фізичних властивостей (наприклад, електричної провідності чи рефрактивного індексу). Під час перебігу реакції такі зміни можуть бути перетворені на електричний сигнал. Біосенсори – специфічні системами, які несуть на собі елементи, що забезпечують перетворення та передачу сигналу. Біоелементи при цьому можуть бути як комплексною структурою, наприклад, частиною тканини чи органели, так і складатися з ізольованих молекул (антитіла, ензими, нуклеїнова кислота). Біочіпи можуть мати високу специфічність під час часткового аналізу, що відповідає величині сигналу, прямо пропорційній до вмісту досліджуваного зразка. Технології біосенсорів ґрунтуються на використанні оптичних, електрохімічних або п'єзоелектричних трансдукторів, що дозволяють реєструвати ампліфіковані послідовності. Поеднання технологій біосенсорів або мікроареїв та ПЛР є ефективним для детектування ГМО, створюючи умови для високоефективного та швидкісного аналізу зразків. Навіть якщо біочіпи згодом не замінять кількісну ПЛР для детермінування, використання таких

технологій буде доцільним на попередньому етапі контролю ідентифікування ГМО.

Для вивчення ГМО використовують також і **метод мікроматриць (мікроарей)**. Технології мікроарей застосовують для аналізу диференційної експресії генів, детектування SNP (single nucleotide polymorphisms), генотипування, філогенетичного аналізу, ідентифікації маркерів пухлин та для розроблення фармацевтичних препаратів. Мікроарейаналіз розроблений ще у 1995 р. Технологію мікроарей для аналізу ГМО впроваджено паралельно з використанням множинної ПЛР. Мікроарей дозволяють ефективно комбінувати детектування, ідентифікацію та кількісний аналіз великої кількості досліджуваних ГМ зразків під час однієї реакції. Формат мікроарей-технології дозволяє адаптувати метод і для детектування специфічних протеїнів у межах короткого періоду. Мікроарей – це скляна або полімерна поверхня, на яку наносять різні фрагменти ДНК. Завдяки наявності комплементарних послідовностей ДНК досліджуваного зразка та ДНК, іммобілізованих на поверхні мікроарей, відбувається їх гібридизація.

Отже, аналіз на ГМО може бути виконаний методом визначення фактично зміненої ДНК або виявлення білка, який експресується ГМО рослиною. ПЛР-метод виявляє фактичну ДНК, інтегровану в ГМО рослину. ПЛР може бути якісною або кількісною. Часто проводять аналізи на визначення присутності ГМО (на основі промотор/термінатор тестування), але не встановлюють, які саме ГМО присутні. Ці методи забезпечують широкий діапазон для кількісного вимірювання, дуже чутливі та можуть бути специфічними, проте потребують для виконання відповідних лабораторних умов, висококваліфікованого персоналу і високовартісного устаткування. Крім того, вони займають більше часу, ніж аналіз білків.

Аналіз білків використовує антитіла для захоплення і виявлення нового білка, що виділяє ГМО рослина. Ці аналізи зазвичай здійснюють у двох варіантах: тест-смужками і ІФА мікропланшетами. Обидва, як правило, використовують сендвіч-ELISA технології. На тест-смужках антитіла зв'язуються з цільовим ГМО білком. Метод визначення білків є надійним

швидкісним експрес-методом і не вимагає лабораторних умов або високовартісного устаткування.

Вже більше 10 років *імунохроматографічні тест-смужки* використовують як експрес-метод аналізу. Тест-смужки можна використовувати як якісний або напівкількісний метод аналізу.

Учені кафедри товарознавства та експертизи продовольчих товарів Донецького національного університету економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського розробили *біофізичний експрес-метод визначення ГМО*, що ґрунтується на різниці між результатами світіння продуктів, які містять ГМО, і тими, які їх не містять. Випробування на зерновій сировині та борошні показали, що він високо результативний і дуже зручний. Вартість обладнання не перевищує 40 000 гривень, відповідно, перевірка одного зразка на наявність ГМО може коштувати всього 25÷30 гривень.

В Україні офіційно застосовують два методи: полімерної ланцюгової реакції та імунологічний Elisa-тест. Метод ПЛР недосконалий через те, що він працює з базою вже відомих білків і змін ДНК. Нові ж, нещодавно створені білки, методом ПЛР виявити не можна. Недолік Elisa-тесту в тому, що він не здатний визначити ГМО після теплової обробки продукту, тобто у вареному продукті визначити ГМО цим методом не можна. Крім того, обидва методи вимагають великих витрат часу та коштів.

Отже, основними критеріями для використання того чи іншого методу аналізу ГМО є насамперед його чутливість, тривалість реакції, доступність та простота виконання, вартість реагентів і обладнання, а також можливість здійснювати одночасне детектування якомога більшої кількості зразків. На сьогодні найширше застосовуваними методами аналізу ГМО є різні варіанти полімеразної ланцюгової реакції. Водночас, поряд із ПЛР вже зараз почали інтенсивно використовувати ДНК-біосенсори, що дозволяє здійснювати більш якісний скринінг трансгенів. Такий підхід до аналізу ГМО вже отримав схвалення в ЄС. Наступний крок у впровадженні нових аналітичних методів – використання мікроарей-технологій, основною перевагою яких є можливість детектування необмеженої кількості різних досліджуваних зразків трансгенів.

## *Література*

1. Кузьмина, С. С. Методы исследования свойств сырья и готовой продукции. Часть 1 : учебное пособие / С. С. Кузьмина, А. С. Захарова. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2008. – 103 с.
2. Дослідження сенсорне. Словник термінів (ISO 5492:1992, IDT) : ДСТУ ISO 5492:2006. – [Чинний від 2007-10-01]. К. : Держспоживстандарт України, 2007. – 42 с.– (Національний стандарт України).
3. Theuer, R. C. Do Organic Fruits and Vegetables Taste Better than Conventional Fruits and Vegetables? / R. Theuer. – The Org. enter, 2006. – 19 p.
4. Miyamoto K. and Baba K. Stereological Method for Unfolding Size-Shape Distribution of Spheroidal Organelles from Electron Micrographs // J. of Electron Microscopy. – 1987. – Vol 36 (3). – P. 90–97.
5. Galwey, A. K. Thermal Decomposition of Ionic Solids: Chemical Properties and Reactivities of Ionic Crystalline Phases / A. K. Galwey, M. E. Brown – Netherlands : Elsevier. – 1999. – Vol 86 (3). – 597 p.
6. Физико-химические методы исследования и анализа : учебное пособие / Е. И. Короткова, Т. М. Гиндуллина, Н. М. Дубова, О. А. Воронова. – Томск : Изд-во Томского политехнического ун-та, 2011. – 168 с.
7. Гармаш, А. В. Введение в спектроскопические методы анализа. Оптические методы анализа / А. В. Гармаш. – М. : РАН Высший хим. коледж, 1995. – 39 с.
8. Брицке, М. Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ / М. Э. Брицке. – М. : Химия, 1982. – 224 с.
9. Чмиленко, Ф. О. Методи атомної спектроскопії: атомно-абсорбційний спектральний аналіз : навчальний посібник / Ф. О. Чмиленко, Т. М. Деркач. – Дніпропетровськ : РВВ ДНУ, 2002. – 120 с.
10. Алемасова, А. С. Аналітична атомно-абсорбційна спектроскопія : навчальний посібник / А. С. Алемасова, А. Н. Рокун, И. А. Шевчук. – Севастополь : Вебер, 2003.–308 с.
11. Секан, А. С. Сучасні методи молекулярного аналізу генетично модифікованих рослин / А. С. Секан,

- Б. В. Сорочинський // Біотехнологія. – Т. 4, №1. – 2011. – С. 106–114.
12. Пономарьов, П. Х. Генетично модифікована продовольча сировина і харчові продукти, вироблені з її використанням : навчальний посібник / П. Х. Пономарьов, І. В. Донцова. – К. : Центр учбової літератури, 2009. – 126 с.
  13. Сорочинський, Б. В. Біотехнологічні (генетично модифіковані) рослини / Б. В. Сорочинський, О. О. Данильченко, Г. В. Кріпка. Видання друге, доповнене. – К. : КВІЦ, 2006. – 220 с.
  14. Universal DNA microarray method for multiplex detection of low abundance point mutations / Gerry P. N., Witowsky N. E., Day J. // J. Mol. Biol. – 1999. – V. 292. – P. 251–262.
  15. Piezoelectric biosensors: strategies for coupling nucleic acid to piezoelectric devices / Tombelli S., Minunni M., Mascini M. // Methods. – 2005. – V. 37. – P. 48–56.
  16. Бойко, І. Забезпечення права громадян на вільний доступ до інформації про якість харчових продуктів: адміністративно-правовий аспект / І. Бойко // Вісник Академії правових наук України. – 2010. – № 1. – С. 187–199.
  17. Ситник, О. І. ГМО: сучасний стан проблем / О. І. Ситник // Екологічний вісник. – 2009. – № 6. – С. 15–16.
  18. Гончаренко, І. В. Продукти – трансформери. Що треба знати про ГМО / І. В. Гончаренко // Безпека життєдіяльності. – 2009. – № 4. – С. 10–14.
  19. Продукти харчові. Методи аналізу для виявлення генетично модифікованих організмів і їх похідних. Якісний метод на основі аналізу нуклеїнової кислоти : ДСТУ ISO 2156: 2008. [Чинний від 2010-01-01]. – К. : Держспоживстандарт України, 2010. – 22 с.– (Національний стандарт України).
  20. ISO 21569:2005. Foodstuffs – Methods of analysis for the detection of genetically modified organisms and derived products – Qualitative nucleic acid based methods.
  21. Спектроскопические методы определения следов элементов / Под ред. Дж. Вайнфорднера. – М. : Мир, 1979. – 496 с.

## ЧАСТИНА IV. ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

---

### *РОЗДІЛ 14. М'ЯСО І М'ЯСНІ ПРОДУКТИ*

М'ясо – один з найважливіших продуктів харчування людини. М'ясо і м'ясні продукти характеризуються високими смаковими властивостями та багатим хімічним складом, що робить їх, на відміну від інших груп харчових продуктів, такими, які практично не приїдаються. М'ясо і м'ясні продукти – джерело жирів, комплексу вітамінів, повноцінних білків, мінеральних речовин. Особливе значення мають ці продукти як джерело легкозасвоюваного Феруму, адже засвоювання цього мікроелемента з інших продуктів у тій чи іншій мірі проблемне.

Найбільш важлива складова частина м'яса – білки. Основна частка їх представлена незамінними амінокислотами, повноцінними легкозасвоюваними протеїнами, які необхідні організму людини для побудови тканин. Білки виконують низку специфічних функцій, властивих тільки живій матерії. Білкові речовини надають організмові властивість побудови структур субклітинних включень (рибосом, мітохондрій тощо), забезпечують обмін між організмом і навколишнім зовнішнім середовищем. Вони регулюють і координують різноманітні хімічні перетворення в організмі, які забезпечують функціонування його як єдиного цілого.

#### ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 14.1

##### *Визначення масової частки вологи у м'ясі та м'ясних продуктах*

Цей метод розповсюджується на м'ясо, включаючи м'ясо птиці та м'ясні продукти.

Визначення вмісту вологи висушуванням до постійної маси ґрунтується на виділенні гігроскопічної вологи з досліджуваного об'єкта за певної температури.

Висушування зразків, які схильні до спікання в щільну масу, проводять з прожареним піском, маса якого має бути в 2÷4 рази більшою від маси наважки. Пісок надає пробі пористості,



збільшує поверхню випаровування, перешкоджає утворенню на поверхні скоринки, яка утруднює видалення вологи.

Мета роботи: засвоїти методику визначення масової частки вологи у м'ясі та м'ясних продуктах гравіметричним методом.

Матеріали, реактиви та обладнання: м'ясо і (чи) м'ясні продукти; гомогенізатор або м'ясорубка механічна чи електрична з решіткою, діаметр отворів якої не більше 4 мм; чашка плоскодонна (бюкс) скляна або металічна (нікелева, алюмінієва, з нержавіючої сталі) діаметром не менше 60 мм і висотою ~25 мм; паличка скляна плоска з одного кінця, довжиною дещо більшою, ніж діаметр чашки; шафа сушильна електрична; ексикатор; терези аналітичні з похибкою зважування  $\pm 0,0001$  г; очищений, оброблений кислотою пісок, який проходить через сито діаметром отворів 1,4 мм і залишається на ситі діаметром отворів 0,25 мм; розчин аргентум хлориду  $\text{AgCl}$  з масовою часткою 2,5 %; хлоридна кислота  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1,19$  г/см<sup>3</sup>); дистильована вода.

Відбір і підготовка проб. Проба повинна бути без пошкоджень та можливих змін якості продукту під час транспортування або зберігання. Пробу зберігають за таких умов, щоб запобігти пошкодженням та зміни хімічного складу.

Відбирають пробу масою не менше 200 г, подрібнюють, пропускаючи двічі через м'ясорубку, перемішують. Температура проби не повинна бути більше 25 °С. Отриману однорідну масу зберігають до 24 год у повітряно-непроникному, герметично закритому посуді, не допускаючи пошкодження та зміни складу продукту.

Очищення піску: пісок промивають проточною водою, кип'ятять у розчині  $\text{HCl}(\rho = 1,19$  г/см<sup>3</sup>): $\text{H}_2\text{O} = 1:1$  протягом 30 хв при постійному перемішуванні. Кип'ятіння повторюють, використовуючи нові порції кислоти, доки вона після кип'ятіння не забарвлюватиметься у жовтий колір. Потім пісок промивають дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іони (реакція з  $\text{AgNO}_3$ ), висушують за температури 150÷160 °С у сушильній шафі. Зберігають у герметично закритому повітряно-непроникному посуді.

### **Методика визначення**

У чашку помішають пісок масою в 3÷4 рази більшою від маса наважки проби. Чашку, пісок і скляну паличку висушують протягом 30 хв у сушильній шафі за температури  $130 \pm 2$  °С, охолоджують в ексікаторі до кімнатної температури, зважують ( $m_0$ ). З досліджуваної проби відбирають наважку масою  $5 \pm 0,01$  г, поміщають у чашку й повторно зважують ( $m_1$ ). Вміст чашки перемішують скляною паличкою. Потім чашку з вмістом і скляною паличкою витримують у сушильній шафі за температури  $130 \pm 2$  °С протягом 2 год. Охолоджують в ексікаторі до кімнатної температури, зважують ( $m_2$ ).

*Примітка.* Для кращого змішування проби з піском можна добавляти етиловий спирт. У цьому випадку перед висушуванням проби етиловий спирт необхідно обережно випарувати на водяній бані до зникнення його запаху.

Висушування, охолодження і зважування чашки повторюють доки різниця між значеннями двох зважувань не більша, ніж 0,1 % .

Проводять два ідентичні визначення за однакових умов.

Масову частку вологи ( $X$ , %) обчислюють за формулою:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot 100\%$$

де  $m_0$  – маса чашки (бюкса) з паличкою і піском, г;  $m_1$  – маса чашки (бюкса) з наважкою проби, паличкою і піском перед висушуванням, г;  $m_2$  – маса чашки (бюкса) з наважкою проби, паличкою і піском після висушування, г.

### **Контрольні запитання та завдання**

1. Суть гравіметричного методу аналізу.
2. Що означає “довести бюкс (чашку) до сталої маси”? Як це виконують на практиці?
3. Охарактеризуйте основні операції методу відгонки в гравіметричному аналізі.
4. опишіть методику визначення масової частки вологи у м'ясі та м'ясних продуктах методом гравіметрії.
5. Назвіть переваги й недоліки гравіметричного методу.
6. Який посуд та обладнання використовують під час

гравіметричного визначення жиру у м'ясі й м'ясних продуктах?

7. Які фактори спричиняють похибку визначення у гравіметричному методі аналізу?

#### ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 14.2

##### ***Якісне та кількісне визначення вмісту амоніаку у м'ясі з використанням реактиву Несслера***

Під час лабораторного дослідження м'яса встановлюють наявність або відсутність таких ознак гниття та псування: лужна або слаболужна реакція, наявність гідроген сульфідів та амоніаку, накопичення ферменту редуктази.

Інколи якісно наявність амоніаку визначають пробують Ебера, в основі якої лежить реакція амоніаку з хлоридною кислотою реактиву Ебера (1 частина 25 %-го розчину хлоридної кислоти, 3 частини 96 %-го етанолу, 1 частина етеру) з утворенням амоній хлориду, про що свідчить поява білого туману. Несвіже м'ясо дає яскраво виражену реакцію – білий туман тривалий час не зникає.

Амоніак у м'ясі визначають за допомогою реактиву Несслера (подвійна сіль калій тетраїодидмеркуріату  $K_2[HgI_4]$ , розчинена в розчині калій гідроксиду з масовою часткою 50 %). Водна витяжка м'яса, що містить амоніак і амонійні солі, при додаванні реактиву Несслера набуває жовтого забарвлення, а за великої кількості амоніаку утворюється червоно-бурий осад оксодимеркурамоній йодиду.

Мета роботи: засвоїти методику експертизи м'яса і м'ясних продуктів на вміст амоніаку за допомогою реактиву Несслера.

Матеріали, реактиви та обладнання: ваги технічні; колба об'ємом 200 см<sup>3</sup>; лійка; обробна дошка; ніж; градуйована піпетка об'ємом 5 см<sup>3</sup>; хімічна склянка; фільтрувальний папір; пробірки; розчин реактиву Несслера.

Відбір проб. Для дослідження готують проби окремим шматком м'яса масою не менше 200 г, відібрані проти четвертого і п'ятого шийних хребців, в області лопатки або стегна тварин. Кожний відібраний зразок упаковують у

пергаментний папір, целюлозну плівку або харчову поліетиленову плівку та зазначають назву відібраної тканини.

### **Методика визначення**

#### **2.1. Якісний аналіз визначення амоніаку у м'ясі за допомогою реактиву Несслера**

Для приготування екстракту досліджуваного м'яса зважують  $10 \pm 0,1$  г проби, ріжуть на дрібні шматочки, поміщають у колбу, заливають  $100 \text{ см}^3$  дистильованої води і настоюють протягом 15 хв, періодично перемішуючи суміш. Потім вміст колби фільтрують у хімічну склянку через складчастий паперовий фільтр. У пробірку піпеткою відбирають  $1 \text{ см}^3$  відфільтрованого екстракту, додають краплинами ( $1 \div 10$  крапель) розчин реактиву Несслера, збовтуючи пробірку після додавання кожної краплі. Спостерігають за зміною забарвлення і ступеня прозорості екстракту. Результати порівнюють з даними таблиці і визначають якість досліджуваної проби м'яса.

#### Порівняльні якісні характеристики м'яса

Кількість краплин реактиву Несслера	Спостереження	Зміна зовнішнього вигляду екстракту	Якість м'яса
10	Через 10 хв прозорість зменшується, розчин не мутніє	Не мутніє, не жовтіє	Якісне (свіже)
6 і більше	Через 20 хв появляється слабкий осад.	Мутніє, жовтіє	Сумнівної якості
$1 \div 2$	Після додавання 1-ої краплі спостерігається сильне пожовтіння, утворення осаду під час зберігання	Мутний, жовтий	Неякісне (несвіже)

#### **2.2. Кількісний фотокolorиметричний метод визначення амоніаку**

Метод базується на утворенні комплексної сполуки оксодимеркурамоній йодиду червоно-бурого кольору, яка утворюється під час взаємодії іонів амонію або амоніаку з реактивом Несслера:



Чутливість методу – 0,05 мг/дм<sup>3</sup>, що значно нижча від ГДК амоніаку в продуктах харчування. Без розведення можна визначити не більше, ніж 4 мг/дм<sup>3</sup> амоніаку в 1 дм<sup>3</sup> розчину або водної витяжки.

*Приготування стандартного розчину.* Для приготування основного стандартного розчину (1 мг/см<sup>3</sup>) відбирають наважку амоній хлориду, яка містить 1,0000 г основної речовини – амоній-іону (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

*Розрахунок.* Масу наважки (X, г) обчислюють за формулою:

$$X = \frac{53,5 \cdot 1}{18} = 2,9722(\text{г})$$

де 53,5 – молярна маса NH<sub>4</sub>Cl; 18 – маса амоній-іону NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Наважку NH<sub>4</sub>Cl масою 2,9722±0,0002 г кількісно переносять у вимірювальну колбу об'ємом 1000 см<sup>3</sup> і доводять дистильованою водою до позначки (*основний стандартний розчин*, 1 мг/см<sup>3</sup> іонів NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), перемішують. Для приготування *робочого стандартного розчину* (10 мкг/см<sup>3</sup> іонів NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), за допомогою піпетки переносять 10 см<sup>3</sup> основного розчину у вимірювальну колбу об'ємом 1000 см<sup>3</sup> і доводять дистильованою водою до позначки, перемішують.

*Побудова калібрувального графіка.* У 5 пронумерованих вимірювальних колб об'ємом 50 см<sup>3</sup> за допомогою піпетки вносять 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; і 4,0 см<sup>3</sup> робочого стандартного розчину. В кожну додають 30÷40 см<sup>3</sup> дистильованої води, 1 см<sup>3</sup> розчину реактиву Несслера, доводять об'єм дистильованою водою до позначки, перемішують. Через 3 хв вимірюють оптичну густину розчинів за допомогою фотоколориметра з використанням синього світлофільтра (λ=400÷430 нм) у кюветі з товщиною поглинаючого шару 30 мм. За отриманими даними будують калібрувальний графік.

*Визначення досліджуваного йона.* У вимірювальну колбу об'ємом 50 см<sup>3</sup> вносять точно вимірний об'єм водної витяжки досліджуваної проби (10 см<sup>3</sup> або більше, залежно від концентрації NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), додають 1 см<sup>3</sup> розчину реактиву Несслера, через 3 хв вимірюють оптичну густину за тих же умов, що і під час побудови калібрувального графіка. Масу амоніаку у водній

витяжці досліджуваної проби визначають, користуючись калібрувальним графіком.

Масову частку амонію (X, %) обчислюють за формулою:

$$X = \frac{m_1 \cdot 100 \cdot 50}{m \cdot 10^6 \cdot 10} \cdot 100\%,$$

де  $m$  – маса наважки продукту, г;  $m_1$  – масова концентрація амоній-іонів, знайдена за калібрувальним графіком, мкг/см<sup>3</sup>;  $10^6$  – коефіцієнт перекладу мкг в грами.

### ***Контрольні запитання та завдання***

1. Дайте визначення довжини хвилі, частоти, хвильового числа. Одиниці їх вимірювання. Як пов'язані між собою ці величини?
2. Як залежить спектр поглинання розчиненої речовини від природи розчинника? Відповідь обґрунтуйте.
3. Електромагнітні хвилі якого діапазону називають видимим світлом?
4. У чому полягає різниця між фотокolorиметричним і спектрофотометричним методами дослідження?
5. Охарактеризуйте принцип вибору світлофільтра.
6. Охарактеризуйте такі поняття: коефіцієнт пропускання, оптична густина, молярний коефіцієнт світлопоглинання.
7. Сформулюйте закон, який лежить в основі фотометричних методів аналізу.
8. Вкажіть особливості визначення вмісту досліджуваної речовини методом калібрувального графіка.
9. Назвіть переваги та недоліки визначення амоніаку у м'ясі з використанням реактиву Несслера.

## **ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 14.3**

### ***Визначення нітрит-іонів у м'ясних продуктах***

Визначення вмісту нітрит-іонів проводять за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2, використовуючи реактив Грісса (суміш  $\alpha$ -нафтиламіну і сульфанілової кислоти) методом калібрувального графіка. Така методика визначення розповсюджується на м'ясні продукти всіх видів, під час

виготовлення яких використовують харчові добавки – натрій або калій нітрити, а також розсоли.

*Мета роботи:* засвоїти методику визначення нітрит-іонів у м'ясних продуктах фотоколориметричним методом.

*Матеріали, реактиви та обладнання:* м'ясні вироби; побутова чи електрична м'ясорубка з діаметром отворів решітки 3÷4 мм; терези лабораторні загального призначення з найбільшою межею зважування 200 г; водяна баня; колби вимірювальні об'ємом 100, 200 см<sup>3</sup>; колби конічні; лійки; вимірювальні циліндри; склянки; скляна паличка; фільтр беззолний; вата медична; фотоелектроколориметр КФК-2; піпетки; розчин ацетатної кислоти з концентрацією 2 моль/дм<sup>3</sup>; натрій нітрит; хлоридна кислота густиною 1,19 г/см<sup>3</sup>; розчин хлоридної кислоти з концентрацією 0,1 моль/дм<sup>3</sup>; розчин амоніаку з концентрацією 3 моль/дм<sup>3</sup>; сульфанілова кислота безводна; α-нафтиламін; розчин натрій гідроксиду з концентрацією 0,1 моль/дм<sup>3</sup>; розчин цинк сульфату з масовим вмістом 4,5 г/дм<sup>3</sup>; пил цинковий; дистильована вода.

*Відбір і підготовка проб.* З ковбасних виробів знімають оболонку; з фаршированих ковбас і язиків у шпиках – поверхневий шар шпика і оболонку; з окороків, лопаток, рулетів, корейки, грудинки – поверхневий шар шпика; зразки двічі пропускають через м'ясорубку з отворами решітки 3÷4 мм. Продукти, до складу яких входить шпик з проміжними шарами м'язової тканини (пресований бекон і аналогічні їм) подрібнюють повністю. Одержаний фарш ретельно перемішують, поміщають у скляну або пластмасову банку об'ємом 200÷400 см<sup>3</sup>, заповнюють її і закривають кришкою. Пробу зберігають за температури 4±2°C до закінчення аналізу. Аналіз проводять не пізніше, ніж через 24 год після відбору проб. Аналіз сирих зразків проводять одразу після подрібнення.

*Розчини для фотоколориметричного визначення*

*Розчин 1.* Сульфанілову кислоту масою 0,5 г розчиняють у 150 см<sup>3</sup> розчину ацетатної кислоти з концентрацією 2 моль/дм<sup>3</sup>.

*Розчин 2.* Наважку масою 0,2 г α-нафтиламіну кип'ятять з 20 см<sup>3</sup> дистильованої води, фільтрують і до фільтрату додають 180 см<sup>3</sup> розчину ацетатної кислоти з концентрацією 2 моль/дм<sup>3</sup>. Розчин 2 зберігають у темному скляному посуді.

*Реактив Грісса.* Змішують рівні об'єми розчинів 1 і 2. За появи малинового забарвлення під час змішування розчинів додають цинковий пил, перемішують, фільтрують. Реактив Грісса готують безпосередньо перед проведенням визначення вмісту нітрит-іонів.

*Стандартний розчин натрій нітриту.* Для приготування основного розчину відбирають наважку натрій нітриту, яка містить 1,0000 г основної речовини – нітрит-іонів ( $\text{NO}_2^-$ ).

*Розрахунок.* При використанні натрій нітриту, масу наважки (X, г) обчислюють за формулою:

$$X = \frac{69 \cdot 1}{46} = 1,5(\text{г})$$

де 69 – молярна маса  $\text{NaNO}_2$ , 46 – маса нітрит-іону  $\text{NO}_2^-$ .

Наважку  $\text{NaNO}_2$  масою  $1,5 \pm 0,0002$  г кількісно переносять у вимірювальну колбу об'ємом  $1000 \text{ см}^3$  і доводять дистильованою водою до позначки (*основний розчин*,  $1 \text{ мг/см}^3$  іонів  $\text{NO}_2^-$ ), ретельно перемішують. Для приготування *робочого розчину* ( $10 \text{ мкг/см}^3$  іонів  $\text{NO}_2^-$ ) за допомогою піпетки переносять  $10 \text{ см}^3$  основного розчину у вимірювальну колбу об'ємом  $1000 \text{ см}^3$  і доводять дистильованою водою до позначки, перемішують.

#### **Методика визначення**

*Побудова калібрувального графіка.* У 6 пронумерованих вимірювальних колб об'ємом  $100 \text{ см}^3$  піпеткою вносять робочий розчин: 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0  $\text{ см}^3$ , що відповідає 0, 10, 20, 40, 60 і 80 мкг нітрит-іонів. У першу колбу робочий розчин не вносять, використовуючи її як контрольну.

У кожну колбу додають по  $5 \text{ см}^3$  розчину амоніаку та по  $10 \text{ см}^3$  розчину хлоридної кислоти. Вміст колб доводять дистильованою водою до позначки, ретельно перемішують. У конічні колби об'ємом  $100 \text{ см}^3$  піпеткою вносять по  $15 \text{ см}^3$  приготовлених розчинів та по  $15 \text{ см}^3$  реактиву Грісса. Витримують 15 хв. За допомогою фотоелектроколориметра з використанням зеленого світлофільтра ( $\lambda=500 \div 560 \text{ нм}$ ) у кюветі з товщиною поглинаючого шару 20 мм вимірюють оптичну густину розчинів відносно нульового розчину.



За отриманими даними будують калібрувальний графік. На осі абсцис відкладають масову концентрацію натрій нітрити,  $\text{мкг/см}^3$ , на осі ординат – відповідні значення оптичної густини. Графік являє собою пряму, що виходить з початку координат.

*Визначення досліджуваного йона.* Зважують підготовлену до аналізу пробу масою  $20 \pm 0,01$  г і поміщають у хімічну склянку. Заливають  $35 \div 40$   $\text{см}^3$  дистильованої води, нагрітої до  $55 \pm 2$  °С. Періодично перемішуючи, витримують протягом 10 хв. Фільтрують через ватний фільтр у вимірювальну колбу об'ємом  $200$   $\text{см}^3$ , зливаючи по скляній паличці верхній шар рідини. Наважку кілька разів промивають дистильованою водою, переносять на фільтр і знову промивають. Потім вміст колби охолоджують і доводять дистильованою водою до позначки, ретельно перемішують.

Для приготування витяжки сировопчених продуктів із свинини, баранини, яловичини й сировопчених ковбас наважку  $20$  г заливають  $200$   $\text{см}^3$  попередньо нагрітої до  $55 \pm 2$  °С дистильованої води, витримують  $30$  хв, періодично перемішуючи. Потім фільтрують через ватний фільтр, не переносячи осад на фільтр.

Фільтрат об'ємом  $20$   $\text{см}^3$  поміщають у вимірювальну колбу об'ємом  $100$   $\text{см}^3$ , додають  $10$   $\text{см}^3$  розчину натрій гідроксиду і  $40$   $\text{см}^3$  розчину цинк сульфату для осадження білків. Суміш у колбі нагрівають  $7$  хв на киплячій водяній бані, після чого охолоджують, доводять до позначки дистильованою водою, перемішують і фільтрують через беззольний паперовий фільтр. Паралельно аналогічно проводять контрольний аналіз на реактиви, поміщаючи в колбу об'ємом  $100$   $\text{см}^3$  замість  $20$   $\text{см}^3$  водного витягу  $20$   $\text{см}^3$  дистильованої води.

У конічну колбу об'ємом  $100$   $\text{см}^3$  піпеткою вносять  $5$   $\text{см}^3$  прозорого фільтрату, одержаного після осадження білків,  $1$   $\text{см}^3$  розчину амоніаку,  $2$   $\text{см}^3$  розчину хлоридної кислоти,  $2$   $\text{см}^3$  дистильованої води і, для підсилення забарвлення,  $5$   $\text{см}^3$  порівняльного розчину натрій нітрити, що містить  $1$   $\text{мкг/см}^3$  іонів  $\text{NO}_2^-$ . Потім у колбу додають  $15$   $\text{см}^3$  реактиву Грісса і через  $15$  хв за допомогою фотоелектроколориметра з використанням зеленого світлофільтра ( $\lambda=500 \div 560$  нм) у кюветі з товщиною

поглинаючого шару 20 мм вимірюють оптичну густину розчинів відносно розчину порівняння.

Масову частку нітрит-іонів (X, %) обчислюють за формулою:

$$X = \frac{m_1 \cdot 200 \cdot 100 \cdot 30}{m \cdot 10^6 \cdot 20 \cdot 5} \cdot 100\%,$$

де  $m_1$  – масова концентрація нітрит-іонів, знайдена за калібрувальним графіком, мкг/см<sup>3</sup>;  $m$  – маса навалки продукту, г;  $10^6$  – коефіцієнт переведу мкг в грами.

Відносна похибка результату не повинна бути більше 2 %.

### ***Контрольні запитання та завдання***

1. На чому базується фотометричний метод аналізу?
2. Які оптичні явища відбуваються під час проходження світла через забарвлений розчин?
3. Що таке спектр поглинання?
4. Принцип вибору кювети.
5. Принцип вибору світлофільтра.
6. Сформулюйте закон Бугера-Ламберта-Бера й охарактеризуйте величини, що входять до нього.
7. Причини відхилення від основного закону світлопоглинання.
8. Які умови побудови калібрувального графіка?
9. Сформулюйте особливості визначення концентрації нітрит-іонів у м'ясних продуктах методом калібрувального графіка.

## **ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 14.4**

### ***Визначення натрій хлориду у м'ясних виробках***

Методика розповсюджується на фаршировані, варені, напівкопчені, сирокопчені, ліверні, кров'яні ковбаси, м'ясні хлібці, сосиски, сардельки, паштети, зельці, студні, продукти зі свинини, баранини, яловичини (варені, варено-копчені, копчено-запечені, запечені, смажені й солоні), бекон солоний. Визначення натрій хлориду проводять методом Мора або методом Фольгарда. За методом Мора проводять визначення хлорид-іонів титруванням водного витягу досліджуваного продукту розчином  $\text{AgNO}_3$  у нейтральному середовищі за наявності індикатора калій хромату  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

Мета роботи: засвоїти методику визначення натрій хлориду у м'ясних продуктах методом Мора.

Матеріали, реактиви та обладнання: м'ясні вироби; побутова чи електрична м'ясорубка; водяна баня; терези лабораторні загального призначення з найбільшою межею зважування 500 г та похибкою зважування  $\pm 0,01$  г; бюретка; вимірювальний циліндр; крапельниця; термометр; піпетки; колби конічні; колби вимірювальні об'ємом 1 дм<sup>3</sup>; хімічні склянки; фільтрувальний папір; вода дистильована; розчин аргентум нітрату AgNO<sub>3</sub> з концентрацією 0,05 моль/дм<sup>3</sup>; розчин калій хромату K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> з масовим вмістом 100 г/дм<sup>3</sup>.

*Відбір і підготовка проб.* Під час підготовки проб до аналізу ковбасні вироби звільняють від оболонки, а зі солоного бекону і продуктів із свинини, вироблених зі шкірою, знімають шкіру. Зразки двічі подрібнюють через м'ясорубку з діаметром отворів решітки 3÷4,5 мм, ретельно перемішують.

Пробу сирокочених ковбас двічі подрібнюють через м'ясорубку з діаметром отворів решітки 3÷4,5 мм або нарізають гострим ножом на кругові шматки товщиною не більше 1 мм, потім на смужки так, щоб розміри шматків не перевищували 1 мм, ретельно перемішують. Зразки паштетів, студнів, зельців подрібнюють через м'ясорубку один раз, ретельно перемішують.

Подрібнену пробу поміщають у скляну банку з притертою пробкою і зберігають на холоді до завершення досліджень.

#### **Методика визначення**

У хімічній склянці зважують  $5 \pm 0,01$  г подрібненої усередненої проби досліджуваного продукту й додають 100 см<sup>3</sup> дистильованої води. Через 40 хв настоювання, при періодичному перемішуванні склянкою паличкою, водний витяг фільтрують через паперовий фільтр. У конічну колбу за допомогою піпетки переносять 10 см<sup>3</sup> отриманого фільтрату і титрують розчином AgNO<sub>3</sub> з концентрацією 0,05 моль/дм<sup>3</sup> за наявності індикатора калій хромату (0,5 см<sup>3</sup> розчину) до появи оранжевого забарвлення.

Наважку напівкопчених, варено-копчених, копчених ковбас, солоного бекону, продуктів зі свинини, баранини та яловичини (сирокочених, копчено-варених, копчено-

запечених, запечених, смажених) в хімічній термостійкій склянці нагрівають на водяній бані до 40 °С, витримують за цієї температури протягом 45 хв, періодично перемішуючи скляною паличкою. Фільтрують через паперовий фільтр. Охолоджений до кімнатної температури фільтрат об'ємом 10 см<sup>3</sup> титрують розчином AgNO<sub>3</sub> з концентрацією 0,05 моль/дм<sup>3</sup> за наявності індикатора калій хромату (0,5 см<sup>3</sup> розчину) до появи оранжевого забарвлення.

Масову частку натрій хлориду (X, %) обчислюють за формулою:

$$X = \frac{0,00292 \cdot K \cdot V \cdot 100}{V_1 \cdot m} \cdot 100\%,$$

де 0,00292 – кількість NaCl, еквівалентна 1 см<sup>3</sup> розчину AgNO<sub>3</sub> з концентрацією 0,05 моль/дм<sup>3</sup>, г; K – поправочний коефіцієнт до концентрації 0,05 моль/дм<sup>3</sup> розчину AgNO<sub>3</sub>; V – об'єм розчину AgNO<sub>3</sub> з концентрацією 0,05 моль/дм<sup>3</sup>, який витрачено на титрування, см<sup>3</sup>; V<sub>1</sub> – об'єм водного витягу, взятого для титрування, см<sup>3</sup>; m – наважка проби, г.

Розбіжність між результатами паралельних визначень не повинна перевищувати 0,1 %. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне значення результатів двох паралельних визначень.

### ***Контрольні запитання та завдання***

1. У чому полягає суть методу осадження?
2. Які титриметричні методи визначення натрій хлориду у розчинах ви знаєте?
3. Які речовини можна визначати аргентометричним титруванням?
4. Назвіть робочий розчин аргентометрії. Опишіть методику його приготування.
5. Який індикатор використовують у методі Мора, принцип його дії.
6. Наведіть формулу, за якою проводять обчислення масової частки натрій хлориду у м'ясних виробках.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 14.5

### *Визначення жиру у м'ясі та м'ясних продуктах*

Методика експресного визначення жиру розповсюджується на м'ясо і м'ясні продукти (крім м'ясних консервів) з використанням екстракційного апарату Сокслета.

Метод ґрунтується на вилученні загального жиру, який міститься в м'ясі й м'ясних продуктах сумішшю хлороформу й етанолу за допомогою фільтруючої ділильної лійки.

Кількісне вилучення жиру визначають шляхом зважування.

*Мета роботи:* засвоїти методику визначення жиру у м'ясі та м'ясних продуктах гравіметрично методом виділення.

*Матеріали, реактиви та обладнання:* м'ясо і (чи) м'ясні продукти; побутова чи електрична м'ясорубка з отворами решітки діаметром  $3\div 4$  мм; терези лабораторні загального призначення з найбільшою межею зважування 200 г і допустимою похибкою зважування  $\pm 0,001$  г; шафа сушильна лабораторна; водяна баня; штатив хімічний; хімічні склянки типу СВ-14/8; бюкси металічні діаметром 50 мм, висотою  $25\div 35$  мм; ексікатор; лійка ділильна з шліфом і з впаяним скляним фільтром; приймач скляний з краном і зі шліфом діаметром, що відповідає діаметру ділильної лійки; насос водострумний; колби вимірювальні місткістю 50 см<sup>3</sup>; піпетка; вимірювальний циліндр; спирт етиловий ректифікований; хлороформ; кальцій хлорид безводний.

*Відбір і підготовка проб.* Проби м'яса і м'ясних продуктів двічі подрібнюють через побутову чи електричну м'ясорубку, ретельно перемішують. Проби ковбас нарізають гострим ножом на кругові шматки товщиною не більше 1 мм, після чого їх ріжуть на смужки розміром частин проби не більше 1 мм, потім ретельно перемішують.

Підготовлену для аналізу пробу поміщають у скляну банку об'ємом 200 см<sup>3</sup>, заповнюють її повністю і закривають кришкою. Зберігають за температури  $4\pm 1$  °С до завершення аналізу.

Термін зберігання проби – не більше 24 год.

### ***Методика визначення***

Наважку продукту масою  $2 \pm 0,2$  г зважують на терезах у хімічній склянці чи бюксі. Кількісно переносять у фільтруючу ділильну лійку, наливають  $20 \text{ см}^3$  екстракційної суміші хлороформу й етилового спирту (у співвідношенні 2:1). Екстракцію проводять, збовтуючи лійку протягом 2 хв (приблизно 75÷80 струшувань).

Якщо жир визначають у напівкопчених, варено-копчених, сирокочених ковбасах, то перед проведенням екстракції попередньо наважку витримують у екстракційній суміші протягом 5 хв. За допомогою насоса отриманий екстракт переносять у приймач ділильної лійки, а з нього переносять у вимірювальну колбу.

Аналогічно проводять екстракцію ще двічі, додаючи по  $10 \text{ см}^3$  екстракційної суміші. Після третьої екстракції, лійку і приймач споліскують  $5 \text{ см}^3$  екстракційної суміші. Всі екстракти та промивну рідину збирають у вимірювальну колбу, доводять до позначки екстракційною сумішшю, перемішують. Відбирають піпеткою  $20 \text{ см}^3$  екстракту, переносять у попередньо висушений і зважений бюкс. Для видалення компонентів екстракційної суміші бюкс нагрівають на водяній бані до зникнення запаху хлороформу й етилового спирту.

Після відгонки екстракційної суміші бюкс з жиром висушують за температури  $103 \pm 2$  °С у сушильній шафі протягом 10 хв, охолоджують в ексикаторі над безводним кальцій хлоридом до кімнатної температури, зважують до постійної маси.

*Визначення неліпідних домішок.* У бюкс з висушеною наважкою жиру піпеткою вносять  $10 \text{ см}^3$  хлороформу і не менше, ніж через 5 хв хлороформний розчин зливають. Розчинення ліпідів повторюють аналогічно ще двічі.

Потім бюкс поміщають у сушильну шафу, висушують протягом 5 хв за температури  $103 \pm 2$  °С. Охолоджують в ексикаторі над безводним кальцій хлоридом до кімнатної температури, зважують до постійної маси.

Масову частку жиру (X, %) обчислюють за формулою:

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 50}{m \cdot 20} \cdot 100\% ,$$

де  $m_1$  – маса бюкса з жиром, г;  $m_2$  – маса бюкса з неліпідною фракцією, г; 50 – загальний об’єм екстракту,  $\text{см}^3$ ;  $m$  – маса наважки, г; 20 – об’єм екстракту, відібраний для висушування,  $\text{см}^3$ .

Обчислення проводять з похибкою  $\pm 0,1\%$ . За кінцевий результат аналізу приймають середнє арифметичне значення результатів двох паралельних визначень, розбіжність між якими не більша, ніж  $0,5\%$ .

### ***Контрольні запитання та завдання***

1. Які методи гравіметричного аналізу ви знаєте?
2. Охарактеризуйте операції методу виділення у гравіметричному аналізі.
3. Яким вимогам повинна відповідати екстракційна суміш?
4. Опишіть методику визначення масової частки жиру у м’ясі та м’ясних продуктах методом гравіметрії.
5. З якою точністю проводять зважування на технохімічних та аналітичних терезах?
6. Що означає вислів “аретирування терезів”?
7. Який посуд та обладнання використовують під час гравіметричного визначення жиру у м’ясі й м’ясних продуктах?
8. Як проводять визначення не ліпідних домішок?

## РОЗДІЛ 15. МОЛОКО ТА КИСЛОМОЛОЧНІ ПРОДУКТИ

Молоко – цінний, необхідний, незамінний продукт харчування для людей будь-якого віку. У ньому містяться всі життєво необхідні для розвитку людського організму речовини: білки, вітаміни, жири, мінеральні солі й вода, імунні тіла, ферменти, гормони, пігменти тощо. Його біологічна цінність доповнюється здатністю створювати кисле середовище в кишковому тракті та пригнічувати розвиток гнильних процесів. Крім того, молоко виводить з організму отруйні речовини завдяки утворенню казеїном, що міститься в ньому, нерозчинних солей з важкими металами.

*Якість молока* оцінюють за такими критеріями:

- цілісність молока (чи не розведене водою і чи не піддане знежиренню);
- свіжість молока;
- наявність сторонніх домішок (соди, крохмалю та ін.).

Цільне коров'яче молоко – однорідне, без осаду та сторонніх домішок; білого кольору зі злегка жовтуватим відтінком; смак і запах – властиві молоку.

Введений у дію з 01.01.2002 р. ДСТУ 3662–97 “Молоко коров'яче незбиране. Вимоги при закупівлі” встановлює такі вимоги до гатунків молока за фізико-хімічними, санітарно-гігієнічними та мікробіологічними показниками якості:

Назва показника якості, одиниця вимірювання	Гатунок молока		
	вищий	перший	другий
Кислотність, ° Тернера	16÷17	≤ 19	≤ 20
Ступінь чистоти за еталоном, група	I	I	II
Загальне бактеріальне обсіменіння, тис./см <sup>3</sup>	≤ 300	≤ 500	≤ 3000
Температура, °С	≤ 8	≤ 10	≤ 10
Масова частка сухих речовин, %	≥ 11,8	≥ 11,5	≥ 10,6
Кількість соматичних клітин, тис./см <sup>3</sup>	≤ 400	≤ 600	≤ 800



За температури 20 °С питома вага молока дорівнює 1,028÷1,034 г/см<sup>3</sup>; вміст жиру не менше 3,2 %. Свіже молоко володіє кислотністю 16÷19 ° Тернера, достатньо свіже – 20÷21 °, несвіже – 22 ° і більше. Вміст сухої речовини в цільному молоці – не менше 12,8 %, у знежиреному – не менше 9,2 %.

За показниками безпеки молоко вищого, першого та другого ґатунків повинне відповідати таким вимогам:

Назва показника безпеки, одиниці вимірювання	Гранично допустимий рівень	Назва показника безпеки, одиниці вимірювання	Гранично допустимий рівень
Токсичні елементи, мг/кг, не більше:		Пестициди, мг/кг, не більше:	
Плюмбум	0,1	гексахлоран ГХЦГ (гама-ізомер)	0,05
Кадмій	0,03		0,05
Арсен	0,05	Нітрати, мг/кг, не більше:	
Меркурій	0,005		10
Купрум	1,0		
Цинк	5,0		
Мікотоксини, мг/кг, не більше:		Радіонукліди, Бк/кг, не більше:	
афлатоксин В <sub>1</sub>	0,001	Стронцій-90	20
афлатоксин М <sub>1</sub>	0,0005	Цезій-137	100
Антибіотики, од./г, не більше:		Гормональні препарати, мг/кг, не більше:	
антибіотики тетрациклінової групи	0,01	диетил-стільбестрол	Не допускається
пеніцилін	0,01		
стрептоміцин	0,5	естрадіол-17	0,0002

Молоко, яке не відповідає вимогам стандарту, відносять до негатункового.

*Примітка.* Відбір проб молока, молочних продуктів і підготовку до аналізу проводять згідно ДСТУ ISO 707-2002.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 15.1

### *Органолептичний аналіз молока*

Мета роботи: вміти проводити органолептичний аналіз та оцінку якості молока.

Матеріали, обладнання та реактиви: молоко; вимірвальні циліндри; колби конічні з притертою пробкою; склянки хімічні.

#### ***Методика визначення***

Зовнішній вигляд. Зовнішній вигляд молока оцінюють, розглядаючи його у прозорому посуді. Відзначають однорідність, наявність осаду, забруднень, домішок.

Наливають  $20\div 40$  см<sup>3</sup> молока у прозору склянку або циліндр. Відзначають однорідність, наявність або відсутність осаду, забруднень, домішок.

Колір. Колір молока визначають у безбарвному скляному циліндрі. Знежирене збиране молоко має більш чи менш ясно виражений синюватий відтінок; рожевуватий колір молока може залежати від домішки крові, від корму тварин (морква, буряк) та деяких лікарських речовин (ревінь) або від розвитку в молоці колоній деяких кольорових бактерій.

Наливають  $30\div 50$  см<sup>3</sup> молока у безбарвний скляний циліндр і визначають колір молока.

Консистенція. Консистенцію молока визначають за слідом, який залишається на стінках колби після збовтування. Молоко рідкої консистенції швидко стікає зі стінок, не залишаючи сліду; за нормальної консистенції залишається білий слід. При слизистій або тягучій консистенції (у випадку розвитку слизистих бактерій) молоко має значну в'язкість і тягнеться по стінках колби.

Оцінку запаху та смаку проводять за п'ятибальною шкалою згідно з таблицею (див. нижче).

Запах і смак молока визначають як безпосередньо після відбирання проби, так і після зберігання та транспортування протягом не більше 4 год за температури  $4\pm 2$  °С. Аналізовані проби порівнюють зі завчасно підібраною пробкою молока без вад запаху та смаку з оцінкою 5 балів, результати оцінки якої не включають під час обробки даних.

Запах. Свіже молоко має слабкий специфічний запах. Кислуватий запах вказує на початок скисання. При розвитку гнилісних бактерій молоко набуває запаху амоніаку, сірководню. У випадках неправильного зберігання або транспортування молоко може набувати сторонніх запахів: мила, гасу, риби, нафти, парфумів тощо.

Для визначення запаху 50÷100 см<sup>3</sup> молока наливають у конічну колбу, закривають скляною пробкою, інтенсивно збовтують, відкривають колбу і визначають запах.

Смак. Смак доброякісного молока дещо солодкуватий. Інші присмаки (гіркий, солоний, терпкий, рибний) зумовлені кормом тварини, її хворобою, сторонніми домішками, неправильним збором та зберіганням молока.

Споліскують ротову порожнину невеликою кількістю молока (5÷10 см<sup>3</sup>) і визначають смак.

#### Оцінювання запаху та смаку молока

Запах і смак	Оцінка молока	Бали
Чистий, приємний, трошки солодкуватий	Відмінно	5
Недостатньо виражений	Добре	4
Слабкий кормовий, слабкий кислий, слабкий хлівний, слабкий нечистий	Задовільно	3
Виражений кормовий, (у тому числі цибулі, часнику, полину та інших трав, що надають молоку гіркому смаку) хлівний, солоний, кислий	Погано	2
Гіркий, гіркий пліснявий, гнилоосний; запах і смак нафтопродуктів, лікарських, миючих, дезінфікуючих засобів та інших хімікатів	Погано	1

Молоко з оцінкою 5 і 4 балів відносять до вищого, першого або другого ґатунку, в залежності від інших показників ДСТУ 3662–97.

Молоко з оцінкою 3 бали відносять у зимово-весняну пору року до другого ґатунку, в інші пори року – до неґатункового.

### **Контрольні запитання та завдання**

1. Особливості проведення органолептичного аналізу.
2. За якими показниками якості проводять органолептичну оцінку молока?
3. В яких одиницях вимірюють запах та смак молока?
4. Яким вимогам повинне відповідати молоко вищого, першого та другого гатунків?

### **ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 15.2**

#### ***Визначення густини молока***

Густина – одна з головних характеристик молока. Це маса молока, яка знаходиться в одиниці об'єму ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ) за температури  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Густина стандартного коров'ячого молока коливається в межах  $1027\div 1032\text{ кг}/\text{м}^3$  (або  $1,027\div 1,032\text{ г}/\text{см}^3$ ).

Густину молока, вершків, кисломолочних напоїв, сколотин, сироватки визначають ареометром або спеціальним молочним ареометром-лактоденсиметром, який має дві шкали: нижню – для визначення величини густини, верхню – для визначення температури. Інколи густину молока виражають в умовних одиницях – градусах Кевена. Кожний градус Кевена відповідає тисячній частці грама. *Наприклад*, густина молока  $1,028\text{ г}/\text{см}^3$ , визначена за допомогою ареометра дорівнює  $28\text{ }^\circ\text{Кевена}$ .

Мета роботи: вміти визначати густину молока за допомогою ареометра.

Матеріали, обладнання та реактиви: молоко, термометри; вимірювальні циліндри; водяна баня; електроплитка; ареометр або лактоденсиметр; лляна тканина або рушник; дистильована вода; мийний розчин.

#### ***Методика визначення***

Визначення густини необхідно проводити не раніше, ніж через 2 год після доїння, оскільки щойно видоїне молоко містить велику кількість бульбашок повітря і його густина не може бути визначена правильно. Перед вимірюванням густини пробу з відстояним прошарком вершків нагрівають до  $35\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ , перемішують та охолоджують до  $20\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ .

Ареометри та скляний посуд повинні бути ретельно вимиті мийним розчином, споліснені дистильованою водою. Залишки

вологи – вилучені лляною тканиною або рушником. Все обладнання потрібно витримати на повітрі до повного висихання. Не дозволяється торкатися руками робочої частини підготовленого до роботи ареометра. Його беруть за вільну від шкали верхню частину стержня.

Пробу об'ємом 250 або 500 см<sup>3</sup> ретельно перемішують у склянці й обережно, щоб не утворилася піна, переливають (по стінці!) у сухий циліндр, який ставлять на рівну горизонтальну поверхню. За допомогою термометра вимірюють температуру молока не раніше, ніж через 2÷4 хв після занурення термометра у пробу ( $t_1$ ). Сухий чистий ареометр занурюють у молоко до позначки 1,030 так, щоб він не торкався стінок, і відпускають його. Через 5 хв проводять відлік за шкалою приладу, відзначаючи показники за верхнім краєм молока. Після цього ареометр обережно підіймають до рівня баласту в ньому і знову опускають, залишаючи у вільно плаваючому стані. Після встановлення ареометра знову визначають густину молока. Потім вимірюють температуру  $t_2$  проби.

Розбіжність між повторними визначеннями густини не повинна перевищувати 0,0005 г/см<sup>3</sup> для ареометрів типу АМ, АМТ і 0,001 г/см<sup>3</sup> – для АОН–1 та АОН–2. За середнє значення температури проби приймають середнє арифметичне результатів двох показів  $t_1$  та  $t_2$ . За температури молока більше 20 °С, на кожний градус температури до показників ареометру додають поправку, що дорівнює 0,2° Кевена; за температури нижче 20 °С таку ж поправку віднімають.

*Приклад.* Густина молока за ареометром дорівнює 1,028 г/см<sup>3</sup>, температура молока +10 °С. Тоді густина у градусах Кевена, приведена до температури 20 °С, за різниці температур 10 °С дорівнює:  $28^{\circ} - 0,2^{\circ} \cdot 10 = 28^{\circ} - 2^{\circ} = 26^{\circ}$  Кевена.

#### ***Контрольні запитання та завдання***

1. За допомогою яких приладів вимірюють густину молока?
2. Опишіть умови визначення густини молока.
3. В яких одиницях виражають густину молока?
4. Чи впливає температура молока на його густину?
5. Виразити густину молока, визначену за ареометром (1,029 г/см<sup>3</sup>) у градусах Кевена, якщо температура молока дорівнює +15 °С.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 15.3

### *Визначення кислотності молока*

Одним з важливих показників якості сировини, напівфабрикатів, готових виробів, зокрема молока і молочних продуктів є їх кислотність. Розрізняють істинну (активну) та загальну (титровану) кислотність. Активна кислотність – це концентрація іонів  $H^+$  (рН), її визначають електрометрично за допомогою приладів – рН-метрів. Загальна кислотність зумовлена сумарним вмістом у продукті кислот та їх кислих солей, які взаємодіють з лугами під час титрування.

Визначення загальної кислотності молока ґрунтується на титруванні кислот та їх кислих солей розчином натрій або калій гідроксиду за наявності індикатора фенолфталеїну.

Виражають кислотність у градусах Тернера, які відповідають кількості  $cm^3$  розчину  $NaOH$  з концентрацією  $0,1$  моль/ $dm^3$ , який витрачений на нейтралізацію  $100$   $cm^3$  молока або  $100$  г продукту.

Мета роботи: вміти визначати кислотність молока титриметричним методом.

Матеріали, реактиви та обладнання: молоко; склянки хімічні місткістю  $100$   $cm^3$ ; вимірювальні циліндри; колби конічні для титрування місткістю  $100$   $cm^3$ ; бюретки; піпетки; лійки діаметром  $3$  см; титрований розчин натрій гідроксиду з концентрацією  $0,1000$  моль/ $dm^3$ ; дистильована вода; спиртовий розчин фенолфталеїну з масовою часткою  $1$  %.

#### **Методика визначення**

Бюретку спочатку споліскують титрованим розчином натрій гідроксиду, а потім ним заповнюють її.

У конічну колбу для титрування за допомогою піпетки вносять  $10,00$   $cm^3$  молока, додають  $20$   $cm^3$  дистильованої води і  $3\div 4$  краплі  $1$  %-го спиртового розчину фенолфталеїну. Попередньо виконують орієнтовне титрування. Фіксують появу рожевого забарвлення, яке не зникає протягом  $30$  с.

Точне титрування проводять не менше трьох разів, додаючи титрант краплинами. Вимірюють об'єм розчину натрій гідроксиду за бюреткою з точністю до  $0,05$   $cm^3$ . Розраховують

середнє арифметичне значення об'єму натрій гідроксиду, який витрачений на титрування.

Кислотність молока ( $K$ , °Т) обчислюють за формулою:

$$K = 10 \cdot V_{NaOH}$$

де  $V_{NaOH}$  – об'єм натрій гідроксиду, який витрачений на титрування, см<sup>3</sup>; 10 – коефіцієнт перерахунку на 100 см<sup>3</sup> молока.

*Примітка.* Загальна кислотність свіжого молока повинна дорівнювати 16÷19 °Т, активна кислотність (рН) свіжого молока – 6,5÷6,7°Т.

### ***Контрольні запитання та завдання***

1. Що таке масова частка розчину?
2. Що показує титр розчину?
3. Як зв'язані титр розчину і молярна концентрація еквівалента речовини?
4. Який розчин називають титрованим?
5. Способи приготування робочих та стандартних розчинів.
6. Методика визначення кислотності молока.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 15.4

### ***Визначення кислотності молочних продуктів***

Визначення ґрунтується на потенціометричному титруванні кислот та кислих солей, які містяться у молоці, вершках, йогурті, кефірі.

*Мета роботи:* оволодіти навиками потенціометричного титрування за кислотно-основним механізмом та вміти визначати кислотність молока, вершків, йогурту, кефіру.

*Матеріали, реактиви та обладнання:* кисломолочні продукти; установка для потенціометричного титрування з скляним та хлорсрібним електродами; склянки хімічні (лунки) місткістю 50 см<sup>3</sup>; бюретки; піпетки; лійки діаметром 3 см; титрований розчин натрій гідроксиду з концентрацією 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>, дистильована вода.

### ***Методика визначення***

В електролітичну лунку піпеткою вносять 10,00 см<sup>3</sup> кисломолочного продукту, додають 20 см<sup>3</sup> дистильованої води,

занурюють електроди і, при постійному перемішуванні, титрують розчином натрій гідроксиду з концентрацією 0,1000 моль/дм<sup>3</sup> до різкої зміни (стрибка) рН. За результатами титрування будують інтегральну  $pH=f(V_T)$  та диференціальну  $\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f(V_T)$  криві титрування. За диференціальною кривою знаходять об'єм титранта, який витрачений на титрування.

Кислотність молока, кефіру, йогурта, вершків (К, °Т) обчислюють за формулою:

$$K = 10 \cdot V_{NaOH},$$

де  $V_{NaOH}$  – об'єм натрій гідроксиду, який витрачений на титрування, см<sup>3</sup>; 10 – коефіцієнт перерахунку на 100 см<sup>3</sup> кисломолочного продукту.

### ***Контрольні запитання та завдання***

1. Суть потенціометричного методу аналізу.
2. Яке рівняння описує взаємозв'язок між потенціалом і концентрацією компонента в розчині?
3. Які криві титрування будують у потенціометрії?
4. Як знаходять точку еквівалентності за кривими титрування?
5. У чому суть потенціометричного визначення кислотності молока?
6. Як виконують розрахунки за результатами потенціометричного титрування?
7. В яких координатах будують криву потенціометричного титрування за кислотно-основним механізмом?

## **ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 15.5**

### ***Визначення вологи й сухого залишку в молоці та молочних продуктах***

Суть методу визначення масової частки вологи й сухого залишку в молоці та молочних продуктах ґрунтується на висушуванні наважки досліджуваного продукту за постійної температури з наступним зважуванням до постійної маси.

***Мета роботи:*** оволодіти навиками визначення вологи та вмісту сухих речовин у молоці та молочних продуктах гравіметричним методом.



Матеріали, реактиви та обладнання: молоко і (чи) молочні продукти; терези лабораторні; шафа сушильна електрична або іншого аналогічного типу; термометр технічний скляний ртутний на 150 °С; ексікатор; бюкси скляні і металічні діаметром 40÷50 мм, висотою 40÷50 мм; піпетки об'ємом 10 см<sup>3</sup>; палички скляні; нагрівний прилад; водяна баня; сито з отворами діаметром 1÷1,5 мм; щипці тигельні; пісок промитий і прожарений; безводний кальцій хлорид; хлоридна кислота HCl ( $\rho=1,19$  г/см<sup>3</sup>); дистильована вода.

*Приготування піску.* Пісок просіюють через сито з отворами діаметром 1÷1,5 мм, промивають його питною водою. Потім додають розчину HCl( $\rho=1,19$  г/см<sup>3</sup>):H<sub>2</sub>O=1:1 стільки, щоб повністю покрити пісок, перемішують скляною паличкою, дають відстоятись протягом 10 год. Зливши розчин хлоридної кислоти, пісок промивають питною водою до нейтральної реакції (за лакмусовим папірцем), потім дистильованою водою, висушують і прожарюють. Зберігають у щільно закритій банці.

#### **Методика визначення**

Визначення сухої речовини й вологи в пастеризованому, стерилізованому молоці, морозиві, сирах і кисломолочних продуктах проводять висушуванням наважки за 103±2 °С.

У сушильну шафу поміщають скляний бюкс з 20÷30 г підготовленого піску, скляною паличкою, що не виступає за край бюкса, кришку і витримують за температури 103±2 °С протягом 30÷40 хв. Бюкс виймають із сушильної шафи, закривають кришкою, охолоджують в ексікаторі протягом 40 хв, зважують з похибкою не більше 0,001 г. У бюкс піпеткою вносять 10 см<sup>3</sup> молока, або 5÷10 г морозива, або 3÷5 г сиру (зважують з похибкою ±0,001 г), закривають кришкою й одразу зважують.

Уміст бюкса ретельно перемішують скляною паличкою і, при постійному перемішуванні, нагрівають на водяній бані до отримання сипучої маси. Потім відкритий бюкс з кришкою поміщають у сушильну шафу з температурою 103±2 °С. Витримують 2 год, виймають бюкс з сушильної шафи, закривають кришкою, охолоджують в ексікаторі протягом 40 хв і зважують. Наступне зважування проводять після повторного

висушування (протягом 1 год) до тих пір, доки різниця між двома зважуваннями буде рівна або менша 0,001 г.

*Примітка.* Якщо під час одного із зважувань після висушування буде зафіксовано збільшення маси, для розрахунку приймають результати попереднього зважування.

Масову частку сухої речовини (С, %) обчислюють за формулою:

$$C = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot 100\% ,$$

де  $m_0$  – маса бюкса з піском і скляною паличкою, г;  $m_1$  – маса бюкса з піском, скляною паличкою і наважкою досліджуваного продукту до висушування, г;  $m_2$  – маса бюкса з піском, скляною паличкою і наважкою досліджуваного продукту після висушування, г.

Різниця між двома паралельними визначеннями повинна бути не більше 0,01 % для молока і 0,02 % – для морозива, сиру та інших кисломолочних продуктів. За кінцевий результат приймають середнє арифметичне значення двох паралельних визначень.

Масову частку вологи в продуктах (W, %) обчислюють за формулою:

$$W=100-C,$$

де С – масова частка сухої речовини, %.

### ***Контрольні запитання та завдання***

1. На чому ґрунтується гравіметричний аналіз?
2. У чому суть методів гравіметричного аналізу: осадження; відгонки; виділення?
3. Опишіть особливості проведення гравіметричного аналізу методом відгонки.
4. Опишіть методику визначення масової частки вологи у молоці та кисломолочних продуктах методом гравіметрії.
5. Наведіть формули, за якими розраховують масові частки сухої речовини та вологи у молочних продуктах.
6. Який посуд та обладнання використовують під час гравіметричного визначення вологи у молоці та молочних продуктах?

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 15.6

### *Визначення масової частки лактози в молоці*

Лактозу в молоці та молочних продуктах визначають хімічними (йодометричним і перманганатометричним) або фізичними (поляриметричним і рефрактометричним) методами.

Рефрактометричний метод – найбільш простий, але за точністю він поступається хімічним методам. Визначення засноване на вимірюванні показника заломлення прозорих розчинів лактози  $C_{12}O_{11}H_{22}$ , отриманих при осадженні білків та жирів молока розчином кальцій хлориду.

Мета роботи: оволодіти навиками рефрактометричного визначення лактози у молоці та молочних продуктах (кефірі, йогурті, молочній сироватці).

Матеріали, реактиви та обладнання: молоко і (чи) молочні продукти; рефрактометр типу УРЛ; градуйовані піпетки на 1 і 5 см<sup>3</sup>; скляний бюкс; крапельна піпетка; термометр; водяна баня; розчин кальцій хлориду з масовою часткою 8,0 %, дистильована вода.

#### **Методика визначення**

Перед початком вимірювань перевіряють правильність показів рефрактометра за дистильованою водою. На вимірювальну призму за допомогою крапельної піпетки наносять кілька краплин дистильованої води, опускають освітлювальну призму і щільно притискають її до вимірювальної. Рухаючи освітлювальною лампою, направляють промінь світла на систему призм. В окулярі спостерігають межу розділу світлої і темної частини поля зору. Якщо межа нечітка й спостерігається спектр, необхідно компенсатором усунути дисперсію світла. Різкість установлюють, повертаючи окуляр на зоровій трубці. Окуляр пересувають до співпадання перехрестя ліній з межею розділу і за лівою шкалою визначають показник заломлення води ( $n_D^{20} = 1,3330$ ).

Після кожного вимірювання обидві призми ретельно витирають м'якою тканиною або фільтрувальним папером. Забороняється торкатися кінчиком піпетки або скляної палички поверхні призми, це може її пошкодити.

За допомогою піпетки вносять 5,00 см<sup>3</sup> свіжого молока у скляний бюкс. Для осадження білків до проби додають 0,5 см<sup>3</sup> розчину кальцій хлориду. Бюкс закривають кришкою, нагрівають на бані з киплячою водою протягом 10 хв, охолоджують під струменем водопровідної води до 20 °С.

Крапельною піпеткою обережно відбирають кілька краплин прозорої рідини і наносять на вимірювальну (нижню) призму рефрактометра. Опускають освітлювальну призму, щільно притискають її до вимірювальної і визначають показник заломлення. Вимірювання проводять 3÷4 рази і розраховують середнє арифметичне значення  $n$ .

Масову частку лактози (%) знаходять в залежності від величини показника заломлення фільтрату за таблицею:

Таблиця

Масова частка лактози у молоці

$n_D^{20}$	Масова частка лактози (%)	$n_D^{20}$	Масова частка лактози (%)
1,3390	3,01	1,3413	4,13
1,3391	3,06	1,3414	4,18
1,3392	3,11	1,3415	4,23
1,3393	3,16	1,3416	4,28
1,3394	3,21	1,3417	4,33
1,3395	3,26	1,3418	4,38
1,3396	3,31	1,3419	4,44
1,3397	3,36	1,3420	4,49
1,3398	3,42	1,3421	4,54
1,3399	3,47	1,3422	4,59
1,3400	3,52	1,3423	4,64
1,3401	3,57	1,3424	4,69
1,3402	3,62	1,3425	4,74
1,3403	3,67	1,3426	4,79
1,3404	3,70	1,3427	4,84
1,3405	3,72	1,3428	4,89
1,3406	3,77	1,3429	4,95
1,3407	3,82	1,3430	5,00
1,3408	3,87	1,3431	5,05
1,3409	3,93	1,3432	5,10

### **Контрольні запитання та завдання**

1. До якого класу сполук відносять лактозу і які її фізико-хімічні властивості?
2. Наведіть структурну формулу лактози. В яких харчових продуктах вона міститься?
3. Що таке показник заломлення?
4. Чому лактоза збільшує показник заломлення розчинів порівняно з дистильованою водою?
5. Назвіть необхідні умови під час вимірювань показника заломлення прозорих розчинів.
6. У чому полягає суть рефрактометричного методу аналізу?

### **ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 15.7**

#### ***Визначення масової частки білка в молоці***

Вміст білка в молоці та молочних продуктах – важливий показник якості, який визначає їх харчову та біологічну цінність. Від кількості білка в молоці у значній мірі залежить вихід таких молочних продуктів, як домашній сир, тверді сири.

Найбільш поширений метод визначення білка в молоці та молочних продуктах – рефрактометричний. Метод заснований на встановленні різниці показників заломлення досліджуваного молока та сироватки, отриманої після осадження білків розчином кальцій хлориду при кип'ятінні.

***Мета роботи:*** оволодіти навиками рефрактометричного визначення білка в молоці та молочних продуктах (кефірі, йогурті, молочній сироватці).

***Матеріали, реактиви та обладнання:*** молоко; прозорий фільтрат (сироватка); розчин кальцій хлориду з масовою часткою 4 %; пробірки; лійки; водяна баня; складчастий фільтр; конічна колба об'ємом 100÷150 см<sup>3</sup>; термометр; рефрактометр, дистильована вода.

#### ***Методика визначення***

Перед початком вимірювань перевіряють правильність показів рефрактометра за дистильованою водою (див. лабораторну роботу № 15.6).

У пробірку за допомогою піпетки вносять 5 см<sup>3</sup> молока, додають 5÷6 крапель розчину кальцій хлориду. Пробірку

витримують на бані з киплячою водою протягом 10 хв. Потім вміст пробірки фільтрують через складчастий фільтр. Температуру фільтрату доводять до 20 °С. На рефрактометрі визначають показник заломлення отриманого прозорого фільтрату (сироватки) та показник заломлення вихідного молока також за температури 20 °С.

Вміст білка (%) в молоці розраховують за формулою:

$$a = \frac{n_{D_m}^{20} - n_{D_\phi}^{20}}{0,002045}$$

де  $n_{D_m}^{20}$  – показник заломлення молока;  $n_{D_\phi}^{20}$  – показник заломлення сироватки; 0,002045 – коефіцієнт, який дозволяє виразити отриману різницю показників заломлення молока і сироватки (% від загального білка).

### ***Контрольні запитання та завдання***

1. Який фізичний зміст показника заломлення?
2. Від яких параметрів залежить показник заломлення?
3. Який кут називають граничним?
4. Наведіть формулу визначення рефрактометричного фактора.
5. Для чого додають розчин кальцій хлориду у досліджуване молоко?
6. Наведіть формулу визначення вмісту білка в молоці рефрактометричним методом.

### **ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 15.8**

#### ***Визначення фосфатів у розрахунку на загальний фосфор у твердих сирах***

Метод визначення масової частки загального фосфору в сирі й плавленому сирі базується на повному руйнуванні органічних речовин продукту під дією сульфатної кислоти і гідроген пероксиду (мокра мінералізація), додаванні розчину натрій молібдату в аскорбіновій кислоті, фотометричному вимірюванні оптичної густини утвореного фосфоромолібденового комплексу синьо-блакитного кольору.

***Мета роботи:*** оволодіти навиками визначення фосфатів у твердих сирах фотометричним методом.

Матеріали, реактиви та обладнання: сир (плавлений сир); бюкс скляний; ексікатор; баня водяна з нагрівачем, що дозволяє підтримувати температуру від 0 до 100 °С; терези лабораторні; м'ясорубка; витяжна шафа; блок для прожарювання; колби Кельдаля або пробірки об'ємом 25 см<sup>3</sup>; кульки скляні; циліндри вимірювальні об'ємом 5 та 25 см<sup>3</sup>; колби вимірювальні об'ємом 50 см<sup>3</sup> та 100 см<sup>3</sup>; піпетки об'ємом 1, 2, 3, 5, 10 см<sup>3</sup>; піпетка Мора об'ємом 50 см<sup>3</sup>; спектрофотометр; кювети довжиною оптичного шляху 10 мм; гідроген пероксид; натрій молібдат; аскорбінова кислота; калій дигідрогенфосфат; сульфатна кислота ( $\rho=1,84$  г/см<sup>3</sup>); дистильована вода.

*Підготовка проби.* Пробу готують безпосередньо перед визначенням. За допомогою м'ясорубки подрібнюють  $50\pm 1$  г досліджуваного зразка, перемішують до утворення пастоподібної маси.

#### Приготування розчинів

*Розчин натрій молібдату.* У вимірювальну колбу на 500 см<sup>3</sup> вносять 12,50 г натрій молібдату ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), доводять об'єм розчином сульфатної кислоти концентрацією 5 моль/дм<sup>3</sup> до позначки і перемішують.

*Розчин аскорбінової кислоти.* У вимірювальну колбу об'ємом 200 см<sup>3</sup> вносять 10 г аскорбінової кислоти ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), доводять об'єм дистильованою водою до позначки і перемішують.

*Змішаний розчин.* У вимірювальну колбу на 100 см<sup>3</sup> вносять 25 см<sup>3</sup> розчину натрій молібдату і 10 см<sup>3</sup> розчину аскорбінової кислоти, доводять об'єм дистильованою водою до позначки, ретельно перемішують.

*Стандартний розчин калій дигідрогенфосфату.* Для приготування основного розчину зважують наважку  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , яка містить 0,1 г основної речовини (Фосфору).

*Розрахунок.* Масу наважки  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $X$ , г) обчислюють за формулою:

$$X = \frac{136 \cdot 0,1}{31} = 0,4387(\text{г})$$

де 136 – молярна маса  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 31 – маса Фосфору.

У бюкс вносять 1 г  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , поміщають його в ексікатор з концентрованою  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , висушують протягом 48 год до постійної маси. У вимірювальну колбу об'ємом 1000  $\text{cm}^3$  вносять 0,4387 г висушеного  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , розчиняють дистильованою водою і доводять нею об'єм до позначки, перемішують (*основний розчин*, 100  $\text{мкг}/\text{см}^3$  Фосфору). Для приготування *робочого розчину* (10  $\text{мкг}/\text{см}^3$  Фосфору) у вимірювальну колбу об'ємом 500  $\text{см}^3$  за допомогою піпетки Мора вносять 50  $\text{см}^3$  основного розчину, доводять дистильованою водою до позначки, перемішують.

### ***Методика визначення***

З підготовленої проби відбирають наважку масою 1 г і зважують у колбі Кельдаля з точністю до 0,001 г, додають три скляних кульки, 4  $\text{см}^3$  концентрованої сульфатної кислоти. Якщо масова частка вологи в пробі менша, ніж 50 %, то наважка дорівнює 0,5 г.

*Мінералізація наважки.* Колбу Кельдаля поміщають у витяжній шафі й нагрівають до утворення мінімальної піни. У колбі підтримують слабке кипіння, уникаючи локальних перегрівів. Не допускають викиду піни з колби. Після завершення піноутворення, колбу з наважкою охолоджують на повітрі до кімнатної температури. Потім додають 3÷4 краплі гідроген пероксиду і знову нагрівають, періодично перемішуючи круговими рухами, уникаючи локальних перегрівів. Повторюють цю процедуру до тих пір, доки вміст колби знебарвиться і стане прозорим.

Горловину колби споліскують 2  $\text{см}^3$  дистильованої води і продовжують нагрівати колбу до повного випаровування води. Для видалення слідів гідроген пероксиду продовжують нагрівання колби протягом 30 хв, охолоджують на повітрі до кімнатної температури. Вміст колби переносять у вимірювальну колбу на 100  $\text{см}^3$ , доводять об'єм дистильованою водою до позначки, ретельно перемішують.

У вимірювальну колбу об'ємом 50  $\text{см}^3$  вносять 1  $\text{см}^3$  отриманого мінералізату, додають 25  $\text{см}^3$  дистильованої води, 20  $\text{см}^3$  змішаного розчину натрій молібдату й аскорбінової кислоти, доводять об'єм розчину до позначки дистильованою водою, перемішують. Колбу витримують на киплячій водянній



бані 15 хв; охолоджують у холодній воді до кімнатної температури. За допомогою фотоелектроколориметра вимірюють оптичну густину за довжини хвилі 820 нм у кюветах з довжиною оптичного шляху 10 мм.

Побудова калібрувального графіка. У 5 пронумерованих вимірювальних колб об'ємом 50 см<sup>3</sup> вносять 0, 1, 2, 3 і 5 см<sup>3</sup> робочого розчину КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>, що відповідає 0, 10, 20, 30 і 50 мкг фосфору. В кожну колбу додають по 20 см<sup>3</sup> дистильованої води, 20 см<sup>3</sup> змішаного розчину натрій молібдату й аскорбінової кислоти. Об'єми розчинів доводять дистильованою водою до позначки, ретельно перемішують. Колби витримують на киплячій водянній бані протягом 15 хв; охолоджують у холодній воді до кімнатної температури.

За допомогою фотоелектроколориметра вимірюють оптичну густину розчинів за довжини хвилі 820 нм у кюветах з довжиною оптичного шляху 10 мм. Будують калібрувальний графік – залежність оптичної густини від маси фосфору. На осі абсцис відкладають масу фосфору, мкг; на осі ординат – відповідні значення оптичної густини.

Масову частку загального фосфору (X, %) обчислюють за формулою:

$$X = \frac{m_0}{m_1 \cdot 10^6} \cdot 100\%,$$

де  $m_1$  – маса наважки продукту, г;  $m_0$  – маса загального фосфору, визначеного за калібрувальним графіком, мкг;  $10^6$  – коефіцієнт переводу мкг в грами.

### ***Контрольні запитання та завдання***

1. Яким вимогам повинен відповідати досліджуваний розчин у фотометричному методі аналізу?
2. Сформулюйте основний закон світлопоглинання.
3. Принцип вибору світлофільтра та кювет для дослідження забарвлених розчинів.
4. Які параметри впливають на молярний коефіцієнт поглинання?
5. Опишіть особливості визначення фосфатів у молочних продуктах.

## **РОЗДІЛ 16. ХЛІБ ТА ХЛІБОБУЛОЧНІ ВИРОБИ**

Асортимент хлібобулочних виробів дуже різноманітний. Він включає в себе хліб, булочки, здобні, бубличні, сухарні та дієтичні вироби.

Технологія виготовлення хлібобулочних виробів складається з кількох етапів: прийому та зберігання сировини, підготовки сировини до виробництва, приготування тіста, оброблення тіста, випічки і зберігання продукту. Кожен з етапів, у свою чергу, складається з окремих послідовно виконуваних виробничих операцій.

Традиційні способи приготування тіста для хліба з пшеничного борошна – безопарний і опарний. При безопарному способі під час замісу тіста вносять одночасно всю сировину, передбачену за рецептурою. Отримують тісто густої консистенції, в якому розвиток дріжджів утруднений, тому норма введення дріжджів понад 1,5 % маси борошна. Тривалість процесу бродіння тіста 3÷3,5 год.

Опарний спосіб здійснюють у два етапи. Спочатку замішують опару, в яку вводять 2/3 потрібної за рецептурою води, 1/2 об'єму борошна, усі дріжджі (їх потрібно 0,75 %). Тривалість бродіння опари різна: 1,5÷3 год. На вибродженій опарі замішують тісто, додаючи решту сировини згідно з рецептурою. Тривалість бродіння тіста 1÷1,5 год за температури 28÷30 °С. Загальна тривалість бродіння на двох стадіях 4,5÷6 годин. Опарний спосіб приготування тіста в порівнянні з безопарним забезпечує кращу якість готової продукції, зокрема за органолептичними показниками (смак, аромат) та пористістю, дозволяє зменшити кількість дріжджів, володіє більшою технологічною гнучкістю під час переробки борошна різного хлібопекарського гатунку. Однак, він триваліший, ніж безопарний спосіб, потребує більшої кількості обладнання для приготування тіста, вимагає великих виробничих площ. Крім того, на бродіння витрачається більша кількість сухих речовин, борошна, що знижує вихід хліба.

Виготовлення житнього хліба набагато складніше: 2, 3 і більше стадій. Тісто готують на заквасках, зовнішній вигляд яких схожий з опарою. Попередньо готують закваски – рідке

тісто, до складу якого входить борошно, вода і частина зброженого тіста. Під час виробничого циклу закваски постійно відновлюють. Повне бродіння житнього тіста складає 10÷12 год. Крім того, необхідно багато спеціального устаткування. Зазвичай житній хліб готують тільки на великих заводах.

Випічку хліба здійснюють у печах за температури 220÷260 °С. Тривалість випічки залежить від конструктивних особливостей печі, маси та виду хліба.

Про якість хлібопекарської продукції судять за результатами аналізу відібраних середніх проб. Фізико-хімічні показники хлібобулочних виробів визначають не раніше, ніж через 3 год після їх виходу з печі й не пізніше, ніж через 48 год після виходу з печі хліба з борошна обдирного гатунку та 24 год з пшеничного гатункового борошна; для дрібнотоварних виробів – не раніше 1 год і не пізніше 16 год.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 16.1

### *Органолептичний аналіз якості хліба*

*Мета роботи:* вміти проводити органолептичний аналіз хліба та хлібобулочних виробів.

*Матеріали, обладнання та реактиви:* хліб, хлібобулочні вироби, обробна дошка, ніж.

#### **Методика визначення**

До органолептичних показників відносять зовнішній вигляд хліба (форма, стан поверхні, колір, стан і товщина кірки), стан м'якушки, смак та запах.

*Зовнішній вигляд.* Зовнішній вигляд і смак хліба залежать від якості вихідної сировини (борошна) і технологічного процесу виготовлення. Форма хліба повинна бути правильною, симетричною, не розпливчастою, без дефектів. Формові вироби повинні відповідати формі хліба, подові – мати не розпливчасту заокруглену, овальну або довгасто-овальну форму.

Поверхня хліба повинна бути гладкою, без великих тріщин та інших дефектів. Забарвлення кірки – рівномірне, золотисто-жовте, світло-коричневе, темно-коричневе з деяким блиском верхньої та бічної кірок.

Кірка – не підгоріла, але не надто бліда; перехід від кірки до м'якушки повинен бути поступовим, відшарування кірок від м'якушки не допускається.

При випічці хліба з ферментованого тіста або при надмірно високій температурі можуть утворитися великі тріщини, відставання хлібної кірки від м'якушки і напливи. Такий хліб має неприємний зовнішній вигляд, під час зберігання в тріщинах створюються сприятливі умови для розвитку цвілі.

Надмірно висока температура випічки хліба або затримка його в печі іноді може призвести до обвуглювання кірки. Хліб, випечений за низької температури або недостатньо витриманий в печі, навпаки, має бліде забарвлення тому, що за цих умов не відбувається утворення темних декстринів з вуглеводів.

Стан м'якушки. М'якушка хліба повинна бути добре пропечена, не бути вологою, липкою на дотик, достатньо еластичною (після легкого натискування швидко набувати початкової форми) і рівномірно пористою. За недотримання технологічного процесу випічки біля нижньої кірки хліба може виникнути безпористий щільний шар, який перешкоджає доброму засвоєнню хліба. Не допускається наявність у м'якушці шматочків старого хліба, непромісу – грудочок борошна, які залишаються через недостатнє перемішування борошна. Вони погано перетравлюються, тому харчова цінність хліба з непромісом знижується.

Смак і запах. При неправильному зберіганні борошна (разом з речовинами, що мають сильний запах) або зберігання в несприятливих умовах, борошно і хліб з нього можуть набувати сторонніх запахів – затхлість, запах гасу, бензину тощо. Запаху нафтопродуктів хліб може набути в результаті використання форм, змащених погано очищеними мінеральними оліями.

Смак і запах хліба визначають під час дегустації, відзначають відповідність їх даному найменуванню, наявність або відсутність сторонніх присмаку й запаху.

Смак повинен бути властивий даному виду хліба: помірно кислий, не пересолений, без ознак гіркоти та стороннього присмаку. Не повинно бути хрусту на зубах від мінеральних домішок. Запах не повинен бути затхлий і невластивий даному виду хліба.

### ***Контрольні запитання та завдання***

1. Які традиційні способи приготування тіста з пшеничного борошна вам відомі?
2. Назвіть основні етапи приготування тіста опарним способом.
3. У чому полягають особливості випічки житнього хліба?
4. Як і в якій послідовності проводять органолептичне оцінювання хліба та хлібобулочних виробів?
5. За якими основними показниками проводять органолептичний аналіз хліба та хлібобулочних виробів?
6. Що таке непроміс, як він впливає на якість хліба?
7. Які сторонні запахи може мати хліб? Назвіть джерела названих сторонніх запахів.
8. За допомогою яких фізико-хімічних методів оцінюють якість хліба та хлібобулочних виробів?

### **ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 16.2**

#### ***Визначення масової частки вологи у м'якушці хліба***

Масова частка вологи у хлібі – відношення маси води у хлібі до маси хліба, виражене у відсотках.

Масова частка вологи у м'якушці виробів коливається залежно від виду, ґатунку та рецептури (в %): житнього хліба  $46 \div 54$ ; житньо-пшеничного –  $41 \div 53$ ; пшеничного –  $39 \div 50$ ; булочних виробів –  $34 \div 45,5$ . Чим більша масова частка вологи у м'якушці хліба, тим менше в ньому поживних речовин і нижча енергетична цінність, оскільки знижується засвоюваність хліба і погіршуються його смакові якості.

Одним з важливих техніко-економічних показників роботи хлібозаводів є вихід хліба, тобто кількість готової продукції, отриманої з 100 кг борошна та іншої сировини, яку вносять згідно рецептури. Якщо масову частку вологи хліба збільшити на 1 %, то вихід продукції збільшиться на  $2 \div 3$  %. Тому визначення цього показника дозволяє вести контроль за технологічним процесом виготовлення хліба та хлібобулочних виробів.

***Мета роботи:*** вміти визначати масову частку вологи у м'якушці хліба гравіметричним методом.

Матеріали, реактиви та обладнання: хліб; металеві або скляні бюкси з кришками; терези технічні; сушильна шафа; ніж (циліндричний); ексикатор; обробна дошка; тигельні щипці.

### **Методика визначення**

З середньої частини м'якушки хліба вирізають шматок товщиною 2÷3 см і видаляють можливі добавки (родзинки, горіхи тощо, крім маку). Ретельно подрібнюють шматочки м'якушки і перемішують. На технічних терезах у попередньо висушеному і зваженому бюксі з кришкою відважують 5 г підготовленої м'якушки. Наважку у відкритому бюксі (кришку кладуть на ребро) поміщають у сушильну шафу за температури 130 °С і залишають на 40÷45 хв. Після висушування бюкс закривають кришкою, виймають з шафи, охолоджують в ексикаторі не менше 20 хв і не більше 2 год, зважують. За різницею мас до і після висушування визначають масову частку вологи у м'якушці досліджуваних зразків хліба, яку виражають у відсотках.

Масову частку вологи (X, %) у м'якушці хліба обчислюють за формулою:

$$X = \frac{(m_1 - m_2)}{5} \cdot 100\%,$$

де  $m_1$  – маса бюкса з кришкою і наважкою м'якушки хліба до висушування, г;  $m_2$  – маса бюкса з кришкою і наважкою м'якушки хліба після висушування, г; 100 – коефіцієнт перерахунку, %; 5 – наважка м'якушки хліба, взята для дослідження, г.

*Примітка.* Масову частку вологи обчислюють з точністю до ±0,5 %, причому частки до 0,25 відкидають; частки 0,25÷0,75 прирівнюють до 0,5; частки більше 0,75 прирівнюють до 1.

### **Контрольні запитання та завдання**

1. На чому ґрунтується гравіметричний аналіз?
2. Опишіть особливості проведення гравіметричного аналізу методом відгонки.
3. Опишіть методику визначення масової частки вологи у м'якушці хліба методом гравіметрії.
4. Наведіть формулу, за якою розраховують масову частку вологи у м'якушці хліба.

5. Вкажіть з якою точністю обчислюють масову частку вологи у м'якушці хліба?
6. Який посуд та обладнання використовують під час гравіметричного визначення масової частки вологи у м'якушці хліба?

### ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 16.3 *Визначення пористості хліба*

Пористістю хліба називають відношення об'єму пор до всього об'єму м'якушки, яке виражають у відсотках. З пористістю хліба пов'язана його засвоюваність. Добре розпушений хліб з рівномірною дрібною тонкостінною пористістю краще просочується травними соками і тому ліпше засвоюється. Низька пористість свідчить про порушення режиму розстойки і зазвичай характерна для хліба, виготовленого з невивроженого тіста.

Пористість пшеничного хліба (54÷68 %) більша, ніж житнього (44÷50 %), а формового – більша, ніж подового. Чим вищий гатунок борошна, тим більша пористість хлібобулочного виробу виготовленого з нього. Наприклад, пористість батона нарізного, виготовленого з пшеничного борошна вищого гатунку дорівнює 73 %.

Мета роботи: вміти визначати пористість хліба та хлібобулочних виробів.

Матеріали, реактиви та обладнання: хліб; хлібобулочні вироби; терези технічні; циліндри вимірювальні; обробна дошка; ніж (циліндричний); олія.

#### **Методика визначення**

Спосіб I. Із середини зразка хліба, на відстані 1÷2 см від кірки гострим циліндричним ножом вирізають шматочок м'якушки об'ємом  $27 \text{ см}^3$  і ліплять з неї щільні кульки діаметром  $0,5\div 1 \text{ см}$ . У вимірювальний циліндр наливають  $40 \text{ см}^3$  олії, обережно опускають туди хлібні кульки. За різницею рівнів олії до і після занурення кульок визначають об'єм безповітряної (безпористої) частини хліба. Різниця між об'ємом проби хліба ( $27 \text{ см}^3$ ) і об'ємом безпористої частини цієї ж проби складає об'єм пор у досліджуваній м'якушці.

*Приклад:* об'єм олії в циліндрі до занурення хлібних кульок – 40 см<sup>3</sup>, після занурення – 55 см<sup>3</sup>. Різниця 55-40=15 см<sup>3</sup>, отже, об'єм пористої частини хліба: 27 см<sup>3</sup>-15 см<sup>3</sup>=12 см<sup>3</sup>; пористість досліджуваного хліба дорівнює:

$$П=(27-15) \cdot 100\% / 27 = 44,4 \%$$

Спосіб II. З середини зразка хліба гострим циліндричним ножом вирізають шматочок хлібної м'якушки об'ємом 27 см<sup>3</sup>. На технічних терезах зважують його з точністю до 0,1 г. Пористість (П, %) визначають за формулою:

$$П = \frac{V - m / \rho}{V} \cdot 100\%,$$

де  $V$  – об'єм шматка хлібної м'якушки разом з порами (27 см<sup>3</sup>);  $m$  – маса шматка хлібної м'якушки, г;  $\rho$  – густина безпористої маси м'якушки досліджуваного хліба (див. табл.).

Таблиця

Густина безпористої маси м'якушки хліба

Хліб	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
Житній та житньо-пшеничний	1,21
Житній заварний	1,27
З житнього обдирного та пшеничного борошна I гатунку	1,25
З житнього обдирного та пшеничного борошна II гатунку	1,23
Пшеничний з борошна II гатунку	1,26
Пшеничний з борошна вищого I гатунку	1,31

### **Контрольні запитання та завдання**

1. Що таке пористість хліба?
2. Чи впливає пористість на якість хліба? Відповідь обґрунтуйте.
3. Назвіть та опишіть відомі вам способи визначення пористості м'якушки хліба.
4. За якими формулами обчислюють пористість м'якушки хліба?
5. Які фізичні величини необхідно знати для обчислення пористості м'якушки хліба?
6. Який посуд та обладнання використовують під час визначення пористості м'якушки хліба?



## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 16.4

### *Визначення кислотності хліба*

Одним з важливих показників якості хлібобулочних виробів є кислотність. Загальна кислотність хліба зумовлена наявністю метанової, ацетатної, молочної, винної, лимонної кислот та амінокислот і виражається у градусах кислотності, які відповідають кількості  $\text{см}^3$  розчину натрій чи калій гідроксиду з концентрацією 1 моль/ $\text{дм}^3$ , який витрачений на нейтралізацію кислот, що містяться у 100 г м'якушки хлібобулочного виробу.

Кислотність хліба залежить від способу його приготування і гатунку борошна. Житні вироби, виготовлені на заквасці, мають порівняно велику кислотність ( $7 \div 11^\circ$  – хліб із житнього сіяного борошна і  $8 \div 13^\circ$  – з житнього обдирного борошна), ніж пшеничні вироби ( $2,5 \div 3,5^\circ$  – з борошна вищого гатунку і  $4,5 \div 8^\circ$  – з пшеничного обдирного борошна).

Мета роботи: освоїти методику визначення кислотності хліба та хлібобулочних виробів титриметричним методом.

Матеріали, реактиви та обладнання: хліб і (чи) хлібобулочні вироби; терези технічні; ніж; обробна дошка; циліндри вимірювальні місткістю  $250 \text{ см}^3$ ; колби конічні з притертою пробкою місткістю  $250 \div 300 \text{ см}^3$ ; бюретки; лійки діаметром 3 і 9 см; марля або бинт; скляна паличка з гумовим наконечником; піпетки Мора об'ємом  $50 \text{ см}^3$ ; хімічні склянки місткістю  $300 \text{ см}^3$ ; титрований розчин натрій гідроксиду з концентрацією  $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ ; спиртовий розчин фенолфталеїну з масовою часткою 1,0 %; дистильована вода.

#### **Методика визначення**

Пробу м'якушки досліджуваних виробів зважують на технічних терезах масою  $25 \pm 0,01 \text{ г}$ , подрібнюють і кількісно переносять у колбу місткістю  $250 \div 300 \text{ см}^3$ . Додають  $50 \text{ см}^3$  дистильованої води, ретельно розтирають скляною паличкою до однорідної маси. До отриманої суміші додають ще  $150 \text{ см}^3$  води, закривають колбу притертою пробкою й інтенсивно збовтують протягом  $2 \div 3 \text{ хв}$ , залишають на  $10 \text{ хв}$  і знову повторюють екстракцію. Суміш відстоюють  $10 \text{ хв}$ , верхній шар рідини (екстракт) фільтрують через марлю у суху хімічну склянку. За допомогою піпетки Мора відбирають  $50 \text{ см}^3$  фільтрату,

переносять у колбу для титрування, додають 2÷3 краплі розчину індикатора фенолфталеїну.

Бюретку спочатку споліскуюють, а потім заповнюють титрованим розчином натрій гідроксиду. Попередньо виконують орієнтовне титрування. Фіксують появу рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 30 с. Точне титрування проводять не менше трьох разів, додаючи титрант краплинами поблизу точки еквівалентності. Вимірюють об'єм розчину натрій гідроксиду за бюреткою з точністю до 0,05 см<sup>3</sup>. Розраховують середнє арифметичне значення об'єму натрій гідроксиду, який витрачений на титрування.

Кислотність (К, °) хлібобулочних виробів розраховують за формулою:

$$K = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot V_e \cdot 100}{V_n \cdot m},$$

де  $C_{NaOH}$  – концентрація титранту, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_{NaOH}$  – об'єм титранту, витрачений на титрування, см<sup>3</sup>;  $V_e$  – об'єм екстракту з врахуванням добавленої води для екстракції, см<sup>3</sup>;  $V_n$  – об'єм фільтрату, взятого для титрування, см<sup>3</sup>;  $m$  – маса наважки м'якушки хлібобулочного виробу, г; 100 – коефіцієнт перерахунку на 100 г виробу.

### ***Контрольні запитання та завдання***

1. Що називають титрантом?
2. Що показує титр розчину?
3. Як готують до титрування піпетку, бюретку, колбу для титрування?
4. Який розчин називають титрованим?
5. Як правильно вибрати індикатор у методі нейтралізації?
6. Наведіть приклади рН-індикаторів.
7. Як розрахувати кислотність хлібобулочного виробу за результатами титрування?
8. Від чого залежить кислотність хліба?

## **РОЗДІЛ 17. ВУГЛЕВОДИ**

Основним джерелом енергії служать вуглеводи. Понад 56 % енергії людський організм отримує за рахунок вуглеводів, іншу частину – за рахунок білків і жирів.

Залежно від складності розчинності, швидкості засвоєння, будови вуглеводи харчових продуктів поділяють на прості вуглеводи: моносахариди (глюкоза, фруктоза, галактоза), дисахариди (сахароза, лактоза) і складні вуглеводи або полісахариди (крохмаль, глікоген, клітковина).

Прості вуглеводи легко розчиняються у воді і швидко засвоюються. Найбільш поширений моносахарид – глюкоза – міститься у багатьох плодах і ягодах, а також утворюється в організмі в результаті розщеплення дисахаридів та крохмалю, які потрапляють з їжею.

Фруктоза має ті ж властивості, що й глюкоза. Однак вона повільніше засвоюється в кишечнику. Фруктоза в значній кількості (до 70÷80 %) затримується в печінці і не викликає перенасичення крові цукром. У печінці фруктоза легше перетворюється в глікоген порівняно з глюкозою. Фруктоза засвоюється краще від сахарози й відрізняється більшою солодкістю. Основні джерела фруктози – фрукти та ягоди. Великий вміст глюкози і фруктози в меді: вміст глюкози близько 36 %, фруктози – 37 %. У кавунах весь цукор представлений фруктозою, кількість якої становить 8 %. Третій моносахарид – галактоза – у вільному вигляді в харчових продуктах не зустрічається. Галактоза є продуктом розщеплення основного вуглеводу молока – лактози.

З дисахаридів у харчуванні людини основне значення має сахароза, яка при гідролізі розпадається на глюкозу й фруктозу. Джерелами сахарози в харчуванні людини є, головним чином, тростинний і буряковий цукор. Вміст сахарози в цукрі-піску дорівнює 99,75 %. Натуральними джерелами сахарози є баштанні, деякі овочі та фрукти. Надлишок сахарози впливає на жировий обмін. Встановлено, що при надмірному надходженні цукру посилюється перетворення в жир всіх харчових речовин (крохмалю, жиру, їжі, частково білка). Надлишок цукру негативно позначається на функції кишкової мікрофлори. При

цьому підвищується вміст гнильних мікроорганізмів, посилюється інтенсивність гнильних процесів у кишечнику, розвивається метеоризм.

Складні вуглеводи або полісахариди характеризуються складною будовою молекули і поганою розчинністю у воді. До складних вуглеводів відносять крохмаль, глікоген, пектинові речовини та клітковину.

Крохмаль відіграє основне харчове значення. У харчових раціонах людини на частку крохмалю припадає близько 80 % загальної кількості споживаних вуглеводів. Перетворення крохмалю в організмі, в основному, спрямовано на забезпечення потреби в цукрі. На відміну від цукрів крохмаль і глікоген повільно розщеплюються в кишечнику. Глікоген в організмі використовується як енергетичний матеріал для працюючих м'язів, органів, систем.

Пектини відносяться до розчинних речовин, які засвоюються в організмі. Сучасними дослідженнями показано важливе значення пектинів у харчуванні здорової людини, а також можливість використовувати їх з терапевтичною метою при деяких захворюваннях, зокрема шлунково-кишкового тракту.

Клітковина за хімічною структурою дуже близька до полісахаридів. Високим вмістом клітковини характеризуються зернові продукти. Однак, крім загальної кількості клітковини, важливе значення має її якість. Менш груба, ніжна клітковина добре розщеплюється в кишечнику і краще засвоюється. Такими властивостями володіє клітковина картоплі та овочів. Клітковина сприяє виведенню з організму холестерину.

При надходженні з їжею значних кількостей цукрів вони не можуть повністю відкладатися у вигляді глікогену, і їх надлишок перетворюється на тригліцериди, сприяючи посиленому розвитку жирової тканини. Надмірне споживання вуглеводів веде до ожиріння. При виборі харчових раціонів надзвичайно важливо не лише задовольнити потреби людини в необхідній кількості вуглеводів, але і підібрати оптимальні співвідношення якісно різних типів вуглеводів. Дуже важливо враховувати співвідношення легкозасвоюваних вуглеводів (цукрів) і тих, що повільно всмоктуються (крохмаль, глікоген).

Доцільно задовольняти потреби у вуглеводах в основному за рахунок тих, що повільно всмоктуються. На їх частку має припадати 80÷90 % від загальної кількості споживаних вуглеводів. Обмеження легкозасвоюваних вуглеводів набуває особливого значення для тих, хто страждає на атеросклероз, серцево-судинними захворюваннями, цукровим діабетом, ожирінням.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 17.1

### Якісне визначення вуглеводів

**17.1.1. Реакція з  $\alpha$ -нафтолом та тимолом.** Під час взаємодії  $\alpha$ -нафтолу та тимолу з цукрами за наявності концентрованої сульфатної кислоти з'являється характерне забарвлення.

Мета роботи: засвоїти методику якісного визначення сахарози з  $\alpha$ -нафтолом та тимолом.

Матеріали, реактиви та обладнання: розчин цукру з масовою часткою 1 %; спиртовий розчин  $\alpha$ -нафтолу з масовою часткою 0,2 % (0,5 г  $\alpha$ -нафтолу розчиняють у 50 см<sup>3</sup> етилового спирту; перед застосуванням розводять дистильованою водою у 5 разів); спиртовий розчин тимолу з масовою часткою 1 %; концентрована сульфатна кислота H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $\rho=1,835$  г/см<sup>3</sup>; піпетки; пробірки.

#### **Методика визначення**

У дві пробірки наливають по 2 см<sup>3</sup> 1 %-ного розчину цукру. У першу пробірку додають 5 краплин розчину  $\alpha$ -нафтолу з масовою часткою 0,2 %, в другу – 5 краплин розчину тимолу з масовою часткою 1 %. Потім в обидві пробірки обережно по стінках додають по 2 см<sup>3</sup> концентрованої сульфатної кислоти. На межі між кислотою та розчином цукру у пробірці з  $\alpha$ -нафтолом виникає фіолетове забарвлення, у пробірці з тимолом – червоне.

**17.1.2. Реакція з реактивом Фелінга.** Під час нагрівання досліджуваного вуглеводу з реактивом Фелінга за наявності редуруючих цукрів утворюється червоний осад. Реактив Фелінга – це суміш купрум сульфату і лужного розчину калій-натрій

тартрату (сегнетової солі). Реакція зумовлена окисненням вуглеводу (наприклад, глюкози) і відновленням купрум гідроксиду до купрум(I) оксиду. Надлишок  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , з якого під час нагрівання утворюється купрум(II) оксид – осад чорного кольору, затемнює реакцію при малих кількостях глюкози в досліджуваному розчині. За наявності сегнетової солі цього не відбувається (вона зв'язує купрум гідроксид). Сахароза, на відміну від глюкози, фруктози, лактози, мальтози та інших редуруючих цукрів, дає негативну реакцію з реактивом Фелінга. Під час кип'ятіння сахарози з сульфатною кислотою відбувається гідролітичне розщеплення її на еквімолекулярні кількості D-глюкози та D-фруктози, які володіють редуруючими властивостями і дають позитивну реакцію з реактивом Фелінга.

**Мета роботи:** засвоїти методику якісного визначення вуглеводів з реактивом Фелінга.

**Матеріали, реактиви та обладнання:** колби об'ємом  $500 \text{ см}^3$ ; терези лабораторні; пробірки; піпетки; гумова груша або дозатор; розчин лактози з масовою часткою 5 %, розчин сахарози з масовою часткою 5 %; розчин натрій гідроксиду з масовою часткою 10 %; розчин купрум(II) сульфату з масовою часткою 1 %; розчин сульфатної кислоти з масовою часткою 10 %; дистильована вода.

**Реактив Фелінга.**

**Розчин I** – 34,66 г перекристалізованого купрум сульфату розчиняють дистильованою водою у вимірвальній колбі об'ємом  $500 \text{ см}^3$ .

**Розчин II** – 173 г сегнетової солі (подвійна натрієво-калієва сіль тартратної кислоти  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) розчиняють у невеликій кількості дистильованої води у вимірвальній колбі об'ємом  $500 \text{ см}^3$ , додають 50 г натрій гідроксиду й розчиняють в  $400 \text{ см}^3$  дистильованої води, якою доводять до позначки, ретельно перемішують.

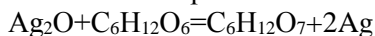
Перед використанням змішують рівні об'єми розчинів I і II. При цьому утворюється купрум(II) гідроксид темно-синього кольору, який розчиняється за наявності тартратів.

**Методика визначення**

Беруть три пробірки. У першу й другу наливають по  $2 \text{ см}^3$  розчину сахарози з масовою часткою 5 %, а в третю – розчину

лактози з масовою часткою 5 %. У другу пробірку вносять 3 краплини розчину сульфатної кислоти з масовою часткою 10 %, кип'ятять і нейтралізують, додаючи 3 краплини розчину натрій гідроксиду з масовою часткою 10 %. Потім у всі пробірки наливають по 1 см<sup>3</sup> реактиву Фелінга й нагрівають до кипіння. У першій пробірці голубий колір розчину залишається без зміни, а в другій і третій – з'являється червоний осад купрум(І) оксиду.

**17.1.3. Реакція відновлення аргентуму.** Під час взаємодії амоніачного розчину аргентуму з глюкозою утворюється дзеркальний наліт металічного срібла:



Мета роботи: засвоїти методику якісного визначення глюкози з амоніачним розчином аргентуму.

Матеріали, реактиви та обладнання: пробірки; піпетки; гумова груша або дозатор; розчин глюкози з масовою часткою 1 %; розчин аргентум нітрату  $\text{AgNO}_3$  з масовою часткою 3 %; розчин амоніаку  $\text{NH}_4\text{OH}$  з масовою часткою 10 %.

#### **Методика визначення**

У пробірку наливають 2 см<sup>3</sup> розчину аргентум нітрату і додають 2 краплини розчину амоніаку. Отриманий осад аргентум оксиду розчиняють, доливаючи краплинами розчин амоніаку (уникаючи надлишку). До амоніачного розчину аргентуму додають 1÷2 см<sup>3</sup> розчину глюкози з масовою часткою 1 % і нагрівають на киплячій водяній бані 2 хв, не збовтуючи. На стінках пробірки утворюється дзеркальний наліт металічного срібла.

#### **Контрольні запитання та завдання**

1. Яку роль відіграють вуглеводи для людського організму?
2. Наведіть приклади моносахаридів, охарактеризуйте їх.
3. Наведіть приклади дисахаридів, охарактеризуйте їх.
4. Наведіть приклади полісахаридів, охарактеризуйте їх.
5. Назвіть відомі вам реакції якісного визначення вуглеводів.
6. У чому суть якісного визначення вуглеводів за реакцією з  $\alpha$ -нафтолом?
7. Що таке реактив Фелінга? Як його готують?

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 17.2

### *Поляриметричне визначення сахарози в шоколаді та праліне*

Сахароза – тростинний або буряковий цукор. Як харчовий продукт виробляють у вигляді кристалічного білого цукру-піску з масовою часткою сахарози 99,90 % або цукру-рафінаду з масовою часткою сахарози 99,75 %.

У шоколаді, праліне, горіхово-шоколадних наповнювачах для карамелі та вафель з цукрів повинна міститись лише сахароза. Оптична активність водних витягів таких кондитерських виробів зумовлена лише вмістом сахарози, тому, вимірявши за допомогою поляриметра кут обертання плоскополяризованого світла, точно і швидко можна визначити масову частку сахарози в аналізованому продукті.

Мета роботи: засвоїти методику поляриметричного визначення сахарози в продуктах кондитерського виробництва.

Матеріали, реактиви та обладнання: поляриметр-сахариметр СУ-4; поляриметрична трубка довжиною 20 см; технічні ваги; водяна баня; колби вимірювальні об'ємом 200 см<sup>3</sup> та 100 см<sup>3</sup>; скляні лійки; хімічні термостійкі склянки; фільтр “синя стрічка”; розчин цинк сульфату ZnSO<sub>4</sub>, 1 моль/дм<sup>3</sup>; розчин натрій гідроксиду NaOH, 1 моль/дм<sup>3</sup>; дистильована вода.

#### **Методика визначення**

*Приготування серії стандартних розчинів та побудова калібрувального графіка.* На технічних терезах зважують  $m \pm 0,01$  г цукру, де  $m = 0,5; 1,0; 2,5; 3,5; 4,5; 6,0$ . Кількісно переносять ці наважки у низку пронумерованих вимірювальних колб об'ємом 100 см<sup>3</sup>. Добавляють у кожну колбу 20÷30 см<sup>3</sup> дистильованої води, розчиняють, доводять до позначки водою.

Отриманими розчинами послідовно в порядку зростання концентрацій заповнюють трубку поляриметра. Виміри кожного розчину повторюють 3÷4 рази, вираховують середнє арифметичне значення кута повороту площини поляризації  $\alpha$ . Покази поляриметра записують в таблицю.

Маса цукру, г	0	0,5	1,0	2,5	3,5	4,5	6
Кут повороту площини поляризації, $\alpha$							



Будують калібрувальний графік  $\alpha=f(m_{\text{цукру}})$ . По осі абсцис відкладають масу цукру в стандартних розчинах, а по осі ординат – покази поляриметра.

*Визначення сахарози.* Наважку досліджуваного кондитерського виробу масою  $6,5 \pm 0,01$  г зважують на технічних терезах у термостійкій хімічній склянці. Додають  $30 \div 40$  см<sup>3</sup> гарячої ( $60 \div 70$  °С) дистильованої води, витримують на водяній бані протягом 15 хв за температури  $60 \div 70$  °С. Після зняття з бані, розчин освітлюють. Для цього до нього додають по 15 см<sup>3</sup> розчинів цинк сульфату та натрій гідроксиду. Вміст склянки охолоджують до кімнатної температури та кількісно переносять у вимірювальну колбу об'ємом 100 см<sup>3</sup>. Доводять до позначки дистильованою водою, перемішують, фільтрують через фільтр “синя стрічка”. Прозорий фільтрат вносять у поляриметричну трубку та роблять відлік за шкалою сахариметра. Покази шкали відповідають масовій частці сахарози в зразку.

Масову частку сахарози в досліджуваному зразку ( $\omega$ , %) обчислюють за формулою:

$$\omega = 4 \cdot K \cdot \alpha,$$

де 4 – коефіцієнт перерахунку на стандартну наважку продукту (26,00 г);  $K$  – поправочний коефіцієнт, що враховує об'єм нерозчинної частини наважки;  $\alpha$  – кут повороту площини поляризації, вимірний за шкалою поляриметра-сахариметра.

*Поправка на об'єм нерозчинних речовин.* Деякі харчові продукти містять відносно великі кількості нерозчинних у воді речовин. Під час розчинення таких продуктів у воді їх нерозчинна частина після коагуляції займає значний об'єм колби і, відповідно, на розчинну частину залишається не вся її місткість. Це призводить до необхідності введення поправочного коефіцієнту  $K$  на об'єм нерозчинних речовин. Коефіцієнт  $K$  залежить від місткості вимірювальної колби, взятої для аналізу, вмісту в зразку нерозчинних речовин та їх густини:

$$K = \frac{V_k - V}{V_k},$$

де  $V_k$  – об'єм вимірювальної колби, в якій розчиняли зразок, см<sup>3</sup>;  $V$  – об'єм нерозчинної частини зразка, см<sup>3</sup>.

Об'єм нерозчинної частини  $V$  розраховують за формулою:

$$V = \frac{m \cdot \omega_n}{100 \cdot \rho},$$

де  $m$  – наважка зразка, г;  $\omega_n$  – вміст нерозчинних речовин у зразку, % (мас.);  $\rho$  – густина нерозчинної частини, кг/м<sup>3</sup>.

Нерозчинна частина шоколаду в середньому містить:

Білків	6,3 % (мас.)	$\rho=1,4 \cdot 10^3$ кг/м <sup>3</sup>
Жирів	37,2 % (мас.)	$\rho=0,92 \cdot 10^3$ кг/м <sup>3</sup>
Вуглеводів	6,7 % (мас.)	$\rho=1,6 \cdot 10^3$ кг/м <sup>3</sup>

Вмістом інших нерозчинних компонентів нехтують. Об'єм осаду цинк гідроксиду, який утворюється при коагуляції нерозчинних речовин, не враховують.

Розраховують об'єм нерозчинної частини зразка досліджуваного шоколаду:

$$V = \frac{m \cdot 6,3}{100 \cdot 1,4} + \frac{m \cdot 37,2}{100 \cdot 0,92} + \frac{m \cdot 6,7}{100 \cdot 1,6},$$

де  $m$  – наважка зразка, г.

Значення  $V$  підставляють у рівняння для розрахунку поправочного коефіцієнту, який, в свою чергу, використовують при обчисленні вмісту сахарози в шоколаді.

### ***Контрольні запитання та завдання***

1. Що називають поляризованим світлом, площиною поляризації?
2. Оптична активність. Природа оптичної активності та приклади оптично-активних речовин.
3. Суть поляриметричного методу аналізу та його можливості.
4. Яке явище називають ефектом Фарадея?
5. Що таке дисперсія оптичного обертання?
6. Опишіть залежність оптичного обертання від довжини хвилі.
7. Що таке поляризатор та аналізатор?
8. Чим сахариметр відрізняється від поляриметра?
9. Що таке міжнародна цукрова шкала? В чому полягає зручність її використання?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 17.3  
*Кількісне визначення сахарози  
перманганатометричним методом*

Метод ґрунтується на визначенні маси цукру до інверсії (редукуючих цукрів) і після інверсії (суми інвертного цукру-сахарози і редуючих цукрів) титриметричним методом. Масову частку відновленої сахарози визначають за об'ємом розчину калій перманганату, витраченого на титрування солі феруму(II) – продукту взаємодії солі Fe(III) і Cu(I) оксиду.

*Мета роботи:* засвоїти методику кількісного визначення сахарози титриметричним методом.

*Матеріали, реактиви та обладнання:* концентрат; терези лабораторні з межею зважування 200 г; водяна баня або термостат, що дозволяє підтримувати температуру 30÷80 °С; насос Комовського або масляний; бюретки об'ємом 25 см<sup>3</sup> і 50 см<sup>3</sup>; ділильні лійки скляні; колби вимірювальні об'ємом 100, 250 і 1000 см<sup>3</sup>; колби з тубусом об'ємом 500 см<sup>3</sup>; колби конічні місткістю 250 см<sup>3</sup>; піпетки об'ємом 1, 5, 20 і 50 см<sup>3</sup>; термометр скляний з діапазоном вимірювання 0÷100 °С з ціною поділки 1 °С; лійка фільтруюча; циліндри вимірювальні об'ємом 10, 50 і 250 см<sup>3</sup>; секундомір або годинник; плитка електрична; хімічні склянки місткістю 25, 50 см<sup>3</sup>; крапельниця лабораторна скляна; фільтрувальний папір; індикаторний папір універсальний; амоній оксалат; розчини натрій гідроксиду з масовою концентрацією 100 і 200 г/дм<sup>3</sup>; калій перманганат; насичений на холоді розчин залізо-амонійних галунів; хлоридна кислота, розчини з  $\rho=1,19$  г/см<sup>3</sup> і  $\rho=1,103$  г/см<sup>3</sup>; сульфатна кислота,  $\rho=1,84$  г/см<sup>3</sup>; нітратна кислота,  $\rho=1,41$  г/см<sup>3</sup>; метиловий червоний; розчин цинк сульфату з масовою концентрацією 300 г/дм<sup>3</sup>; розчин калій гексаціаноферату(II)  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  з масовою концентрацією 150 г/дм<sup>3</sup>; дистильована вода.

*Приготування насиченого розчину залізо-амонійних галунів  $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ .* До 250 см<sup>3</sup> розчину залізо-амонійних галунів, насиченого на холоді, додають 25 см<sup>3</sup> концентрованої сульфатної кислоти. Розчин перемішують, охолоджують, переносять у вимірювальну колбу об'ємом 1000 см<sup>3</sup> і доводять дистильованою водою до позначки, перемішують.

Розчин не повинен містити іонів  $Fe^{2+}$ , присутність яких перевіряють додаванням до  $20\text{ см}^3$  розчину галунів 1÷2 краплі розчину калій перманганату (за повного окиснення солей Феруму(II) малиновий колір доданого окисника не повинен знебарвлюватись протягом 1 хв, в іншому випадку ще треба додавати по 1÷2 краплі розчину окисника).

*Приготування розчину калій перманганату  $KMnO_4$ .* Зважують  $5\pm 0,0004$  г калій перманганату, розчиняють в  $1\text{ дм}^3$  попередньо прокип'яченої дистильованої води. Розчин переливають в склянку з темного скла і витримують не менше 8 діб ( $1\text{ см}^3$  розчину відповідає 10 мг купруму).

Для встановлення титру калій перманганату зважують  $0,25\pm 0,0001$  г амоній або натрій оксалату, розчиняють в  $100\text{ см}^3$  дистильованої води в конічній колбі і додають  $2\text{ см}^3$  сульфатної кислоти. Розчин нагрівають на водяній бані до  $85\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ , титрують розчином калій перманганату до появи малинового забарвлення.

Титр калій перманганату  $T_{(KMnO_4)}$ , виражають у мг  $Cu$  в  $1\text{ см}^3$  і обчислюють за формулою:

$$T_{KMnO_4 / Cu} = \frac{m \cdot K \cdot 1000}{V},$$

де  $m$  – маса наважки амоній або натрій оксалату, г;  $K$  – коефіцієнт перерахунку оксалатних солей на купрум (для амоній оксалату  $K=0,8942$ ; для натрій оксалату  $K=0,9483$ );  $V$  – об'єм розчину калій перманганату, що витратили на титрування,  $\text{см}^3$ .

*Приготування реактиву Фелінга* (див. п. 17.1.2).

*Приготування розчину  $HCl$  густиною  $1,103\text{ г/см}^3$ .* У вимірювальну колбу об'ємом  $100\text{ см}^3$  переносять піпеткою  $50,8\text{ см}^3$  розчину  $HCl$  з  $\rho=1,190\text{ г/см}^3$  і доводять вміст колби дистильованою водою до позначки.

### **Методика визначення**

З проби концентрату в склянку об'ємом  $25\div 50\text{ см}^3$  відбирають наважку масою  $(1,5\div 10)\pm 0,01$  г з таким розрахунком, щоб масова частка цукру в отриманих розчинах була в межах  $0,3\div 1,0\%$ . Для продуктів, що містять сахарози 30, 45, 64 % маса наважка повинна в середньому дорівнювати відповідно 2,5; 2,0; 1,3 г. Наважку, використовуючи  $150\text{ см}^3$  дистильованої води,

кількісно переносять у вимірювальну колбу об'ємом 250 см<sup>3</sup>, часто збовтуючи, залишають на 1 год для переходу вуглеводів у розчин. Для освітлення розчину і звільнення від розчинних у воді компонентів, які заважають визначенню вуглеводів, у колбу додають розчин цинк сульфату (1 см<sup>3</sup> – під час аналізу киселю, 3 см<sup>3</sup> – у випадку напівфабрикатів з борошна, 2 см<sup>3</sup> – для всіх видів концентратів). Обережно перемішують розчин, потім додають розчин калій гексаціаноферату(II) в тих самих об'ємах, що і розчин цинк сульфату. Вміст колби знову обережно перемішують і залишають на 5÷10 хв. Прозорість шару рідини над осадом свідчить про повноту осадження компонентів, які заважають визначенню вуглеводів. Якщо рідина залишається непрозорою, то додають ще по 1 см<sup>3</sup> розчинів осаджувачів. Потім вміст колби доводять дистильованою водою до позначки, перемішують, фільтрують через складчастий фільтр у суху колбу. Цей фільтрат використовують для визначення вуглеводів.

*Визначення вуглеводів до інверсії.* У конічну колбу місткістю 250 см<sup>3</sup> за допомогою піпетки вносять послідовно по 20 см<sup>3</sup> розчину № 1 і розчину № 2 (див. п.17.1.2 реактив Фелінга), перемішують. За допомогою піпетки в колбу вносять 20 см<sup>3</sup> фільтрату, перемішують, нагрівають до кипіння і кип'ятять протягом 3 хв з моменту появи бульбашок. Закінчивши нагрівання, дають осісти осаду Cu<sub>2</sub>O (рідина над осадом повинна бути світло-синього кольору). Гарячу рідину фільтрують через фільтруючу лійку зі скляним фільтром (попередньо наносять на нього дрібно-волокнистий азбестовий шар товщиною 1 см) слідкуючи, щоб осад не попадав на фільтр. Колбу і фільтр промивають кілька разів киплячою дистильованою водою до зникнення лужної реакції промивних вод. Осад Cu<sub>2</sub>O повинен бути весь час покритий рідиною для усунення можливості реакції його з повітрям і переходу в CuO.

Колбу з тубусом звільняють від фільтрату і промивних вод, ретельно промивають спочатку водопровідною, а потім дистильованою водою. У колбу з осадом Cu<sub>2</sub>O додають 20÷30 см<sup>3</sup> розчину залізо-амонійних галунів, розчиняють осад. Отриманий розчин переносять на фільтр і збирають у колбі для відсмоктування. Після розчинення всього осаду колбу і фільтр промивають кілька разів невеликими порціями дистильованої

води. Вміст колби з тубусом титрують розчином калій перманганату до появи слабо-малинового забарвлення.

Масу вуглеводів до інверсії ( $m_1$ , мг) обчислюють за формулою:

$$m_1 = 4,52 \cdot 10^{-4} \cdot m^2_{(\text{Cu})} + 4,81 \cdot 10^{-1} \cdot m_{(\text{Cu})}, \\ m_{(\text{Cu})} = T_{(\text{KMnO}_4)} \cdot V,$$

де  $m_{(\text{Cu})}$  – маса купруму, мг;  $T_{(\text{KMnO}_4)}$  – титр розчину калій перманганату, виражений в мг Cu в  $1 \text{ см}^3$  розчину;  $V$  – об'єм розчину  $\text{KMnO}_4$ , що витратили на титрування,  $\text{см}^3$ .

*Визначення вуглеводів після інверсії.* Підготовленого для аналізу фільтрату об'ємом  $50 \text{ см}^3$  за допомогою піпетки переносять у вимірювальну колбу на  $100 \text{ см}^3$ , додають  $10 \text{ см}^3$  хлоридної кислоти з  $\rho = 1,103 \text{ г/см}^3$ .

Колбу витримують у термостаті або на водяній бані за температури  $62 \pm 2^\circ\text{C}$  протягом 10 хв. Потім вміст колби швидко охолоджують до кімнатної температури, нейтралізують розчином натрій гідроксиду з масовою концентрацією  $100 \text{ г/дм}^3$  за наявності метилового червоного до появи жовтого забарвлення, потім доводять об'єм розчину дистильованою водою до позначки. Розчин перемішують і відбирають для аналізу не більше  $20 \text{ см}^3$ . При великому вмісті інвертного цукру в розчині відбирають для аналізу менший об'єм, який потім доводять до  $20 \text{ см}^3$  дистильованою водою.

Масу вуглеводів після інверсії ( $m_2$ , мг) обчислюють за формулою:

$$m_2 = 5,20 \cdot 10^{-4} \cdot m^2_{(\text{Cu})} + 4,74 \cdot 10^{-1} \cdot m_{(\text{Cu})},$$

*Масову частку вуглеводів до інверсії ( $X$ , %) обчислюють за формулою:*

$$X = \frac{m_1 \cdot V_1}{m \cdot 100 \cdot 20} \cdot 100\%,$$

де  $m_1$  – маса цукрів до інверсії, мг;  $V_1$  – об'єм витяжки приготовленої з наважки,  $\text{см}^3$ ;  $m$  – маса наважки досліджуваного концентрату, мг;  $20$  – об'єм фільтрату взятий для визначення цукру,  $\text{см}^3$ .

Масову частку вуглеводів після інверсії ( $X_1$ , %) обчислюють за формулою:

$$X_1 = \frac{m_2 \cdot V_1 \cdot V_2}{m \cdot 100 \cdot 50 \cdot V_{3_0}} \cdot 100\% ,$$

де  $m_2$  – маса цукрів після інверсії, мг;  $V_2$  – об'єм, до якого доведений розчин після інверсії, см<sup>3</sup>;  $V_3$  – об'єм розчину взятий для аналізу після інверсії, см<sup>3</sup>; 50 – об'єм фільтрату взятий для проведення інверсії, см<sup>3</sup>.

Масову частку сахарози ( $S$ , %) обчислюють за формулою:

$$S=0,95 \cdot (X-X_1),$$

де 0,95 – коефіцієнт перерахунку інвертного цукру на сахарозу;  $X$  – масова частка вуглеводів до інверсії, %;  $X_1$  – масова частка вуглеводів після інверсії, %.

### ***Контрольні запитання та завдання***

1. Який процес називають інверсією цукрів?
2. Що таке інвертний цукор?
3. У чому полягає суть титриметричного методу аналізу.
4. Як встановити титр розчину калій перманганату?
5. Опишіть хід аналізу та наведіть формулу розрахунків визначення вуглеводів до інверсії.
6. Опишіть хід аналізу та наведіть формулу розрахунків визначення вуглеводів після інверсії.
7. Що таке титр за визначуваною речовиною? Наведіть приклади.

## **РОЗДІЛ 18. ПИВО**

Пиво – освіжаючий, з характерним ароматом, приємним гіркуватим смаком напій, який виготовляють ферментацією ячмінного, кукурудзяного або рисового солоду. Зазвичай пиво виготовляють з ячмінного солоду, води, хмелю, пивних дріжджів. Цей напій характеризується специфічною гіркотою та ароматом, а також здатністю до піноутворення. Виробляють його на великих заводах, продуктивність яких 1÷12 мільйонів декалітрів (1 декалітр=10 літрів) у рік. Процес виробництва пива називають броварством, інколи пивоварінням.

Виробництво пива – довготривалий процес, який складається з кількох стадій: очищення та подрібнення зернопродуктів, виробництво солоду, отримання пивного сусла, зброджування сусла пивними дріжджами, дозрівання пива, фільтрація пива та його розлив. Сусло майже не відрізняється від пива за якісним складом, але кількісні склади цих субстратів суттєво відрізняються між собою за вмістом головних та деяких міnorних компонентів (вуглеводи, етиловий спирт, нітрогенвмісні сполуки, органічні кислоти). У порівнянні з пивом у суслі значно більший вміст цукрів, амінокислот, поліпептидів, органічних кислот, ліпідів і майже відсутній етиловий спирт та інші продукти бродіння.

За способом обробки пиво буває непастеризоване та пастеризоване. У залежності від екстрактивності первинного сусла пиво поділяють на світле (8÷10 % сухих речовин у початковому суслі) та темне (11÷23 % сухих речовин у початковому суслі). Світлі сорти пива готують із світлого солоду. Внаслідок низького вмісту в ньому ароматичних речовин, світлі сорти пива володіють менш вираженими солодовим ароматом та смаком, ніж темні; в них переважає аромат та смак хмелю. Темні сорти пива виготовляють з темного солоду, який надає напою інтенсивного забарвлення, солодового аромату та солодкого смаку.

Пиво – слабоалкогольний напій середньої міцності. Його випускають з малим і великим вмістом етилового спирту (від 2,5 до 8 % об.). Об'ємний відсоток алкоголю більший, ніж масовий.



Хімічний склад пива визначається його сортом, технологією виготовлення та якістю використаної сировини.

Для зручності компоненти пива поділяють на головні та мінорні. Головні компоненти пива – вода (91÷93 %), вуглеводи (1,5÷4,5 %), етиловий спирт (3,4÷4,5 %), нітрогенвмісні сполуки, які представлені, як правило, амінокислотами та поліпептидами (0,2÷0,65 %). Переважна кількість вуглеводів пива (75÷85 %) – декстрини. На прості вуглеводи (глюкоза, фруктоза) припадає 10÷15 % від загальної кількості вуглеводів. І тільки незначна кількість (2÷3 %) вуглеводів представлена полісахаридами. Пиво містить малу кількість вищих спиртів (50÷100 мг/дм<sup>3</sup>), метиловий спирт практично відсутній. Мінорні компоненти пива – мінеральні речовини, вітаміни, органічні кислоти, фенольні сполуки, ароматичні речовини, біогенні аміни, естрогени.

У біологічно значимій кількості в пиві присутні іони Калію, Кальцію, Магнію, Фосфору, Сульфору, Хлору. Також присутні іони Феруму, Купруму, Цинку та йони інших металів. У пиві багато вітамінів групи В, а саме В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>. Також присутній вітамін С, який іноді штучно додають до напою для запобігання процесів окиснення інших компонентів.

З органічних кислот найчастіше використовують лимонну, піровиноградну, ацетатну, глюконову, оксалатну. Цим пояснюється те, що активна кислотність (рН) свіжого пива дорівнює 5,1÷5,4.

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 18.1

### *Органолептичний аналіз пива*

Для визначення якості пива, окрім аналітичних даних про його хімічний та біологічний склад, дуже важливі результати смакових випробовувань. Смакові (органолептичні) показники пива – колір, прозорість, пінистість, стійкість піни, смак і запах. Оскільки, низку з названих показників можна визначити і фізичними методами, іноді вважають органолептичними показниками лише смак та запах.

За органолептичними показниками пиво має відповідати певним вимогам:

### Органолептичні показники пива

Показник	Тип пива		
	Світле	Напівтемне	Темне
Прозорість	прозора рідина без осаду та сторонніх включень		
Аромат та смак	чистий смак та аромат збродженого солодового напою з гіркотою та ароматом хмелю без сторонніх запахів, присмаку		
	відповідають сорту пива	солодовий смак з присмаком карамельного солоду, що відповідає сорту пива	повний солодовий смак з вираженим присмаком карамельного чи паленого солоду, що відповідає сорту пива
	з екстрактивністю первинного суслу 15 % і більше – винний присмак		

*Примітка.* Температура пива, яке дегустують, повинна становити 12±2 °С. Оцінюють пиво за 25-бальною шкалою (сума балів усіх показників).

*Мета роботи:* вміти органолептично визначати такі показники пива, як: прозорість, колір, аромат, смак, гіркота.

*Матеріали, обладнання та реактиви:* світле та темне пиво; келихи з прозорого скла циліндричної форми діаметром 50÷60 мм, об'ємом 150÷200 см<sup>3</sup>, термометр.

*Прозорість пива.* Якісне пиво повинне бути прозорим, без каламуті, добре пінитися та мати “іскру”, що визначають за блиском під час огляду через скло келиха, в якому різко заломлюється світло.

Оцінку прозорості проводять згідно з таблицею:

Прозорість пива	Оцінка пива	Бали
Прозоре з блиском	Відмінно	3
Прозоре без блиску	Добре	2
Пиво зі слабкою опалесценцією	Задовільно	1
Каламутне	Знімається з дигустації	0

Колір пива. Кожен сорт пива залежно від типу має свій відтінок. Відмінність кольору визначає склад солодової засипки. Однак, виробляючи світле пиво одного типу, навіть з використанням солоду одного кольору, неможливо отримати напій однакової кольорової інтенсивності та однакового відтінку. Найбільше впливає на колір та відтінок пивоварна вода, затір – суміш, яку використовують для бродіння під час виготовлення пива, кип'ятіння затору та варіння з хмелем. Ці процеси підвищують колір сусла порівняно з лабораторним суслем. Навпаки, під час бродіння кольорове насичення завжди знижується; зазначимо, що це зниження не завжди однакове і залежить від використаної культури пивних дріжджів.

Отже, на колір пива впливає увесь технологічний процес. Важливо, щоб колір одного сорту пива був незмінний. Значні відхилення від стандартного кольору та нечіткі кольорові відтінки зустрічаються, як правило, для світлого пива.

Візуальну оцінку кольору пива проводять згідно з таблицею:

Колір пива	Оцінка пива	Бали
Колір відповідає типу пива та знаходиться на мінімально встановленому рівні для цього пива	Відмінно	3
Колір відповідає типу пива та знаходиться на середньому рівні для даного типу пива	Добре	2
Колір відповідає типу пива, максимально допустимий для даного типу пива	Задовільно	1
Колір не відповідає типу пива	Знімається з дегустації	0

Смак пива. Аромат і смак пива визначають органолептично відразу після наливання його в дегустаційний келих. Будь-яке пиво повинне мати смак та запах чистий, завершений, повний та свіжий. Сторонні присмаки, неприємна гіркота, висока кислотність та недостатнє насичення вуглекислим газом змінюють смак пива. Сторонні запах і смак у

пиві з'являються при використанні недоброякісної сировини (ячменю, хмелю), у разі скисання внаслідок розмноження ацетатнокислих мікроорганізмів.

Завершений смак має пиво, в якому окремі смакові компоненти перебувають у певному співвідношенні (табл.) і жоден з них помітно не виділяється.

Смак пива	Оцінка пива	Бали
Свіжий, повний, чистий, без сторонніх присмаків	Відмінно	5
Хороший, чистий, проте не дуже гармонійний	Добре	4
Не дуже чистий, не зрілий	Задовільно	3
Порожній смак та сторонні присмаки	Погано	2

Аромат пива. Безпосередні джерела запаху пива – ефірні масла з хмелю, побічні продукти бродіння, які можуть утворюватись під час різноманітних відхилень технологічного процесу та використанні неякісних дріжджових штамів.

Оцінку аромату пива проводять згідно з таблицею:

Аромат пива	Оцінка пива	Бали
Вдповідає даному типу пива; чистий, свіжий, виражений	Відмінно	4
Хороший, проте не достатньо виражений	Добре	3
В ароматі помітні сторонні відтінки сирого, фруктового; сильно виражений солодовий тон	Задовільно	2
Виражені сторонні тони: фруктовий, кислуватий, аромат молодого пива тощо	Погано	1

Хмельова гіркота пива. Для надання пиву специфічного аромату й смаку використовують хміль, який додає напоєві гіркоту, пригнічує розвиток мікроорганізмів, збільшує піностійкість та термін зберігання. Гіркота пива залежить від якості хмелю. Кращі сорти хмелю надають пиву більш приемний гіркий та витончений смак, ніж хміль середній та грубий чи хміль, який неправильно зберігали або перезрів.

Неприємно-гірке буває пиво, виготовлене з води з високим вмістом іонів магнію та карбонат-іонів або води, у якій велика лужність. Негативний вплив на формування гіркоти напою мають також гіркі речовини (поліфеноли) із солодової оболонки. На гіркоту впливає якість дріжджів. Пиво буває надзвичайно гірке у випадку використання неякісних фізіологічно-слабких дріжджів.

Хмельову гіркоту пива оцінюють за шкалою у балах:

Хмельова гіркота пива	Оцінка пива	Бали
Чітка хмельова гіркота, м'яка, приємна; відповідає типу пива; швидко проходить	Відмінно	5
Чисто хмельова гіркота, не дуже приємна; залишає легкий післясмак	Добре	4
Хмельова гіркота груба, з довгим післясмаком або занадто слабка, що не відповідає типу пива	Задовільно	3

Результат органолептичного аналізу пива виражають сумою балів, отриманих у результаті проведення дегустації, і відповідно оцінюють якість напою:

Бали	Органолептична оцінка
25÷22	Бездоганні аромат і смак, що відповідають даному сорту пива
21÷19	Пиво хорошої якості
19÷13	Пиво задовільної якості
12 і менше	Пиво незадовільної якості

### ***Контрольні запитання та завдання***

1. Які показники якості пива визначають органолептичним методом?
2. Назвіть головні чинники, що впливають на колір пива.
3. Яким критеріям повинен відповідати смак пива?
4. Джерела стороннього смаку та запаху пива.
5. Опишіть хід аналізу визначення хмельової гіркоти пива.
6. Яке значення мають органолептичні методи оцінювання якості харчових продуктів?

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 18.2

### *Визначення піностійкості пива*

Піностійкість – час (у секундах чи хвилинах) стійкості піни з моменту утворення до повного її руйнування.

Пінистість пива – висота шару піни (у міліметрах), що утворюється при переливанні пива з відкоркованої пляшки у вимірjuвальний циліндр.

Піноутворення залежить, як правило, від кількості та розміру розчинених бульбашок вуглекислого газу  $\text{CO}_2$ , які виділяються під час наливання пива в келих та кількості бульбашок повітря, яке захоплюється під час наливання. Бульбашки пива тим менші, чим більша масова частка сухих речовин первинного сусла. Пиво, яке наливають у келих, повинне утворювати піну, причому ця піна має бути стійкою.

Мета роботи: оволодіти навиками визначення стійкості та висоти піни пива.

Матеріали, реактиви та обладнання: пляшка з пивом; термостат; термометр; секундомір; лінійка; хімічна склянка висотою 105÷110 мм та внутрішнім діаметром 75 мм; штатив з кільцем.

#### **Методика визначення**

Хімічну склянку поміщають на підставку лабораторного штатива, на якому горизонтально закріплюють кільце на висоті 25 мм від верхнього краю склянки.

Попередньо пиво доводять до температури 10÷12 °С. Відкорковують пляшку, поміщають її в кільце штатива так, щоб горло спиралось на кільце. Повільно нахилиють пляшку, щоб її вміст спокійно виливався в центр склянки. Наливають доки поверхня піни зрівняється з верхнім краєм склянки. У момент утворення різкої межі між шарами піни й пива вмикають секундомір та вимірюють лінійкою товщину шару піни у міліметрах. Стежать за осіданням піни. Спадання піни та утворення на поверхні напою вільних від піни областей вважають завершенням досліду. Секундомір вмикають, час спадання піни рахують у хвилинах. Оцінюють пляшкове пиво згідно з таблицею:

Висота шару піни, мм	Час спадання піни, хв	Оцінка пива
$\geq 30$	$\geq 4$	Відмінно
$15 \div 30$	$1,5 \div 4$	Добре, задовільно
$\leq 15$	$\leq 1,5$	Погано

### ***Контрольні запитання та завдання***

1. Дайте визначення піностійкості та пінистості пива.
2. Назвіть головні чинники, що впливають на піноутворення пива.
3. Яким критерієм повинна відповідати піна пива з оцінкою “відмінно”?
4. Перечисліть умови дослідження піностійкості пива.
5. Опишіть хід аналізу визначення піностійкості пива.
6. Чи має значення масова частка сухих речовин первинного суслу для піни пива? Відповідь обґрунтуйте.

### **ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 18.3**

#### ***Визначення вмісту карбон(IV) оксиду у пиві***

Піноутворення, смак та термін придатності пива залежать від концентрації в ньому Карбон (IV) оксиду  $\text{CO}_2$ , для визначення вмісту якого використовують манометричний, ваговий та об’ємно-аналітичний методи.

***Мета роботи:*** володіти навиками визначення вмісту вуглекислого газу у пиві об’ємно-аналітичним методом.

***Матеріали, реактиви та обладнання:*** пляшка з пивом; бюретки місткістю  $25 \text{ см}^3$ ; піпетки Мора об’ємом  $5 \text{ см}^3$ ; технічні терези; набір ареометрів; термометр; лід; конічні колби для титрування; вимірвальний циліндр об’ємом  $250 \text{ см}^3$ ; розчин натрій гідроксиду з концентрацією  $18 \text{ моль/дм}^3$ ; титрований розчин натрій гідроксиду з концентрацією  $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ ; спиртовий розчин фенолфталеїну з масовою часткою  $1,0 \%$ ; титрований розчин хлоридної кислоти з концентрацією  $0,1000 \text{ моль/дм}^3$ .

### Методика визначення

Пляшку з пивом охолоджують протягом години до температури 0 °С. Обережно відкорковують, з бюретки додають 11,4 см<sup>3</sup> розчину натрій гідроксиду з концентрацією 18 моль/дм<sup>3</sup> для зв'язування СО<sub>2</sub>. Пляшку закривають корком, збовтують і зважують. Потім за допомогою піпетки відбирають 5 см<sup>3</sup> підлужненого пива, переносять у конічну колбу об'ємом 500 см<sup>3</sup>, у яку завчасно вносять 250 см<sup>3</sup> дистильованої води (звільненої від СО<sub>2</sub> кип'ятінням) та 12 крапель розчину фенолфталеїну. Вміст колби титрують розчином хлоридної кислоти з концентрацією 0,1000 моль/дм<sup>3</sup> до зміни рожевого забарвлення на жовте. Після цього в колбу додають ще 15 см<sup>3</sup> розчину НСІ і кип'ятять протягом 5 хв для видалення СО<sub>2</sub>. Вміст колби охолоджують до 20 °С і титрують розчином натрій гідроксиду з концентрацією 0,1000 моль/дм<sup>3</sup> до зміни забарвлення з жовтого на рожеве. Порожню пляшку та корок висушують і зважують. За різницею мас закритої пляшки з підлужненим пивом та порожньої закоркованої пляшки знаходять масу пива з лугом.

Масову частку ( $\omega$ , %) СО<sub>2</sub> у пиві розраховують за формулою:

$$\omega = \frac{0,88 \cdot (V_{HCl} \cdot C_{HCl} - V_{NaOH} C_{NaOH}) \cdot M}{d_{20}^{20} \cdot M - q} \cdot 100\%,$$

де  $V_{HCl}$  – об'єм хлоридної кислоти, витрачений на створення надлишкової кислотності (15 см<sup>3</sup>);  $C_{HCl}$  – концентрація хлоридної кислоти, 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>;  $V_{NaOH}$  – об'єм розчину натрій гідроксиду, витрачений на титрування, см<sup>3</sup>;  $C_{NaOH}$  – концентрація натрій гідроксиду, 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>;  $q$  – маса розчину натрій гідроксиду з концентрацією 18 моль/дм<sup>3</sup>, доданого до пива (розраховують, знаючи, що 8 см<sup>3</sup> 18 моль/дм<sup>3</sup> розчину натрій гідроксиду важать 12 г), г;  $M$  – маса пива після додавання до нього луку ( $M = m_1 - m_2$ , де  $m_1$  – маса закоркованої пляшки з пивом та лугом, г;  $m_2$  – маса порожньої пляшки з корком, г), г;  $d$  – відносна густина пива (визначають за допомогою ареометра), г/см<sup>3</sup>.



### **Контрольні запитання та завдання**

1. Які методи використовують для визначення Карбон (IV) оксиду у пиві?
2. Як впливає вміст Карбон (IV) оксиду на смак пива?
3. Чи залежить термін придатності пива від вмісту у ньому Карбон (IV) оксиду? Відповідь обґрунтуйте.
4. Наведіть формулу, за якою розраховують масову частку Карбон (IV) оксиду у пиві.
5. У чому полягає суть об'ємно-аналітичного методу визначення вмісту Карбон (IV) оксиду у пиві?

### **ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 18.4**

#### ***Визначення кислотності світлого пива***

Кислотність пива зумовлена наявністю органічних кислот та кислих солей. Для визначення кислотності пива зазвичай використовують об'ємний метод аналізу, в основі якого лежить реакція нейтралізації усіх кислот та кислих солей, що є в пиві, розчином натрій гідроксиду за наявності індикатора фенолфталеїну.

***Мета роботи:*** засвоїти методику визначення кислотності світлих сортів пива методом нейтралізації.

***Матеріали, реактиви та обладнання:*** світле пиво; бюретки; піпетка об'ємом 20 см<sup>3</sup>; конічна колба для титрування місткістю 100 см<sup>3</sup>; лійка діаметром 3 см; хімічна склянка місткістю 100 см<sup>3</sup>; термометр; водяна баня; скляна паличка; спиртовий розчин фенолфталеїну з масовою часткою 1,0 %; титрований розчин натрій гідроксиду з концентрацією 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

#### ***Методика визначення***

Досліджуване пиво звільняють від Карбон (IV) оксиду, нагріваючи його 30 хв на водяній бані за температури 40 °С при постійному перемішуванні скляною паличкою. Бюретку спочатку споліскують, а потім заповнюють титрованим розчином натрій гідроксиду з концентрацією 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>. У конічну колбу для титрування за допомогою піпетки вносять 20 см<sup>3</sup> підготовленого й охолодженого до 20 °С пива, додають декілька краплин розчину фенолфталеїну, титрують розчином

натрій гідроксиду до появи рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 30 с.

Точне титрування проводять не менше 3 разів, додаючи титрант поблизу точки еквівалентності краплинами. Вимірюють об'єм розчину натрій гідроксиду за бюреткою з точністю до 0,05 см<sup>3</sup>. Розраховують середнє арифметичне значення об'єму розчину натрій гідроксиду, який витрачений на титрування.

Кислотність пива ( $K$ , см<sup>3</sup> 1 моль/дм<sup>3</sup> розчину NaOH на 100 см<sup>3</sup> пива) розраховують за формулою:

$$K = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_n} \cdot 100,$$

де  $C_{NaOH}$  – концентрація натрій гідроксиду, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_{NaOH}$  – об'єм розчину натрій гідроксиду, витрачений на титрування, см<sup>3</sup>;  $V_n$  – об'єм проби досліджуваного пива, см<sup>3</sup>; 100 – коефіцієнт перерахунку на 100 см<sup>3</sup> пива.

### ***Контрольні запитання та завдання***

1. Чим зумовлена кислотність пива?
2. Яким методом аналізу визначають кислотність світлого пива?
3. Чи можна провести аналогічне визначення кислотності темного пива? Чому?
4. Як розрахувати кислотність пива за результатами титрування? Наведіть формулу.
5. Чому під час визначення кислотності пива титриметричним методом необхідно спочатку з нього видалити Карбон (IV) оксид?

## **ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 18.5**

### ***Визначення кислотності темного пива***

Кислотність темного пива визначають потенціометричним методом.

***Мета роботи:*** засвоїти методику визначення кислотності темних сортів пива потенціометричним титруванням.

***Матеріали, реактиви та обладнання:*** темне пиво; водяна баня; термометр; скляна паличка; термостійка хімічна склянка місткістю 100 см<sup>3</sup>; установка для потенціометричного

титрування зі скляним та хлорсрібним електродами; склянки хімічні (лунки) місткістю 50 см<sup>3</sup>; бюретки; піпетки; лійки діаметром 3 см; титрований розчин натрій гідроксиду з концентрацією 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

### **Методика визначення**

Досліджуване пиво наливають у хімічну склянку, звільняють від Карбон (IV) оксиду, нагріваючи його 30 хв на водяній бані за температури 40 °С при постійному перемішуванні скляною паличкою. Бюретку спочатку споліскують, а потім заповнюють титрованим розчином натрій гідроксиду з концентрацією 0,1000 моль/дм<sup>3</sup>.

В електролітичну лунку за допомогою піпетки вносять 20,0 см<sup>3</sup> підготовленого пива, занурюють електроди і, при постійному перемішуванні, титрують 0,1000 моль/дм<sup>3</sup> розчином натрій гідроксиду до різкої зміни (стрибка) рН. За результатами титрування будують інтегральну  $pH=f(V_T)$  та диференціальну  $\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f(V_T)$  криві титрування. За диференціальною кривою

знаходять об'єм титранта, який витрачений на титрування.

Кислотність пива ( $K$ , см<sup>3</sup> 1 моль/дм<sup>3</sup> розчину NaOH на 100 см<sup>3</sup> пива) розраховують за формулою:

$$K = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_n} \cdot 100,$$

де  $C_{NaOH}$  – концентрація натрій гідроксиду, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_{NaOH}$  – об'єм розчину NaOH, витрачений на титрування, см<sup>3</sup>;  $V_n$  – об'єм проби пива, см<sup>3</sup>; 100 – коефіцієнт перерахунку на 100 см<sup>3</sup> пива.

### **Контрольні запитання та завдання**

1. Які типи індикаторних електродів вам відомі?
2. Суть методу потенціометричного титрування.
3. На чому базуються потенціометричні методи аналізу?
4. У чому полягає суть потенціометричного визначення кислотності темного пива?
5. Як виконують розрахунки за результатами титрування?
6. У яких координатах будують криву потенціометричного титрування?
7. Як знаходять точку еквівалентності за кривими титрування?

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 18.6

### *Рефрактометричне визначення етанолу в пиві*

Визначення базується на припущенні, що за малих значень масової частки етилового спирту густина пива та показник заломлення адитивні величини. Аналіз полягає у вимірюванні густини та показника заломлення пива. Визначення етилового спирту проводять методом калібрувального графіка та (або) за допомогою розрахунків із використанням емпіричних формул.

Мета роботи: оволодіти навиками визначення масової частки етанолу у пиві рефрактометричним методом.

Матеріали, реактиви та обладнання: пиво; рефрактометр; набір ареометрів; водяна баня; термометр; скляна паличка; крапельна піпетка; піпетки об'ємом  $1 \div 5 \text{ см}^3$ ; вимірювальний циліндр об'ємом  $250 \text{ см}^3$ ; хімічна термостійка склянка місткістю  $250 \text{ см}^3$ ; вимірювальні колби об'ємом  $50 \text{ см}^3$ ; етиловий спирт з масовою часткою 96 %; дистильована вода.

#### **Методика визначення**

Перед початком вимірювань перевіряють правильність показів рефрактометра за дистильованою водою. На вимірювальну призму за допомогою крапельної піпетки наносять кілька краплин дистильованої води, опускають освітлювальну призму і щільно притискають її до вимірювальної призми. Рухаючи освітлювальною лампою, направляють промінь світла на систему призм. В окулярі спостерігають межу розділу світлої і темної частини поля зору. Якщо межа не чітка й спостерігається спектр, необхідно компенсатором усунути дисперсію світла. Різкість встановлюють, повертаючи окуляр на зоровій трубці. Окуляр пересувають до співпадання перехрестя ліній з межею розділу і за лівою шкалою визначають показник заломлення води ( $n_{D(води)}^{20} = 1,3330$ ).

Якщо під час юстування за дистильованою водою на перехресті двох візирних ліній отримали інше значення  $n_D^{20}$  води, то для всіх вимірювань показників заломлення досліджуваних проб проводять перерахунок.

Приклад, під час вимірювання показника заломлення дистильованої води отримано  $n_D^{20} = 1,3340$ , тоді розраховують поправку ( $\Delta$ ), яку враховують для проб:

$$\Delta = n_{D(\text{вимір.})}^{20} - n_{D(\text{теорет.})}^{20} = 1,3340 - 1,3330 = 0,001.$$

Для досліджуваної рідини знайдено  $n_D^{20} = 1,3640$ , то реальне значення показника заломлення буде дорівнювати:

$$n_D^{20} = 1,3640 - 0,001 = 1,3630.$$

*Побудова калібрувального графіка.* В низку пронумерованих вимірювальних колб об'ємом  $50 \text{ см}^3$  за допомогою піпетки вносять 1; 2; 3; 4; 5; 6  $\text{см}^3$  розчину етилового спирту з масовою часткою 96 %. Уміст кожної колби доводять дистильованою водою до позначки й ретельно перемішують. Вимірюють показник заломлення кожного розчину, записують у таблицю і за отриманими даними будують калібрувальний графік.

Вміст етилового спирту, %							
$n_D^t$							

По осі абсцис відкладають вміст спирту (об'ємні відсотки), а по осі ординат – значення показника заломлення. За калібрувальним графіком визначають вміст етанолу в пиві. Для переведення об'ємних відсотків у масові, враховують, що густина 96 % етилового спирту дорівнює  $0,7893 \text{ г/см}^3$ .

*Визначення за розрахунками.* Досліджуване пиво наливають у хімічну склянку, звільняють від Карбон (IV) оксиду, нагріваючи його 30 хв на водяній бані за температури  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  при постійному перемішуванні склянкою паличкою. Охолоджують, переливають у вимірювальний циліндр і за допомогою ареометра вимірюють густину ( $\rho$ ,  $\text{г/см}^3$ ).

Декілька краплин пива поміщають на вимірювальну призму рефрактометра, опускають освітлювальну призму, щільно притискають її до вимірювальної призми і визначають показник заломлення. Вимірювання проводять 3÷4 рази і розраховують середнє арифметичне значення  $n_{D(\text{пива})}^t$ .

Масову частку етанолу в пиві ( $\omega$ , %) розраховують за емпіричною формулою:

$$\omega = 0,2691 \cdot (n_D^{t(\text{меза})} - 14,5) - 2,774 \cdot (\rho - 1) \cdot 100 + 0,323$$

Порівнюють результати отримані шляхом розрахунків та за калібрувальним графіком.

*Допоміжні матеріали.*

Залежність показника заломлення води від температури (жовта лінія натрію (лінія  $D$ ),  $\lambda_D = 589 \text{ нм}$ ).

Temperature, °C	Wavelength					
	226.5 nm	361.05 nm	404.41 nm	589 nm	632.8 nm	1013.98 nm
0	1.3945	1.34896	1.34415	1.33432	1.33306	1.32612
10	1.39422	1.3487	1.34389	1.33408	1.33282	1.32591
20	1.39336	1.34795	1.34315	1.33336	1.33211	1.32524
30	1.39208	1.34682	1.34205	1.3323	1.33105	1.32424
40	1.39046	1.3454	1.34065	1.33095	1.32972	1.32296
50	1.38854	1.34373	1.33901	1.32937	1.32814	1.32145
60	1.38636	1.34184	1.33714	1.32757	1.32636	1.31974
70	1.38395	1.33974	1.33508	1.32559	1.32438	1.31784
80	1.38132	1.33746	1.33284	1.32342	1.32223	1.31576
90	1.37849	1.33501	1.33042	1.32109	1.31991	1.31353
100	1.37547	1.33239	1.32784	1.31861	1.31744	1.31114

Bashkatov A.N., Genina E.A. Water refractive index in dependence on temperature and wavelength: a simple approximation // Proc. of SPIE. – Vol.5069.– 2003. – P. 393–395.

### **Контрольні запитання та завдання**

1. На чому ґрунтується рефрактометричний метод аналізу?
2. Що таке показник заломлення і який його фізичний зміст?
3. Яке фізичне явище лежить в основі роботи рефрактометра?
4. Який кут називають граничним?
5. Які основні вузли рефрактометра, в чому полягає принцип їх роботи?
7. Від яких параметрів залежить показник заломлення?
8. Як проводять визначення етанолу в пиві рефрактометричним методом?

## РОЗДІЛ 19. ФРУКТОВО-ОВОЧЕВА ПРОДУКЦІЯ

### ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 19.1

#### *Кількісне атомно-абсорбційне визначення йонів Феруму у фруктових соках*

Сполуки Феруму у фруктових соках можуть бути природного та техногенного походження. Останні можуть потрапляти в продукти з поверхні металевих подрібнювачів, пресів, ємностей для зберігання тощо. Підвищений вміст Феруму призводить до втрати соком органолептичних та споживчих властивостей.

Мета роботи: засвоїти методику атомно-абсорбційного аналізу визначення вмісту металів, зокрема Феруму у соках та інших напоях.

Матеріали, обладнання та реактиви: фруктові соки; фарфорова чашка місткістю 50 см<sup>3</sup>; вимірювальний циліндр об'ємом 100 см<sup>3</sup>; електроплитка з терморегулятором; ексікатор; хімічна склянка; лійки; нітратна кислота ( $\rho=1,43$  г/см<sup>3</sup>); сульфатна кислота ( $\rho=1,83$  г/см<sup>3</sup>); розчин нітратної кислоти HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=1:1; вимірювальні колби об'ємом 100 та 1000 см<sup>3</sup>; муфельна піч; атомно-абсорбційний спектрофотометр С-115 М1.

#### **Методика визначення**

Суть роботи – визначення вмісту йонів Феруму методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії після перетворення інгредієнтів соку у золу спалюванням.

*Підготовка зразків соку до аналізу.* Так як значна кількість Феруму в соках перебуває у вигляді органічних сполук, пряме атомно-абсорбційне визначення його вмісту неможливе. Для цього проводять попередню мінералізацію соку.

На електроплиті у фарфоровій чашці випаровують 100 см<sup>3</sup> досліджуваного соку до утворення желеподібної консистенції. У чашку додають 5 см<sup>3</sup> концентрованої сульфатної кислоти, збільшують температуру і нагрівання продовжують до повного обвуглювання вмісту чашки. Потім чашку поміщають у муфельну піч, спалюють за температури 450÷500°С до утворення золи сірого або злегка кремового забарвлення. Чашку виймають, охолоджують в ексікаторі не менше 20 хв. Для розчинення золи додають 10 см<sup>3</sup> розчину нітратної кислоти (1:1), вміст чашки кількісно переносять

у вимірювальну колбу об'ємом 100 см<sup>3</sup>. Об'єм розчину доводять дистильованою водою до позначки, ретельно перемішують.

*Приготування стандартного розчину Феруму з концентрацією 1 мг/см<sup>3</sup>.* На аналітичних терезах зважують 1,0000 г металічного Феруму, переносять у хімічну склянку і розчиняють у мінімальній кількості концентрованої нітратної кислоти. Після повного розчинення вміст склянки кількісно переносять у вимірювальну колбу об'ємом 1000 см<sup>3</sup>, доводять дистильованою водою до позначки, перемішують.

*Приготування робочого стандартного розчину Феруму з концентрацією 0,01 мг/см<sup>3</sup>.* Розчин готують методом розведення. У вимірювальну колбу об'ємом 1000 см<sup>3</sup> піпеткою вносять 10,00 см<sup>3</sup> стандартного розчину, доводять до позначки дистильованою водою, перемішують.

*Побудова калібрувального графіка.* Готують серію стандартних розчинів. Для цього в 4 пронумеровані вимірювальні колби об'ємом 100 см<sup>3</sup> за допомогою піпетки вносять 0, 1, 3 і 5 см<sup>3</sup> робочого стандартного розчину, що містить 0,01 мг/см<sup>3</sup> Феруму, доводять дистильованою водою до позначки, перемішують. Отримані розчини послідовно, у порядку зростання концентрацій, подають в атомізатор атомно-абсорбційного спектрофотометра, фіксують оптичні густини на довжині поглинання атомів Феруму – 248,3 нм. За отриманими результатами будують графічну залежність  $D=f(C)$ .

*Визначення вмісту Феруму.* За тих же умов визначають оптичну густину приготовленого розчину з досліджуваного соку. Вимірювання проводять тричі. Знаходять середнє арифметичне значення оптичної густини і за калібрувальним графіком визначають вміст Феруму у розчині, що чисельно дорівнює концентрації Феруму у досліджуваному соці.

### ***Контрольні запитання та завдання***

1. У чому полягає суть атомно-абсорбційного аналізу?
2. Які фізичні і хімічні процеси відбуваються в полум'яному атомізаторі?
3. Охарактеризуйте основні типи джерел випромінювання в атомно-абсорбційній спектроскопії.
4. Які типи спектрофотометрів використовують в атомно-абсорбційному аналізі?



5. Які типи ламп використовують в атомно-абсорбційній спектроскопії?
6. Опишіть умови, за яких можливий атомно-абсорбційний аналіз (умови Уолша).
7. Назвіть елементи, які визначають атомно-абсорбційним методом у харчових продуктах, зокрема у фруктових соках.
8. Як проводять мінералізацію фруктового соку?

## ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 19.2

### *Потенціометричне визначення вмісту нітратів у фруктових-овочевій продукції*

Продукти харчування містять велику кількість біологічно-активних речовин (білків, жирів, вуглеводів), які характеризують харчову цінність продуктів, а також різних хімічних забруднювачів: токсичні елементи, нітрати, нітрити, N-нітрозо-сполуки, мікотоксини, пестициди.

Відомо, що нітрати характеризуються досить широким спектром токсичної дії, впливаючи на організм на різних біорівнях. Універсальність токсичної дії зумовлена дією вільних радикалів NO<sup>•</sup>. Токсична дія нітратів полягає у гіпоксії (кисневому голодуванні тканини), що розвивається внаслідок порушення транспорту кисню крові, а також у пригніченні активності ферментних систем, які беруть участь у процесах тканинного дихання.

Для кількісного визначення нітрат-іонів використовують мембранний іон-селективний електрод кваліфікації ЭМ-NO<sub>3</sub>-01 або інший у парі з хлор-срібним електродом порівняння. Чутливий елемент іон-селективного електроду – плівкова нітрат-селективна мембрана, яка складається з полівінілхлориду, диоктилфталату та нітрату тетраоктиламонію у співвідношенні 1:3:0,1.

Визначення нітратів проводять у присутності розчину алюмокалієвих галунів з масовою часткою 1 %, що створює певну іонну силу розчину, яка мало залежить від солемісту досліджуваного зразка. Нітрат-селективний електрод виявляє основну електродну функцію відносно нітрат-іонів з концентраціями у межах  $1,0 \cdot 10^{-4} \div 1,0$  моль/дм<sup>3</sup> або  $6,2 \div 6,2 \cdot 10^4$  мг/дм<sup>3</sup>.

Мета роботи: визначити вміст нітратів у овочевій та фруктовій продукції методом потенціометрії з використанням нітрат-селективного електрода.

Матеріали, обладнання та реактиви: фрукти й (або) овочі; іономір И-160 М; аналітичні терези,  $\Delta m < 0,15$  мг; вимірювальні колби об'ємом 50 і 100 см<sup>3</sup>; лійки; піпетки Мора об'ємом 10 см<sup>3</sup>; фільтрувальний папір; м'ясорубка або терка; розчин алюмо-калієвих галунів  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  з масовою часткою 1,0 %; суха сіль калій нітрату, кваліфікації ч.д.а.; дистильована вода.

### **Методика визначення**

Перед визначенням нітрат-іонів у досліджуваному екстракті калібрують іономір, використовуючи стандартні розчини калій нітрату з концентраціями нітрат-іонів:  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> та  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Приготування стандартного розчину. Спочатку готують основний стандартний розчин з концентрацією  $C_{NO_3^-} = 1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>. Для цього розраховують масу наважки калій нітрату, яка містить 0,1 моль основної речовини – нітрат-іонів  $NO_3^-$ , необхідну для приготування 100 см<sup>3</sup> розчину.

Масу наважки калій нітрату  $KNO_3$  (X, г) обчислюють за формулою:

$$X = 101 \cdot 0,1 \cdot 0,1 = 0,1010(z),$$

де 101 – молярна маса  $KNO_3$ ; 0,1 – кількість моль; 0,1 – коефіцієнт перерахунку (100 см<sup>3</sup>=0,1 дм<sup>3</sup>)

Наважку  $KNO_3$  масою  $0,1010 \pm 0,0002$  г зважують на аналітичних терезах, кількісно переносять у вимірювальну колбу об'ємом 100 см<sup>3</sup>, розчиняють у розчині алюмо-калієвих галунів з масовою часткою 1,0 %. Об'єм доводять до позначки цим же розчином галунів, перемішують.

Робочі стандартні розчини готують методом розведення. Для приготування розчину з концентрацією  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> у вимірювальну колбу об'ємом 100 см<sup>3</sup> піпеткою вносять 10,00 см<sup>3</sup> основного стандартного розчину, доводять до позначки розчином алюмо-калієвих галунів, перемішують. Аналогічно готують розчин з концентрацією  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> методом розведення розчину з концентрацією  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> та розчин з концентрацією  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> методом розведення розчину з концентрацією  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>.

*Калібрування приладу.* Нітрат-селективний та хлор-срібний електроди 3÷4 хв витримують у дистильованій воді, висушують, промокнувши фільтрувальним папером, і занурюють у робочий стандартний розчин з концентрацією нітрат-іонів  $\text{NO}_3^-$   $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Значення потенціалу записують або заносять у пам'ять процесора. Виймають електроди, ретельно промивають у дистильованій воді, висушують і занурюють у наступний досліджуваний розчин з концентрацією  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/ дм<sup>3</sup>. Знову записують або заносять у пам'ять процесора значення потенціалу. Калібрування приладу вважають завершеним, коли значення потенціалу під час занурення електродів у робочий стандартний розчин з концентрацією  $\text{NO}_3^-$  іонів  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> не відрізняється від істинного не більше, ніж на 5 %.

*Приготування зразків овочів та фруктів для вимірювання.* Проби рослинної продукції за допомогою м'ясорубки чи терки подрібнюють до однорідної маси. У хімічній склянці на технічних терезах зважують  $10 \pm 0,1$  г отриманої мезги, заливають 50 см<sup>3</sup> розчину алюмо-калієвих галунів з масовою часткою 1,0 % та залишають на 20 хв, час від часу перемішуючи суміш. Потім електроди занурюють у досліджуваний розчин і записують значення  $pC_{\text{NO}_3^-}$ . Вимірювання  $pC_{\text{NO}_3^-}$  проводять тричі й розраховують середнє арифметичне значення.

### ***Контрольні запитання та завдання***

1. На чому базуються потенціометричні методи аналізу?
2. Напишіть рівняння Нернста, поясніть фізичний зміст величин, які до нього входять.
3. Які функції виконують індикаторні електроди?
4. Які типи індикаторних електродів ви знаєте?
5. Назвіть електроди I роду, наведіть приклади.
6. Назвіть електроди II роду, наведіть приклади.
7. Опишіть схему калібрування приладу йономіра И-160 М.
8. Опишіть особливості пробопідготовки та аналізу харчових продуктів методом іонетрії.

## ЗМІСТ

<b>Передмова.....</b>	<b>3</b>
<b>Вступ.....</b>	<b>4</b>
<b>Частина перша. Безпека продуктів харчування .....</b>	<b>5</b>
<b><i>Розділ 1. Стандарти та нормативи в галузі харчових продуктів ....</i></b>	<b>5</b>
1.1. Основні завдання та пріоритети державної політики України в галузі безпеки продуктів харчування .....	5
1.2. Міжнародні нормативно-правові основи безпеки харчової продукції .....	8
1.2.1. Кодекс Аліментаріус .....	8
1.2.2. Система гарантування безпеки харчових продуктів – HACCP.....	12
1.2.3. Міжнародний стандарт ISO 22000:2005 .....	16
1.2.4. Регламент 178/2002, GFL.....	18
1.3. Законодавчі акти харчової безпеки України .....	18
<b><i>Розділ 2. Основні види забруднюючих речовин харчових продуктів .....</i></b>	<b>22</b>
2.1. Природа та класифікація забруднювачів продуктів харчування .....	22
2.2. Основні види забруднення харчових продуктів.....	25
2.2.1. Забруднення харчових продуктів сполуками металів.....	25
2.2.2. Екотоксикологічна та санітарно-гігієнічна характеристика важких металів у об'єктах довкілля, продовольчій сировині та продуктах харчування .....	27
2.2.3. Радіоактивні ізотопи в харчових продуктах .....	31
2.3. Канцерогенні речовини в харчових продуктах .....	33
2.3.1. Поліциклічні ароматичні вуглеводні .....	35
2.3.2. Нітрозаміни.....	38
2.3.3. Мікотоксини .....	42
2.4. Забруднення харчових продуктів мінеральними добривами .....	47
2.5. Пестициди у навколишньому середовищі та харчових продуктах.....	51
2.5.1. Загальні відомості про пестициди .....	53
2.5.2. Сучасні уявлення про реальну небезпеку пестицидів.....	54
2.5.3. Фактичний вміст пестицидів у продуктах харчування .....	55
2.5.4. Джерела надходження пестицидів у продукти харчування.....	56

**Частина друга. Харчові добавки та генетично модифіковані організми у продовольчих товарах .....60**

<b>Розділ 3. Харчові добавки та генетично модифікована продукція: наукові та практичні аспекти.....</b>	<b>60</b>
3.1. Поняття про харчові добавки .....	60
3.2. Класифікація та позначення харчових добавок.....	62
<b>Розділ 4. Речовини, що поліпшують смак, аромат і забарвлення харчових продуктів .....</b>	<b>69</b>
4.1. Ароматизатори.....	69
4.2. Підкислювачі, підсолоджувачі .....	73
4.3. Харчові барвники.....	77
4.4. Підсилювачі смаку й аромату.....	85
<b>Розділ 5. Речовини, які регулюють консистенцію продуктів харчування.....</b>	<b>88</b>
5.1. Емульгатори .....	88
5.2. Стабілізатори .....	91
5.3. Згущувачі, желеутворювачі.....	94
<b>Розділ 6. Речовини, що сприяють збільшенню терміну придатності продуктів харчування .....</b>	<b>97</b>
6.1. Консерванти.....	97
6.2. Антиоксиданти .....	99
6.3. Вологоутримувачі, плівкоутворюючі агенти .....	101
<b>Розділ 7. Речовини, що поліпшують перебіг технологічних процесів виготовлення продуктів харчування .....</b>	<b>103</b>
7.1. Регулятори кислотності та лужності продуктів харчування .....	103
7.2. Розпушувачі харчових продуктів .....	107
7.3. Поліпшувачі якості борошна та хліба.....	109
<b>Розділ 8. Генетично модифікована продовольча сировина та харчові продукти на її основі.....</b>	<b>117</b>
8.1. Історія виникнення генетично модифікованих організмів .....	117
8.2. Генетично модифіковані організми – сучасний стан проблем .....	123
8.3. Контроль за генетично модифікованою продукцією в Україні .....	128

<b>Частина третя. Методи аналізу продовольчих товарів.....</b>	<b>136</b>
<b>Розділ 9. Органолептичні методи.....</b>	<b>137</b>
<b>Розділ 10. Хімічні методи.....</b>	<b>139</b>
10.1. Застосування гравіметрії в аналізі продовольчих товарів .....	139
10.2. Застосування титриметрії в аналізі продовольчих товарів .....	142
<b>Розділ 11. Хроматографічні методи .....</b>	<b>147</b>
11.1. Загальна характеристика хроматографічних методів аналізу.....	147
11.2. Класифікація методів хроматографії .....	149
11.2.1. Рідинно-адсорбційна хроматографія в колонці .....	150
11.2.2. Високоєфективна рідинна хроматографія.....	151
11.2.3. Іонообмінна хроматографія.....	152
11.2.4. Тонкошарова хроматографія .....	154
11.2.5. Хроматографія на папері .....	156
11.2.6. Гельпроникаюча (молекулярно-ситова) хроматографія.....	157
11.2.7. Газова та газорідинна хроматографія .....	157
<b>Розділ 12. Електрохімічні методи аналізу .....</b>	<b>160</b>
12.1. Потенціометричний аналіз .....	161
12.2. Кондуктометричний аналіз.....	165
12.3. Вольтамперометричний аналіз .....	170
<b>Розділ 13. Оптичні методи аналізу.....</b>	<b>177</b>
13.1. Рефрактометричний метод аналізу .....	179
13.2. Поляриметричний метод аналізу .....	184
13.3. Нефелометричний та турбідиметричний методи .....	190
13.4. Спектроскопічні методи .....	196
13.5. Атомно-абсорбційна спектроскопія.....	204
13.6. Фотометричні методи аналізу .....	226
13.7. Емісійний спектральний аналіз. Фотомерття полум'я ....	238
13.8. Застосування спектроскопічних методів під час аналізу харчових продуктів.....	246
13.9. Методи визначення генетично модифікованих ознак у продуктах харчування.....	248
<b>Частина четверта. Лабораторний практикум .....</b>	<b>256</b>
<b>Розділ 14. М'ясо і м'ясні продукти.....</b>	<b>256</b>
ЛР 14.1. Визначення масової частки вологи у м'ясі та м'ясних продуктах.....	256
ЛР 14.2. Якісне та кількісне визначення вмісту амоніаку	

у м'ясі з використанням реактиву Несслера .....	259
ЛР 14.3. Визначення нітрит-іонів у м'ясних продуктах.....	262
ЛР 14.4. Визначення натрій хлориду у м'ясних виробих.....	266
ЛР 14.5. Визначення жиру у м'ясі та м'ясних продуктах .....	269
<b>Розділ 15. Молоко та кисломолочні продукти.....</b>	<b>272</b>
ЛР 15.1. Органолептичний аналіз молока .....	274
ЛР 15.2. Визначення густини молока .....	276
ЛР 15.3. Визначення кислотності молока.....	278
ЛР 15.4. Визначення кислотності молочних продуктів .....	279
ЛР 15.5. Визначення вологи й сухого залишку в молоці та молочних продуктах.....	280
ЛР 15.6. Визначення масової частки лактози в молоці .....	283
ЛР 15.7. Визначення масової частки білка в молоці .....	285
ЛР 15.8. Визначення фосфатів у розрахунку на загальний фосфор у твердих сирах .....	286
<b>Розділ 16. Хліб та хлібобулочні вироби.....</b>	<b>290</b>
ЛР 16.1. Органолептичний аналіз якості хліба .....	291
ЛР 16.2. Визначення масової частки вологи у м'якущі хліба .....	293
ЛР 16.3. Визначення пористості хліба.....	295
ЛР 16.4. Визначення кислотності хліба.....	297
<b>Розділ 17. Вуглеводи .....</b>	<b>299</b>
ЛР 17.1. Якісне визначення вуглеводів .....	301
ЛР 17.2. Поляриметричне визначення сахарози в шоколаді та праліне.....	304
ЛР 17.3. Кількісне визначення сахарози перманганатометричним методом .....	307
<b>Розділ 18. Пиво.....</b>	<b>312</b>
ЛР 18.1. Органолептичний аналіз пива .....	313
ЛР 18.2. Визначення піностійкості пива.....	318
ЛР 18.3. Визначення вмісту карбон(IV) оксиду у пиві .....	319
ЛР 18.4. Визначення кислотності світлого пива.....	321
ЛР 18.5. Визначення кислотності темного пива .....	322
ЛР 18.6. Рефрактометричне визначення етанолу в пиві .....	324
<b>Розділ 19. Фруктово-овочева продукція .....</b>	<b>327</b>
ЛР 19.1. Кількісне атомно-абсорбційне визначення йонів Феруму у фруктових соках .....	327
ЛР 19.2. Потенціометричне визначення вмісту нітратів у фруктово-овочевій продукції.....	329

*Навчальне видання*

**ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ТА ХІМІЧНИЙ КОНТРОЛЬ  
ЯКОСТІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ**

**НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК**

Автори: **Влодарчик** Роман Петрович  
**Кобаса** Ігор Михайлович  
**Воробець** Марія Михайлівна  
**Кондратьєва** Ірина Володимирівна  
**Сачко** Анастасія Валеріївна

Відповідальний за випуск **Кобаса І.М.**  
Літературний редактор **Лукул О.В.**

Підписано до друку 16.09.2015. Формат 60x84/16.  
Папір офсетний. Друк різнографічний. Умов.-друк.арк. 19,0.  
Обл.-вид. арк. 19,8. Тираж 100. Зам. МОН-12  
Видавництво та друкарня Чернівецького національного університету  
58012, Чернівці, вул. Коцюбинського, 2.  
e-mail: [ruta@chnu.edu.ua](mailto:ruta@chnu.edu.ua)

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №891 від 08.04.2002.