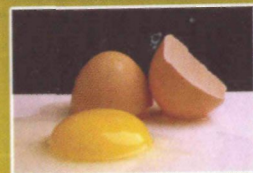


Ю.І. ПОСУДІН

МЕТОДИ НЕРУЙНІВНОЇ ОЦІНКИ ЯКОСТІ ТА БЕЗПЕКИ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКИХ І ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ




Аріємея



**КАБІНЕТ МІНІСТРІВ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

Ю.І. ПОСУДІН

**МЕТОДИ НЕРУЙНІВНОЇ ОЦІНКИ
ЯКОСТІ ТА БЕЗПЕКИ
СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКИХ
І ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ**

Навчальний посібник

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів
вищих аграрних навчальних закладів

Київ
2005

УДК 658.62.018.2:63
ББК 65.32-80
П63

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України як навчальний посібник
для студентів вищих аграрних навчальних закладів
(лист № 14/18.2 -1185 від 02.06.2004 р.)

Рецензенти:

Якубчак ОМ., доктор ветеринарних наук, професор, декан факультету якості і безпеки продукції АПК, завідувач кафедри ветсанекспертизи і гігієни переробки продукції тваринництва Національного аграрного університету;

Хоменко В.І., доктор ветеринарних наук, професор Національного аграрного університету, заслужений працівник сільського господарства України;

Кавецький В.М., доктор сільськогосподарських наук, професор, завідувач лабораторії екотоксикології і гігієни агрохімікатів Інституту екогігієни і токсикології ім. Л.І. Медведя.

Посудін Ю.І.

П63 Методи неруйнівної оцінки якості та безпеки сільськогосподарських і харчових продуктів: Навчальний посібник. - К.: Арістей, 2005. - 408 с
ISBN 966-8458-61-36

Основна мета навчального посібника - ознайомити студентів сільськогосподарських та харчових спеціальностей із сучасними фізичними методами неруйнівної оцінки якості та безпеки сільськогосподарських та харчових продуктів, принципами дії приладів, що застосовуються у сільському господарстві та харчових технологіях.

Конкретними завданнями навчального посібника є визначення основних понять неруйнівної технології та концепції неруйнівного тестування; характеристика основних параметрів якості сільськогосподарських і харчових продуктів та факторів, що впливають на ці параметри; визначення безпеки продуктів, їх забруднення та фальсифікації, що провокують захворювання людини; ознайомлення з принципом дії приладів та можливими застосуваннями сучасних методів для неруйнівної оцінки якості та безпеки сільськогосподарських і харчових продуктів; порівняльний аналіз переваг та недоліків інструментальних методів, що застосовуються у сільському господарстві і харчових технологіях, а саме: механічних, акустичних, оптичних та спектроскопічних, ядерного магнітного резонансу та побудови ядерно-магнітних, рентгенівських і комп'ютерних зображень.

Навчальний посібник містить приклади розв'язання практичних проблем та контрольні завдання з відповідями. Інформативний матеріал міститься в додатку.

Для студентів сільськогосподарських, харчових, екологічних та медичних спеціальностей вищих навчальних закладів III-IV рівнів акредитації.

УДК 658.62.018.2:63
ББК 65.32-80

©Ю.І. Посудін, 2005
© Арістей, 2005

ЗМІСТ

ВСТУП	13
РОЗДІЛ І. ЯКІСТЬ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКОЇ ПРОДУКЦІЇ	17
1. Параметри якості рослинної продукції	17
1.1. Внутрішній склад.....	17
1.2. Густина.....	21
1.2.1. Визначення густини.....	21
1.2.2. Густина та критерій якості.....	22
1.3. Розмір.....	23
1.4. Форма і конфігурація.....	23
1.5. Текстура.....	23
1.6. Колір.....	24
1.7. Кондиція та дефекти.....	25
1.8. Смак.....	26
1.9. Запах.....	27
2. Безпека рослинних продуктів	30
2.1. Зараження рослинних продуктів.....	30
2.2. Фальсифікація рослинних продуктів.....	30
3. Фактори, що впливають на якість рослинних продуктів	32
3.1. Основні визначення.....	32
3.2. Фізичні стресові фактори.....	32
3.2.1. Механічні стресові фактори.....	32
3.2.2. Температурні стресові фактори.....	34
3.2.3. Водні стресові фактори.....	35
3.2.4. Світлові стресові фактори.....	36
3.2.5. Ультрафіолетові стресові фактори.....	38
3.2.6. Іонізаційні стресові фактори.....	39
3.3. Хімічні стресові фактори.....	40
3.4. Біологічні стресові фактори.....	42
4. Параметри якості м'яса свійської худоби та птиці	44
4.1. Внутрішній склад м'яса.....	44
4.2. Густина.....	45
4.3. Колір.....	45
4.4. Соковитість.....	47
4.4.1. Суб'єктивна оцінка соковитості.....	47
4.4.2. Зв'язок з об'єктивними вимірюваннями.....	48
4.5. Ніжність.....	48
4.6. Аромат.....	49

ISBN 966-8458-61-36

5. Безпека м'яса та м'ясних продуктів	50
5.1. Мікробіологічне та хімічне зараження м'яса	50
5.2. Фальсифікація м'яса та м'ясних продуктів	50
6. Фактори, що впливають на якість м'яса	52
6.1. Фактори, що впливають на колір свіжого м'яса	52
6.2. Фактори, що впливають на соковитість м'яса	53
6.3. Фактори, що впливають на ніжність м'яса	54
6.4. Фактори, що впливають на аромат м'яса	55
7. Параметри якості м'яса риби та морських продуктів	58
7.1. Внутрішня структура м'язів риби	58
7.2. Густина	58
7.3. Колір	58
7.4. Аромат	60
7.5. Якість морських продуктів	60
8. Безпека м'яса риби та морських продуктів	61
8.1. Основні забруднювачі м'яса риби	61
8.2. Безпека морських продуктів	61
9. Параметри якості молока та молочних продуктів	63
9.1. Внутрішній склад молока	63
9.2. Густина молока	65
9.3. В'язкість молока	66
9.4. Колір молока	68
9.5. Аромат молока	70
9.6. Поверхневий натяг	70
9.7. Температура замерзання	71
9.8. Електропровідність молока	71
9.9. Теплофізичні параметри молока	72
9.10. Показник заломлення молока	73
9.11. Показники якості молока	74
10. Безпека молока та молочних продуктів	75
10.1. Забруднення молока	75
10.2. Фальсифікація молока	77
11. Фактори, що впливають на якість молока	80
11.1. Вплив оптичного випромінювання на аромат молока	80
11.2. Вплив температурних факторів на аромат молока	80
11.3. Фактори, що впливають на колір молока	81

12. Параметри якості яєць свійської птиці	83
12.1. Структура яйця свійської птиці	83
12.2. Густина яйця	84
12.3. Якість зовнішньої поверхні яйця	85
12.3.1. Чистота шкаралупи	85
12.3.2. Форма яйця	86
12.3.3. Текстура шкаралупи яйця	86
12.3.4. Цілісність шкаралупи	87
12.3.5. Колір шкаралупи	87
12.4. Якість внутрішнього вмісту яйця	87
12.4.1. Якість білка	87
12.4.2. Якість жовтка	89
12.5. Вади яєць свійської птиці	90
12.5.1. Вади харчових неповноцінних яєць	90
12.5.2. Вади нехарчових яєць	90
13. Безпека яєць	91
13.1. Мікробіологічне зараження яєць	91
13.2. Фальсифікація яєць	92
14. Фактори, що впливають на якість яєць	93
14.1. Вплив навколишнього середовища на якість яєць	93
14.2. Фактори, що впливають на якість шкаралупи	94
14.3. Фактори, що впливають на якість білка	95
14.4. Фактори, що впливають на якість жовтка	95
15. Параметри якості меду	96
15.1. Визначення меду	96
15.2. Склад меду	96
15.3. Міжнародні стандарти якості меду	97
15.4. Вміст води	98
15.5. Зольність	98
15.6. Кислотність	98
15.7. Вміст гідроксиметилфурфуролу	98
15.8. Діастазна активність	99
15.9. Нерозчинені у воді тверді речовини	99
15.10. Вміст цукрів	99
15.11. Електропровідність меду	99
15.12. Американські стандарти якості меду	100
15.12. Українські стандарти якості меду	103

16. Безпека меду	104
16.1. Забруднення меду.....	104
16.2. Фальсифікація меду.....	105
17. Фактори, що впливають на параметри якості меду	106
17.1. Кристалізація.....	106
17.2. Нагрівання.....	106
18. Параметри якості продуктів бджільництва	107
РОЗДІЛ II. МЕТОДИ ОЦІНКИ ЯКОСТІ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКОЇ ПРОДУКЦІЇ	109
19. Вимірювання густини рослинних продуктів	109
19.1. Флотаційний метод.....	109
19.2. Метод флюїдизованої ванни.....	110
19.3. Сортування матеріалів із незначною різницею густини.....	111
20. Вимірювання густини м'яса та м'ясопродуктів	112
21. Вимірювання густини молока та молочних продуктів	113
21.1. Метод пікнометри.....	113
21.2. Метод гідрометрії.....	114
21.3. Метод гідростатичного зважування (метод рівноваги Вестфаля).....	114
22. Вимірювання густини яєць	116
23. Вимірювання густини меду	118
24. Механічні методи	119
24.1. Теоретичні основи механічних методів.....	119
24.2. Методи, що базуються на вимірюванні сили.....	121
24.2.1. Метод проникнення.....	122
24.2.2. Метод стискування-виштовхування.....	127
24.2.3. Метод зсуву.....	129
24.2.4. Метод подрібнення.....	130
24.2.5. Метод розтягування.....	130
24.2.6. Метод кручення.....	131
24.2.7. Метод вигину.....	132

24.3. Методи, що базуються на вимірюванні геометричних параметрів.....	133
24.3.1. Метод вимірювання лінійної відстані.....	133
24.3.2. Метод вимірювання площі та об'єму.....	134
24.4. Неруйнівні методи.....	135
24.4.1. Метод дотику.....	135
24.4.2. Деформаційні методи.....	136
24.4.3. Відгук на удар.....	140
24.4.4. Відскік при ударі.....	145
24.4.5. Низькочастотні коливання в продуктах.....	146
24.4.6. Метод ультрацентрифугування.....	146
25. Акустичні методи	149
25.1. Теоретичні основи акустичних методів.....	149
25.2. Звукові методи.....	150
25.3. Ультразвукові методи.....	154
26. Гідродинамічні методи	157
26.1. Віскозиметричні методи.....	157
26.2. Оцінка в'язкопружних властивостей.....	162
26.2.1. Перехідні методи.....	162
26.2.2. Динамічні методи.....	163
26.2.3. Порівняння віскозиметричних методів.....	164
26.3. Вимірювання водозв'язувальної здатності та соковитості м'яса.....	165
26.3.1. Вимірювання водозв'язувальної здатності м'яса.....	165
26.3.2. Методи, що не вимагають прикладання сили до зразка.....	165
26.3.3. Методи, що вимагають прикладання сили до зразка.....	166
26.3.4. Теплові методи.....	167
26.3.5. Вимірювання соковитості м'яса.....	168
27. Електрофізичні методи	169
27.1. Діелектричні властивості рослинних продуктів.....	169
27.2. Фактори, що впливають на діелектричні властивості продуктів.....	170
27.3. Застосування діелектричних методів.....	173
27.4. Електрофоретичні методи.....	176
27.5. Застосування електрофоретичних методів.....	177
27.6. Вимірювання електропровідності та електроємності продуктів.....	178

28. Спектроскопія відбивання, поглинання та пропускання у видимій області спектра	179
28.1. Теоретичні основи спектроскопічних методів.....	179
28.1.1. Визначення спектроскопії.....	179
28.1.2. Спектри атомів.....	179
28.1.3. Спектри молекул.....	180
28.1.4. Енергетична діаграма.....	183
28.1.5. Основні спектроскопічні терміни.....	184
28.2. Спектроскопічні методи оцінки якості продуктів.....	187
28.2.1. Взаємодія оптичного випромінювання з продуктом.....	187
28.2.2. Вимірювання прямого пропускання рослинними продуктами.....	189
28.2.3. Вимірювання дифузного пропускання рослинними продуктами.....	191
28.2.4. Вимірювання дифузного відбивання рослинними продуктами.....	191
28.2.5. Вимірювання спектральних характеристик зернових продуктів.....	196
28.2.6. Вимірювання спектральних характеристик м'ясних продуктів.....	196
28.2.7. Вимірювання спектральних характеристик молочних продуктів.....	197
28.2.8. Вимірювання спектральних характеристик продуктів птахівництва.....	198
29. Вимірювання кольору продуктів	200
29.1. Параметри кольору.....	200
29.2. Колориметрія.....	201
29.3. Методи вимірювання кольору продуктів.....	206
29.3.1. Спектрофотометр з 0 /45 -геометрією.....	206
29.3.2. Колориметр із сферичною геометрією.....	206
29.4. Застосування колориметричних методів.....	207
29.4.1. Вимірювання кольору м'яса.....	207
29.4.2. Сортуння риби за кольором.....	209
30. Інфрачервона спектроскопія	211
30.1. Методи інфрачервоної спектроскопії.....	211
30.2. Інфрачервона спектроскопія пропускання.....	212
30.2.1. Принципи інфрачервоної спектрофотометрії молока.....	212
30.2.2. Інфрачервоні спектрофотометри для визначення вмісту основних компонентів молока.....	215
30.2.3. Переваги та недоліки методу інфрачервоної спектрофотометрії.....	218
30.3. Спектроскопія відбивання в ближній інфрачервоній області спектра.....	218
30.3.1. Гармонічний осцилятор.....	218
30.3.2. Ангармонічний осцилятор.....	223
30.3.3. Типи молекулярних коливань.....	225
30.3.4. Відбивання інфрачервоного випромінювання.....	228
30.3.5. Прилади для реєстрації відбивання в ближній інфрачервоній області спектра.....	230
30.3.6. Застосування спектроскопії відбивання в ближній інфрачервоній області спектра.....	233
30.3.7. Переваги та недоліки методу спектроскопії відбивання в ближній інфрачервоній області спектра.....	240
30.4. Спектроскопія на основі Фур'є перетворювання.....	240
30.4.1. Принципи спектроскопії на основі Фур'є перетворювання.....	240
30.4.2. Інтерферометр Майкельсона.....	242
30.4.3. Застосування спектроскопії на основі Фур'є перетворювання.....	244
30.4.4. Переваги та недоліки методу спектроскопії на основі Фур'є перетворювання.....	245
30.5. Спектроскопія ослабленого повного внутрішнього відбивання.....	246
30.5.1. Теорія спектроскопії ослабленого повного внутрішнього відбивання.....	246
30.5.2. Застосування спектроскопії ослабленого повного внутрішнього відбивання.....	248
30.5.3. Переваги та недоліки спектроскопії ослабленого повного внутрішнього відбивання.....	249
30.6. Спектроскопія дифузного пропускання в ближній інфрачервоній області спектра.....	251
31. Спектроскопія розсіювання світла	252
31.1. Спектроскопія пружного розсіювання.....	252
31.1.1. Типи розсіювання.....	252
31.1.2. Розсіювання оптичного випромінювання на частинках молока.....	254
31.1.3. Реєстрація пружного розсіювання світла.....	256
31.2. Спектроскопія комбінаційного розсіювання.....	259
31.2.1. Теорія комбінаційного розсіювання.....	259
31.2.2. Типи молекулярних коливань, що відповідають за комбінаційне розсіювання.....	261

31.2.3. Прилади для реєстрації спектрів комбінаційного розсіювання.....	262	33.5. Магніторезонансні зображення.....	308
31.2.4. Застосування спектроскопії комбінаційного розсіювання.....	264	33.6. Застосування техніки ЯМР до оцінки якості сільськогосподарської продукції.....	311
31.2.5. Переваги та недоліки спектроскопії комбінаційного розсіювання.....	265	33.6.1. Можливості методу ЯМР.....	311
32. Флуоресцентна спектроскопія.....	269	33.6.2. Оцінка якості продуктів.....	312
32.1. Методи флуоресцентної спектроскопії.....	269	34. Рентгенівські методи.....	320
32.2. Спектрофлуориметрія продуктів.....	270	34.1. Рентгенівське випромінювання.....	320
32.2.1. Принцип спектрофлуориметрії.....	270	34.2. Рентгенівські методи оцінки якості продуктів.....	321
32.2.2. Спектрофлуориметри.....	271	35. Вимірювання аромату.....	324
32.2.3. Застосування методу спектрофлуориметрії.....	271	35.1. Методи мас-спектрометрії.....	324
32.2.4. Переваги та недоліки методу спектрофлуориметрії.....	280	35.1.1. Принципи мас-спектрометрії.....	324
32.3. Реєстрація індукції флуоресценції.....	281	35.1.2. Статичний мас-спектрометр.....	325
32.3.1. Принцип реєстрації індукції флуоресценції.....	281	35.1.3. Динамічний мас-спектрометр.....	327
32.3.2. Прилади для реєстрації індукції флуоресценції.....	282	35.2. Методи хроматографії.....	328
32.3.3. Застосування методу реєстрації індукції флуоресценції.....	283	35.2.1. Принципи хроматографії.....	328
32.3.4. Переваги та недоліки методу реєстрації індукції флуоресценції.....	285	35.2.2. Газова хроматографія.....	330
32.4. Імпульсна модуляційна флуориметрія.....	285	35.2.3. Надкритична рідинна хроматографія.....	332
32.4.1. Принцип дії імпульсної модуляційної флуориметрії.....	285	35.3. Комбінація хроматографічних та мас-спектрометричних методів.....	334
32.4.2. Прилади для імпульсної модуляційної флуориметрії.....	288	35.3.1. Комбінація методів хроматографії та мас-спектрометрії.....	334
32.4.3. Застосування методу імпульсної модуляційної флуориметрії.....	289	35.3.2. Мас-спектрометрія та ольфактометрія.....	335
32.4.4. Переваги та недоліки методу імпульсної модуляційної флуориметрії.....	289	35.3.3. Твердофазна мікроекстракція.....	337
32.5. Методи реєстрації сповільненої флуоресценції.....	289	35.3.4. Метод теплової десорбції.....	337
32.5.1. Принцип реєстрації сповільненої флуоресценції.....	289	35.3.5. Мас-спектрометрія на основі іонізації при атмосферному тиску.....	337
32.5.2. Прилади для реєстрації сповільненої флуоресценції.....	291	35.3.6. Мас-спектрометрія на основі реакцій переносу протона.....	339
32.5.3. Застосування методу реєстрації сповільненої флуоресценції.....	293	35.3.7. Автоматизовані системи типу "електронний ніс".....	340
32.5.4. Переваги та недоліки методу реєстрації сповільненої флуоресценції.....	295	35.3.8. Селективна лазерна іонізація.....	341
33. Метод ядерного магнітного резонансу.....	296	35.4. Застосування комбінацій хроматографічних та мас-спектрометричних методів до оцінки аромату сільськогосподарських та харчових продуктів.....	341
33.1. Техніка ядерного магнітного резонансу.....	296	35.4.1. Аромат рослинних продуктів.....	341
33.2. Намагніченість.....	301	35.4.2. Аромат молочних продуктів.....	345
33.3. Релаксація.....	303	35.4.3. Аромат напоїв.....	347
33.4. Принципи ЯМР-спектроскопії.....	307	35.4.4. Аромат яєць.....	349
		35.4.5. Аромат меду.....	349
		35.4.6. Визначення фальсифікації продуктів.....	351
		35.4.7. Визначення присутніх у продуктах токсикантів.....	353

36. Методи побудови комп'ютерних зображень.....	354
36.1. Принципи побудови комп'ютерних зображень.....	354
36.1.1. Завдання техніки побудови комп'ютерних зображень.....	354
36.1.2. Комп'ютерні відеосистеми.....	354
36.1.3. Отримання зображення.....	354
36.1.4. Освітлення об'єкта.....	355
36.1.5. Передача освітлення та інформації фіброскопами.....	362
36.1.6. Сенсори або відеокамери.....	364
36.1.7. Оцифровувач.....	364
36.1.8. Обробка зображень.....	364
36.2. Застосування комп'ютерних зображень для оцінки якості рослинних продуктів.....	366
36.2.1. Густина рослинних продуктів.....	366
36.2.2. Розміри та форма рослинних продуктів.....	366
36.2.3. Стиглість рослинних продуктів.....	366
36.2.4. Поверхневі та внутрішні дефекти рослинних продуктів.....	367
36.3. Детектування тріщин у шкаралупі яєць.....	367
36.4. Сорткування риби за допомогою комп'ютерних зображень.....	369
Додаток.....	371
Література.....	378

ВСТУП

ЯКІСТЬ І БЕЗПЕКА ПРОДУКТІВ - ЗАПОРУКА ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я

Чисельність населення земної кулі становить 6,3 мільярдів; за прогнозами, до кінця сторіччя чисельність населення може досягти 10 мільярдів чоловік. Це збільшення, яке пов'язане з необхідністю підвищення виробництва природних ресурсів, у тому числі харчових, спричиняє появу певних екологічних проблем, серед яких: накопичення пестицидів, мінеральних та органічних хімічних добрив, нафтопродуктів, важких металів у ґрунті, повітрі та водоймах становиться вкрай очевидним. Сучасне сільськогосподарське виробництво може бути розглянуте як джерело різноманітних специфічних забруднювачів, що поширюються у довкіллі. Забруднені рослинні та тваринні продукти з'їдаються споживачами, які набувають через це захворювання. У доповіді Ради по сільському господарству та техніці США повідомляється, що від 6,1 мільйона до 81 мільйона випадків захворювань, викликаних їжею, та близько 9100 літальних випадків реєструється щорічно у США. Через ці захворювання помирає щорічно у менш розвинених країнах близько 1,8 мільйонів чоловік (більшість серед яких - діти). Витрати через збитки продуктивності завдяки дії основних відомих патогенів варіюють від 6 мільярдів до 9 мільярдів доларів; загальні витрати, що спричиняються захворюваннями, викликаними їжею, значно перевищують ці дані.

В Україні у 1996 р. прийнятий Закон "Про ветеринарну медицину", яким передбачено суворий контроль за випуском продуктів високої якості та гарантія охорони населення від хвороб, викликаних недоброякісними продуктами. У 2002 р. Конгрес США затвердив як закон Акт безпеки здоров'я суспільства, готовності до біотероризму та відгуку на нього (Bioterrorism Act), де підкреслюється необхідність вживання ряду заходів щодо забезпечення безпеки продукції, розробки методів швидкого тестування та виявлення фальсифікованих продуктів.

Ось чому проблема розробки та впровадження нових методів охорони продуктів харчування від дії фізичних, хімічних та мікробіологічних небезпек є вкрай актуальною.

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ НЕРУЙНІВНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ТА КОНЦЕПЦІЯ НЕРУЙНІВНОГО ТЕСТУВАННЯ

Точне об'єктивне визначення якості сільськогосподарських продуктів та сорткування їх згідно рівням якості є одним із найважливіших завдань сучасного сільськогосподарського виробництва. В історичному

плані цей технологічний процес здійснювався людиною на основі візуальної чи відчутної оцінки кольору або текстури продукту. Така оцінка страждає неточністю через суб'єктивні фактори, що пов'язані з обмеженістю наших можливостей точно, акуратно та з високою відтворюваністю оцінювати зовнішній вигляд, стан, смак та аромат продукту. В останні роки було розроблено різноманітні інструментальні засоби та чутливі штучні сенсори, які спроможні замінити людську оцінку якості продуктів і можуть бути застосовані для визначення якості сільськогосподарської продукції в потоці, тобто в умовах конвеєра, що забезпечує підвищення продуктивності сільськогосподарського виробництва та зменшення собівартості продукції.

Розглянемо основні терміни, що пов'язані з технологією неруйнівної оцінки якості продукції (НОЯП).

Термін *неруйнівний* означає, що аналіз зразка і збирання суттєвих його характеристик відбиваються таким чином, що фізичні та хімічні властивості зразка не змінюються.

Термін *якість* відповідає сукупності суттєвих ознак, властивостей та особливостей, що характеризують ступінь придатності продукту з точки зору його реалізації та споживання. Тут слід згадати зовнішній вигляд продукту (колір, форму, розміри, цільність, консистенцію тощо), текстуру, яка сприймається очима, пальцями чи ротом у процесі споживання продукту, та аромат, який викликається сумісним відчуттям смаку та запаху. Крім того, важливе значення має внутрішня якість продукту, яка визначається кількісними та якісними характеристиками компонентів, що входять до його складу та визначають харчову цінність і калорійність - білків, вітамінів, неорганічних речовин тощо.

Термін *безпека* означає корисність продукту для здоров'я, відсутність у ньому вірусних, бактеріальних чи грибкових токсинів, що можуть викликати захворювання споживача, а також природних ендотоксинів, залишків хімічних сполук, що попадають у продукт внаслідок застосування сучасних агрохімічних препаратів у сільському господарстві, та радіоізотопів.

З безпекою продуктів пов'язана проблема їх *фальсифікації* - навмисної зміни природи та якості продуктів шляхом додавання хімічних сполук, цукрів та інших речовин без оголошення та продажу недоброякісних продуктів із метою отримання прибутків.

Термін *оцінка* характеризує уявлення щодо цінності, рівня або значення продукту.

Таким чином, *неруйнівна оцінка якості* - це отримання корисної інформації, яка може бути використана для прийняття рішення (як позитивного, так і негативного) щодо рівня придатності продукту без зміни його фізичних та хімічних властивостей.

Існуючі методи оцінки якості продукції можна поділити на *фізичні, хімічні, мікробіологічні, органолептичні та сенсорні*. Кожний із цих методів має певні переваги та недоліки, вони доповнюють один одного.

Принцип неруйнівної оцінки якості продукту базується на взаємодії енергії (оптичної, рентгенівської, акустичної тощо) з продуктом і подальшою реєстрацією, аналізом вихідної енергії. Вхідна енергія взаємодіє із зразком, внаслідок чого вона відбивається, поглинається, пропускається зразком залежно від фізичних і хімічних властивостей останнього. Різниця між вхідною та вихідною енергіями вимірюється та аналізується на основі емпіричних співвідношень, що корелюють із параметрами якості зразка. Таким чином, до основних етапів НОЯП можна віднести прикладання енергії тестування до зразка, модифікацію вхідної енергії, детектування та інтерпретацію різниці між вхідною та вихідною енергіями. Отже, в основі неруйнівної оцінки якості продуктів лежать *фізичні інструментальні методи*, які дозволяють вимірювати величину фізичного параметру (колір, розмір, силу тощо) за допомогою певного інструменту або шляхом порівняння цієї величини з фізичним стандартом. Оскільки процедура визначення цих величин характеризується високою точністю, фізичні методи можна вважати *об'єктивними*. Крім того, сучасні інструментальні системи оцінки якості продукції спроможні забезпечити високі швидкості процедури оцінки якості - близько 3-4 продуктів за секунду з подальшою високою ефективністю сортування цих продуктів. Саме фізичним інструментальним методам приділятиметься домінуюча увага в цій книзі.

Протягом проходження продукції по технологічному ланцюгу "збирання-транспортування-обробка-зберігання-маркетинг" вона підлягає дії численних стресових факторів, що викликають її забруднення або отруєння. Для насіння та горіхів, багатих на жири, окислювальні реакції, що викликаються повітрям, температурою, вологістю, освітленням, солями, призводять до прогіркості продуктів. Продукти, що містять достатньо вологи, можуть страждати від інфекції, що вноситься мікробними токсинами. Багато продуктів черствіють або псують якість протягом зберігання.

Слід відзначити, що сільськогосподарський продукт проходить у процесі від його збирання до продажу через руки спеціалістів, посередників та маклерів, продавців і покупців. Отже, кожний із них має свої власні уявлення щодо якості продукту. Застосування інструментальних методів НОЯП дає можливість нівелювати різнобій в оцінках якості продукту окремими індивідуумами, запропонувати точні та об'єктивні оцінки якості і, таким чином, створити загальну мову, на якій зможуть розмовляти науковці, сільськогосподарські працівники, комерсанти та споживачі.

На даному етапі існує багато сучасних фізичних методів неруйнівної оцінки якості сільськогосподарських продуктів. Всі ці методи можна класифікувати на основі фізичних принципів, що лежать в основі вимірювань тих чи інших параметрів якості, а саме: *механічні методи*, що базуються на визначенні відгуку на механічні коливання або удар, вимірюванні густини або питомої ваги; *акустичні методи*, що передбачають оцінку відгуку продукту на акустичні (звукові та ультразвукові) стимули; *оптичні та спектроскопічні методи*, які ґрунтуються на вимірюванні поглинання, пропускання, відбивання, розсіювання, флуоресценції, сповільненої емісії світла при взаємодії оптичного випромінювання видимої та інфрачервоної ділянок спектра із зразком; *методи ядерного магнітного резонансу та побудови ядерно-магнітних зображень*, в основі яких лежить селективне поглинання електромагнітної енергії речовиною, обумовлене квантовими переходами атомних ядер між енергетичними станами з різними орієнтаціями спіну (власного моменту імпульсу) атомного ядра; *рентгенівські методи*, що базуються на взаємодії іонізуючого випромінювання з речовиною, що дає можливість досліджувати та оцінювати внутрішню структуру сільськогосподарських продуктів; *методи побудови комп'ютерних зображень*, які здатні забезпечити тривимірний аналіз якості продуктів.

Саме тому видання навчального посібника, в якому детально розглядаються основні параметри та критерії якості сільськогосподарської продукції, методи та принципи дії приладів, а також можливі застосування сучасного інструментального забезпечення для неруйнівної оцінки якості та безпеки сільськогосподарських і харчових продуктів, є своєчасним.

РОЗДІЛ I

ЯКІСТЬ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКОЇ ПРОДУКЦІЇ



1. ПАРАМЕТРИ ЯКОСТІ РОСЛИННОЇ ПРОДУКЦІЇ

Якість рослинних продуктів - це набір таких характеристик, які дають можливість відрізнити окремі продукти один від одного і мають значення для визначення рівня його сприйнятливості споживачем.

1.1. ВНУТРІШНІЙ СКЛАД

Внутрішній склад продукту визначається наявністю вуглеводів, органічних кислот, білків, ліпідів, ароматичних сполук, фенолів, вітамінів, фітогормонів, які беруть участь у процесах синтезу та деградації, що приводять до кількісних та якісних змін складових частин продукту і, таким чином, впливають на його якість.

Вуглеводи - це найбільш поширені компоненти рослин, що займають 50-80% загальної сухої ваги. Складаються вони з вуглецю, водню і кисню. Великі молекули вуглеводів (*полісахариди*) є полімери; вони є довгими послідовностями мономерів, відносно малих молекул цукрів (*моносахаридів*). Низькомолекулярні полісахариди називаються *олігосахаридами*; вони добре розчиняються у воді, здатні кристалізуватися, солодкі на смак. До них належать *дисахариди*, які побудовані з двох моносахаридів. Так, глюкоза та фруктоза утворюють сахарозу - типовий для рослин дисахарид. Функції вуглеводів полягають у накопиченні енергії та створенні структурного каркасу клітин. Крім того, вміст таких найпростіших вуглеводів як сахароза та фруктоза суттєво впливає на якість продукту. У табл. 1.1 наведено вміст цукрів у деяких фруктах та овочах.

Таблиця 1.1

Вміст цукрів у деяких фруктах та овочах (Kays, 1997)

Продукт	Глюкоза	Фруктоза	Сахароза	Загальний вміст цукрів (% від ваги свіжого продукту)
1	2	3	4	5
Яблуко	1,7	6,1	3,6	11,6
Авокадо	-	-	-	0,4

1	2	3	4	/іроовження табл. 1.1
Смородина	2,3	1,9	0,2	5,1
Фінік	32,0	23,7	8,2	61,0
Виноград	8,2	7,3	-	14,8
Лимон	-	-	-	0,7
Ананас	2,3	1,4	7,9	12,3
Груша	2,4	7,0	1,0	10,0
Помідор	1,6	1,2	-	2,8

Представниками полісахаридів є *крохмаль*, який накопичується в рослинних продуктах, та *целюлоза*, яка виконує функції структуроутворюючого матеріалу для рослин. Слід згадати також *пектинові речовини* - групу полісахаридів і близьких до них за будовою речовин рослинного походження, основним структурним елементом якої є D-галактуронова кислота. Пектинові речовини містяться практично у всіх рослинах. Нерозчинені пектинові речовини (протопектин) складають більшу частину міжклітинної речовини і первинної стінки молодих рослинних клітин (особливо м'якоти плодів і корнеплодів); розчинені пектинові речовини присутні головним чином у соковій рідині рослин.

Шкала Брікса. Для виготовлення 5000 галонів вина необхідно 30 тонн високоякісного винограду, вартість якого може досягати 45000 доларів. Отже, для контролю стану та якості вина у процесі його виготовлення необхідно контролювати вміст цукру. Вимірювання вмісту цукру у вині та соках здійснюються за допомогою так званої *шкали Брікса*, згідно якої один градус Брікса ($^{\circ}\text{Brix}$) відповідає одному граму цукру в 100 грамах вина чи соку. Вміст цукру є одним з критеріїв стиглості винограду, який збирають, коли рівень цукру досягає 20-25 $^{\circ}\text{Brix}$. Визначають рівень цукру за допомогою рефрактометра або гідрометра.

Органічні кислоти - це органічні сполуки, що мають властивості кислот. Більшість рослинних продуктів містять значні концентрації органічних кислот, які відіграють центральну роль у метаболічних процесах. Крім того, рівень органічних кислот у продукті є важливим параметром якості. Так, наприклад, концентрація лимонної кислоти в лимоні (70-75 мекв/100 г свіжої маси) значно перевищує концентрацію цієї кислоти в банані (4 мекв/100 г свіжої маси); висока кислотність лимона є важливим смаковим параметром останнього. Органічні кислоти, що присутні в рослинних продуктах, у значній мірі визначають аромат цього продукту, тобто сукупність смаку і запаху. У табл. 1.2 наведено вміст органічних кислот у деяких фруктах.

Таблиця 1.2
Вміст органічних кислот у деяких фруктах (Kays, 1997)

Органічна кислота	Яблуко	Груша	Виноград	Банан	Полуниця
Гліколева	+	+	+	+	Сл
Молочна	+	+	+	+	+
Гліцерінова	+	+	+	+	Сл
Піровиноградна	+		+	+	
Гліоксилінова	+		+	+	
Цавлева	+		+	+	
Бурштинова	+	+	+	+	+
Фумарова	+		+		
Яблучна	++	++	++	++	+
Виннокам'яна			++		
Цитрамалева	+	+		+	
Лимонна	+	+	+	+	+++
Ізолимонна	+		+		
Цис-аконітова			+		
Щавлеводіоцтова	+		+	+	
а-кетоглутарова	+	+	+	+	
Галактуронова	+	+	+		
Глюкуронова	+		+		
Кофейна	+		+		
Хлорогенова	+	+	+		
Хінна	+	+	+	+	+
Шикімова	+	+	+	+	Сл

Приклад. Визначити кількість міліеквівалентів P^{3+} у розчині, що містить 6 мілімолей.

Розв'язання. Кількість речовини, яку можна порівняти з 1 молем іонів водню, називається *еквівалентом*. Наприклад, молекулярна маса соляної кислоти HCl складається з 35 г хлору (1 моль), які відповідають 1 г водню (1 моль); отже, оскільки обидва елементи є одновалентними, вони відносяться як 1:1. Кількість хлору, що комбінує з одним молем водню, є 1 моль або 1 еквівалент (1 екв). Більшість розчинених речовин оцінюються у міліфамах або мілімолях, через що для оцінки їх кількості використовують термін *міліеквівалент (мекв)*. Для моновалентних іонів 1 мекв = 1 ммоль; для двовалентних 1 мекв = 0,5 ммоль; для тривалентних іонів 1 мекв = 0,333 ммоль. Отже, для умови завдання кількість міліеквівалентів тривалентного іона фосфору становить 60,333 ммоль = 1,998 мекв.

Контрольне завдання. Визначити кількість мілімолей Mg^{2+} у розчині, що містить 0,8 міліеквівалентів.

Відповідь: 0,4 ммоль.

Білки є важливим компонентом клітини. Функції білків різноманітні: вони беруть участь у метаболізмі, ферментативних реакціях, перенесенні речовини через мембрану, виконують роль структурних молекул тощо. Найвища концентрація білків рослин знайдена у насінні - близько 40% сухої ваги. Ці білки, що виконують функцію запасних джерел енергії, використовуються зародком після проростання сімені.

Основною структурною одиницею білків є амінокислоти - відносно малі молекули, що складаються з карбоксильної групи й аміногрупи, приєднаних до центрального атома так званого α -вуглецю. Всього у склад білків рослин входить 22 амінокислоти. Послідовність амінокислот, яка є первинною структурою, називається *поліпептидом*. У клітині упорядковані поліпептидні ланцюги утворюють вторинні структури; одна з найбільш поширених таких структур - *а-спіраль*.

Ліпіди - це жири та жироподібні речовини, що характеризуються гідрофобністю (тобто вони "бояться" води) і наявністю великої кількості вуглецьводневих зв'язків. У процесі їх окислювання звільнюється енергія.

Жири накопичуються в рослині, особливо, в насінні та плодах, у великих кількостях. Молекула жиру складається з трьох жирних кислот, поєднаних із молекулою гліцерину. Фізичні властивості жиру визначаються довжиною ланцюгів жирних кислот; для рослин більш характерні ненасичені жирні кислоти, які містять атоми вуглецю, з'єднані подвійними зв'язками.

Воски відносяться до простих ліпідів. Вони формують захисні шари, що зменшують втрати вологи та інших речовин зовнішніми та підземними частинами рослин.

До жирів близькі *фосфоліпіди* та *гліколіпіди*. Молекули ліпідів містять фосфор. Фосфатний кінець молекули фосфоліпіду є гідрофільним (тобто "любить" воду) і розчиняється у воді. При додаванні до води фосфоліпіди намагаються утворити плівку на її поверхні. У водному середовищі клітин фосфоліпіди формують подвійні шари (бішари). Такі конфігурації займають важливе місце у структурі клітинних мембран. Гліколіпіди містять у складі молекули цукор; вони - важливі структурні компоненти мембран хлоропластів.

Таким чином, рослинні ліпіди виконують різноманітні функції у фізіологічних та метаболічних процесах: вони відіграють роль структурних компонентів мембран і клітинних оболонок, а також джерел енергії. Концентрація рослинних ліпідів варіює у широких межах: від 0,4% сухої ваги в картоплі (*Solanum tuberosum*, L) до 63% у авокадо (*Persea americana*, Mill.) та 69% в оливах (*Olea europea*, L). У насінні арахісу (*Arachis hypogaea*, L) концентрація ліпідів становить 50,3%, волоського горіха (*Juglans regia*, L.) - 61,2% сухої ваги.

Вітаміни - група органічних сполук, які присутні в раціоні в слідових кількостях і беруть участь у регуляції біохімічних і фізіологічних процесів. Рослинні продукти - це джерела широкого набору необхідних для людини вітамінів. Відсутність деяких вітамінів (наприклад, вітаміну А) може призвести до захворювань. Звичайно, вітаміни ділять на дві основні групи - розчинні у воді (*вітамін, рибофлавін, ніотинова кислота, пантотенова кислота, піридоксин, біотин, фолієва кислота, аскорбінова кислота*) та розчинні у ліпідах (*вітаміни А, Е, К*). Останні спроможні накопичуватися в організмі в помірних кількостях, чого не можна сказати про розчинні у воді вітаміни; саме через це потрібне їх щоденне постачання.

Фітогормони - це найважливіші регулятори обміну речовин і росту рослини. Серед основних груп фітогормонів можна виділити етилен, ауксини, гібереліни, цитокініни та абсцизову кислоту. Кожний із цих фітогормонів виконує свою роль у фізіології рослини та рослинних продуктів. У післязбиральний період найважливішим є *етилен*, який гальмує ріст, прискорює процес старіння клітин, дозрівання й опадання багатьох продуктів. *Ауксини* - фізіологічно активні речовини, які утворюються в клітинах рослин і стимулюють такі процеси як ріст, диференціація, дозрівання фруктів, цвітіння, старіння, геотропізм, опадання, фототропізм. *Гібереліни* відповідають за видовження стебла та збільшення його діаметра, цвітіння рослини. *Цитокініни* стимулюють клітинний поділ, проростання насіння, вихід насіння з стану спокою, брунькування, цвітіння, формування фруктів без насіння, затримку процесів старіння. *Абсцизова кислота* є потужний інгібітор росту рослин; у той же час, цей фітогормон регулює такі фізіологічні процеси як спокій, старіння листя і фруктів, водні стреси.

1.2. ГУСТИНА

1.2.1. Визначення густини

Густина речовини ρ це є маса, що припадає на одиницю об'єму:

$$\rho = m/V, \quad (1.1)$$

де m - маса тіла; V - об'єм тіла.

Значення густини деяких речовин наведені у табл. 1.3.

Таблиця 1.3
Густина деяких речовин

Речовина	Густина, кг-м ³	Температура, °С
1	2	3
Повітря	1,293	0
Повітря	1,205	20

Продовження табл. 1.3

1	2	3
Повітря	1,128	40
Вода	999,8	0
Вода	1000,0	4
Вода	999,7	10
Вода	998,2	20
Вода	995,6	30
Вода	992,2	40
Мед	1400-1450	20
Гліцерин	1200	20
Рицинова олія	900	20
Спирт	790	20

Густина сферичної частинки радіусом R дорівнює:

$$\rho = \frac{m}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3} = \frac{m}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^3}, \quad (1.2)$$

де D - діаметр частинки.

Часто застосовується поняття *відносної густини*; для рідких речовин відносна густина може визначатися по відношенню до густини дистильованої води при 4°C, яка дорівнює $1,0 \cdot 10^3$ кг/м³. Відносна густина є безрозмірною величиною. Наприклад, якщо відносна густина речовини становить 3, її густина дорівнює $3(1,0 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3) = 3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

1.2.2. Густина як критерій якості

Між густиною та якістю продукту є певний зв'язок. Густина фруктів та овочів збільшується з досягненням зрілості. Крім того, різноманітні пошкодження та дефекти продуктів, такі як руйнування від заморозування цитрусових, наслідки активності комах у фруктах і винограді, роздування томатів та огірків, порожнини в картоплі, призводять до зміни густини продуктів. Більшість сортів овочів та фруктів характеризуються неоднорідною якістю рослинних продуктів можна за допомогою сортування продуктів після збору урожаю. Одним із параметрів якості продуктів, який використовують під час їх сортування, є густина. Протягом останніх десятиріч вимірювання густини використовували для оцінки сухої речо-

вини в картоплі, стиглості горошку, помідорів, чорниці, горіхів, дозрівання персиків, якості кавунів і чорних горіхів, внутрішньої якості та рівня пошкодження цитрусових від заморозків (Zaltzman et al., 1987). Зміна густини продуктів пов'язана із змінами клітинних структур, зокрема їх форми, розмірів та внутрішніх порожнин, вмісту твердих розчинених речовин, вологості або вмісту води, впливом пошкоджень та захворювань.

1.3. РОЗМІР

Розмір продукту чи окремої його частини може суттєво впливати на вибір споживача. Дуже часто надзвичайно дрібні або великі продукти вважаються небажаними. Наприклад, огірки для консервування обирають маленькими; великі яблука більш чутливі до фізіологічних порушень в умовах довготривалого зберігання; зелений горошок невеликого розміру вважається більш якісним. У той же час, кожний із нас обирає кавун по можливості більшого розміру.

Розмір продукту визначається результатами вимірювань певних величин: 1) довжини, ширини, діаметра, кола; 2) ваги; 3) об'єму. Можливе одночасне використання декількох параметрів: так, наприклад, у Європі для сортування спаржі овочевої вимірюють діаметр та довжину стеблини.

1.4. ФОРМА І КОНФІГУРАЦІЯ

Форма визначається загальним контуром продукту. Форма важлива для розпізнавання культур - наприклад, груш, яблук, моркви тощо. *Конфігурація* продукту характеризує кількість, взаємне розташування та орієнтацію окремих частин продукту (гілок, листя, квітів) і також впливає на його ринкову цінність.

1.5. ТЕКСТУРА

Текстура (від лат. *textura* - тканина, зв'язок, будова) є однією з найважливіших властивостей продукту. Споживач оцінює цей параметр як сукупність кінестезичних відчущень, що виникають у процесі поїдання продукту (кінестезія - м'язове відчуття позиції та переміщення органів, що беруть участь у жувальному процесі), тобто набір фізичних властивостей продукту, що сприймаються очима, пальцями чи ротом під час жування. Такі відчущення описуються термінами "хрумкий", "м'який", "твердий", "соковитий", "жирний", "пористий", "вогий", "липкий", "волок-

нистий", "жорсткий", "сухий" тощо. Текстурні властивості можна поділити на три основних групи (Кейз, 1997):

1. Механічні характеристики:

- *твердість* - характеристика продукту, що відбиває його міцність і пластичність; оцінюється як сила, що викликає певну деформацію;
- *когезійна здатність* - міцність внутрішніх зв'язків продукту;
- *в'язкість* - властивість плинних тіл чинити опір переміщенню однієї їх частини відносно другої;
- *пружність* - здатність тіла змінювати форму і розміри під впливом навантажувань та самовільно відновлювати початкову конфігурацію після припинення зовнішніх дій;
- *адгезійна здатність* - спроможність установлювати зв'язок між поверхневими шарами двох різнорідних тіл, приведених до стикання;
- *крихкість* - здатність матеріалу руйнуватися внаслідок невеликої (переважно, пружної) деформації під впливом навантажувань, середній рівень яких менший, ніж межа текучості;
- *жувальна здатність* - енергія, що потрібна для розжовування одиниці твердого продукту, перед тим, як її проковтнути;
- *клейкість* - енергія, що потрібна для розжовування одиниці напівтвердого продукту, перед тим, як її проковтнути.

2. Геометричні характеристики:

- *розміри та форма частинок;*
- *орієнтація частинок.*

3. Інші характеристики:

- *вміст вологи;*
- *вміст ліпідів.*

Якість та сприйнятливність будь-якого продукту залежать суттєво від його текстурних та структурних властивостей.

1.6. КОЛІР

Колір - це певне зорове відчуття відповідно до спектрального складу випромінювання, що відбивається або висилається рослиною або рослинним продуктом. Колір визначається наявністю в рослинній тканині *пігментів* - хімічних сполук, здатних поглинати оптичне випромінювання. Рослинні пігменти можна поділити на чотири важливих класи: хлорофіли, каротиноїди, флавоноїди та беталаїни. Саме ці пігменти забезпечують колір продуктів: хлорофіли - синьо-зелений та жовто-зелений; каротиноїди - жовтий та червоно-оранжевий; флавоноїди - жовтий, оранжевий, червоний, блакитний; беталаїни - жовтий, оранжевий, червоний, фіолетовий.

Хлорофіли знайдені у всіх фотосинтезуючих організмах. Молекула хлорофілу *a* складається з порфіринового ядра - тетрапірольного кільця, в центрі якого є атом магнію, та фітольного ланцюга, що містить 20 атомів вуглецю. Молекула хлорофілу *b* відрізняється тим, що містить групу *-CHO* на місці групи *-CH₃*. Основна функція хлорофілів - поглинання енергії оптичного випромінювання та перетворення її у хімічну енергію.

Каротиноїди - вуглеводні (*каротини*) або окислені вуглеводні (*ксантофіли*) сполуки, що утворюють 40-ланковий вуглецевий ланцюг, побудований з ізопренових субодиниць. Енергія, що поглинається каротиноїдами, може передаватися хлорофілу *a* та використовуватися для фотосинтезу. Крім того, каротиноїди захищають молекули хлорофілу від надмірного фотоокислення при яскравому освітленні.

Флавоноїди - група структурно споріднених ароматичних кислото-вмістних гетероциклічних сполук. Основу структури цього пігменту складають два бензольних кільця, з'єднаних тривуглецевим фрагментом. Залежно від кількості та розміщення груп *OH*, *CH₃*, що приєднуються до бензольних кілець, відрізняють різноманітні класи та типи флавоноїдів. Так, один із важливих класів флавоноїдів - *антоціани* - відіграє суттєву роль у забарвленні квітів. Друга група флавоноїдів - *флавоноли* - спроможні надавати квітам кольорові відтінки. Крім того, флавоноїди захищають білки та нуклеїнові кислоти листя від руйнуючої дії ультрафіолетового випромінювання.

Беталаїни є похідними 3,4-дигідроксифеніланіна; структурними модифікаціями беталаїнів є *бетаціаніни* та *бетаксантини*. Ці пігменти забезпечують всю гаму кольорового забарвлення квітів, а також червоний колір столового буряка (*Beta vulgaris*, L). Зустрічаються беталаїни також у представників родин *Aizoaceae*, *Amaranthaceae*, *Basellaceae*, *Cactaceae*.

1.7. КОНДИЦІЯ ТА ДЕФЕКТИ

Кондиція - це умови або норми, яким повинна відповідати продукція, що постачається споживачу. Під впливом зовнішніх факторів та протягом технологічних процесів збирання, транспортування, обробки та зберігання рослинної продукції вона може набувати певних відхилень від оптимальних параметрів якості; ці відхилення називають *дефектами якості*. До основних дефектів якості можна віднести вм'ятини, внутрішні тверді речовини (камінці, кісточки), поверхнева гниль, внутрішні комахи, поверхневі пошкодження, температурні пошкодження, внутрішні порожнини.

1.8. СМАК

Смак - це відчуття, що виникає при дії розчинених у воді хімічних речовин на рецепторні апарати язика та порожнини рота. Внаслідок розжовування продукту звільнюються різноманітні за величиною, формою та складністю молекули, що діють на молекули мембрани смакових рецепторів. Сприйняття й аналіз хімічних речовин, що перебувають у порожнині рота, забезпечується смаковим аналізатором людини. Основою смакового аналізатора є *смакові сосочки* - структури язика, що містять смакові рецептори. Сосочки можуть мати грибоподібну (на кінці язика), листоподібну (на бокових поверхнях язика) та жолобчасту (на границі задньої та двох передніх третин язика) форми. Кожний сосочок у свою чергу містить *смакові бруньки*, які складаються з епітеліальних смакових клітин, пов'язаних із кінцевими розгалуженнями смакових нервових клітин (рис. 1.1). Кількість бруньок може досягати 10000. На поверхні сосочка язика знаходиться *смакова пора*, через яку смакова брунька сполучається з порожниною рота. Смакова брунька побудована з саме смакових (кількість їх становить 10-20 на одну бруньку) і опорних клітин; смакова клітина має смакові волоски, які виходять через пору в рідке середовище на поверхні язика. Можливим *механізмом смакової рецепції* можна вважати з'єднання смакових речовин із молекулами особливих білків рецепторних клітин, що супроводжується виникненням рецепторних потенціалів. Рецепторна клітина вивільняє хімічний медіатор (високоактивну хімічну речовину), який збуджує закінчення смакового нерва. Відрізняють чотири основних типи смаку - *солодкий* (багато органічних сполук, зокрема цукри, сахарин), *солоний* (багато неорганічних сполук, зокрема хлорид натрію, йодид калію), *кислий* (кислоти, іони водню, зокрема оцет, лимонна кислота) та *гіркий* (багато алкалоїдів, зокрема кофеїн, нікотин, хінін, стрихнін). Смакова чутливість залежить від типу смаку і збільшується у послідовності смаків "гіркий > кислий > солодкий > солоний". Так, людина спроможна реагувати на $8 \cdot 10^{-6}$ моля сульфату хініну (гіркий смак) або на $1,7 \cdot 10^{-2}$ моля хлориду калію (солоний смак). Із точки зору оцінки смакової якості рослинних продуктів солодкі та кислі відчуття є найважливішими. На смакові властивості продуктів впливає рівень їх зрілості та стиглості, застосування іригації та внесення добрив.

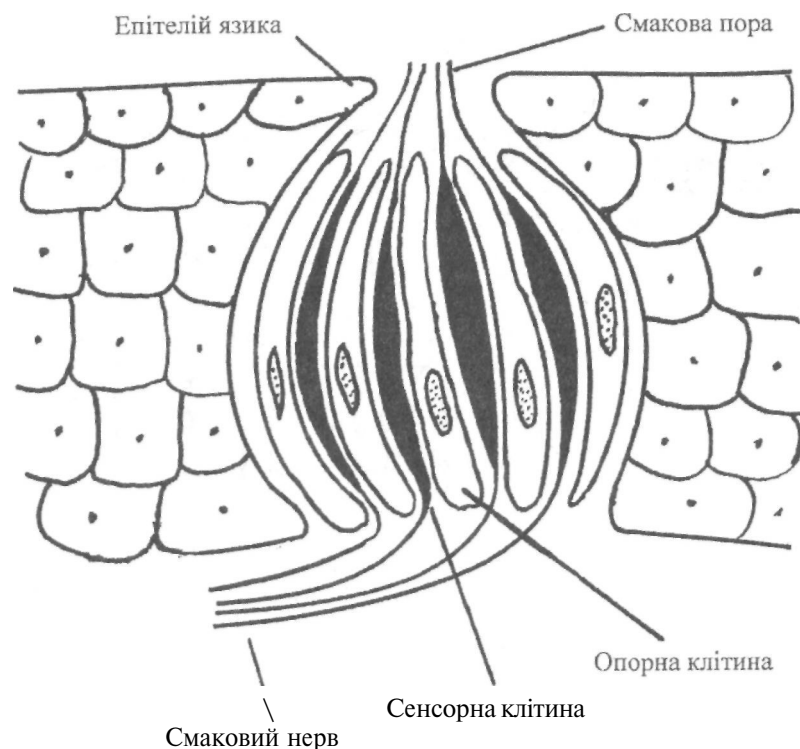


Рис. 1.1. Смакова брунька

1.9. ЗАПАХ

Рослини та їх частини видихають широкий набір летких сполук, деякі з яких суттєво впливають на *запах* продуктів. Комбінацію смаку та запаху, якою керується споживач при оцінці якості продукту, називають *ароматом*. Але слід зазначити, що якщо смак може бути представлений лише чотирма типами, то запах визначається близько 10000 різноманітними варіантами. Необхідною умовою утворення запаху є існування летких речовин у газовій або пароподібній фазах з тим, щоб ці речовини були спроможні досягнути нюхового епітелію людини. Крім того, суттєвою є здатність летких речовин розчинюватися у воді.

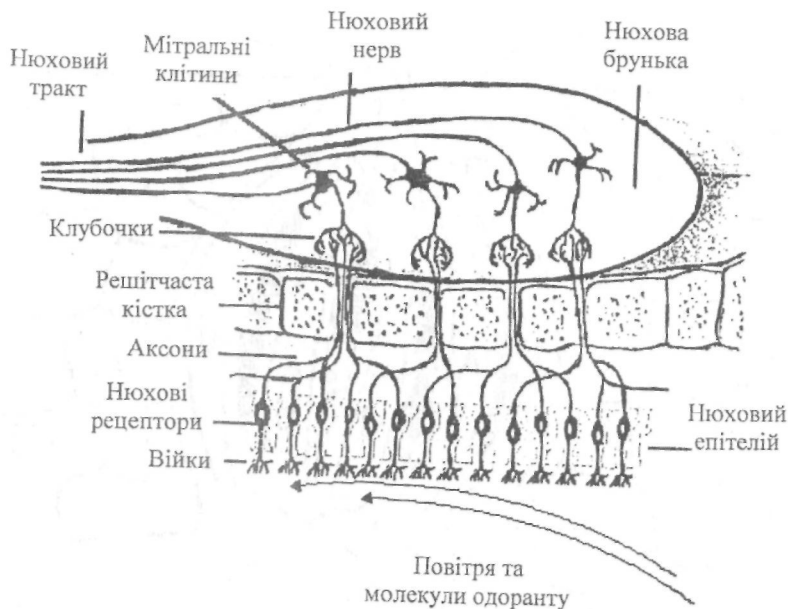


Рис. 1.2. Нюховий аналізатор

Нюховий аналізатор людини - морфофізіологічна система, що забезпечує сприйняття різних летких речовин, аналіз та обробку виникаючих при цьому аферентних (від периферії до центральної нервової системи) збуджень. Складається нюховий аналізатор із нюхових рецепторних клітин (нейронів), які розміщені в слизовому шарі товщиною близько 60 мкм (рис. 1.2). Рецепторний шар складається із нюхових і опорних клітин. З одного боку рецепторний нейрон закінчується війками, що мають контакт із зовнішнім повітрям через слизовий шар; із другого - відростками (аксонами). Джгути з 10-100 аксонів проходять через отвори в решітчастій кістці й утворюють клубочки, які у свою чергу з'єднуються з мітральними (двостулковими) клітинами, і через них - із мозком. Під час вдихання через нюхову щілину носа протікає близько 5-10% загальної кількості повітря. Летучі речовини у пароподібному стані входять у зіткнення з нюховими рецепторами, завдяки чому останні збуджуються. *Механізми нюху* пов'язані з потраплянням молекул летких органічних сполук у нюховий аналізатор та зв'язуванням їх з рецепторними білками, які спроможні внаслідок цього деполяризуватися (тобто утворювати потенціал дії); електричні сигнали передаються від рецепторних клітин

через аксони (довгі відростки клітин нервової системи) до гіпоталамусу - відділу мозку, що є скупченням нервових клітин; саме в ньому утворюється відчуття запаху, його класифікація та ідентифікація.

Леткі речовини, що присутні в рослинних продуктах, включають складні та прості ефіри, лактони, спирти, кислоти, альдегіди, кетони, ацеталі, вуглеводні, феноли, оксиди, гетероциклічні кисневі сполуки, терпени, сірчані сполуки. Так, наприклад, кількість ідентифікованих летких речовин становить: у суниці - 131 (Latrasse, 1991); яблуках - близько 300 (Dimick, Hoskin, 1983); грушах - 303 (Rapparini, Predoeri, 2003); помідорах - більш ніж 400 (Buttery, 1993). Звичайно, не всі леткі речовини визначають аромат рослинного продукту. Характер аромату залежить від кількісного та якісного вмісту певних летких речовин у продукті. Так, вміст спиртів серед летких речовин суниці становить 35%, але ці компоненти не впливають на аромат ягоди, тоді як такі компоненти як терпени (<10%) та сірчані сполуки (<2%) спроможні впливати на аромат продукту. Серед більш ніж 400 летких речовин помідора близько 30 мають концентрацію >1 нл^л і лише 16 компонентів спроможні утворити нюхові відчуття людини.

Леткі речовини характеризуються широким діапазоном полярності, розчинності, летючості, рівнів рН; концентрації цих речовин можуть досягати 10⁻⁶-10⁻¹² загальної ваги продукту. Такі процеси як фоторуйнування, адсорбція, випаровування, ферментація обумовлюють нестабільність летких речовин. Якщо згадати спроможність летких речовин утворювати складні суміші, можна уявити, що процедура виділення та ідентифікації летких речовин є далеко не проста задача.

Серед факторів, що впливають на вміст летких речовин у рослинних продуктах, слід відзначити вид рослини, освітлення, забезпечення водою та азотом, рівень стиглості, умови зберігання.



2. БЕЗПЕКА РОСЛИННИХ ПРОДУКТІВ

2.1. ЗАРАЖЕННЯ РОСЛИННИХ ПРОДУКТІВ

Набір летких амінів у яблуках є зручним показником рівня їх пліснявиння. Так, здорові фрукти містять 11 амінів, серед яких 10 вже ідентифіковано; найбільшою концентрацією характеризуються *N,N*-ді-1,4-діамінобутан і *N*-ді-1,4-діамінобутан. Зараження яблук мікроскопічними грибами *Paecilomyces* sp. та *Aspergillus flavus* спричиняє істотне зменшення цих амінів і появу бутиламіну та ізобутиламіну в заражених фруктах (Hrdlicka and Curda, 1971).

Зростання гриба *Penicillium expansum*, що відповідає за появу гнилі в фруктах, супроводжується виділенням позаклітинної протопектинази, яку можна розглядати як індекс зараження фруктів (Gupta, 1960).

Типовим відгуком рослинної тканини на інфекцію мікроорганізмами є прискорення синтезу фенольних сполук. Як приклад, можна навести утворення у високих концентраціях в інфікованих рослинах картоплі курмаріну сколопіну, який можна використати як індекс зараження мікроорганізмами (Hughes and Swan, 1960).

Світловий стрес може виникати в продуктах, що вирощуються в умовах темряви, таких як коріння або бульби. Під впливом навіть низькоінтенсивного світла в цих продуктах процес утворення хлорофілу супроводжується накопиченням токсичних глікоалкалоїдів. Наприклад, коріння моркви, що знаходиться над поверхнею ґрунту, зазнає зеленуватого забарвлення.

2.2. ФАЛЬСИФІКАЦІЯ РОСЛИННИХ ПРОДУКТІВ

Дуже гострою є проблема фальсифікації рослинних продуктів - обманного додавання в них сторонніх або більш дешевих компонентів із метою отримання прибутків. Тут слід згадати випадки додавання у чорний перець гравію, листя, борошна льняного насіння, гороху, рису; у кайенський перець - кіновару (сульфіду ртуті), вохри (суміші металевих окислів та глини) (Singhal, 1997).

Особлива увага з точки зору безпеки приділяється сокам, виготовленим із апельсинів, грейпфрутів, яблук, груш, слив, персиків, абрикосів, манго, ананасів, винограду, помідорів тощо. Природні соки можуть змі-

шуватися зі м'якоттю, насінням та шкіркою рослинного продукту: так, наприклад, екстракти з насіння та шкірки цитрусових додають соку відчуття гіркості. Сучасні технології виготовлення соків передбачають також додавання органічних кислот, цукрів, загусників, штучних барвників, ароматизуючих речовин, консервантів. У цілому, якість соків визначається рівнем рН, кількісними та якісними характеристиками цукрів, кислот, фенольних сполук, які надають соку солодкий або кислий смак та в'язучі властивості; пектину, крохмалю та інших полісахаридів, які обумовлюють консистенцію соку.

Фруктові соки можуть бути розбавленими водою, в них можуть додаватися цукор, інтенсифікатори підкислення та ароматизатори, тверді компоненти м'якоті, інші, більш дешеві соки (Singhal et al., 1997). Є дані щодо фальсифікації концентратів апельсинового соку полісахаридами, продуктами гідролізу крохмалю, емульсіями (Vladimirov, 1972). Ось чому проблема виявлення фальсифікації соків є вкрай актуальною у всьому світі.



3. ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ЯКІСТЬ РОСЛИННИХ ПРОДУКТІВ

3.1. ОСНОВНІ ВИЗНАЧЕННЯ

Несприятливі фактори зовнішнього або внутрішнього середовища, який спричинює стан напруження (стресу) в організмі, називаються *стресовими факторами (стресорами)*. Слід відрізнити помірні та інтенсивні стресові фактори. Помірні стресові фактори спроможні активізувати метаболізм рослини та збільшувати її фізіологічну активність. Інтенсивні стресові фактори викликають порушення процесів метаболізму та росту рослини, зменшення її фізіологічної активності, старіння та загибель. З точки зору післязбиральної фізіології рослин стресовий фактор - це такий зовнішній фактор, що викликає небажані зміни якості, якщо рослина або її частина знаходиться під впливом достатньої інтенсивності або тривалості цього фактора.

Протягом свого розвитку рослини та їх окремі частини зазнають впливу різноманітних зовнішніх факторів: *фізичних, хімічних, біологічних*. Якщо рівень цих факторів перевищує оптимальні з точки зору функціонування рослинного організму значення, останній приречений до *стресу* - порушення, обмеження або прискорення нормальних фізіологічних процесів в організмі несприятливим чином під впливом несприятливих умов існування.

Наслідком дії фізичних та хімічних стресових факторів є *фізіологічні порушення* - зовнішні або внутрішні пошкодження фруктів та овочів, що викликаються несприятливими умовами навколишнього середовища та росту до і після збирання урожаю; до цих пошкоджень можна віднести ті, що не викликані грибами, бактеріями, вірусами та комахами.

3.2. ФІЗИЧНІ СТРЕСОВІ ФАКТОРИ

3.2.1. Механічні стресові фактори

Протягом життєвого циклу рослини та рослинні продукти зазнають впливу різноманітних стресових факторів механічної природи. В природних умовах до цих факторів можна віднести вітер, град, активність травоїдних тварин, ущільнення фунту; під час збору, транспортування, обробки та зберігання рослинна продукція також страждає від механічних

пошкоджень, які викликають від 0,2 до 8% збитків (Seronis, Butterfield, 1973, 1974). Особливу чутливість до механічних стресових факторів демонструють виноград (8,3% втрат), полуниця (7,7%), персики (6,4%), латук (5,8%), груші (4,1%).

Слід розрізняти механічні збурення, які викликають затримку в розвитку рослини чи її частин (так званий тігмоморфогенез), та механічні поранення, що супроводжуються пошкодженням рослинної тканини.

Механічні збурення призводять до інгібування росту рослини, зміни діаметру стеблини, інтенсифікації розвитку бокових гілок, пригнічення цвітіння. Серед рослин, що демонструють відгук на механічні збурення, можна згадати *Liquidambar styraciflua, L.*, висота стеблин якої зменшується на 70-80% внаслідок механічних трясінь протягом 30 с кожний день; *Bryonia dioica, L.*, м'які торкання до якої призводять до 58% зменшення росту порівняно з контролем. Механізми такої реакції рослин на зовнішні механічні стимули ще не з'ясовані; можливо, ці збурення впливають на синтез етилену - рослинного гормону - та гіберелінової кислоти, що стимулює ростові реакції рослини.

Механічні поранення суттєво впливають на якість рослинних продуктів, оскільки призводять до інтенсифікування дихання, утворення етилену та активізації гнильних процесів. Більш за все механічні поранення виникають на стадіях післязбиральної обробки та транспортування продуктів. Так, наприклад, кількість проколів у шкірці яблук зростає від 26% у саду до 50% на місці продажу. В таких продуктах як виноград, латук, яблука, картопля механічні поранення є основним джерелом збитків.

До основних причин механічних поранень можна віднести тертя, удари, стиски. Розглянемо механізми виникнення механічних поранень на клітинному рівні. Під впливом механічного стресового фактора клітина змінює свою форму і зменшує діаметр у напрямку прикладення сили. Зміна форми призводить відповідної зміни відношення "поверхня/об'єм" та збільшення тургорного тиску. При невеликих механічних напругах деформації пружні і клітина повертається до первинної форми після припинення дії сили. Довготривалі стискування викликають витікання води з клітини і навіть руйнування останньої. Крім того, зовнішні механічні фактори спроможні діяти на міжклітинне середовище, яке заповнене пектиновим шаром, що зв'язує клітини. Якщо міжклітинний простір великий (як у персиках), клітини мають змогу змінювати своє положення й орієнтацію під впливом стискування; об'єм тканини в цьому разі змінюється суттєво. Якщо цей простір невеликий (як у картоплі), тканина нестислива. Механічні руйнування можуть бути представлені у вигляді подрібнення продукту, вм'ятин, подряпин, натисків, проколів.

3-2-2(Температурні стресові фактори

Вплив високої температури. Основним процесом, що призводить до підтримання температури рослини в біологічно безпечному діапазоні, є транспірація - перехід води з рідкої фази у газову та її втрати рослиною. Але процес транспірації вимагає постійного поповнювання водою рослинного організму. Коли рослина відділяється від кореневої системи, або рослинний продукт - від рослини, здатність відділеної частини підтримувати сталу температуру порушується. Завдяки зовнішній температурі, тепловому випромінюванню сонця та теплоті, що виділяється за рахунок метаболічних процесів, температура рослинного продукту підвищується, що суттєво впливає на його якість. Крім того, внаслідок відокремлення продукту від рослини припиняється постачання цього продукту поживними речовинами - вуглеводами, гормонами тощо, через що уразливість його до високих температур підвищується. Верхня температурна межа залежить від типу рослинної культури, виду, стадії розвитку, зовнішніх умов (у першочергову - вологості), відтравності дії температурного фактора. Рослинний продукт краще переносить короточасний вплив високої температури, ніж довготривалу дію більш низьких температур.

Механізми прямого впливу високих температур на рослинний продукт пов'язані з безпосереднім руйнуванням клітинних мембран, розриванням ЛІПІДІВ, ДЕНАТУРАЦІЄЮ білків та нуклеїнових кислот. До результатів непрямого впливу високих температур слід віднести інгібування синтезу пігментів, утворення поверхневих опіків, збільшення швидкості транспірації.

Вплив низької температури. Рівень температурного пошкодження рослинного продукту визначається значенням температури, тривалістю дії температурного фактора та чутливістю рослинного продукту до низької температури (що перевищує температуру замерзання), яка залежить від типу та виду рослини морфологічного та фізіологічного стану продукту. Так, якщо для банана достатньо лише декілька годин дії низької температури, щоб викликає його пошкодження, то для яблука або грейпфрута такий же рівень пошкодження викликається дією низької температури протягом декількох тижнів або місяців. Для широт України чутливими до низьких температур можна вважати огірки, дині, гарбузи, перець.

Механізми прямого впливу низьких температур на рослинний продукт пов'язані зі зміною фізичних властивостей клітинних мембран, порушенням цілісності мембранної структури, втратами розчинених речовин, зміною ферментної, - активності. Все це призводить до погіршення якості продукту - виникнення поверхневих уражень (огірки), інгібування

дозрівання (помідори), знебарвлення (банани), появи опіків, гниття, в'янення (яблука).

Вплив замерзання. Для більшості фруктів, овочів та квітів температура замерзання лежить у межах від одного до декількох градусів нижче температури замерзання води (табл. 3.1), що пояснюється наявністю розчинених речовин у водному середовищі клітин.

Таблиця 3.1

Температура замерзання рослинних продуктів (Kays, 1997)

Рослинний продукт	Температура замерзання, °C	Рослинний продукт	Температура замерзання, °C
Яблука	-1,1	Буряк	-0,4 - -0,9
Абрикоси	-1,1	Морква	-1,4
Банани	-0,6	Огірки	-0,5
Ягоди	-0,8--1,3	Часник	-0,8
Вишня	-1,7--1,8	Латук	-0,2
Виноград	-2,2--1,3	Дині	-1,2--0,8
Груши	-1,6	Кавуни	-0,4
Сливи	-0,8	Цибуля	-0,8--0,9
Персики	-0,9	Картопля	-0,6

Звичайно, замерзання викликає погіршення якості продуктів. Зменшення температури до точки замерзання призводить до утворення кристаликів льоду в зовнішньому середовищі клітини. Завдяки росту кристаликів льоду клітина зазнає стискування і навіть руйнування. Крім того, розчинені речовини витискуються у незамерзлі ділянки міжклітинного простору, що призводить до осмотичного дисбалансу між зовнішнім та внутрішнім середовищами клітини, який зводиться нанівець завдяки перенесенню внутрішньої рідини у зовнішній простір через плазматичну мембрану. Суттєвим фактором, що визначає руйнівну дію замерзання, є швидкість охолодження. Повільні швидкості охолодження супроводжуються ефективним виходом рідини з клітини; в цьому разі кристалики льоду у внутрішньому середовищі не утворюються. Навпаки, якщо швидкість охолодження висока, утворення льоду у внутрішньому середовищі клітини викликає її загибель.

3.2.3. Водні стресові фактори

Протягом свого розвитку рослина приречена до водних стресів - водного дефіциту або надлишку води. Водний стрес починається тоді, коли вміст вологи у внутрішньому та зовнішньому клітинному просторі відхиляється від оптимальних значень. Вакуолі рослинних клітин міс-

тять розчини солей, цукри, органічні кислоти й амінокислоти. Внаслідок цього клітини рослин постійно поглинають воду за рахунок осмосу й утворюють внутрішній гідростатичний, так званий *тургорний тиск*. Цьому тиску протидіє механічний *тиск клітинної оболонки*, що направлений усередину клітини. Ріст рослинної клітини в значній мірі визначається надходженням води. Внаслідок недостачі води клітинний тургорний тиск зменшується, що викликає в'янення, опускання листя і стеблин рослини. У нормальних умовах рослина знаходиться у динамічній рівновазі з оточуючим середовищем – її коренева система забезпечує постачання води з ґрунту, а листя віддають воду докільню за рахунок транспірації. Коли рослинний продукт відділяється від рослини, ця рівновага порушується. Водний дефіцит впливає на такі процеси як ріст клітин, синтез білків, формування протохлорофілу, ферментна активність, засвоєння CO_2 , дихання, накопичення цукрів тощо. Рівень впливу залежить від виду рослини, поверхневих характеристик та стадії розвитку рослини. Водний дефіцит без сумніву впливає на якість рослинних продуктів – знебарвлення фруктів (апельсинів), овочів, квітів, втрати аромату цитрусовими, зменшення поживної цінності завдяки втратам вітамінів, збільшення чутливості до низькотемпературних факторів та патогенної флори, прискоренню старіння. Утрати близько 5–10% вологи продуктом роблять його непридатним до продажу.

Надлишок води також спричинює водний стрес у рослинах. Заповнення водою ґрунтових порожнин поблизу кореневої системи рослини викликає вилуговування поживних речовин, газовий стрес, пов'язаний із недостатнім забезпеченням молекулярного кисню та надлишковим утворенням двоокису вуглецю й етилену. Типовим симптомом водного стресу рослини, викликаного надлишком води, є в'янення надземної частини рослини через порушення функціонування кореневої системи.

Надлишок води призводить до погіршення якості рослинних продуктів. Волога на поверхні продукту при зовнішній температурі меншій ніж точка роси викликає конденсацію, яка порушує процеси газової дифузії та утворює сприятливі умови для інвазії патогенних організмів.

3.2.4. Світлові стресові фактори

Якщо фотосинтетичні організми зазнають впливу високих інтенсивностей світла, відбувається зменшення фотосинтетичної активності цих організмів, що називають *фотоінгібуванням* (Powles, 1984; Krause, 1988; Krause, Weis, 1988). Збільшення концентрації протонів у міжатомному просторі при високих інтенсивностях світла викликає фоторуйнування реакційного центра *ФСII*. Комплекс *ФСII* складається з близько 20 білків масою від 4 до 50 дальтонів ($1 \text{ Да} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 1/12 \text{ маси}$

атома вуглецю). Серед найбільших білків можна виділити білки антени *CP47*, *CP43* (близько 47 і 43 кДа відповідно), а також білки *D1* (32 кДа) і *D2* (34 кДа). Фотосинтетичні пігменти зв'язані із специфічними білками, з якими вони утворюють макромолекулярні комплекси, що знаходяться в тилакоїдах. Так, білки *D1* і *D2* зв'язані з молекулою хлорофілу P_{680} , яка у збудженому стані переносить електрон акцептору – феофітину *Фф*, після чого – первинному хіноновому акцептору Q_A і вторинному хіноновому акцептору Q_B . Постачання електронів молекулі P_{680} здійснюється тирозиновим залишком Tyr_z молекули білка *D1*.

Молекулярні механізми фотоінактивації *ФСII* поки ще є предметом гострих дискусій. На початку 90-х років було встановлено, що інтенсивне опромінювання викликає руйнування білків *D1*, що входять до реакційного центру *ФСII* (Ohad et al., 1984; Mattoo et al., 1984). Фотоінактивація реакційного центру *ФСII* відбувається завдяки двом незалежним механізмам (Styring, Jegerschöld, 1994; Telfer, Barber, 1994). Перший із них передбачає інгібування з боку акцептора, коли пластохіноновий пул повністю відновлений і окисленого пластохінона для зв'язку з Q_B білка *D1* не вистачає. При цьому, Q_A стає двічі відновленим і переходить з форми Q_A^{2-} до Q_AH_2 , після чого звільнюється з місця зв'язування Q_A^- з білком *D1*. Через те, що це місце становиться вакантним, збудження молекули P_{680} викликає формування пари радикалів $P_{680}^+Фф^-$. Рекомбінація цих радикалів призводить до переходу P_{680} у триплетний стан, де молекула взаємодіє з киснем, внаслідок чого утворюється синглетний кисень 1O_2 , який завдяки своїм високим реактивним властивостям руйнує білок *D1* (Aro et al., 1993; Styring, Jegerschöld, 1994; Telfer, Barber, 1994). Другий механізм фотоінгібування *ФСII* відбувається, коли інгібується окиснення води й утворюються високореактивні форми P_{680}^+ і Tyr_z^+ . Формування P_{680}^+ сприяє окисненню допоміжних пігментів та руйнуванню білка *D1*. Деякі автори (Mathis, 1996) вважають, що за руйнування білка *D1* відповідає лише донорна частина *ФСII*, зокрема утворення P_{680}^+ , Tyr_z^+ і 1O_2 , тоді як інші (Baker, 1996) стверджують наявність впливу на гасіння енергії збудження з боку антенних пігментів. Вважається, що фотоінгібування *ФСII* відбувається, коли швидкість відновлення білка *D1* не перевищує швидкості його руйнування (Aro et al., 1993).

Фотосинтезуючі організми мають крім хлорофілу також інші, допоміжні пігменти, здатні поглинати світло і передавати збудження на хлорофіл *a*. До них відносяться каротиноїди і фікобіліни. Каротиноїди діляться на два класи – каротини й окиснені сполуки ксантофіли. Функції допоміжних пігментів полягають у захисті фотосинтезуючих організмів

від руйнівних процесів фотоокислення під впливом високих інтенсивностей освітлення: світло, що поглинуте хлорофілом, може викликати утворення збуджених станів молекулярного кисню (синглетний кисень), які можуть пошкодити хлорофілу. Але їх взаємодія з каротиноїдами запобігає руйнівним впливам високоінтенсивного світла на організм. Каротиноїди здатні регулювати процес перенесення надлишкової енергії у теплоту при інтенсивному освітленні; таке регулювання квантового виходу фотосинтезу отримало назву *ксантофілового циклу* (Demmig-Adams, Adams, 1992).

Таким чином, у нормальних світлових умовах хлорофіл захищений від фотоокислення каротиноїдами та іншими пігментами; під впливом надлишкового опромінювання хлорофіл окислюється і руйнується, що викликає появу жовтих чи білих кольорових відтінків, знебарвлення і навіть загибель рослини або продукту. Рівень пошкодження фотосинтетичного організму залежить від його виду, умов росту, інтенсивності та тривалості опромінювання.

Недостача освітлення також може викликати небажані ефекти, що впливають на якість продукту. Рослинний організм не спроможний синтезувати достатньо вуглеводи, що забезпечують процеси дихання; слабка освітлення індукує зменшення активності ферментних реакцій і викликає суттєві зміни структури хлоропластів.

3.2.5. Ультрафіолетові стресові фактори

Ультрафіолетове випромінювання ділять на три групи залежно від характеру дії цього випромінювання на біологічні об'єкти (Forster R.M., Liining K., 1996): УФ-А (320-400 нм), УФ-В (280-320 нм) і УФ-С (200-280 нм) області спектра. В природних умовах ультрафіолетове випромінювання в області УФ-С характеризується найменшою довжиною хвилі і найбільшою енергією, достатньою для стимулювання іонізаційних процесів у верхній атмосфері. За рахунок поглинання шаром атмосферного озону УФ-С випромінювання не досягає земної поверхні. Що стосується ультрафіолетового випромінювання в УФ-В області, то воно досягає поверхні Землі, причому інтенсивність випромінювання суттєво залежить від широти місцезнаходження, висоти стояння Сонця, хмарності, відбивальної здатності поверхні та товщини озонового шару. Саме вичерпання останнього призводить до збільшення інтенсивності УФ-В випромінювання, яке досягає земної поверхні і згубно діє на живі організми, що пов'язане з поглинанням цього випромінювання молекулами нуклеїнових кислот і білків (Häder, 1996). Навіть в умовах щоденного сонячного освітлення рослини зазнають впливу УФ-В випромінювання. На молекулярному рівні це випромінювання впливає на генну актив-

ність, фотосинтез та обмін речовин, що врешті-решт відбивається на рості рослини та якості рослинних продуктів.

Поглинання більш довгохвильового УФ-А випромінювання обумовлене в основному молекулами з подвійними спряженими зв'язками, циклічними і поліциклічними структурами, до яких у фототрофних організмів можна віднести хлорофіл. Таким чином, вплив ультрафіолетового випромінювання в діапазоні 320-400 нм викликає інгібування фотосинтезу, знебарвлення фотопігментів і, отже, зменшення первинної продукції.

3.2.6. Іонізаційні стресові фактори

Іонізуюче випромінювання - це потоки частинок і електромагнітних квантів, взаємодія яких із середовищем призводить до іонізації його атомів і молекул. До іонізуючого випромінювання можна віднести рентгенівське і гама-випромінювання, потоки α -частинок, електронів, позитронів, протонів, нейтронів. У 1896 р. французький фізик А. Беккерель відкрив явище *радіоактивності* - здатності деяких атомних ядер самовільно перетворюватися в інші ядра з випромінюванням частинок або електромагнітних квантів. Пізніше була встановлена наявність трьох типів радіоактивних випромінювань - α , β і γ променів, причому *α -частинки* це ядра гелію (^4He), що містять два протони і два нейтрони; *β -частинки* - це електрони і позитрони з великою енергією, які висипаються атомними ядрами під час бета-розпаду; *γ -випромінювання* - це короткохвильове ($< 10^{-10}$ м) випромінювання.

Внаслідок того, що енергія квантів іонізуючого випромінювання значно перевищує енергію будь-яких хімічних зв'язків, відбувається руйнування молекул живої тканини, що призводить до загибелі клітин і порушення систем життєдіяльності організму. Процес іонізації атомів і молекул пов'язаний з їх збудженням, через що вони набувають підвищеної реакційної здатності завдяки появленню неспарених електронів. Все це може сприяти утворенню нових хімічних сполук або зміні окремих ділянок молекул.

Вплив іонізуючого випромінювання на воду, що міститься в біологічних клітинах, пов'язаний з утворенням вільних радикалів, які спроможні нанести серйозну шкоду біологічно важливим молекулам. Крім того, іонізуюче випромінювання діє на молекули ДНК (руйнування нуклеотидів, розриви полінуклеотидних ланцюгів), білків (зміни амінокислотних залишків, порушення системи водневих зв'язків, втрата конформаційних станів), ліпідів (процеси радіолізу).

Відомо, що найбільш висока спроможність накопичуватися у врожаї сільськогосподарських рослин є у ^{90}Sr . Це зумовлене тим, що до 80-90% стронцію, що надійшов у рослини, накопичується в надземних ор-

ганах. Крім того, стронцій, знаходячись у ґрунті в більш рухомому стані, ніж інші продукти ділення, інтенсивніше може надходити в рослини. При відомих умовах зміст ¹³⁷Cs у рослинах може бути також високим. При надходженні через листя цезій інтенсивно пересувається в інші органи і в чималій кількості може накопичуватися в урожаю, зокрема в репродуктивних органах рослини.

Іонізаційне випромінювання застосовують з метою знищення мікрофлори або комах, а також для запобігання проростання овочів (картоплі, цибулі). Перевагою такої технології порівняно з хімічними методами є висока проникність іонізуючого випромінювання, завдяки чому забезпечується знищення мікроорганізмів в усій рослинній тканині.

3.3. ХІМІЧНІ СТРЕСОВІ ФАКТОРИ

Кисень. Концентрація кисню усередині клітини є важливим фактором, який залежить від опору продукту дифузії кисню, швидкості використання молекули та різниці парціальних тисків кисню між зовнішнім та внутрішнім середовищами клітини. Кисневі стреси можна поділити на три класи: *суворий стрес*, що визначається анаеробними (пов'язаними з відсутністю кисню) умовами усередині продукту і супроводжується пластичними механічними напруженнями, що призводять до швидкого та необоротного погіршення якості продукту; *помірний стрес* виникає при концентраціях кисню, що перевищують анаеробні рівні і при яких так само, завдяки пластичним напруженням, можливе погіршення якості продукту; *слабкий стрес* супроводжується пружними напруженнями в продукті, які не впливають суттєво на якість продукту. Низькі концентрації кисню викликають накопичення таких фітотоксичних метаболітів як ацетальдегід та етанол, що руйнують структурну організацію клітини. Чутливість продукту до низьких концентрацій кисню залежить від розмірів, стадії розвитку, анатомічних та морфологічних властивостей продукту.

Двоокис вуглецю. Збільшення концентрації двоокису вуглецю впливає на процеси дихання в продукті завдяки зменшенню сукциногідразної активності, призводить до накопичення ацетальдегіду та етанолу. Надлишкові рівні двоокису вуглецю викликають фізіологічні порушення в рослинних продуктах, поверхневі дефекти, знебарвлення, утворення небажаних запахів.

Етилен. Цей газ застосовують на стадії транспортування та зберігання продуктів у складських приміщеннях для прискорення їх дозрівання. Етилен викликає збільшення швидкості дихання, зміну активності ферментів, збільшення проникності мембран, просторовий перерозподіл речовин у клітинах. Індуковані етиленом зміни в клітинах прискорю-

ють старіння продукту та погіршення його якості: опадання квітів, листя і фруктів, зміни кольору, аромату, текстури. В зелених продуктах етилен прискорює руйнування хлорофілу, що супроводжується небажаним пожовтінням продуктів.

Сольові стреси. Різноманітні солі, іони, забруднювачі навколишнього середовища та агрохімічні препарати, що використовуються у сільському господарстві, викликають стреси в рослинах та рослинних продуктах. Так, високі рівні солей призводять до прямих токсичних уражень рослинних клітин. Симптомами сольових стресів є в'янення, опадання листя та загибель рослини. Надлишок солей може привести до зміни осмотичного тиску в клітинах та необоротних пластичних напружень у продукті, що викликають погіршення його якості.

Іонні стреси. Серед великої кількості іонів найбільш небезпечними є іони срібла, кадмію, кобальту, ртуті, марганцю, нікелю та цинку, які надходять у рослину через кореневу систему з водою. В період розвитку рослини іонні стреси пов'язані з пружними напруженнями, які переходять в пластичні в період післязбиральної обробки рослинних продуктів. Так, наприклад, для запобігання індукованого етиленом в'янення квітів використовують тіосульфат срібла, який у свою чергу викликає поверхневе знебарвлення та опіки.

Повітряні забруднювачі. Найбільш поширеними забруднювачами повітря, що впливають на рослини і рослинні продукти, є діюсид сірки, озон, амоній. Так, процес надходження діоксиду сірки у рослину супроводжується утворенням сірчистої кислоти та її солей - сульфатів. Якщо концентрація сульфатів невисока, рослина спроможна окислити їх з утворенням солей сірчаної кислоти - сульфатів, які є звичайними компонентами рослини. Високі концентрації сульфатів викликають пошкодження рослинної тканини. Симптомами впливу діоксиду сірки на рослину є виникнення хлорозу на краях листків та біля жилок. Озон також призводить до появи хлорозу, пухирів, некротичних ділянок на листках. Стреси, що викликаються амонієм, пов'язані з потемнінням або зміною забарвлення рослинної тканини.

Агрохімічні препарати. Основна мета застосування агрохімічних препаратів - збільшення продуктивності та поліпшення якості рослинної продукції. Хоча більшість цих препаратів - гербіцидів, інсектицидів, фунгіцидів, регуляторів росту - застосовуються протягом розвитку рослини, деякі з них використовують у післязбиральних технологіях. Слід зауважити, що застосування хімічних препаратів з метою отримання певного позитивного ефекту може привести до ряду побічних, навіть негативних наслідків. Так, наприклад, обприскування фруктів для уникнення партенокарпії може призвести до їх швидкого дозрівання, інтенсифікації дихання, пом'якшення, зменшення концентрації вітаміну С, підвищення

фізіологічних порушень. Агрохімічні препарати спроможні викликати зміну текстури та кольору продуктів, збільшення розчинених твердих речовин, підвищення загальної кислотності.

Дефіцит елементів мінерального живлення. Недостача таких елементів мінерального живлення як кальцій та бор, а також надлишок азоту призводить до фізіологічних порушень рослинних продуктів. Так, симптоми недостачі кальцію, що пересувається через транспіраційні потоки, виявляються в місцях із мінімальною транспірацією - квіткових закінченнях фруктів, внутрішніх листях. Низькі рівні кальцію викликають гірку ямчастість яблук, кіркові місця на грушах, верхівкову гниль плодів помідорів, перцю, динь, внутрішні пошкодження в кабачках та селері, опіки верхівок салату. З недостачею бора пов'язані утворення кіркової м'якоті в плодах, внутрішніх некрозів, чорної корости на капусті. Надлишок азоту спричинює появу внутрішніх порожнин у картоплі, збільшену чутливість до захворювань та фізичному пошкодженню продуктів.

3.4. БІОЛОГІЧНІ СТРЕСОВІ ФАКТОРИ

Травоїдні тварини викликають різноманітні пошкодження рослинам; практично, всі частини рослин можуть бути об'єктами посягання з боку цих тварин - найпростіших, кліщів, комах, ссавців (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Частини рослин та травоїдні організми, які їх споживають (Crawley, 1983)

Частина рослини	Спосіб споживання	Споживач рослини
1	2	3
Листя	Обрізання Обгризання Утворення отворів та каналів Згортання Скребтіння Смоктання	Копитні, слимаки, пильщики, метелики Жуки, пильщики, клопи Міль, довгоносики, голуби, слимаки Лусокрилі, пильщики, Слимаки, равлики, Попелиця, листоблішки, товстоголовки, білокрилка, кліщі
Стеблини	Видалення Утворення отворів та каналів Смоктання	Копитні, пильщики Довгоносики, мухи, міль Попелиця, червеці
Кора	Утворення отворів та каналів Обдирання Смоктання	Жуки, оси Білки, олені, кози, миші Червеці

1	2	3
Квіти	Споживання нектару Поїдання пилку Поїдання плодолистика	Жуки, колібри, метелики, бджоли Жуки, метелики, миші Двокрилі, дрібні метелики, трипси
Фрукти	Поїдання Руйнування	Мавпи, дрозди, копитні, слони Оси, міль, гризуни, в'юрки, мухи
Насіння	Точення Хижацтво Смоктання	Довгоносики, міль, миші В'юрки Олені, білки, миші, в'юрки, голуби, наземні клопи
Коріння	Обрізання Утворення отворів та каналів Смоктання	Жуки, мухи, кліщі, тихоходки Нематоди, мухи Попелиця, цикади, нематоди

Особливої шкоди задають рослинним об'єктам представники класів комах (*Insecta*), павукоподібних (*Arachnida*), гризунів (*Rodentia*). Процес поїдання твариною рослини супроводжується механічними пошкодженнями, внесенням токсичних хімічних сполук, патогенними та водними стресами. Наслідки дії травоїдних на рослину варіюють від невеликих змін у рості рослини або її частини до суттєвих змін у процесах метаболізму та розвитку рослини. Крім фізичного пошкодження, в рослині залишаються продукти виділення комах та їх останки, які спричинюють погіршення поживної цінності та якості рослинних продуктів.

Патогенні мікроорганізми також спроможні нанести збитки рослинній продукції. Багаточисельні віруси, бактерії, мікоплазми, гриби, нематоди є збудниками інфекцій та захворювань рослинних продуктів до і після збирання урожаю. Патогенні мікроорганізми впливають на процеси дихання, фотосинтезу, викликають блокування системи транслокації рослини, діють на клітинну протоплазму, змінюють клітинний обмін азотними сполуками, фенолами, гормонами. Рослина і рослинні продукти здатні протидіяти процесу внесення інфекції патогенними мікроорганізмами. Так, структурні заходи захисту передбачають наявність воскового нальоту або кутикули. У відповідь на можливу інфекцію рослинна тканина утворює кірковий шар, відкладає смолу або гель, формує зони відторгнення або некротичні площі. Можливими біохімічними заходами боротьби проти інфекції з боку рослини є накопичення фенольних сполук, що інгібують розвиток та поширення грибів, або фітоалексину, який протидіє токсинам.



4. ПАРАМЕТРИ ЯКОСТІ М'ЯСА СВІЙСЬКОЇ ХУДОБИ ТА ПТИЦІ

4.1. ВНУТРІШНІЙ СКЛАД М'ЯСА

Продукти тваринницького походження, такі як м'ясо домашньої худоби, птиці та риби, повинні мати приємний для споживача смак, аромат, консистенцію та зовнішній вигляд, а також відповідний внутрішній вміст. Розглянемо основні параметри якості цих продуктів, вплив на ці параметри різних факторів та методи їх оцінки (Quality Attributes, 1994).

В основному м'ясо свійських тварин складається з м'язової тканини (поперечно-посмугованих або скелетних м'язів), яка містить приблизно 72-75% води, 21-24% білків та 5% жиру. Суха речовина м'яза містить 70% білків, 10% жирів, 3% вуглеводів та 5% солей. Близько 21-24% ваги м'язів займають білки, основну групу яких представляють зовнішньоклітинні з'єднувальні білки колагени та клітинні саркоплазматичні, міофібрилярні та цитоскелетні білки. В м'язових клітинах основними слід вважати розчинні саркоплазматичні та нерозчинні міофібрилярні білки. Останні утворюють *фібрили* (волоконця, ниточки) та *філаменти* (нитки, волокна) і є важливими з точки зору якості м'яса компонентами. Тканина скелетного м'яза утворюється з *м'язових волокон* - багатоядерних клітин циліндричної форми діаметром 20-80 мкм і завдовжки від декількох міліметрів до десятків сантиметрів, які оточені оболонкою - *сарколемою*. Кожне м'язове волокно містить від декількох сот до декількох тисяч *міофібрил* діаметром 1-2 мкм, які складаються з *протофібрил* - товстих (білок *міозин*) і тонких (білок *актин*) ниток. Довжина міозинових ниток - 1,6 мкм, актинових - 1 мкм; діаметр міозинових ниток - 16 нм, актинових - 8 нм. Товсті міозинові нитки обладнані *поперечними містками*. Результати електронної мікроскопії свідчать про те, що міофібрили складаються з основних одиниць, які повторюються, - *саркомерів*. Довжина саркомера - 2-3 мкм; всі саркомери розділені *Z-дисками*. Відносна кількість міозину становить 50-55%, а актину - 20-25% від загальної кількості білків. В організмі живої тварини м'язи здатні скорочуватися та розслаблюватися; в основі цих процесів лежить гліколіз молекули АТФ. Енергія, що звільняється при розщепленні АТФ, використовується організмом для м'язової діяльності. Кисень, потрібний для утворення АТФ, постачається м'язам через циркуляцію крові. Саркомери зберігають здатність скорочуватися протягом 10 годин після забою худоби.

4.2. ГУСТИНА

Значення густини м'яса домашньої худоби наведено у табл. 4.1.

Таблиця 4.1
Густина подрібненого м'яса (Горбатов, 1968)

Вид продукту	Густина, кгм ^{т3}		
	несолоного	з добавкою 3% солі та 10% води	солоного без води
Яловичина, сорт:			
вищий	1048	1059	1064
перший	1941	1049	1054
другий	1033	1045	1049
Свинина			
нежирна	1027	1034	1037
напівжирна	986		1001
Шпик напівтвердий	-	-	930

4.3. КОЛІР

Тварини характеризуються двома типами м'язів. М'язи першого типу використовуються під час *аеробного метаболізму*, що відбувається за наявності кисню, який бере участь в окислювальному перетворенні корму в двоокис вуглецю, воду тощо. В цьому разі швидкість, з якою тварина використовує енергію для руху або інших процесів, цілком залежить від швидкості постачання кисню тканинам за рахунок активності органів дихання та від швидкості переносу кисню кров'ю тілу тварини. Саме ці м'язи забезпечують повільні рухи тварини.

М'язи другого типу беруть участь у забезпеченні швидких та рапто-вих рухів; енергія при цьому постачається завдяки *анаеробному метаболізму*, тобто за відсутності кисню шляхом перетворення глюкози у молочну кислоту.

Волокна м'язів першого типу характеризуються червоним забарвленням, тоді як волокнам м'язів другого типу притаманне біле забарвлення. Як приклад наведемо колір м'язів курчат - груднинні м'язи (що в принципі призначені для польоту) мають білий колір, тоді як м'язи ніг - червоний.

Колір відіграє значну роль у сприйманні тваринницьких продуктів споживачем, який пов'язує цей параметр з якістю продукту і віддає перевагу яскраво-червоному кольору свіжого м'яса, коричневому або сірому - вареним чи смаженим м'ясним продуктам та рожевому - консервованим м'ясним продуктам. Будь-які відхилення від звичних рівнів забарвлення призводять до відмови покупця придбати продукт. Зміна кольору свіжого м'яса пов'язана з впливом пігментів м'язів та крові, в першу чергу, міоглобіну та гемоглобіну. Що стосується консервованого м'яса, то на його колір впливають процеси формування пігментів консервованого м'яса та рівень їх стабільності.

Міоглобін є первинним м'ясним пігментом, який є складним білком м'язів, зумовлює утворення запасу кисню у м'язах та відповідає за колір м'яса. Високі концентрації міоглобіну спричинюють насичене червоне забарвлення, тоді як низькі концентрації пігмента обумовлюють світлі кольори. За хімічним складом і властивостями він подібний до гемоглобіну крові, від якого відрізняється будовою білкової частини молекули (глобіну). Небілковою групою міоглобіну є гем, який надає йому червоного кольору. Міоглобін існує у вигляді таких форм як *оксиміоглобін MbO₂*, пурпурно-червоний *деоксиміоглобін Mb* та коричневий *метміоглобін MeMb*. Оксиміоглобін - нетривка сполука, що має здатність відщеплювати кисень у м'язах. Метгемоглобін - це така похідна форма гемоглобіну, яка втратила здатність переносити кисень. Подвійні зв'язки гема відповідають за поглинання оптичного випромінювання у видимій області спектра. Якщо виставити зразок м'яса на повітря, міоглобін пурпурового кольору на поверхні зразку швидко насичується киснем і перетворюється в оксиміоглобін, колір якого поступово переходить від яскраво-червоного до червонокоричневого та коричневого, притаманного метміоглобіну. Вважається, що 20% метміоглобіну на поверхні м'яса достатньо, щоб споживач відмовився купувати це м'ясо через його коричневий колір. Спектральні властивості гемоглобіну та його похідних наведено у табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Спектральні властивості гемоглобіну та його похідних

Пігмент	Джерело	Колір	Максимуми поглинання, нм		
			Лінія Core	α	β
Міоглобін	Кінь	Пурпурний	439	-	555
Оксиміоглобін	Кінь	Яскраво червоний	420	544	582
Метміоглобін	Кінь	Коричневий	409	500	630
Оксиміоглобін	Людина	Яскраво червоний	415	541	577

Під впливом ультрафіолетового випромінювання (яке використовується для знищення мікроорганізмів) міоглобін бере участь у процесах окислення або денатурації, що супроводжуються втратою кольору м'яса; крім того, має місце збільшення згріклості жирової частини м'яса.

Зовнішній колір риб та морських продуктів може бути темнокоричневим, темнозеленим, сірим, срібним, коричневим, червоним. Колір внутрішніх м'язів глибоководних риб варіює від білого до рожевого; колір пелагічних видів може набувати рожевих, червоних або білих відтінків; м'язи представників водних панцирних тварин характеризуються кольором слонов'ячої кістки, коричневим, рожевим, білим або жовтим кольором. В межах одного виду колір м'якоті морських продуктів може залежати від місця та способу лову, сезону, процесу обробки та зберігання. Оцінку кольору морських продуктів можна здійснювати шляхом порівняння його з кольором фізичних стандартів.

4.4. СОКОВИТІСТЬ

4.4.1. Суб'єктивна оцінка соковитості

Соковитість є важливим показником якості м'ясних продуктів, який визначається у ротовій порожнині під час розжовування. Серед основних факторів, що впливають на цей параметр, можна виділити рівень зв'язування з водою та вологість м'ясного продукту, а також наявність у ньому жиру. Сприймання соковитості пов'язане з суб'єктивними відчуженнями людини, через що проблема кількісної оцінки цього параметра якості поки що остаточно не розв'язана.

В ранніх дослідженнях було запропоновано розділити соковитість м'яса на два етапи. Перший пов'язаний із відчуттям вологості продукту після декількох жувань, внаслідок яких у ротову порожнину звільнювалася м'ясна рідина; другий визначається довготривалим враженням соковитості внаслідок стимулюючого впливу жиру на слинні потоки та обволікання жиром язика та поверхні ротової порожнини. Згідно сучасним уявленням соковитість сприймається як один фактор, який походить від вологи, що звільняється з м'ясного продукту під час жування, та слинної вологи. Таким чином, цей параметр якості пов'язаний не лише з продуктом, але й з фізіологічними властивостями людини, що проводить тестування продукту. Саме через це поки що не існує універсального стандарту щодо оцінки соковитості, незважаючи на багаторічний досвід у дослідженнях у галузі неруйнівної оцінки якості продуктів.

4.4.2. Зв'язок з об'єктивними вимірюваннями

Зв'язок з вологістю. На сьогодні не встановлена кореляція між соковитістю м'яса та вмістом води у ньому. Дані, що належать різним авторам, досить суперечливі. В той же час показано, що соковитість та кількість виділеної з м'яса води є не одне й те ж саме. Для того, щоб встановити точне співвідношення між соковитістю та здатністю м'яса містити в собі воду, необхідні точні порівняння кількості води у сирому м'ясі, води, що звільняється під час його обробки та залишки її після обробки із значеннями соковитості (Hamm, 1960). Можливе розв'язання цієї проблеми можна знайти при застосуванні техніки ядерного магнітного резонансу (ЯМР) щодо оцінки стану води у м'ясі (Borisova and Oreshkin, 1992).

Визначення кінцевої температури. Одним із підходів кількісної оцінки соковитості є порівняння цього параметра з кінцевою температурою, яку необхідно досягти при готуванні продукту; але дані, отримані різними авторами, свідчать про складність такої процедури.

Роль жиру. Є дані, що підтверджують зв'язок вмісту жиру у продукті з соковитістю останнього. Вважається, що жир впливає на аромат м'яса та стимулює слинні потоки (Gaddis et al., 1950). Втім, наявність цього зв'язку потребує подальших експериментальних підтверджень.

Вижата рідина. Є дані (Gullett et al., 1984), що підтверджують відсутність зв'язку між кількістю вижатої рідини та соковитістю м'яса яловичини *longissimus dorsi* та наявність такої для м'яса *semitendinosus* і для м'язів свинини та ягнятини. Все це свідчить про складність оцінки такого параметра якості як соковитість м'яса.

4.5. НІЖНІСТЬ

Ніжність м'яса. Цей параметр якості сприймається споживачем як м'якість, що відчувається язиком та ротовою порожниною, опір натискуванню щелеп, легкість фрагментації, адгезія (злипання поверхонь двох різнорідних тіл), залишок після жування. Обговорювання ніжності м'яса доцільно проводити разом із такими параметрами якості як зовнішній вигляд та запах. Дуже часто споживачі не відрізняють поняття "текстура" та "ніжність". Текстура є сенсорна властивість продукту, яка надає всю сукупність дотикових відчужень у ротовій порожнині, тоді як ніжність як атрибут текстури характеризує твердість продукту або його опір розжовуванню. Ніжність пов'язана зі станом скоротливих білків м'язів, їх взаємодією та деструктивними змінами, рівнем асоціації актину з міозином, типом та кількістю жирової та сполучної тканин (Журавская с соавт., 1985).

4.6. АРОМАТ

Аромат визначається комплексним відчуженням запаху та смаку м'яса за рахунок звільнення летких речовин внаслідок жування продукту. Цей параметр якості м'яса пов'язаний із двома компонентами - попередниками аромату - розчиненими у воді речовинами та білками міофібрил, які містять дрібні пептиди, вуглеводи та деякі неорганічні іони, що утворюють аромат, та леткими субстанціями. Зазвичай, власний аромат м'яса слабкий, але він збільшується завдяки процесу готування.

Слід відзначити, що оцінка аромату м'яса може бути суб'єктивною: так, мешканці Австралії, Нової Зеландії та Великобританії віддають перевагу аромату м'яса зрілих овець, тоді як в США - ягнят. У Німеччині є попит на м'ясо дичини з її своєрідним ароматом. У Мексиці, Іспанії та Португалії в ціні козяче м'ясо.



5. БЕЗПЕКА М'ЯСА ТА М'ЯСНИХ ПРОДУКТІВ

5.1. МІКРОБІОЛОГІЧНЕ ТА ХІМІЧНЕ ЗАРАЖЕННЯ М'ЯСА

Бактеріальні забруднювачі. Основними забруднювачами, що присутні в сирому м'ясі, є сальмонела (*Salmonella*) - рід палочкоподібних бактерій (*Salmonella enteritidis*, *S. typhimurium*, *S. heidelberg*), які викликають гостре інфекційне захворювання, що супроводжує ураження шлунково-кишкового тракту; кишкова паличка *Escherichia coli*, яка може викликати діарею та пошкодження нирок; бактерії *Campylobacter*, що спричинюють запальні вогнища у різних органах людини.

Паразити та найпростіші. Організми, що пристосувалися до проживання в інших організмах, живляться за їхній рахунок і завдають їм певної шкоди, виділяють токсичні речовини, які спричиняють отруєння хазяїна, називаються паразитами. Людина може бути інфікована внаслідок споживання сирого м'яса, яке містить цестоди (стрічкові черв'яки) *Taenia solium* та *T. saginata*, а також їхні личинкові фази *Cysticercus cellulosae* та *C. bovis*. Небезпечними є представники найпростіших *Toxoplasma gondii*, що можна знайти в ягнятині, свинині та інколи козячому м'ясі.

Хімічні препарати та медикаменти. Перелік хімічних сполук, що використовуються у тваринницькому виробництві і можуть потрапити в організм людини, є достатньо вагомий. Згадаємо антибіотики, стимулятори росту на основі арсену, препарати проти черв'яків (бензimidазоли), сульфонамідні препарати, інсектициди (карбамат, хлористі вуглеводні, піретрин), пестициди. Слід відмітити діоксини - цілий клас хлоровмісних сполук, які потрапляють із навколишнього середовища в організм тварини і, отже, людини.

5.2. ФАЛЬСИФІКАЦІЯ М'ЯСА ТА М'ЯСНИХ ПРОДУКТІВ

Штучні фарбники. Швидкої зміни кольору свіжої яловичини та баранини можна позбутися завдяки застосуванню порошкової селітри. Колір м'яса в цьому випадку залишається рожевим через утворення нітрозосполук гемоглобіну та міоглобіну. Крім того, практикується використання інших фарбників - вохри, карміну, лишайника фарбувального (*Rocella*).

Наповнювачі. Звичайними наповнювачами ковбас можна вважати суху хлібну кришку, кукурудзяне борошно, картопляний крохмаль, крекери, варений рис. Пісні частини туші здатні приєднувати значну кількість води; свині ковбаси можуть містити в собі багато води, яка полегшує процедуру їх заповнення фаршем. Заморожені креветки та бройлери також характеризуються надлишком води. Але існують випадки, коли деякі виробники застосовують штучне заповнення продуктів водою з метою збільшення їх ваги. Вміст більш ніж 3% води в неварених ковбасах та 10% - у варених вважається фальсифікацією.

Синтетичний креатинін часто додають у м'ясні екстракти з метою доведення рівня їх концентрації до необхідного рівня.

Додавання пташиної шкірки у пташине м'ясо спричиняє погіршення його запаху через надлишок ліпідів та колагену.

Серед інших речовин, що додають у склад м'яса, можна відмітити желатин, який збільшує опір м'яса різанню та сприяє утриманню води; кров, якою прикривають жирові частини м'яса. Зустрічаються випадки додавання у склад м'яса тканин внутрішніх органів - селезінки, зв'язок, а також більш дешевих молочних, яйцевих та рослинних (наприклад, соєвих) білків.

Борошно з турецького гороху (*Cicer arietinum*) вважається дешевим джерелом якісних білків. Додавання борошна у невеликих кількостях покращує текстуру м'яса, але зловживання призводить до знебарвлення ковбас.

Широко практикується заміна дорогого м'яса більш дешевим - з метою зменшення його вартості.



6. ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ЯКІСТЬ М'ЯСА

6.1. ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА КОЛІР СВІЖОГО М'ЯСА

Пігментний склад. Формування метміоглобіну, з яким пов'язана зміна кольору м'яса від червоного до коричневого, викликається проникненням кисню у м'язи та ростом бактеріальної мікрофлори. Коли свіже м'ясо виставляється на повітря, протягом 30 хвилин відбувається його окислення, внаслідок чого із міоглобіну утворюється оксиміоглобін. Глибина проникнення кисню у м'язову тканину визначається швидкістю дифузії кисню у м'яз та швидкістю споживання тканиною кисню. На ці процеси впливає температура - збільшення її сприяє зменшенню товщини оксиміоглобінового шару.

Ріст бактерій. Процес росту бактерій також впливає на колір м'яса, оскільки супроводжується споживанням бактеріями кисню. На знебарвлення м'яса впливають також температура та парціальний тиск кисню. Серед бактерій, ріст яких спричинює зміну кольору м'яса, слід відзначити *Pseudomonas spp.* або *Achromobacter liquefaciens*. Набування зеленого кольору м'яса спричинюється такими бактеріями як *Pseudomonas mephitica* та *Alteromonas putrefaciens* за рахунок утворення сірководню H_2S .

Видова належність. Яловичина, ягнятина, свинина, деякі м'язи риби та свійської птиці характеризуються насиченим червоним кольором; курячі ноги та стегна мають червоний колір, тоді як куряча груднина - білий або світлозабарвлений кольори; лосось та озерна форель відзначаються оранжевим чи рожевим відтінками; у тунця можна зустріти як білі, так темні м'язи, хоча у більшості інших видів риб м'якоть білого кольору.

Вік тварини. Старі за віком тварини мають високу концентрацію пігментів і, отже, більш темні кольорові відтінки.

Моціон. Фізичні вправи та моціон впливають на утворення м'язових пігментів та темне забарвлення м'язів, тоді як утримання тварини в умовах обмеженого простору сприяє виникненню їх світлого забарвлення.

Окиснення. Приєднання кисню до міоглобіну призводить до утворення оксиміоглобіну - пігменту червоного кольору, тоді як окислення міоглобіну спричинює формування метміоглобіну чорно-коричневого кольору.

Електрична стимуляція. Ця технологія дає можливість знизити рівень рН у м'язах та одержати яскравіше забарвлення яловичини та ягнятини.

Застосування нітритів. Солі й ефіри азотистої кислоти (нітрити) характеризуються комплексною дією на якість м'ясних продуктів: нітрит сприяє утворенню яскраво-червоного або рожевого забарвлення, бере участь у формуванні специфічного смаку й аромату м'ясних виробів та інгібує життєдіяльність мікроорганізмів.

Збільшення терміну зберігання м'яса. Серед основних засобів запобігання руйнуючого впливу процесів окислення м'язових пігментів та дії бактеріальної флори слід відзначити зменшення температури (заморожування, зберігання в холодильних камерах), застосування вакуумного упакування, утримання продуктів у модифікованій газовій атмосфері (яка характеризується високою концентрацією CO_2), регулювання рівня рН.

6.2. ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА СОКОВИТІСТЬ М'ЯСА

Температурні градієнти. Теплова обробка м'яса є важливим фактором, що забезпечує певну соковитість зразка. При цьому треба мати на увазі, що залежно від швидкості зростання температури та тривалості теплової обробки утворюються різні температурні градієнти - від поверхневих шарів до середини зразка.

Кінцева температура. Цей фактор у значній мірі визначає соковитість м'яса: недосмажений ("кров'яний") біфштекс (кінцева температура $60^\circ C$) є більш соковитим порівняно з ретельно засмаженим ($80^\circ C$) біфштексом, соковитість якого перевищує пересмажені ($100^\circ C$) біфштекси. Вважається, що соковитість м'яса яловичини, ягнятини та свинини зменшується при зростанні температури в інтервалі $55-85^\circ C$, особливо в двох температурних інтервалах: $60-65^\circ C$ та $80-85^\circ C$.

Швидкість нагрівання. Дані щодо впливу швидкості нагрівання на соковитість м'яса є досить суперечливими. Слід відмітити вплив режиму нагрівання. Нагрівання під пресом яловичини до кінцевої температури $112^\circ C$ призводить до отримання дуже сухого м'яса порівняно з тушкованим або засмаженим під пресом м'ясом при кінцевій температурі $80^\circ C$. У той же час, обидва режими теплової обробки забезпечують однакову соковитість при однаковій ($80^\circ C$) кінцевій температурі. Цілоком вірогідно, що на соковитість впливає не швидкість нагрівання, а кінцева температура.

Режим нагрівання. Експерименти з різними режимами теплової обробки показали, що нагрівання м'яса під пресом, за жарювання з жиром, обробка у печі, тушкування, застосування НВЧ-печі при одній кінцевій температурі досягаються різні значення соковитості.

Характеристики тварини. На соковитість м'ясних зразків впливають тип м'яза, вік та стать тварини, режим годівлі, використання стимуляторів росту тощо.

6.3. ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА НІЖНІСТЬ М'ЯСА

Режим годівлі. Спостерігаються посередні ефекти режиму та програми годівлі на ніжність яловичини. Так, тварини, яких годують зерном, швидше досягають потрібну перед забоєм вагу та мають більш ніжне м'ясо, ніж ті тварини, що годуються на пасовищі. Можливо, це пов'язане з молодшим віком тварин першої групи.

Жирність. Жир є джерелом енергії, яка накопичується у м'язовій тканині. Під час нагрівання жиру він розплавлюється і змазує м'язові волокна, зберігаючи їх вологість. Наявність жиру (який може досягати 20%) у яловичині вважається істотним фактором, що впливає на її ніжність. Для оцінки впливу жиру на ніжність м'яса використовують результати вимірювання товщини жирового прошарку та рівня видимого міжм'язового жиру - так званої *мармуровості*. Вважається, що вміст жиру викликає 10% зміни рівня ніжності м'яса. Щодо свинини, то до 2,5% рівня жирності спостерігається зв'язок між вмістом жиру та ніжністю; при подальшому збільшенні жиру така кореляція порушується.

Бики та волі. Є багато суперечливих думок відносно того, як впливає кастрація биків на ніжність м'яса. Опиту, які були проведені щодо ніжності м'яса биків та волів, свідчать, що 37% покупців вважають м'ясо биків більш ніжним, 48% не знаходять різниці, 15% віддають перевагу м'ясу волів. У Великобританії було поставлено експеримент із близнятами бичків, одного з яких було кастровано. Дегустація свідчила про те, що смажене м'ясо було більш жорстким у бика, тоді як ніжність вареного та підготовленого на грілі м'яса бика та вола була однаковою.

Сполучні тканини. Важливе значення для ніжності м'яса має кількість сполучних тканин, причому істотний вплив на ніжність надає кількісне співвідношення колагену та еластину, а також рівень полімеризації мукополісахариду - основного компонента речовини сполучної тканини. Колаген - це довгий жорсткий білок, який складається з трьох окремих ниток з амінокислот, перекручених у спіраль; таку структуру дуже важко зруйнувати. Вклад сполучної тканини залежить від режиму готування м'яса. В області температур 40-45°C відбувається денатурація (зміна природних властивостей) міофібрил, що супроводжується втратами води і збільшенням жорсткості м'яса у два-три рази. При температурі 80°C колаген стає розчинним і ніжність м'яса підвищується. Комплексні дослідження, в процесі яких оцінювали загальну кількість колагену, розчиненого при нагріванні колагену, жир, вологість, рН зразків м'яса яловичини показали, що найкращим показником ніжності смаженого або підготовленого на грілі м'яса є загальна кількість колагену, чого не можна сказати про тушковане м'ясо (Dransfield, 1991).

Вік тварини. Ніжність м'яса залежить від віку тварини під час забою: 20 місяців для корів, 8 - для овець, 5 - для свиней, 2 - для телят. У межах одного виду ніжність м'яса (особливо самок) більша у молодих тварин. Зменшення ніжності з віком можна пов'язати зі змінами колагену, який становиться більш складним та міцним.

Стреси. Тварина відчуває певні стреси під час транспортування та перед забоєм. Запобігання цих стресів, без сумніву, призводить до підвищення ніжності яловичини, оленятини та ягнятини.

Скорочення м'язів після забою. Негайно після забою відбуваються процеси, що пов'язані зі скороченням та затвердінням м'язів. Хоча м'ясо є дуже ніжним під час забою, через 6-12 годин для яловичини та 1-6 годин для свинини воно твердіє, що супроводжується погіршенням ніжності. Після забою тварини циркуляція крові та постачання м'язів киснем припиняються. Відбувається так званий *анаеробний гліколіз* - процес, що супроводжується руйнуванням цукрів при відсутності кисню, припиненням утворення АТФ із глікогену - високомолекулярного полісахариду. Актинові та міозинові нитки залишаються у незмінному скороченому стані, який називається *rigor mortis* (мертве заціпеніння). Для поліпшення ніжності м'яса тварин після забою використовують нагрівання, яке викликає денатурацію білків або електричну стимуляцію, прикладаючи до туші високовольтну електричну напругу протягом однієї хвилини. У птахівництві використовують передзабійне електричне оглушення птиці, яке підвищує ніжність м'яса. Серед основних засобів оглушення, що використовують у рибництві - електричний шок, гіпотермія, льодова імібілізація, CO₂-наркоїзація - лише останній засіб впливає на ніжність завдяки деградації міофібрилярних білків під впливом CO₂.

Поліпшення ніжності м'яса. Покращити ніжність м'яса можна за рахунок механічної обробки, застосування хімічних методів (додавання хлориду кальцію, рослинних ферментів, вітаміну D), утримання м'яса у воді, виділення певного шматка м'яса без сполучних тканин та кісток, поступовим відтаванням після охолодження у холодильнику, підбором режиму теплової обробки.

6.4. ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА АРОМАТ М'ЯСА

Внаслідок нагрівання м'яса відбуваються складні хімічні реакції, що призводять до утворення летких речовин. Ці речовини є складними сумішами індолів, фенолів, сірчаних сполук, органічних кислот, піразинів тощо.

На аромат м'яса впливають такі фактори як вміст жиру та ліпідів, вік тварини (у старих тварин більш інтенсивний аромат м'яса), вид тварини,

адсорбція летких речовин із довкілля, технологічна обробка м'яса, режим утримання та годівлі, активність мікрофлори. Важливою з точки зору аромату є післязабійна обробка м'яса. Впливають на аромат м'яса процеси маринування, засолення та копчення.

Окисна пригірклість, що виникає протягом збереження м'яса, обумовлена здатністю поліненасичених жирних кислот у м'язах брати участь у окислювальних процесах, наявністю антиоксидантів та харчових добавок, зміною розмірів частин туші, нагріванням. Присутній у м'ясі жир впливає на його аромат. В основі цього процесу лежить *реакція Майлларда*, яка має місце завдяки взаємодії денатурованих внаслідок нагрівання (до 165-260°C) білків із цукрами, присутніми на поверхні м'яса. Внаслідок реакції утворюється "м'ясний" запах та відбувається зміна кольору - м'ясо стає коричневим. У формуванні аромату м'яса беруть участь близько шестисот летких компонентів.

Видова належність м'яса пов'язана з ліпідними ділянками м'яса, притаманного різним видам тварин; саме тому яловичина, телятина, баранина та свинина мають різний аромат.

Кормовий раціон, без сумніву, впливає на аромат м'яса: аромат баранини покращується, якщо вівці поїдають плевел багаторічний (*Lolium perenne*) порівняно з конюшиною повзучою (*Trifolium repens*). Різниця аромату ягнячого та баранячого, а також телячого та яловичого м'яса, можливо, також спричиняється різними кормовими дієтами тварин. Свиня з задоволенням поїдає земляний горіх та сою, багаті на ненасичені жирні кислоти, які відповідають за небажаний аромат свинини.

Стать тварини, за літературними даними, може впливати на аромат м'яса. Так, відомо, що специфічний аромат м'яса кабана спричиняється C₁₉-D¹⁶ стероїдами - статевими гормонами.

Забруднення навколишнього середовища, серед яких можна відмітити креозот, що використовують на фермах, який вносить неприємні відтінки у запах м'яса тварин.

Освітлення м'яса спричиняє залежно від тривалості та інтенсивності появу небажаного аромату. Серед основних летких речовин, що відповідають за індуковане світлом погіршення аромату м'яса, є карбоніли, сполуки сірки та вуглеводні.

Забрудненість патогенною мікрофлорою також викликає появу неприємного аромату продуктів. Відповідальними за небажаний аромат є аміни, карбоніли, сполуки сірки, ароматичні речовини. Як індекс псування м'яса риби запропоновано використовувати триметиламін (Davies and Gill, 1936). Псування м'яса свійських тварин та птиці супроводжується появою таких сполук як вуглеводень, метилмеркаптан та диметилсульфід.

Маринування м'яса. Маринади виготовлюються звичайно з трьох компонентів - кислот, олій та рослин. Кислоти беруть участь у денатурації білків, відкриваючи "тунелі" у структурі м'яса для проходження летких речовин. Тривалість маринування залежить від густини та розмірів м'яса.

Засолення м'яса. Цей процес забезпечує збільшення вологості м'яса за рахунок осмосу - дифузії речовини (звичайно розчинника) через напівпроникну мембрану, що розділяє розчин та чистий розчинник. Перенос молекул розчинника обумовлений *осмотичним тиском*. Вирівнювання концентрацій по обидві сторони мембрани, яка пропускає малі молекули розчинника, але заважає проходженню великих молекул розчиненої речовини, можливе лише при однобічній дифузії розчинника. Саме тому осмос завжди відбувається у напрямку від чистого розчинника до розчину (або від розбавленого розчину до концентрованого). У м'ясі роль напівпроникної мембрани відіграє плазматична мембрана, що оточує окремі клітини. Якщо м'ясо розмістити у розсіл, внутрішньоклітинна рідина буде менш концентрованою порівняно з зовнішнім середовищем. Вода прямуватиме з клітини, а сіль заходить у клітину, де розчиняє білки. Внутрішньоклітинна рідина становиться більш концентрованою, що сприяє постачанню у клітину води. Таким чином, засолення м'яса супроводжується додаванням у клітини солі та води; при нагріванні м'яса певна кількість води залишається у клітині.

Копчення м'яса. Обробка м'яса деревним димом, який містить близько 300 різних хімічних компонентів (індоли, спирти, органічні кислоти, карбоніли, вуглеводні, гази), дозволяє створити певний аромат та колір м'яса, забезпечити зберігання, сформувати захисне покриття, запобігти окисленню. На утворення аромату м'яса впливають температура, вологість повітря, аерація.



7. ПАРАМЕТРИ ЯКОСТІ М'ЯСА РИБИ ТА МОРСЬКИХ ПРОДУКТІВ

7.1. ВНУТРІШНЯ СТРУКТУРА М'ЯЗІВ РИБИ

Оскільки риба мешкає у воді і м'язам не потрібно підтримувати вагу тіла риби, м'язи риби мають свої особливості. М'язові волокна у риби згруповані у блоки - так звані *міотомі*, які відмежовуються один від одного шарами колагену, що називаються *міосептами*. В цілому, здатність риби плавати забезпечується латеральною (розташованою вбік від серединної площини) мускулатурою, яка становить 40% від загальної ваги у карася *Carassius auratus*, близько 60% у лососевих та 70% у скумбрієвих (Jobling, 1995).

7.2. ГУСТИНА

Риба мешкає у прісній воді, густина якої становить 1000 кг/м³, або у морській воді, густина якої дорівнює 1026 кг/м³. Втім, м'язова тканина риби характеризується більшими значеннями густини (табл. 7.1).

Таблиця 7.1
Густина окремих тканин тіла риби (Alexander, 1959)

Тканина	Густина кг/м ³		
	Хрящові	Морські костисті	Прісноводні костисті
М'яз	1038-1081	1055	1046-1063
Хрящ	1061-1183		
Кістки	-	1300-1500	1570-2040
Шкіра	1079-1188	1054-1066	
Кішки	-	1038	-
Легені	893-1069	986-1050	-

7.3. КОЛІР

Склад м'язів риби визначається її способом життя, а саме участю у процесі повільного плавання та несподіваних ривках. Кожний міотом складається з відносно невеликої кількості волокон, що формують так

звані *червоні м'язи*, які призначені для повільного плавання, та значно більшої (близько 90%) кількості волокон, що утворюють *білі м'язи*, які забезпечують швидкий рух або ривки риби (Blake, 1983).

Червоні м'язи характеризуються високими значеннями вмісту міоглобіну, розгалуженою системою капілярів, великою кількістю мітохондрій (органодів клітин, що забезпечують вироблення, нагромадження і розподіл енергії в клітинах) та окислювальних ферментів. Вони демонструють аеробне функціонування, повільно втомлюються та мають невелику внутрішню швидкість скорочення. Діаметр волокон червоних м'язів становить 100-200 мкм. Всі ці властивості надають можливість рибі реалізувати повільні періодичні рухи.

Білі м'язи спроможні забезпечити максимальну потужність рибі. Вони характеризуються високою густиною міофібрил, невеликою кількістю мітохондрій та обмеженим кровопостачанням. Білі м'язи функціонують анаеробно; вони швидко втомлюються та мають високу внутрішню швидкість скорочення. Діаметр волокон білих м'язів знаходиться в межах 300*00 мкм.

У більшості риб червоні м'язи розташовані у вигляді вузької смужки вздовж бокової поверхні. Наприклад, щука *Esox lucius* - хижак, який чекає свою жертву у засідці, майже позбавлена червоних м'язів (рис. 7.1, а), хоча у деяких видів риб (наприклад, таких хижаків-бурлак як скумбрії *Scomber* або тунця *Katsuwonus pelamis*) червоний м'яз простягається аж до хребетного стовпа (рис. 7.1, б).

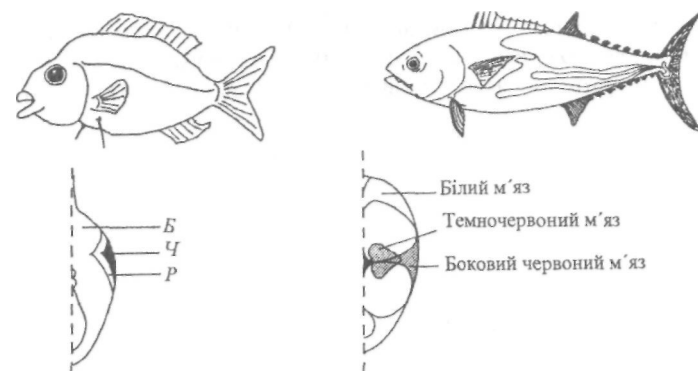


Рис. 7.1. Розташування м'язів у вигляді вузької смужки вздовж бокової поверхні риби: а - у вигляді вузької смужки (Б - білий; Ч - червоний; Р - рожевий колір); б - простягання червоного м'язу до хребетного стовпа

7.4. АРОМАТ

На аромат м'яса риби в значній мірі впливає режим годівлі. Було експериментально доведено (Maligalig, 1973), що м'ясо риби набуває аромат індичатини, якщо її годувати близько 19 днів легенями птиці, або хлібний аромат через 33 дні годівлі зерном.

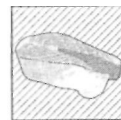
Крім того, погіршення аромату м'яса риби може бути спричинено забрудненням водного середовища нафтопродуктами, промисловими відходами, органічними леткими сполуками, водоростями.

Якщо рибу зберігати протягом тривалого часу при температурі, що перевищує 0°C, то м'ясо риби псується завдяки розвитку грам-негативних бактерій роду *Pseudomonas*, *Achromobacter* та *Vibrio* (Herbert and Shewan, 1976).

7.5. ЯКІСТЬ МОРСЬКИХ ПРОДУКТІВ

Морські продукти багаті на високоякісні добре засвоювані білки та важливими неорганічними речовинами. На внутрішню якість морського продукту впливає ділянка продукту, яка продається, метод обробки та приготування продукту, сезон збирання продуктів, стать тварини, видова належність.

Важливим параметром якості є свіжість продукту - яка визначається періодом часу між збиранням продукту та його зберіганням, обробкою та продажем. Залежно від тривалості цього часу в продукті відбуваються зміни біологічних, хімічних, мікробіологічних та фізичних характеристик, що призводять до змін зовнішнього вигляду, аромату та текстури продукту.



8. БЕЗПЕКА М'ЯСА РИБИ ТА МОРСЬКИХ ПРОДУКТІВ

8.1. ОСНОВНІ ЗАБРУДНЮВАЧІ М'ЯСА РИБИ

Вуглеводні є одним з основних забруднювачів м'яса риби. Вони потрапляють в організм риби з водного середовища внаслідок забруднення останнього нафтопродуктами. Є дані, що вуглеводні викликають псування м'яса кефалі (*Mugil cephalus*), що призводить до істотних економічних збитків (Sidhu et al., 1970). Такі вуглеводні як 2, 4, 10, 14-тетраметилпентадекан та 3, 7, 11, 15-тетраметилгексадекан знайдені у великих кількостях в організмі омарів та крабів. Поліциклічні ароматичні вуглеводні (гексахлорциклогексан, дихлородифенілтрихлороетан) часто знаходять у морських седиментах, які споживаються рибою та молюсками. Токсичними для живих організмів є також багатохлористі біфеніли, дібензо-р-діоксини, дібензофурані.

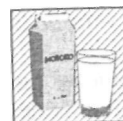
Важкі метали (миш'як, кадмій, свинець, ртуть, селен) потрапляють в організм людини внаслідок споживання риби та морських продуктів, де вони накопичуються до високих концентрацій. Відомо, що поблизу Куби морські мешканці містять важкі метали в значно більшій кількості, ніж морська вода: так, наприклад, рівень цинку в організмі устриць у 10000 разів перевищує рівень у морській воді, кадмію - в 30000 разів, міді - в 14000 разів. Особливо токсичними є такі органічні сполуки ртуті як метилртуть. Сполуки, що містять ртуть, здатні викликати захворювання людини. Прикладом може бути хвороба Мінімата, яка спостерігалася серед мешканців узбережжя затоки на півдні Японії через отруєння ртутними сполуками, що знаходилися в рибі.

8.2. БЕЗПЕКА МОРСЬКИХ ПРОДУКТІВ

Устриці та молюски фільтрують морську воду, накопичуючи патогенні бактерії, а також вживають деякі типи морських водоростей, які утворюють різноманітні нейротоксини. Внаслідок цього в організмах морських мешканців утворюються паралізуючі та отруйні речовини, небезпечні для здоров'я людини.

Морський продукт вважається небезпечним, якщо після покупки або під час використання він не є корисним або викликає захворювання. Причиною небезпечності можуть бути наявність мікроорганізмів, природ-

но присутніх у продукті (паразити або віруси) або перенесених у продукт після його ловлі, а також отруєння хімікатами. У процесі обробки морських продуктів у них можуть бути внесені нітрозаміни, продукти хлорування, бромовання та йодування, сульфіти, залишки озонування. Крім того, аквакультура може бути отруєна антибіотиками, нітрофуранами та сульфонамідними препаратами. Можна згадати як приклад, що наведений у розділі 35.4.6, додавання перед транспортуванням у морську продукцію вибілювальних речовин або сульфату міді з метою позбавлення продуктів неприємного запаху.



9. ПАРАМЕТРИ ЯКОСТІ МОЛОКА ТА МОЛОЧНИХ ПРОДУКТІВ

9.1. ВНУТРІШНІЙ СКЛАД МОЛОКА

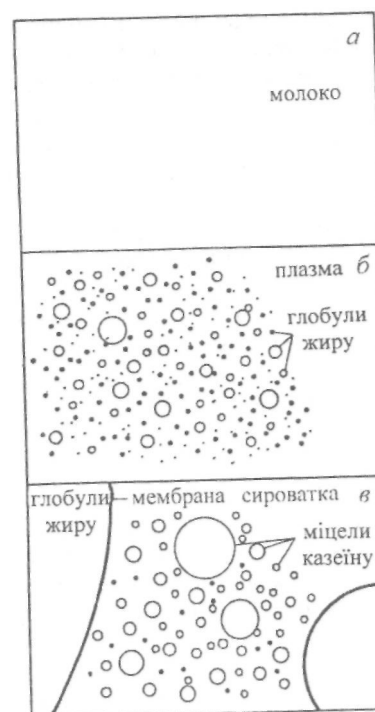


Рис. 9.1. Внутрішня структура молока, що спостерігається при різних збільшеннях зображення: а – молоко як біла непрозора рідина (збільшення $\times 5$); б – сферичні жирові кульки на фоні непрозорої плазми (збільшення $\times 500$); в – жирові кульки, що оточені мембраною, плазма, що містить міцели казеїну та непрозора сироватка, що містить численні частинки (збільшення $\times 50000$) (Walstra and Jenness, 1984)

Найціннішим продуктом харчування ссавців і, зокрема, людини є молоко. В ньому у найбільш сприятливих співвідношеннях містяться всі необхідні для здоров'я та нормального розвитку речовини, які легко засвоюються і сприяють нормалізації обміну речовин. Проте хімічний склад молока непостійний і залежить від впливу багатьох факторів. Крім того, виготовлення молочних продуктів потребує строгого дотримання необхідної технології, а отже, відповідного співвідношення його складових частин. Все це вказує на необхідність постійного контролю якісних показників молока та продуктів, які з нього одержують.

Молоко є складною системою, основні компоненти якої - жир, білок, лактоза, вітаміни, мінеральні речовини тощо - можуть існувати у колоїдному або розчиненому у воді стані. Типове молоко корів європейських порід містить 87% води, 3,8% жиру, 3,4% білків, 4,5% цукрів (лактози тощо) та 1,3% твердих речовин.

Жир. Це неоднорідна за своїм складом речовина, яка складається із суміші *гліцеридів* (основним є тригліцерид) та *жирних кислот*. Жир у молоці знаходиться у вигляді жирових кульок, розміри яких коливаються від 0,1 до 10 мкм. У цілому ж розміри жирових кульок можна описати деяким розподі-

лом, форма й амплітуда якого залежать від ряду параметрів – породи тварини, умов годівлі та утримання.

Білки. Основна частина азотистих речовин молока – це білкові речовини, що представлені насамперед казеїном (2,3–2,9%), β -лактоглобуліном (0,2–0,4%), α -лактальбуміном (0,07–0,2%), імунними глобулінами (0,01–0,1%) й іншими речовинами (0,1–0,2%) (Овчинников и Горбатова, 1974). Казеїн знаходиться в молоці у вигляді міцел, розміри яких коливаються від 10 до 300 нм (Walstra and Jenness, 1984). У складі молока β -лактоглобулін, α -лактальбумін та імунні глобуліни, які об'єднуються загальною назвою *сироваткові білки*, представлені ще дрібнішими порівняно з міцелами казеїну частинками розміром від 3 до 6 нм (Walstra and Jenness, 1984).

Вуглеводи. Основним вуглеводом молока є *лактоза* – дисахарид, що складається з глюкози та галактози. Саме лактоза надає молоку солодкий смак.

Вітаміни. Вміст основних вітамінів у молоці залежить від складу кормів, які поїдають тварини. Крім того, деякі вітаміни синтезуються мікроорганізмами у травному каналі тварини. Всі вітаміни поділяють на дві групи: *жиророзчинені* (A, D, E) і *водорозчинені* (B₁, B₂, B₃, PP, B₆, H, фолієва кислота, B₁₂, C).

Зазначені вище та деякі інші речовини входять до складу *сухої речовини* молока. Молоко без жирових кульок називається *плазмою*. Різниця між кількістю сухої речовини і вмістом жиру в молоці становить *сухий знежирений молочний залишок (СЗМЗ)*. Його вміст у молоці досягає від 8 до 10% (Инихов, 1974). Основні структурні елементи молока представлені у табл. 9.1, а їх відносні розміри наведено на рис. 9.1 (Walstra and Jenness, 1984).

Таблиця 9.1

Властивості основних структурних елементів молока (Walstra and Jenness, 1984)

1	Плазма			
	Жирові глобули	Міцели казеїну	Сироватка Глобулярні білки	Сироватка Частилки сироваткових білків
2	3	4	5	
Основні компоненти	Ліпіди	Казеїн, солі, вода	Сироваткові білки	Ліпіди, білки
Вміст (% сухої речовини)	3,8	2,8	0,6	~ 0,01

1	2	3	4	5
Об'ємна частка	0,042	~ 0,06	0,006	~ 0,0001
Діаметр	0,1–10 мкм	10–300 нм	3–6 нм	~ 10 нм
Кількість у 1 мл	10 ¹⁰	10 ¹⁴	10 ¹⁷	10 ¹⁴
Густина, кг/м ³ (20 ⁰ С)	920	1110	1340	1100

9.2. ГУСТИНА МОЛОКА

На густину молока впливають всі компоненти, що входять до його складу і які залежать від породи тварини, а також температура молока. Згідно з вимогами Державного Стандарту України (ДСТУ 3662-97) молоко всіх ґатунків повинно мати густину не менше ніж 1027 кг/м³ за температури 20⁰С.

Для інтервалу температур 1–10⁰С було запропоновано таке співвідношення для визначення густини молока (Watson and Tittsler, 1961):

$$D = 1,003073 - 0,000179t - 0,000368F + 0,003744N, \quad (9.1)$$

де t – температура в градусах Цельсія; F – вміст жиру у відсотках; N – вміст сухого знежиреного молочного залишку.

Для інтервалу температур 10–45⁰С може бути застосована формула (Short, 1955):

$$D = a + bt + ct^2 + dt^3, \quad (9.2)$$

де D – густина в г/см³; a , b , c та d – числові коефіцієнти, що знаходяться з табл. 9.2, а t – температура в градусах Цельсія.

Таблиця 9.2

Значення числових коефіцієнтів для визначення густини молока (Short, 1955)

Продукт	a	b	c	d
Незбиране молоко	3,50·10 ⁻²	-3,58·10 ⁻⁴	4,9·10 ⁻⁶	-1,0·10 ⁻⁷
Збиране молоко	3,66·10 ⁻²	-1,46·10 ⁻⁴	2,3·10 ⁻⁶	-1,6·10 ⁻⁷

Приклад. Визначити масу жирової глобули молока діаметром 10 мкм, якщо її густина становить $1028,5 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Розв'язання. Використовуючи формулу $\rho = m/V$, визначимо масу глобули:

$$m = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^3 \cdot \rho \quad (9.3)$$

Підставляємо числові дані:

$$m = \left(\frac{4}{3}\right) \cdot 3,14 \cdot \left(\frac{10 \cdot 10^{-6} \text{ м}}{2}\right)^3 \cdot 1028,5 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 7 \cdot 10^{-13} \text{ кг.}$$

Приклад. Знайти густину незбираного молока при температурі 20°C .

Розв'язання. Підставляємо числові значення у рівняння (9.2):

$$\rho = 1 + 3,50 \cdot 10^{-2} - 3,58 \cdot 20 \cdot 10^{-4} + 4,9 \cdot 400 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 8 \cdot 10^3 \cdot 10^{-7} = 1 + 350 \cdot 10^{-4} - 71,6 \cdot 10^{-4} + 19,6 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-4} = 1,029 \text{ г} \cdot \text{см}^3.$$

9.3. В'ЯЗКІСТЬ МОЛОКА

Якщо під час руху рідини в ній виникають сили тертя (в'язкість), то таку рідину називають *реальною*.

Рівняння Ньютона. Тангенціальна сила F , що викликає зсув шарів рідини один відносно одного, пропорційна площі S шару, по якому відбувається зсув, та градієнту $\Delta V/\Delta x$ швидкості течії:

$$F = \eta \cdot S \cdot \frac{V}{\Delta x}, \quad (9.4)$$

де η – коефіцієнт динамічної в'язкості. Він характеризує опір рідини зміненню її шарів.

Одиниця вимірювання в'язкості – *Па·с*.

Типові значення в'язкості деяких рідин наведено у табл. 9.3.

Таблиця 9.3

Коефіцієнт в'язкості деяких рідин
(*Fundamentals of Dairy Chemistry, 1988*)

Речовина	Коефіцієнт в'язкості, Па·с	Температура, °C
Суцільне молоко	$1,45 \cdot 10^{-3}$	27
Збиране молоко	$1,42 \cdot 10^{-3}$	25
Збиране молоко	$1,47 \cdot 10^{-3}$	24
Молочна сироватка	$1,16 \cdot 10^{-3}$	24
Вода	$1,781 \cdot 10^{-3}$	0
Вода	$1,306 \cdot 10^{-3}$	10
Вода	$1,002 \cdot 10^{-3}$	20
Вода	$0,798 \cdot 10^{-3}$	30
Вода	$0,653 \cdot 10^{-3}$	40

Рідину, яка в процесі течії підпорядковується рівнянню Ньютона, називають *ньютонівською*. Ньютонівська рідина рухається вздовж трубки як серія концентричних кільцеподібних шарів, швидкості руху яких змінюються за параболічним законом: рідина рухається скоріше вздовж осі і повільніше - при наближенні до стінок трубки.

В'язкість молока як колоїдної системи залежить від об'єму, що займають колоїдні частинки, і визначається за емпіричним рівнянням Ейлера:

$$\eta = \eta_0 \left[1 + \left(\frac{1,25\phi}{1 - \phi / \phi_{\text{макс}}} \right)^2 \right], \quad (9.5)$$

де ϕ – об'ємна частка диспергованих частинок, причому всі частинки повинні мати розміри на порядок більші, ніж молекули рідини (води); η_0 – в'язкість рідини, в якій суспендовані частинки (води з іншими дрібними молекулами); для молока можна прийняти $\eta_0 = 1,02\eta_e$ (де η_e – в'язкість води); $\phi_{\text{макс}}$ є гіпотетична об'ємна частка диспергованих частинок при умові їх щільної упаковки (для молока розумною вважається величина $\phi_{\text{макс}} = 0,9$). Отже, для молока ϕ визначається за виразом:

$$\phi = \phi_{\text{ж}} + \phi_{\text{к}} + \phi_{\text{сб}} + \phi_{\text{л}}, \quad (9.6)$$

де $\phi_{\text{ж}} = 1,11 \text{ мл/г}$ ліпідів у жирових кульках; $\phi_{\text{к}} = 3,9 \text{ мл/г}$ сухого казеїну; $\phi_{\text{сб}} = 1,5 \text{ мл/г}$ сухого білка; $\phi_{\text{л}} = 1 \text{ мл/г}$ лактози (Walstra and Jenness, 1984).

Для незбираного та збираного молока, сметани, концентрованих молочних продуктів $\varphi = 0,6$.

Крім того, на в'язкість молока впливають процеси випаровування, фільтрації та температура (рис. 9.2) (Walstra and Jenness, 1984).

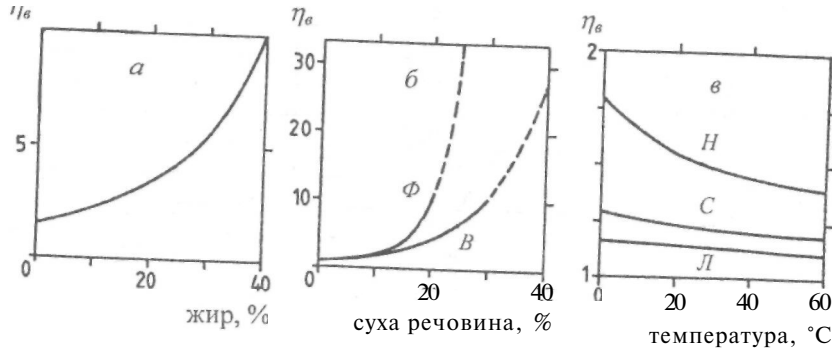


Рис. 9.2. Відносна (порівняно з водою) в'язкість: а - молока та вершків при 40 С залежно від вмісту жиру; б - збираного молока, сконцентрованого завдяки випаровуванню (В) або фільтрації (Ф) залежно від вмісту сухої речовини; в - незбираного молока (Н), сироватки (С) та 5 %-ного розчину лактози (Л) залежно від температури (Walstra and Jenness, 1984)

9.4. КОЛІР МОЛОКА

Молоко - багатокомпонентна суміш частинок, розміри яких відрізняються. Взаємодія оптичного випромінювання з молоком характеризується поглинанням, відбиванням, розсіюванням та перевипромінюванням (флуоресценцією).

Частинки молока мають різні розміри та густу упаковку, через що світло, що падає на молоко, набуває численні розсіювання від частинок поверхневого (товщиною кілька міліметрів) шару молока перед тим, як залишити молоко. Саме цим пояснюється білий колір молока - всі довжини хвиль багаторазово розсіюються на молочних частинках. Якщо розбавити молоко великою кількістю води, воно придбає голубуватий відтінок, оскільки інтенсивність розсіювання оптичного випромінювання на дрібних частинках обернено пропорційна четвертому степеню довжини світлової хвилі.

Молочна сироватка містить рибофлавін, який поглинає у видимій області спектра з максимумом при 470 нм, що надає молоку жовто-зелений відтінок. Мінімум у спектрі відбивання при 460 нм (рис. 9.3)

(Walstra P., Jenness R.) можна пояснити поглинанням присутнього у жирі β -каротином, що надає молоку кремовий відтінок. Гомогенізація молока призводить до зменшення розмірів частинок та збільшення дифузного відбивання, внаслідок чого молоко є білішим. Інтенсивність розсіювання оптичного випромінювання частинками молока залежить від розмірів частинок, їх показника заломлення та від довжини хвилі оптичного випромінювання. Саме через це міцели казеїну у збираному молоці розсіюють блакитне світло інтенсивніше, ніж червоне, що пояснює його блакитний відтінок. Вклад у флуоресценцію молока вносять рибофлавін, максимум випромінювання флуоресценції якого знаходиться при 530 нм, а також амінокислоти білків, серед яких можна виділити триптофан із максимумом випромінювання при 340 нм.

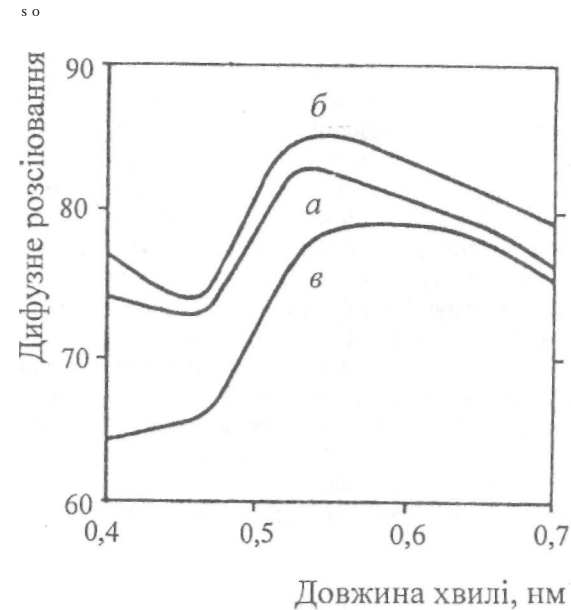


Рис. 9.3. Спектри дифузного розсіювання гомогенізованого молока: а - ненагрітого; б - нагрітого до 130°C протягом 30 с; в - нагрітого до 115°C протягом 40 хв (Walstra and Jenness, 1984)

9.5. АРОМАТ МОЛОКА

Аромат молока визначається комплексним відчуттям запаху та смаку за рахунок присутніх у ньому жиру, білків, лактози та вітамінів, що забезпечують певне відчуття якості.

9.6. ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ

Розглянемо молекулу, розташовану всередині рідини. З різних боків цю молекулу оточує однакова кількість сусідніх молекул, через що результуюча сил, що діють на молекулу, дорівнює нулю. Щодо молекул, які знаходяться в поверхневому шарі рідини, то результуюча сил, що діють на такі молекули, не дорівнює нулю, оскільки концентрація молекул у повітрі над рідиною значно менша концентрації молекул у рідині. Причому, результуюча сила направлена до середини рідини перпендикулярно її поверхні, через що поверхневий шар рідини утворює на всю рідину тиск, який є сумою всіх результуючих сил, що діють на одиницю поверхні рідини. Цей тиск називається *молекулярним* або *внутрішнім*. Для переміщення молекули з глибини рідини в поверхневий шар потрібно затратити роботу, яка здійснюється за рахунок кінетичної енергії молекул і витрачається на збільшення потенціальної енергії цих молекул. Через це молекули поверхневого шару рідини мають більшу потенціальну енергію, ніж молекули усередині рідини. Оскільки рівноважний стан характеризується мінімумом потенціальної енергії, рідина прагне скоротити площу поверхні. Поверхневий шар рідини в цьому разі схожий на еластичну розтягнуту плівку. Напружений стан поверхневого шару рідини називається *поверхневим натягом*; а сили, які зумовлюють скорочення поверхневої плівки рідини, називають *силами поверхневого натягу*. У молоці поверхневий натяг виникає також на межі поділу між плазмою та жировими глобулами.

Сила поверхневого натягу на будь-якій межі поверхні рідини пропорційна довжині межі:

$$F = \sigma \cdot l,$$

де σ – коефіцієнт поверхневого натягу; l – довжина межі рідини.

Коефіцієнт поверхневого натягу чисельно дорівнює силі поверхневого натягу, розрахованій на одиницю довжини межі; він залежить від типу рідини, домішок і температури. З підвищенням температури коефіцієнт поверхневого натягу зменшується, оскільки середня відстань між молекулами рідини збільшується.

Коефіцієнт поверхневого натягу молока при 20°C дорівнює $\sigma = 50 \cdot 10^{-3}$ Н/м (нагадаємо, що для води $\sigma = 72,8 \cdot 10^{-3}$ Н/м). Основними компонентами молока, що впливають на його поверхневі властивості, є білки, жир, фосфоліпіди та вільні жирні кислоти. Величина коефіцієнту поверхневого натягу залежить від температури, хімічного складу та технологічної обробки молока, породи тварини.

9.7. ТЕМПЕРАТУРА ЗАМЕРЗАННЯ

Температура замерзання молока, як і будь-яких водних розчинів, залежить від концентрації розчинених у воді компонентів; математичний вираз, що описує залежність різниці між температурами замерзання розчинника та розчину ΔT_3 від молярної концентрації розчинених речовин C_M , має вигляд (Raoult, 1884):

$$\Delta T_3 = k C_M, \quad (9.8)$$

де k – молярна константа зниження температури ($1,86^{\circ}\text{C}$ для води). Отже, температура замерзання розчину, що містить C_M молів розчиненої речовини у 1000 г води, дорівнює $-1,86 C_M$ (в градусах Цельсія).

Температура замерзання коров'ячого молока знаходиться в межах $-0,512$ – $-0,550^{\circ}\text{C}$, тоді як середнє значення становить $-0,522^{\circ}\text{C}$ (Fundamentals..., 1988). Значення температури замерзання залежить від пори року, режиму годівлі, вмісту води, стадії лактації, породи тварини, теплових стресів, часу дня.

9.8. ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ МОЛОКА

Електричний опір R розчину електроліту характеризує здатність розчину протидіяти протіканню електричного струму. Одиниця вимірювання електричного опору – Ом. Питомий електричний опір ρ розчину електроліту визначається як опір зразка розчину, що має довжину, рівну одиниці, і площу поперечного перерізу, рівну одиниці:

$$\rho = \frac{SR}{l},$$

де S та l – площа поперечного перерізу та довжина зразка відповідно; R – опір зразка, що вимірюється. Одиниця вимірювання питомого опору – Ом·м.

Питома електропровідність розчину електроліту визначається за виразом:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{SR}. \quad (9.10)$$

Одиниця вимірювання σ – $(\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1} = \text{См}\cdot\text{м}^{-1}$. Типові значення питомої електропровідності молока знаходяться в межах 0,40–0,55 $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$ при температурі 25°C.

Значення питомої електропровідності молока залежить від температури (електропровідність змінюється зі швидкістю 0,01 $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}/1^\circ\text{C}$), розведення водою та додавання нейтралізаторів, захворювання тварини маститом, вмісту іонів Na , K та Cl , жирності молока, зміни концентрації та складу молока протягом його обробки.

9.9. ТЕПЛОФІЗИЧНІ ПАРАМЕТРИ МОЛОКА

Коли тіло має температуру, відмінну від температури навколишнього середовища, воно або віддає, або набуває теплової енергії, достатньої для досягнення теплової рівноваги або стаціонарного стану.

Теплоємність тіла C – величина, чисельно рівна кількості теплоти, яку необхідно надавати даному тілу для нагрівання на 1К:

$$C = Q/\Delta T, \quad (9.11)$$

де Q – кількість теплоти, передана тілу для нагрівання на ΔT градусів.

Одиниця вимірювання теплоємності – $\text{Дж}\cdot\text{K}^{-1}$.

Питома теплоємність речовини c – величина, чисельно рівна кількості теплоти, яку необхідно надати даній речовині масою 1кг для нагрівання на 1К:

$$c = \frac{Q}{m \cdot \Delta T}, \quad (9.12)$$

Одиниця вимірювання питомої теплоємності – $\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Питома теплоємність збираного молока лінійно залежить від температури в області від 1 до 50°C, зростаючи від 3906 до 3993 $\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. При температурі 80°C питома теплоємність становить 4052 $\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ для збираного та 3931 $\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ для незбираного молока (Fundamentals..., 1988). Величина питомої теплоємності обернено пропорційна

кількості сухої речовини: для сухого незбираного молока вона змінюється від 1172 до 1340 $\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ в інтервалі температур 18–30°C.

Теплопровідність – перенесення тепла від більш нагрітих тіл до менш нагрітих, що призводить до вирівнювання температури.

Кількість перенесеного шляхом теплопровідності тепла прямо пропорційна градієнту температури (закон Фур'є):

$$\Delta Q = -\lambda \cdot S \cdot \frac{\Delta T}{\Delta X} \cdot \Delta t, \quad (9.13)$$

де ΔQ – кількість теплоти, що переноситься; λ – коефіцієнт теплопровідності ($\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); S – площа; $\frac{\Delta T}{\Delta X}$ – градієнт температури; Δt – проміжок часу.

Коефіцієнт теплопровідності молока залежить від температури (змінюється від 0,5349 $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ при 37°C до 0,6162 $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ при 80°C), вмісту жиру та сухої речовини.

9.10. ПОКАЗНИК ЗАЛОМЛЕННЯ МОЛОКА

Абсолютним показником заломлення середовища називається величина n , що дорівнює відношенню швидкості c поширення світла у вакуумі до швидкості V в даному середовищі:

$$n = \frac{c}{V}. \quad (9.14)$$

Величина показника заломлення молока корови та буйволиці при температурі 20°C змінюється в межах від 1,3440 до 1,3485; молоко вівці та кози характеризується більш високими значеннями показника заломлення. Показник заломлення молочного жиру при 40°C знаходиться в межах 1,4537–1,4552 (Fundamentals..., 1988).

Можна стверджувати, що показник заломлення молока лінійно залежить від вмісту сухої речовини, але кожний компонент демонструє свою залежність показника заломлення від концентрації цього компонента. Ця залежність визначається *питомим інкрементом заломлення r* , який визначають за виразом:

$$\Delta n = \rho \sum m r,$$

де $\Delta n = n(\text{розчин}) - n(\text{розчинник})$; ρ - густина розчину; m - масова частка компонента.

Величини n окремих компонентів молока становлять (мл/г): міцели казеїну - 0,207; сироваткові білки - 0,187; лактоза - 0,140; цукроза - 0,141; інші розчинені речовини - 0,170 (Walstra and Jenness, 1984).

9.11. ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ МОЛОКА

За фізико-хімічними, санітарно-гігієнічними та мікробіологічними показниками якості молоко згідно Держстандарту України розподіляють на три ґатунки: вищий, перший та другий згідно з вимогами, що наведено в табл. 9.4.

Таблиця 9.4

Показники якості молока згідно вимогам Держстандарту України

Назва показника якості, одиниця вимірювання	Норма для ґатунків		
	вищий	перший	другий
Кислотність, °Т	16–17	≤19	≤20
Ступінь чистоти за еталоном, група	I	I	II
Загальне бактеріальне обсіменіння, тис./см ³	≤ 300	≤ 500	≤ 3000
Температура, °С	≤ 8	≤ 10	≤ 10
Масова частка сухих речовин, %	≥ 11,8	≥ 11,5	≥ 10,6
Кількість соматичних клітин, тис./см ³	≤ 400	≤ 600	≤ 800



10. БЕЗПЕКА МОЛОКА ТА МОЛОЧНИХ ПРОДУКТІВ

10.1. ЗАБРУДНЕННЯ МОЛОКА

Забруднювачі - це фізичні речовини (пил, бруд, клітини та частки рослин, волосся тварин, залишки гною), хімічні сполуки (залишки антибіотиків, детергентів, сечі тварин, пестицидів, важких металів), мікротоксини та рослинні токсини, що попадають у молоко під час годівлі, та радіоактивні речовини, які відсутні у молоці у природних умовах. Концентрація цих забруднювачів може бути на рівні мг/кг, через що їх визначення є далеко не простою задачею. У зв'язку з невеликою концентрацією забруднювачів вони є небезпекою з точки зору хронічних захворювань; наслідками впливу цих забруднювачів є мутагенні, канцерогенні та алергічні ефекти. Деякі речовини спричиняють появу небажаного запаху та смаку молока; антибіотики та дезінфекційні речовини спроможні ініціювати хімічні реакції, що призводять до ферментації молока.

Перелік усіх забруднювачів молока та молочних продуктів дуже великий. Відмітимо лише найнебезпечніші з них.

Пестициди. Серед цієї групи забруднювачів слід виділити хлороорганічні пестициди, багато з яких належать до дуже стійких. Вони потрапляють в організм сільськогосподарських тварин при обробці шкірних покривів, у процесі годівлі, внаслідок уведення препаратів при боротьбі з ектопаразитами. Хлороорганічні пестициди нагромаджуються в органах і тканинах, багатих на жири й ліпіди. Граничне значення концентрації цих пестицидів варіює в межах 0,02-1,25 мг на кілограм молочного жиру залежно від типу пестициду.

Багатохлористі біфеніли. Ці сполуки, які схожі на хлороорганічні пестициди за своєю дією, широко використовуються у промисловості, викликаючи забруднення навколишнього середовища.

Пластифікатори. Застосування різноманітних пластмас як пакувальних матеріалів та молочних трубопроводів спричиняє потрапляння деяких токсичних сполук (наприклад, фталатів або антиоксидантів) у молоко.

Детергенти та дезінфекційні речовини. Застосування мийних засобів та дезінфекційних речовин (наприклад, під час лікування маститу) також викликає забруднення молока.

Нітрати та нітроти. Дослідження останніх десятиріч довели, що нітрати та нітроти токсично впливають на організми тварини і людини. Крім того, нітрати є попередниками канцерогенних сполук-нітрозамінів.

Антибіотики. Ці речовини мікробного, тваринного чи рослинного походження, що вибірково пригнічують життєдіяльність мікроорганізмів, утворюють проблеми у процесі ферментації молока та можуть бути небезпечними для здоров'я споживача.

Медикаменти. Під час лікування тварин медичні препарати можуть потрапляти у молоко, а через нього - в організм людини.

Мікотоксини. Токсичні речовини, що утворюються в процесі своєї життєдіяльності певними видами грибів (мікотоксини), викликають захворювання людини і тварин. Особливо небезпечними серед них є афлатоксини - група токсинів-метаболітів, які виробляються плісневими грибами. При хронічній інтоксикації афлатоксинами спостерігається гепато-канцерогенна дія.

Важкі метали. У сільськогосподарському виробництві джерелами важких металів є вихлопні гази автотранспорту (свинець), дорожній пил (свинець, цинк, мідь, кадмій), пестициди (мідь, цинк, кадмій), мінеральні добрива (кадмій, мідь, кобальт, свинець, цинк). Потрапляючи з атмосфери, ґрунту або водою у рослини, а звідти - в організм тварин чи людей, важкі метали є очевидно небезпечними. Вплив зазначених металів на живі організми описано в роботі (Посудін, 1998).

Радіонукліди. У звичайних умовах радіоактивні ізотопи можна знайти в молоці, але в незначних кількостях. Підвищення рівня радіонуклідів у молоці може бути спричинено техногенними катастрофами (такими, як вибух на Чорнобильській АЕС у 1986 р.) або випробуваннями ядерної зброї.

За показниками безпеки молоко всіх ґатунків повинно відповідати вимогам Держстандарту України, які вказані в табл. 10.1.

Таблиця 10.1
Показники безпеки молока згідно вимогам Держстандарту України

Назва показника безпеки, одиниця вимірювання	Гранично допустимий рівень
1	2
Токсичні елементи, мг/кг, не більше ніж:	
Свинець	0,1 (0,05)
Кадмій	0,03 (0,02)
Миш'як	0,05
Ртуть	0,005
Мідь	1,0
Цинк	5,0
Мікотоксини, мг/кг, не більше ніж:	
Афлатоксин В ₁	0,001
Афлатоксин М ₁	0,0005

Продовження табл. 10.1

1	2
Антибіотики, мг/кг, не більше ніж: Антибіотики тетрациклінової групи Пеніцилін Стрептоміцин	0,01 0,01 0,5
Пестициди, мг/кг, не більше ніж: Гексахлоран ГХЦГ (гама-ізомер)	0,05 0,05(0,01)
Нітрати, мг/кг, не більше ніж	10
Гормональні препарати, мг/кг, не більше ніж: Діетилстильбестрол Естрадіол-17	Не допускається 0,0002
Радіонукліди, Бк/кг, не більше ніж: Стронцій-90 Цезій-137	20 100

Примітка. В дужках вказані гранично допустимі рівні для молока, яке використовується для виробництва дитячих і дієтичних продуктів.

10.2. ФАЛЬСИФІКАЦІЯ МОЛОКА

Молоко від різних тварин відрізняється своїм внутрішнім складом (табл. 10.2).

Таблиця 10.2
Внутрішній склад молока від різних тварин (Singhal et al., 1997)

Тварина	Вода	Білки	Лактоза	Жир	Зольність
Корова	87,3	3,4	4,8	3,8	0,7
Коза	87,0	3,5	4,3	4,2	0,9
Вівця	80,7	5,2	4,8	7,9	0,9
Буйволиця єгипетська	82,1	4,2	4,9	8,0	0,8
Буйволиця індійська	82,8	3,6	5,5	7,4	0,8
Верблюдиця	87,6	3,0	3,3	5,4	0,7
Кобила	89,0	2,7	6,1	1,6	0,5
Ослиця	89,0	2,0	6,1	2,5	0,4
Важенка	63,3	10,3	2,5	22,5	1,4
Лама	86,6	3,9	5,6	3,2	0,8
Жіноче молоко (для порівняння)	87,4	1,6	7,0	3,8	0,2

Звичайно, молоко від різних тварин відрізняється як внутрішнім вмістом, так і вартістю. Отже, у виробників молока та молочних продуктів може виникнути спокуса фальсифікувати продукт, що дорого коштує, шляхом розбавлення його водою чи більш дешевим коров'ячим молоком. Наприклад, якщо розбавити козяче молоко коров'ячим, отримана суміш не буде з першого погляду відрізнятися від натурального козячого молока, доки рівень розбавлення не перевищуватиме 15%. Але це розбавлення створить серйозну проблему під час виготовлення сиру, оскільки змінює його органолептичні властивості. Є випадки розбавлення молока водяної буйволиці коров'ячим молоком чи водою при виготовленні такого італійського сиру як моцарелла. Споживання продуктів із незадекларованим молоком може стати причиною алергічних захворювань.

Протягом останніх років значна увага приділяється соєвому молоку та білкам, оскільки вони є альтернативою для вегетаріанців та пацієнтів, які демонструють алергічний відгук на коров'яче молоко. Незважаючи на харчову цінність соєвих продуктів, офіційні кола багатьох країн відмовляються признати законним додавання соєвих білків у коров'яче молоко та молочні продукти.

Ще одним можливим компонентом, що використовується у процесі фальсифікації молока, є сироватка. Концентрати сироваткових білків застосовують як інгредієнти під час виготовлення більш дешевих продуктів порівняно зі знежиреним сухим молоком.

Фальсифікація торкнулася й процесу виготовлення масла: є випадки заміни молочного жиру рослинним або тваринним жиром.

У молочному виробництві температура замерзання молока використовується як індекс фальсифікації молока шляхом розбавлення його водою: додавання 1% води у молоко збільшує температуру замерзання останнього на $0,006^{\circ}\text{C}$, а додавання 1% соєвого молока – на $0,003^{\circ}\text{C}$ (Singhal et al., 1997). Згідно міжнародним нормам, якщо ΔT_3 перевищує $-0,535^{\circ}\text{C}$, молоко вважається натуральним; зміна величини ΔT_3 в межах $-0,530^{\circ}\text{C}$ - $-0,534^{\circ}\text{C}$ повинна насторожити; якщо ΔT_3 знаходиться в межах $-0,525^{\circ}\text{C}$ - $-0,529^{\circ}\text{C}$ – молоко, без сумніву, вважається розбавленим водою.

Для оцінки рівня розбавлення молока водою використовують градуси Цельсія ($^{\circ}\text{C}$) або градуси Хортвета ($^{\circ}\text{H}$). Співвідношення між цими градусами мають вигляд:

$$^{\circ}\text{C} = [(0,1915^{\circ}\text{H}) - 0,0004785]/0,199; \quad (10.1)$$

$$^{\circ}\text{H} = [(0,199^{\circ}\text{C} + 0,0004785)/0,1915]. \quad (10.2)$$

Зв'язок між кількістю води B (%), що додають у молоко, та зміною температури замерзання розчинника та розчину ΔT_3 описується формулами:

$$B (\%) = 100(-0,552^{\circ}\text{C} - \Delta T_3)/(-0,552); \quad (10.3)$$

$$B (\%) = 100(-0,572^{\circ}\text{H} - \Delta T_3)/(-0,572). \quad (10.4)$$

Приклад. Визначити, наскільки зміниться температура замерзання молока у градусах Цельсія при розбавленні його 25% води.

Розв'язання. Підставляємо числові дані у вираз (10.3):

$$25 = 100(-0,552^{\circ}\text{C} - \Delta T_3)/(-0,552);$$

$$-0,552 \cdot 25 = -100 \cdot 0,552^{\circ}\text{C} - 100 \cdot \Delta T_3.$$

Звідки

$$\Delta T_3 = (13,8 - 55,2)/100 = -0,414^{\circ}\text{C}.$$

Контрольне завдання. Визначити, наскільки зміниться температура замерзання молока у градусах Хортвета при розбавленні його 25% води.

Відповідь: $\Delta T_3 = -0,429^{\circ}\text{C}$.



11. ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ЯКІСТЬ МОЛОКА

11.1. ВПЛИВ ОПТИЧНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА АРОМАТ МОЛОКА

Спільна дія оптичного випромінювання ультрафіолетового та видимого діапазонів і хімічних сполук, що спричинює погіршення якості продуктів, називається *фотодеградацією*. Вплив світла на органолептичні та харчові властивості молока досліджуються достатньо інтенсивно (Sattarand deMan, 1975). Застосування методів спектрофлуориметрії та мас-спектрометрії до зразків молока, які знаходилися від 5 до 20 хв під впливом сонячного випромінювання (Parks and Allen, 1977) показало, що основним продуктом фотодеградації рибофлавіну в молоці є люмінохром (7,8-диметилаллоксазин). Дія сонячного випромінювання на молоко протягом 4 г спричиняє руйнування рибофлавіну на 71% (Rivlin, 1975).

Рівень фотодеградації рибофлавіну в молоці залежить від ряду факторів, а саме: довжини світлової хвилі (найбільш руйнівною для рибофлавіну є спектральна область 415-455 нм), інтенсивності світла, тривалості опромінювання, захисних властивостей контейнера, в якому зберігають молоко, відношення площі поверхні молока до об'єму упаковки, температури продукту. Процес фотодеградації рибофлавіну передують індукованому світлом погіршенню аромату молока. Крім того, впливає вміст жиру в молоці - фотодеградація рибофлавіну та вітаміну А проходить більш інтенсивно у збираному молоці, ніж у незбираному, вміст жиру в якому вищий. У цілому, в результаті фотодеградації молоко може мати неприємний запах, який оцінюють як пригорілий, капуста-ний, металевий, маслянистий, картонний (Sattar, deMan, 1975).

11.2. ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРНИХ ФАКТОРІВ НА АРОМАТ МОЛОКА

Процес, що передбачає нагрівання молока до температури, яка не досягає 100°C, з подальшим охолодженням, називається *пастеризацією*. Це є спосіб знезаражування молочних продуктів, оскільки спричиняє загибель мікроорганізмів. Але під час нагрівання молоко та молочні продукти набувають небажаного аромату. Так, якщо нагрівання молока до 73°C протягом 10 секунд (невисокий рівень пастеризації) не впливає на його аромат, то підвищення температури нагрівання до 83°C за той же проміжок часу (високий рівень пастеризації) надає специфічний аромат,

який спричиняється сірководнем. Леткі сполуки сірки утворюються при цьому за рахунок теплового перетворення молочних білків (в основному білків, що знаходяться у мембранах жирових кульок).

Молочні ліпіди є ще одним джерелом індукованих нагріванням побічних ароматів молока. Під впливом тепла звільнюються 2-алканони, лактони та сірчані сполуки. Нагрівання до високих температур при стерилізації молока (115°C за 10 хв) викликає появу таких сполук як малтол, ізо-малтол та фуранони завдяки перетворенню цукрів та внаслідок реакції Майларда, що супроводжується появою сполук, що спричиняють небажаний аромат.

Розвиток мікрофлори (бактерій, дріжджів, грибів) у молоці спричиняє також появу небажаного аромату. Кислий аромат сирого молока пов'язаний із ростом молочнокислих бактерій, що призводять до ферментації лактози. Поява фруктового аромату як сирого, так і обробленого молока викликається бактеріями *Pseudomonas fragi*. Гіркий або гнильний аромат молока обумовлений розвитком психротрофних бактерій, які утворюють протеази - групу ферментів, що каталізує розщеплення білків і пептидів і спричиняє псування молока. Солодовий аромат молока викликається бактеріями *S. lactic var. Maltigenes*.

11.3. ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА КОЛІР МОЛОКА

Дослідженнями японських вчених (Toba et al., 1979) було встановлено, що опромінювання молока сонячним світлом протягом 1-2 г або випромінюванням флуоресцентних або ультрафіолетових ламп протягом 4-5 г спричиняє зміни кольору молока. Крім того, молоко знебарвлюється внаслідок додавання гіпохлориту натрію, який широко застосовується на молочних фермах для дезинфекції. Механізм цих змін пов'язують з деградацією триптофану та тирозину в молочних білках.

Спектр відбивання молока, що підлягало опромінюванню сонячним світлом, та вершків, отриманих з нього, наведено на рис. 11.1 (Toba et al., 1979). Побіління вершків внаслідок опромінювання можна пов'язати із збільшенням відбивання в області 420-510 нм, тоді як коричневому відтінку молоко забов'язане саме зменшенню відбивання в області 500-620 нм, яке домінує над збільшенням відбивання в області 430-480 нм порівняно з контрольними зразками.

Молоко набуває також коричневого відтінку внаслідок додавання гіпохлориту натрію *NaOCl*, що можна пов'язати із зменшенням відбивання на коротких довжинах хвиль (рис. 11.2) (Toba et al., 1979).

Позбутися фотодеградаційних явищ у молоці та молочних продуктах можна за рахунок відповідного підбору спектральних характеристик джерел освітлення в технологічних та складських приміщеннях. Спектральна область випромінювання типових флуоресцентних ламп, що застосовуються у молочному виробництві, становить 450-500 нм. Більш доцільно використовувати жовті флуоресцентні лампи, які не випромінюють світло на довжинах хвиль менших, ніж 540 нм. Слід також рекомендувати упаковку і тару для молочних продуктів, виготовлену з матеріалів, що поглинають випромінювання тієї частини спектра, що спричинює до фотодеградації.

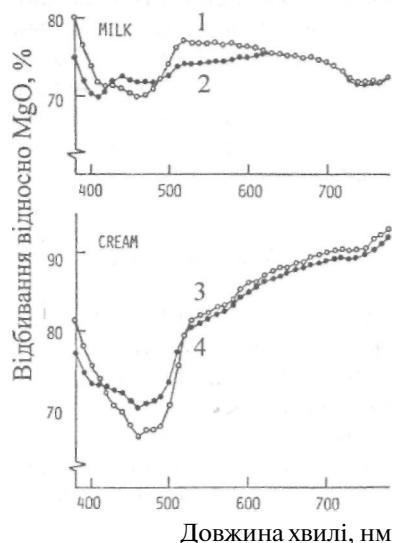


Рис. 11.1. Спектри відбивання: 1 - контрольного зразка молока; 2 - зразка молока, що підлягало опромінюванню сонячним світлом; 3 - контрольного зразка вершків; 4 - зразка вершків, що підлягали опромінюванню сонячним світлом (Toba et al., 1979)

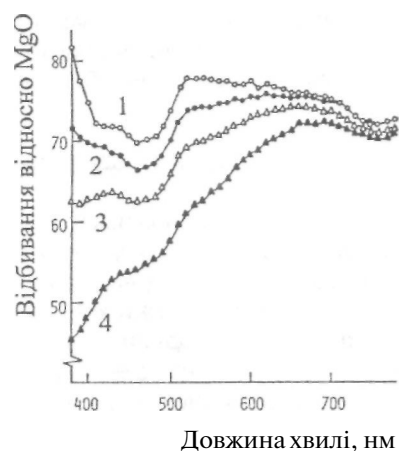


Рис. 11.2. Спектри відбивання молока залежно від концентрації С гіпохлориту натрію: 1 - контрольний зразок; 2-С = 500 мг/л; 3-С = 1000 мг/л; 4-С = 2000 мг/л (Toba et al., 1979)



12. ПАРАМЕТРИ ЯКОСТІ ЯЄЦЬ СВІЙСЬКОЇ ПТИЦІ

12.1. СТРУКТУРА ЯЙЦЯ СВІЙСЬКОЇ ПТИЦІ

Безпека яєць свійської птиці - відсутність токсичної, канцерогенної, мутагенної, алергенної чи іншої несприятливої для організму людини дії харчових яєць при їх споживанні у загальноприйнятих кількостях, межі яких встановлюються Міністерством охорони здоров'я України (Правила..., 2001).

Якість яйця обумовлюється тими характеристиками, що спричиняють зацікавленість споживача. Перед тим, як визначити ці характеристики і методи їх оцінки, слід розглянути структуру та основні компоненти яйця.

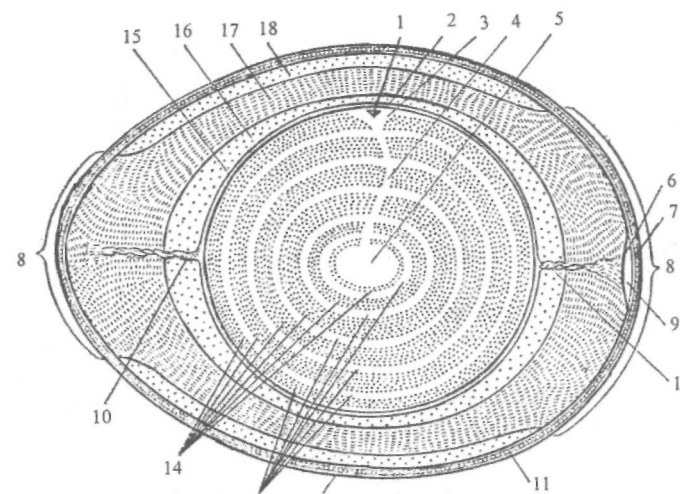


Рис. 12.1. Будова курячого яйця: 1 - бластодиск; 2 - жовткова оболонка; 3 - ядро Пендера; 4 - шийка латебри; 5 - латебра; 6 - білкова оболонка; 7 - підшкаралупова оболонка; 8 - білкова зв'язка; 9 - повітряна камера; 10 - градинки; 11 - шкаралупа; 12 - шкаралупова оболонка (кутикула); 13 - світлий жовток; 14 - жовтий жовток; 15- градинковий шар білка; 16- внутрішній рідкий білок; 17- густий білок; 18- зовнішній білок

Яйце свійської птиці має складну будову. Його фізико-хімічні властивості залежать від виду птиці, породи, віку, умов утримання, годівлі, часу знесення. Основними компонентами яйця є білок, який складається з зовнішнього рідкого білка, середнього густого білка, внутрішнього рідкого білка, градинкового шару білка, та жовток, який містить латекс, бластодиск та концентричні шари світлого та жовтого жовтків (рис. 12.1). Білок та жовток обмежені зовнішньою оболонкою, яка складається з шкаралупи, зовнішньої та внутрішньої оболонок; функції шкаралупи полягають у механічному захисті внутрішнього вмісту яйця та запобіганні бактеріальному вторгненню. Товщина шкаралупи має бути не меншою ніж 0,33 мм для забезпечення безпечного транспортування. Маса основних компонентів яйця становить: білка - близько 60%, жовтка - 30-33% та шкаралупи - 9-12% від загальної маси яйця. Значення маси інкубаційних яєць свійської птиці наведено у табл. 12.1.

Таблиця 12.1
Маса яєць свійської птиці (Правила..., 2001)

Найменування	Маса 1 яйця, г
Курячі	55-65
Цесарині	45-50
Перепелині	8-10
Індичі	70-110
Качині	70-110
Гусячі легких порід	140-190
Гусячі важких порід	150-220

Курячі харчові яйця поділяють залежно від термінів зберігання та якості на дієтичні, термін зберігання яких не перевищує 7 діб, не враховуючи дня знесення, при температурі не вище +20°C і не нижче 0 С, та столові, термін зберігання яких не перевищує 25 діб, не враховуючи дня знесення, при температурі не вище +20°C, а також яйця, які зберігались у холодильнику не більше 120 діб при температурі від 0°C до -2°C і відносній вологості 85-88% (Правила..., 2001).

12.2. ГУСТИНА ЯЙЦЯ

Густина яйця дорівнює відношенню його маси до об'єму. Значення густини яєць свійської птиці наведено у табл. 12.2.

Таблиця 12.2
Механічні параметри яєць сільськогосподарської птиці
(Методические рекомендации, 1986)

Птиця	Густина яйця, г/см ³ , не менше	Індекс форми, %	Одиниці Хау, не менше
Кури яєчних порід	1,080	73-80	80
Кури м'ясних порід	1,075	76-80	75
Індички легких кросів	1,080	70-76	80
Індички важких кросів	1,075	69-75	75
Качки легких кросів	1,078	67-76	80
Качки важких кросів	1,080	67-75	75
Гуски легких порід	1,090	60-70	85
Гуски важких порід	1,095	63-70	80
Цесарки	1,125	75-80	80

Яйце складається з чотирьох основних компонентів, що характеризуються власною густиною: шкаралупи (2,230-2,316 г/см³); жовтка (1,028-1,035 г/см³); білка (1,039-1,042 г/см³) та підшкаралупової оболонки (близько 1,075 г/см³). У цілому, густина яйця (курячого) становить 1,075-1,095 г/см³ (Справочник..., 1983). Оскільки густина шкаралупи майже вдвічі перевищує густину інших компонентів, зрозуміло, що вимірювання густини яйця дає можливість оцінити саме якість шкаралупи. Густина шкаралупи зменшується з часом. Крім того, вона залежить від наявності тріщин та інших механічних пошкоджень. Отже, процедура вимірювання густини дає можливість оцінити якість шкаралупи та яйця відповідно.

Практичне заняття. Для тестування яйця на свіжість спробуйте занурити його у судину з достатньо холодною водою. Якщо яйце лежить на дні - воно свіже; якщо стоїть та гойдається - не зовсім свіже; якщо знаходиться на поверхні - несвіже.

12.3. ЯКІСТЬ ЗОВНІШНЬОЇ ПОВЕРХНІ ЯЙЦЯ

12.3.1. Чистота шкаралупи

Яйця під час насиджування можуть бути забруднені послідом або іншими речовинами, які позбавляють рівень їх якості. Такі яйця, що класифікуються як брудні, не можуть постачатися на ринок. До високоякісних відносяться чисті або з невеликими плямами на шкаралупі яйця; до якісних - ті, що мають помірно локалізоване забруднення, площа якого не перевищує 1/32 загальної поверхні яйця, або розсіяні забруднення,

площа яких не перевищує 1/16 загальної поверхні яйця; до неякісних слід віднести яйця з забрудненою шкаралупою, розміри плям яких перевищують 1/32 для локалізованих забруднень та 1/16 - для розсіяних (Jacob J.P. et al., 2004). Згідно Правилам санветекспертизи України (2001) допускається на шкаралупі дієтичних яєць наявність поодиноких крапок або смужок, а на шкаралупі столових яєць крапок та смужок (слідів від дотику яйця з підлогою клітки або транспортера для збирання яєць) не більше 1/8 їх поверхні; на шкаралупі яєць не допускається наявність кров'яних плям та посліду. Запобігти забрудненню можна за допомогою миття яєць теплою водою з содою (0,1-0,25%), але при цьому збільшується вірогідність потрапляння мікроорганізмів через пори шкаралупи (Лобзов и др., 1987). Більш оправданим шляхом зменшення кількості яєць із забрудненою шкаралупою є підвищення культури утримання птиці.

12.3.2. Форма яйця

Індекс форми характеризує форму яйця і розраховується за формулою (Panda, 1996):

$$I = \frac{B}{A} \cdot 100\%, \quad (12.1)$$

де A і B - поздовжній та поперечний діаметри яйця відповідно (см).

Індекси форми інкубаційних яєць сільськогосподарської птиці наведено у табл. 12.2.

Приклад. Визначити індекс форми курячого яйця масою 58 г, якщо поперечний максимальний діаметр становить 42 мм, а поздовжній - 57 мм.

Розв'язання. Використовуючи формулу (12.1), знайдемо індекс форми яйця:

$$I = \frac{B}{A} \cdot 100\% = (42/57) \cdot 100\% = 74\%.$$

12.3.3. Текстура шкаралупи яйця

Споживач віддає перевагу гладенькій поверхні шкаралупи; яйця з шорсткою або нерівною поверхнею можна віднести до неякісних. Деякі яйця мають прищаву поверхню, обумовлену відкладеним кальцієм. Подряпаність шкаралупи може бути спричинена сковзанням (замість обертання) вологого яйця по металевій підлозі пташника або кігтями квочки.

12.3.4. Цілісність шкаралупи

Шкаралупа всіх яєць повинна мати здоровий непошкоджений вигляд, чистою та цілою, без течі та розбитих місць. Якщо квочка збуджена ополудні або ввечері, вона здатна знести яйця, на шкаралупі яких є тріщини. Наявність борозенок та здуття шкаралупи ослаблює механічну міцність яєць та погіршує їх якість.

12.3.5. Колір шкаралупи

Колір шкаралупи яйця не може вважатися параметром якості через те, що покупці мають різноманітні смаки щодо забарвлених яєць - деякі віддають перевагу великим білим яйцям, тоді як інші - невеликим темно-кремовим. Забарвлення шкаралупи яйця пов'язане з вмістом у ній пігментів - *оопорфірину* та *протопорфірину*, які зумовлюють коричневе забарвлення, й *ооціану*, що відповідає за синій колір. Вміст пігментів залежить від спадкових ознак, рівня несучості, раціону годівлі.

12.4. ЯКІСТЬ ВНУТРІШНЬОГО ВМІСТУ ЯЙЦЯ

12.4.1. Якість білка

Білок істотно впливає на внутрішню якість яйця. Потоншення білка свідчить про погіршення якості яйця. Якщо розбити свіже яйце, жовток напівсферичної форми займає центральну позицію над товстим шаром білка (рис. 12.2, а). Погіршення якості яйця супроводжується зменшенням долі товстого шару білка відносно тонкого шару (рис. 12.2, б). У випадку несвіжого яйця жовток має плоску форму; він розташований над тонким шаром білка (рис. 12.2, в). Значення товщини товстого шару білка яєць сільськогосподарської птиці наведено в табл. 12.3.

Таблиця 12.3

Значення товщини товстого шару білка яєць сільськогосподарської птиці (Справочник..., 1983)

Вид птиці	Висота товстого шару білка, мм
Кури	6-8
Індички	8-12
Гуски	7-Ю
Цесарки	6-6,3
Перепелиці	3,2-3,8

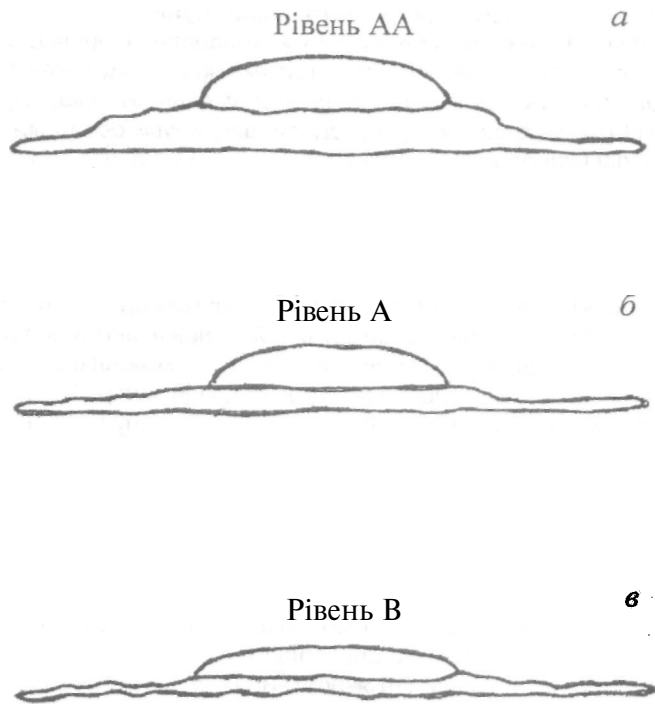


Рис. 12.2. Оцінка внутрішньої якості яйця:
 а - високоякісне яйце; б - яйце з погіршеною якістю;
 в - несвіже яйце (пояснення в тексті)

Близько 1% яєць містять у білку *кров'яні* чи *м'ясні плями*, які виникають завдяки кровотечі дрібних судин у внутрішніх структурах яйця. Зразу ж після знесення температура яйця дорівнює температурі тіла кочки (40,5°C); внаслідок охолодження до навколишньої температури вміст яйця скорочується, що спричинює розділення двох оболонок шкаралупи поблизу широкого кінця яйця та виникнення *повітряної камери*. З часом зберігання яйця внаслідок випаровування величина цієї камери збільшується. Висота повітряної камери залежить від виду і породи птиці, строків зберігання, температури й вологості повітря. Для дієтичних курячих яєць висота повітряної камери повинна бути не більше 4 мм, для столових - не більше 7 мм, для яєць, які зберігалися у хлодильнику - не більше 9 мм. Стан та висота повітряної камери яєць свійської птиці наведено в табл. 12.4.

Таблиця 12.4

Висота повітряної камери яєць свійської птиці (Правила..., 2001)

Найменування	Стан повітряної камери та її висота
Курячі	Нерухома, 4-7 мм
Цесарині	Нерухома, 0,8-1,5 мм
Перепелині	Нерухома, 0,8-1,5 мм
Індичі	Нерухома, 3-3,5 мм
Качині	Нерухома, 3-3,5 мм
Гусячі легких порід	Нерухома, 3,5 мм
Гусячі важких порід	Нерухома, 4,0 мм

Для оцінки якості білка використовують *одиниці Хау*, які визначають за формулою:

$$E_x = 100 \lg(h - 1,7M^{0,37} + 7,6), \quad (12.2)$$

де h – висота товстого шару білка, мм; M – маса яйця, г. Високі значення одиниць Хау відповідають високому рівню якості яєць.

Приклад. Визначити одиницю Хау, якщо висота товстого шару білка дорівнює 8,5 мм, а маса яйця становить 58 г.

Розв'язання: Підставляємо числові дані у формулу (12.2):

$$\begin{aligned} E_x &= 100 \lg(h - 1,7M^{0,37} + 7,6) = 100 \lg(8,5 - 1,7 \cdot 58^{0,37} + 7,6) = \\ &= 100 \lg(8,5 - 7,6369 + 7,6) = 100 \lg 8,46 = 93. \end{aligned}$$

12.4.2. Якість жовтка

Якість жовтка обумовлена його зовнішнім виглядом, кольором, текстурою, міцністю жовткової оболонки та запахом. Жовток свіжого знесеного яйця характеризується округлою формою. З часом жовток поглинає вологу з білка та збільшується за розміром, що ослаблює жовткову оболонку і спотворює його сферичну форму. Поширеним дефектом жовтка є його крапчастість, яка спричиняється неоднорідним розподілом води у жовтку (Polin, 1957) або відділенням жовткової оболонки від градинкового шару білка (Doran and Mueller, 1961). Рівень крапчастості збільшується протягом перших трьох тижнів після знесення. Наявність м'ясних плям також погіршує якість жовтка.

На колір жовтка впливає вміст природних пігментів у кормах для птиці, зокрема, ксантофілів. Поширеними джерелами природних пігментів є кукурудза, її клейковина, люцернове і трав'яне борошно. На засвоюваність пігментів впливає генотип, яєчна продуктивність курей, рівень вмісту вітамінів і кальцію в раціоні.

12.5. ВАДИ ЯЄЦЬ СВІЙСЬКОЇ ПТИЦІ

12.5.1. Вади харчових неповноцінних яєць

Внаслідок візуального дослідження можна виявити такі вади харчових яєць (Правила..., 2001):

"Насічки", "м'ятий бік"- невеликі тріщини з пошкодженою шкаралупою, але з непошкодженими оболонками під шкаралупою (вміст яйця не витікає).

"Тік"- пошкоджена шкаралупа й оболонки під шкаралупою з течєю, але при умові збереження жовтка.

Застосування овоскопи (визначення якості яєць шляхом просвічування овоскопом) дає можливість знайти такі вади як:

"Малу пляму"- наявність однієї або декількох плям під шкаралупою загальним розміром не більше 1/8 поверхні шкаралупи.

"Присушку"- жовток, який присохнув до шкаралупи.

"Виливок"- часткове змішування жовтка з білком.

Органолептичний аналіз яйця спроможний визначити *запашисті* яйця, які мають сторонній швидко зникаючий запах.

12.5.2. Вади нехарчових яєць

За допомогою овоскопи, а в деяких випадках органолептичного дослідження, можна визначити такі вади нехарчових яєць або технічний брак (Правила..., 2001):

"Велика пляма"- наявність плям під шкаралупою загальним розміром більше 1/8 поверхні всього яйця.

"Кров'яна пляма" - наявність на поверхні жовтка або в білку кров'яних включень, які видно при овоскопі.

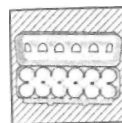
"Красюк"- одноманітне рудувате забарвлення вмісту (повне змішування білка з жовтком).

"Тумак"- зіпсований вміст під дією пліснявих грибків і гнильних бактерій, при овоскопії яйце непрозоре, вміст його має гнильний запах.

"Зелена гниль"- вміст зеленого кольору з різким, неприємним запахом.

"Затхле"- яйце увібрало запах плісняви або має запліснявілу поверхню шкаралупи.

"Міражне"- яйце взяте з інкубатора як незапліднене.



13. БЕЗПЕКА ЯЄЦЬ

13.1. МІКРОБІОЛОГІЧНЕ ЗАРАЖЕННЯ ЯЄЦЬ

Мікроорганізми спроможні здійснювати зараження шкаралупи, проникати через пори шкаралупи та підшкаралупну оболонку в білок та жовток яйця та рости там. Бактерії є більш активними, ніж гриби. Джерелом забруднення є брудна вода, забруднювачі з навколишнього середовища. Серед типових патогенних мікроорганізмів слід виділити бактерії *Salmonella enteritidis*, *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli*, бактерії роду *Pseudomonas*, *Proteus*, *Streptococcus*, *Staphylococcus*, гриби *Penicilium*, *Alternaria*, *Thamnidium*, *Botrytis* та *Mucor*.

Згідно Правилам ветеринарно-санітарної експертизи яєць свійської птиці (2001) передбачаються гігієнічні нормативи якості та безпеки яєць, що зазначені в табл. 13.1.

Таблиця 13.1
Гігієнічні нормативи якості та безпеки яєць (Правила..., 2001)

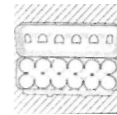
Група продуктів	Показники досліджень	Допустимі рівні, мг/кг, не більше	Примітка
1	2	3	4
Яйця	<i>Токсичні елементи:</i>		
	Свинець	0,3	
	Кадмій	0,01	
	Арсен	0,1	
	Ртуть	0,02	
	Мідь	3,0	
	Цинк	50,0	
	<i>Мікотоксини:</i>		
	Афлатоксин В1	0,005	
	Антибіотики		
	тетрациклінової групи	< 0,01	
	Стрептоміцин	< 0,5	
	Гормональні препарати:		
	Діетилстильбестрол	Не допуск.	
<i>Пестициди:</i>			
Актелік	Не допуск.		
Базудін	Не допуск.		

Продовження табл. 13.1

1	2	3	4
	ДДТ та його метаболіти	0,1	
	Карбофос	Не допуск.	
	Метафос	Не допуск.	
	Ртутевмісні пестициди	Не допуск.	
	Хлорофос	Не допуск.	
	<i>Мікробіологічні показники:</i>		
	Кількість мезофільних аеробних і факультативно-анаеробних мікроорганізмів, КУО в 1 г	$5 \cdot 10^2 - 5 \cdot 10^3$	Яйце куряче дієтичне
	БГКП (колі-форми), маса продукту (г), в якому не допускаються	$5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$	Яйце куряче столове
	Патогенні мікроорганізми, у т.ч. сальмонели, маса продукту (г), в якому не допускаються	0,1	Яйце куряче дієтичне
		0,1-0,01	Яйце куряче столове
		5x25	Яйце куряче дієтичне
		25	Яйце куряче столове
	<i>Радіонукліди, Бк/кг:</i>		
	¹³⁷ Cs	6	
	⁹⁰ Sr	2	

13.2. ФАЛЬСИФІКАЦІЯ ЯЄЦЬ

Фальсифікація яєць полягає у використанні інкубаторських яєць, непригодних для розвитку курчат, для споживання. Процедура змішування свіжих та вибраканих з інкубатора яєць є забороненою. Виявлення таких непригодних яєць можливо за допомогою методу електрофорезу (див. розділ 27.5).



14. ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ЯКІСТЬ ЯЄЦЬ

14.1. ВПЛИВ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА НА ЯКІСТЬ ЯЄЦЬ

Вплив навколишньої температури. Збільшення температури навколишнього середовища призводить до зменшення маси яйця з середньою швидкістю 0,4 г/°C (Ahvar et al., 1982). Аналітичний вигляд залежності маси яйця від температури може бути представлений у вигляді формули (Smith and Oliver, 1972):

$$M = 59,6 - 1,34(0,36i - 9,6) - 0,313(0,36f - 9,6) \quad (14.1)$$

де M - маса яйця в грамах; f - температура навколишнього середовища в градусах Цельсія. Графічний вплив навколишньої температури на масу яйця наведено на рис. 14.1.

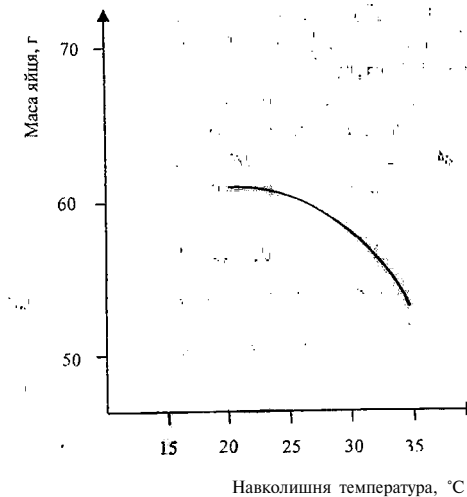


Рис. 14.1. Вплив навколишньої температури на масу яйця (Ahvar et al., 1982)

Приклад. Визначити масу яйця, якщо температура у пташнику становить 20°C.

Розв'язання. Використовуючи формулу (14.1), отримуємо:

$$M = 59,6 - 1,34(0,36-20 - 9,6) - 0,313(0,36-20 - 9,6)^2 = 59,6 - 1,34(-2,4) - 0,313(-2,4)^2 = 59,6 + 3,216 - 1,803 = 61 \text{ г.}$$

Вологість повітря. Є літературні дані (Справочник..., 1983; Wells and Belyavin, 1987) відносно того, що збільшення відносної вологості повітря спричиняє зменшення маси яєць та погіршує якість шкаралупи (хоча вплив вологості слід відокремлювати від впливу температури). Залежність маси курячого яйця від відносної вологості при постійній температурі наведено в табл. 14.1).

Таблиця 14.1
Вплив вологості повітря на зменшення маси яйця (Справочник..., 1983)

Температура,	Відносна вологість, %	Зменшення маси за 5 днів, %	Зменшення маси за 10 днів, %
20	60	1,27	2,33
20	68	0,81	1,48
20	80	0,31	0,72

Вплив фотоперіоду. При використанні близького до природного фотоперіоду необхідно забезпечити спокійні умови утримання птиці з метою запобігання появи тріщин у шкаралупі яєць у перший світловий проміжок, протягом якого відбувається процес кальцифікації шкаралупи. Доведено, що зменшення світлового проміжку від 18 г до 15 г зменшує появу браку шкаралупи на 50% (Poland, 1982). Використання світлового режиму по схемі ЗС:ЗГабо 1С:ЗГ(де С-світло, а І- темрява) призводить до зменшення продуктивності яєць та споживання корму, збільшенню маси яєць та поліпшенню якості шкаралупи (Wells and Belyavin, 1987).

Умови утримання птиці. Режим годівлі, розміри та форма клітки, тип підстилки, система розподілу корму та відносна густина мешканців у пташнику, без сумніву, впливають на якість яєць.

14.2. ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ЯКІСТЬ ШКАРАЛУПИ

Порушення форми шкаралупи спричиняється спадковістю, захворюваннями та віком птиці.

Наявність тонкої пористої шкаралупи можна пов'язати зі спадковими причинами та віком птиці; недостатчею кальцію, фосфору, магнію та вітаміну D_3 у раціоні птиці або помилковою заміною вітаміну D_3 на D_2 ; надмірним споживанням фосфору дорослими птахами; використанням сульфаніламідних препаратів; утриманням птиці при температурах більших, ніж 29-32°C.

Порушення текстури шкаралупи спричиняються спадковими причинами та захворюваннями птиці, надмірним застосуванням антибіотиків та споживанням кальцію, недостатчею міді у раціоні.

Появу крапчастості шкаралупи можуть спричиняти екстремальні рівні вологості, недостача магнію та спадковість.

Зменшення маси шкаралупи пов'язане з підвищенням навколишньої температури через таке співвідношення (Smith and Oliver, 1972):

$$M = 6,8 - 0,25(0,36t - 9,6) - 0,07(0,36t - 9,6)^2, \quad (14.2)$$

де M - маса шкаралупи в грамах; t - температура навколишнього середовища в градусах Цельсія.

Контрольне завдання. Визначити, на скільки зменшується маса шкаралупи яйця внаслідок зміни температури, при якій утримується квочка, від 15°C до 30°C.

Відповідь: на 0,2 г.

14.3. ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ЯКІСТЬ БІЛКА

Збільшення тонкого шару білка пов'язане зі спадковими причинами, високою температурою повітря під час зберігання яєць, захворюваннями та віком птиці, втратами двоокису вуглецю яйцями, високим рівнем ванадію в раціоні.

Позеленіння білка спричинюється присутнім у кормі рибофлавіном (вітаміном B_2), але це природний процес.

Появу кольорових відтінків можна пояснити високим рівнем CO_2 всередині яйця, зберіганням яєць при дуже низьких (0-4°C) температурах, використанням бавовняної олії.

Кров'яні та м'ясні включення спричинюються спадковими причинами, раптовими змінами навколишньої температури, віком птиці, недостатчею вітамінів /Сабо А, порушеннями внутрішньої структури яйця.

14.4. ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ЯКІСТЬ ЖОВТКА

Кров'яні та м'ясні включення спричиняються тими ж факторами, що й у білку.

Зміна забарвлення жовтка визначаються змінами рівня пігментів у раціоні птиці, капілярними черв'яками, захворюваннями птиці.

Крапчастість жовтка може виникнути при використанні у кормі ліків, хімічних препаратів та госиполу, недостачі кальцію, занадто тривалому зберіганню яєць.

Зміна текстури жовтка спостерігається при заморожуванні яєць, споживанні птицею насіння бавовни (*Gossypium*) та канатника Теофраста (*Abutilon theophrasti*), який зростає на кукурудзяних полях.

Появу неприємного запаху можна пояснити використанням інсектицидів та побутових хімікатів, утриманням яєць у холодильнику разом з овочами, фруктами та квітами, процесами пліснявіння.

Спотворення форми жовтка спричиняється зміною температури, терміном зберігання яєць та віком птиці, використанням хімічних препаратів.



15. ПАРАМЕТРИ ЯКОСТІ МЕДУ

15.1. ВИЗНАЧЕННЯ МЕДУ

Мед - це природна солодка субстанція, що виробляється бджолами з нектару рослин, із секретій живих частин рослин або з екскрецій сисних комах, що знаходяться на рослинах, яка збирається, перетворюється завдяки поєднанню з власними специфічними субстанціями, відкладається, накопичується та залишається у вулику для дозрівання та досягнення стиглості. Відповідно, відрізняють *квітковий мед*, що походить від нектару рослин, та *падевий*, що збирається з секретій рослин або з екскрецій комах.

Мед, відділений зі стільників за допомогою центрифугування, сепарації або фільтрації, називається *екстрагованим*.

Нектар - це складна суміш цукрів, що складається в основному з цукрози, левульози та декстрози. Бджола додає у нектар ферменти, після чого переносить продукт із шлунка у комірки вулика для вигодовування личинок. Знову додаються ферменти, комірки запечатуються і починаються процес дозрівання меду. Бджола також збирає *квітковий пилок* - білково-вітамінний корм. Залежно від джерел нектару мед отримує певний колір, запах та аромат. Мед характеризується бактерицидними властивостями, які обумовлюються ферментативною активністю бджоли. Вона додає глюкозооксидазу в мед; продуктом реакції цього ферменту з глюкозою є пероксидаза водню та глюконова кислота, які характеризуються бактерицидним ефектом. Мед - це цілком природний продукт, отже, нічого не може бути вилучено з його складу або додано до нього.

15.2. СКЛАД МЕДУ

Основними компонентами меду є цукри (79,6%) та вода (17,2%). Крім того, мед містить кислоти (0,57%), деякі білки (0,26%), невелику кількість мінеральних речовин (0,17%), пігменти, леткі речовини, цукрові спирти, колоїди та вітаміни. Склад середнього янтарного меду наведено у табл. 15.1.

Таблиця 15.1

Основні компоненти середнього янтарного меду

Компонент	Вміст, %
Вода	17,20
Тверді речовини	79,79
Фруктоза (левулоза)	38,19
<u>Глюкоза (декстроза)</u>	31,28
<u>Цукроза</u>	1,31
Мальтоза	7,31
Вищі цукри	1,50
Азот	0,04
<u>Мінеральні речовини</u>	0,16
Невизначені речовини	3,01
Разом	100,00

Мед - смачний продукт, який є високоенергетичним джерелом харчування. Серед багатьох любителів меду існує думка, що він у значній мірі постачає вітаміни, мінеральні речовини, білки. Але кількість цих компонентів незначна - наприклад, для того, щоб надати організму добову норму вітаміну С, людині треба з'їсти близько 2,5-2,7 кг меду, а для постачання добової норми заліза потрібні 0,5-18 кг меду щоденно.

15.3. МІЖНАРОДНІ СТАНДАРТИ ЯКОСТІ МЕДУ

Якість меду було визначено Європейською Директивою ЄД (Council Directive, 1974) та Кодексом Харчових Стандартів КХС (Codex Alimentarius standard, 1993). Міжнародна комісія по меду, яка була створена у 1996 р., переглянула вміст цих документів протягом останніх років (Codex..., 1993; Proposal..., 1996; Council Directive, 2001; Revised Codex..., 2001) та запропонувала певні параметри якості меду та методи їх оцінки. Серед основних параметрів якості меду слід відзначити: вміст води, зольність, кислотність, вміст гідроксиметилфурфуролу, наявність відновлених цукрів та цукрози, діастазну активність та нерозчинені у воді тверді речовини. Однак, протягом останніх 30 років дуже мало робіт було присвячено оцінці відновлених цукрів та зольності. Замість цих параметрів було запропоновано використовувати оцінку загального вмісту фруктози та глюкози, вмісту цукрози та електричної провідності меду.

15.4. ВМІСТ ВОДИ

Важливою характеристикою меду є *гігроскопічність* - здатність поглинати й утримувати воду. Вміст води істотно впливає на якість меду. Низький рівень води в продукті запобігає росту диких дріжджів, що знаходяться у меді, оскільки при високій концентрації цукрів вода вилучається з дріжджів завдяки осмосу і дріжджі знаходяться у стані спокою через збезводнювання. Збільшення частки води спричиняє активність дріжджів та стимулює процеси ферментації. Згідно міжнародним стандартам, максимально допустимий рівень води у меді становить 21 г/100г.

15.5. ЗОЛЬНІСТЬ

Вміст золи використовують як критерій ботанічного походження меду, оскільки квітковий мед характеризується меншим рівнем зольності, ніж падевий. На даний час вимірювання цього параметру замінено оцінкою електропровідності меду.

15.6. КИСЛОТНІСТЬ

Кислотність меду істотна, хоча й маскується солодкістю. Рівень рН меду варіює від 3,4 до 6,0; середнє значення становить 3,9 (McCoppell et al., 2004). Первинними кислотами меду є глюконова кислота; до інших можна віднести лимонну, яблучну, бурштинову, мурашину, оцтову, масляну, молочну та різні амінокислоти. Вміст та різноманіття кислот визначає характер аромату меду. Високі рівні кислотності меду (рівень рН меду варіює від 3,2 до 4,5 з середнім значенням 3,9) визначають його бактеріцидні властивості. Допускається кислотність меду, що не перевищує 40 мекв/кг згідно стандарту *ЕД* та 50 мекв/кг - згідно стандарту *КХС*.

15.7. ВМІСТ ПДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛУ

Цей параметр якості є найважливішим із точки зору оцінки свіжості меду та його перегріву. Пдроксиметилфурфурол (ГМФ) практично відсутній у свіжому меді, але його кількість зростає протягом старіння продукту. Кількість ГМФ залежить також від рівня *pH* та температури зберігання меду. За міжнародними стандартами максимально допустимий рівень ГМФ становить 40 мг/кг (*ЕД*) та 50 мг/кг (*КХС*).

15.8. ДІАСТАЗИ А АКТИВНІСТЬ

Діастаза - це фермент, який сприяє розщепленню крохмалю; діастазне число є кількісним показником натуральності та якості меду. Значення діастазного числа можуть коливатися від 5 до 23 одиниць Готе (більш детально ознайомитися з процедурою визначення діастазного числа можна в роботі (Посудін, 1995)). За міжнародними стандартами мінімально допустимий рівень діастазного числа становить 3 (*ЕД*) та 8 (*КХС*).

15.9. НЕРОЗЧИНЕНІ У ВОДІ ТВЕРДІ РЕЧОВИНИ

Вимірювання вмісту нерозчинених у воді твердих речовин дає можливість оцінити рівень домішок у меді, серед яких одне з основних місць посідає віск. За міжнародними стандартами рівень нерозчинених у воді твердих речовин у меді дорівнює 0,1 г/100г.

15.10. ВМІСТ ЦУКРІВ

Основними цукрами є фруктоза (38,2%) та глюкоза (31,3%), які легко засвоюються організмом. До інших цукрів відносяться мальтоза (7,3%) та цукроза (1,3%). В цілому, абсолютна та відносна кількість цукрів у продукті визначається флористичним ареалом, що відвідується бджолою, та умовами зберігання меду. За міжнародними стандартами максимально допустимий рівень загального вмісту фруктози та глюкози становить 60 г/100г (*ЕД*) та 45г/100г (*КХС*).

15.11. ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ МЕДУ

Електропровідність - це здатність тіла пропускати електричний струм під впливом електричного поля, а також фізична величина, що кількісно характеризує цю здатність. Одиниці електропровідності - *сіменс* ($1\text{Ci} = 1\text{Om}^{-1}$); питомої електропровідності - $\text{Ci}\cdot\text{m}^{-1}$. Електропровідність меду є критерієм його ботанічного походження. Крім того, цей параметр залежить від рівня зольності та кислотності продукту. Між питомою електропровідністю та зольністю меду є співвідношення (Bogdanov et al., 2001):

$$C = 0,14 + 1,743, \quad (15.1)$$

де С - питома електропровідність (мСі*см⁻¹); З - зольність (г/100г). За міжнародними стандартами рівень питомої електропровідності не може перевищувати 0,8 мСі*см⁻¹ для квіткового меду та суміші квіткового та падевого медів, тоді як для падевого меду рівень питомої електропровідності мусить бути більшим ніж 0,8 мСісм⁻¹.

15.12. АМЕРИКАНСЬКІ СТАНДАРТИ ЯКОСТІ МЕДУ

Згідно зі стандартами, що прийняті в США (United States Standards.,! 985), для оцінки якості меду застосовують такі критерії:

Відсутність дефектів - рівень відсутності частинок стільників, прополісу та інших дефектів, що можуть бути суспендовані або відкладені у меді. Передбачаються такі рівні: *практично вільний ПрВ* (у меді практично відсутні дефекти, що впливають на зовнішній вигляд та істивні властивості продукту), *помірно вільний ПмВ* (мед містить дефекти, які не впливають істотно на зовнішній вигляд та істивні властивості продукту) та *терпимо вільний ТВ* (мед містить дефекти, які не впливають серйозно на зовнішній вигляд та істивні властивості продукту) від дефектів мед.

Аромат - означає пахучість та запах меду. Передбачаються такі рівні: *добрий аромат із домінуючим ароматом квіткового джерела (ДА)*; *помірно добрий аромат із домінуючим ароматом квіткового джерела (ГДА)*; *терпимо добрий аромат із домінуючим ароматом квіткового джерела (ТДА)*.

Прозорість - чистота меду та відсутність у ньому повітряних пухирців, пилку та інших частинок, суспендованих у продукті. Передбачаються такі рівні: *чистий Ч* (мед містить повітряні пухирці, що не впливають істотно на зовнішній вигляд продукту, або слідову кількість крупинок пилку та інших дрібних частинок суспендованої речовини, які не впливають на зовнішній вигляд продукту), *помірно чистий ПмЧ* (мед містить повітряні пухирці, крупинки пилку та інші дрібні частинки суспендованої речовини, які не впливають істотно на зовнішній вигляд продукту), *терпимо чистий ТЧ* (мед містить повітряні пухирці, крупинки пилку та інші дрібні частинки суспендованої речовини, які не впливають серйозно на зовнішній вигляд продукту).

Всі ці параметри оцінюються кількісно за 100-бальною шкалою:

Запах та аромат	50
Відсутність дефектів	40
Прозорість	10
Разом	100

Крім параметрів якості застосовують ще один аналітичний параметр, а саме *вміст розчинених твердих речовин*, який визначають за допомогою рефрактометра при температурі 20°C. Значення показника заломлення, відповідного вмісту твердих речовин та вологості меду наведено у табл. 15.2.

Таблиця 15.2

Величини показника заломлення, відносного вмісту розчинених речовин та вологості меду (температура 20°C)

Показник заломлення, 20°C	Розчинні тверді речовини, %	Вологість, %	Показник заломлення, 20°	Розчинні тверді речовини, %	Вологість, %
1	2	3	4	5	6
1,4817-1,4818	78,1	21,9	1,4930-1,4932	82,6	17,4
1,4819-1,4820	78,2	21,8	1,4933-1,4934	82,7	17,3
1,4821-1,4823	78,3	21,7	1,4935-1,4936	82,8	17,2
1,4824-1,4825	78,4	21,6	1,4937-1,4939	82,9	17,1
1,4826-1,4828	78,5	21,5	1,4940-1,4941	83,0	17,0
1,4829-1,4830	78,6	21,4	1,4942-1,4944	83,1	16,9
1,4831-1,4833	78,7	21,3	1,4945-1,4946	83,2	16,8
1,4834-1,4835	78,8	21,2	1,4947-1,4949	83,3	16,7
1,4836-1,4838	78,9	21,1	1,4950-1,4951	83,4	16,6
1,4839-1,4840	79,0	21,0	1,4952-1,4954	83,5	16,5
1,4841-1,4843	79,1	20,9	1,4955-1,4957	83,6	16,4
1,4844-1,4845	79,2	20,8	1,4958-1,4959	83,7	16,3
1,4846-1,4848	79,3	20,7	1,4960-1,4962	83,8	16,2
1,4849-1,4850	79,4	20,6	1,4963-1,4964	83,9	16,1
1,4851-1,4853	79,5	20,5	1,4965-1,4967	84,0	16,0
1,4854-1,4855	79,6	20,4	1,4968-1,4969	84,1	15,9
1,4856-1,4858	79,7	20,3	1,4970-1,4972	84,2	15,8
1,4859-1,4860	79,8	20,2	1,4973-1,4975	84,3	15,7
1,4861-1,4863	79,9	20,1	1,4976-1,4977	84,4	15,6
1,4864-1,4865	80,0	20,0	1,4978-1,4980	84,5	15,5
1,4866-1,4868	80,1	19,9	1,4981-1,4982	84,6	15,4
1,4869-1,4870	80,2	19,8	1,4983-1,4984	84,7	15,3
1,4871-1,4873	80,3	19,7	1,4985-1,4987	84,8	15,2
1,4874-1,4875	80,4	19,6	1,4988-1,4990	84,9	15,1
1,4876-1,4878	30,5	19,5	1,4991-1,4993	85,0	15,0
1,4879-1,4880	80,6	19,4	1,4994-1,4995	85,1	14,9
1,4881-1,4883	80,7	19,3	1,4996-1,4998	85,2	14,8

Продовження табл. 15.2

1	2	3	4	5	6
1,4884–1,4835	80,8	19,2	1,4999–1,5000	85,3	14,7
1,4886–1,4838	80,9	19,1	1,5001–1,5003	85,4	14,6
1,4889–1,4890	81,0	19,0	1,5004–1,5005	85,5	14,5
1,4891–1,4893	81,1	18,9	1,5006–1,5008	85,6	14,4
1,4894–1,4896	81,2	18,8	1,5009–1,5011	85,7	14,3
1,4897–1,4898	81,3	18,7	1,5012–1,5013	85,8	14,2
1,4899–1,4901	81,4	18,6	1,5014–1,5016	85,9	14,1
1,4902–1,4903	81,5	18,5	1,5017–1,5018	86,0	14,0
1,4904–1,4906	81,6	18,4	1,5019–1,5021	86,1	13,9
1,4907–1,4908	81,7	18,3	1,5022–1,5024	86,2	13,8
1,4909–1,4911	81,8	18,2	1,5025–1,5026	86,3	13,7
1,4912–1,4913	81,9	18,1	1,5027–1,5029	86,4	13,6
1,4914–1,4916	82,0	18,0	1,5030–1,5031	86,5	13,5
1,4917–1,4918	82,1	17,9	1,5032–1,5034	86,6	13,4
1,4919–1,4921	82,2	17,8	1,5035–1,5037	86,7	13,3
1,4922–1,4923	82,3	17,7	1,5038–1,5039	86,8	13,2
1,4924–1,4926	82,4	17,6	1,5040–1,5042	86,9	13,1
1,4927–1,4929	82,5	17,5	1,5043–1,5044	87,0	13,0

Як приклад можливого рейтингу фільтрованого меду наведемо табл. 15.3.

Таблиця 15.3

Оцінка якості фільтрованого меду за стандартами США

	Фактори	Рівень А	Рівень В	Рівень С	Поза стандартом
Аналітичний параметр	Кількість розчинених твердих речовин	81,4	81,4	80,0	Нижче рівня С
Параметри якості	Відсутність дефектів	<i>ПрВ</i>	<i>ПмВ</i>	<i>ТВ</i>	Нижче рівня С
	Бали	37–40	34–36	31–33	0–30
	Запах та аромат	<i>ДА</i>	<i>ПДА</i>	<i>ТА</i>	Нижче рівня С
	Бали	45–50	40–44	35–39	0–34
	Прозорість	<i>Ч</i>	<i>ПмЧ</i>	<i>ТЧ</i>	Нижче рівня С
Бали	8–10	6–7	4–5	0–3	

Колір екстрагованого меду не є параметром якості, але передбачаються певні позначення кольору (табл. 15.4).

Таблиця 15.4

Позначення кольору екстрагованого меду

Колір згідно позначенням Міністерства сільського господарства США	Стандарти кольору США	Шкала Пфанда, мм	Оптична густина
Водянисто-білий	Водянисто-білий або світліший	8 та менше	0,0945
Екстрабілий	Від водянисто-білого до екстрабілого	8-17	0,189
Білий	Від екстрабілого до білого	>17-34	0,378
Екстрасвітло-янтарний	Від білого до екстрасвітло-янтарного	>34-50	0,595
Світло-янтарний	Від світло-янтарного до янтарного	>50-85	1,389
Янтарний	Від світло-янтарного до янтарного	>85-114	3,008
Темно-янтарний	Темніший ніж янтарний	>114	-

15.13. УКРАЇНСЬКІ СТАНДАРТИ ЯКОСТІ МЕДУ

Контроль якості меду в Україні здійснюють відповідно до Державного стандарту 19792-87 "Мед натуральний" (табл. 15.5).

Таблиця 15.5

Оцінка якості меду за українськими стандартами

Вміст води, не більше, %	21
Вміст відновних цукрів, % (до безводної речовини, не більше)	82
Діастазне число, мл (1-відсоткового крохмалю на 1 г безводної речовини, не менше)	7
Вміст сахарози, % (до безводної речовини, не більше)	6
Аромат: природний, приємний, від слабкого до сильного, без стороннього запаху	
Смак: солодкий, приємний, без стороннього присмаку	
Якісна реакція на оксиметилфурфурол	Негативна
Механічні домішки	Не допускаються

16. БЕЗПЕКА МЕДУ

16.1. ЗАБРУДНЕННЯ МЕДУ

Серед представників мікрофлори, що зустрічаються в меді, слід згадати *Bacillus alvei*. Ці та інші організми сприяють утворенню токсинів збудником ботулізму *Clostridium botulinum*, що характеризується переважним ураженням нервової системи.

До мікробіологічних забруднювачів можна віднести дріжджі *Saccharomyces*, *Schizosaccharomyces* та *Zygosaccharomyces*, а також гриби *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium* та *Alternaria*.

Бджола під час своїх польотів контролює близько 12 км² території, через що можна стверджувати про її тісний зв'язок з навколишнім середовищем. Токсичні речовини, що викидаються промисловими підприємствами та транспортними засобами, а також агрохімічні препарати, що використовуються у садівництві та сільському господарстві, можуть спричинювати аномалії в поведінці бджіл та деградацію бджолиної сім'ї. Значною небезпекою для людей, які споживають продукти бджільництва, є токсини.

Хоча рівень важких металів у навколишньому середовищі знаходиться в даний час під контролем міжнародних комісій, цілком можливе потрапляння свинцю, міді, цинку та заліза через контакти меду з невдало підібраними металевими контейнерами завдяки переносу іонів меду, якому притаманна певна кислотність (Antonescu and Mateescu, 2001).

Небезпеку для бджіл становлять фосфорорганічні та мікробіологічні інсектициди (Назаров, 1972), хлоровані пестициди, а також високі концентрації тетрацикліну та стрептоміцину - препаратів, що використовуються як бактерицидні засоби (Antonescu and Mateescu, 2001). В сучасних умовах у зразках меду може бути знайдено також антибіотики - сульфонамідні препарати, аміноглікозиди, тетрацикліни, амфеніколи (Bogdanov, 2003). Крім того, можливе потрапляння в мед інсектицидів та фунгіцидів.

До механічних забруднювачів меду відносяться також кристали оксалатів, залишки рослинної тканини та волоски, сажа, органи комах, спори.

Все це свідчить про необхідність розташовувати вулики удаліні від можливих джерел забруднення, підбирати достатньо якісні контейнери для транспортування меду, чітко регламентувати застосування медичних препаратів у бджільництві.

16.2. ФАЛЬСИФІКАЦІЯ МЕДУ

Мед як природний високоякісний продукт, що має високу вартість, є класичним об'єктом фальсифікування. Серед речовин, що додають у склад меду з метою зменшення його собівартості та отримання прибутків, слід відзначити сиропи, цукор, декстрин, крохмаль. Якщо меду продають недозрілими (раннє викачування), то у ньому міститься велика кількість цукру. Часто при продажу до меду додають деяку кількість недозрілого натурального меду, цукровий та кукурудзяний сиропи, патоку, падевий мед. Такий мед є фальсифікованим. Вважається, що мед фальсифікований, якщо вміст сторонніх цукрів у ньому перевищує 7%. Фальсифікація меду спричинює зниження вмісту інвертованого цукру; очевидно, цей показник є основним для оцінки натуральності меду.



17. ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ПАРАМЕТРИ ЯКОСТІ МЕДУ

17.1. КРИСТАЛІЗАЦІЯ

Протягом зберігання меду виникає проблема його гранулювання або кристалізації. На процеси кристалізації меду впливають співвідношення між фруктозою, глюкозою та водою - при підвищенні вмісту слабоборозчиненої глюкози вірогідність кристалоутворення в меді збільшується, тоді як при високому вмісті достатньо розчиненої фруктози мед може досить довго не кристалізуватися. Слід відзначити вплив на процеси кристалізації також й інших компонентів меду, які містяться у менших кількостях - мальтози, що обмежує вплив глюкози, та мелицитози, яка прискорює кристалізацію. Центрами кристалів можуть бути ядра кристалу декстрози, частинки пилу, пилкові зерна рослин. Процес кристалізації починається на межах поділу рідина-повітря або рідина-тверде тіло. Розміри кристалів можуть варіювати від 0,5 мм до 0,04 мм і менше. Кристалізація меду швидко проходить в інтервалі температур 10-15°C; оптимальною для ініціації кристалізації вважається область температур 5-7°C. Процес кристалізації є небезпечним для непастеризованого меду, оскільки концентрація твердих речовин навколо кристалів спричиняє високий рівень вологи (більший ніж 18-19%) в решті меду, що, у свою чергу, прискорює процес ферментації завдяки дії диких дріжджів. Для запобігання кристалізації протягом довготривалого зберігання меду потрібно забезпечити температуру близько - 18°C, при якій не змінюється аромат, колір та смак продукту. При невеликих термінах зберігання меду оптимальною вважається температура 16-26°C.

17.2. НАГРІВАННЯ

Основною небезпекою з точки зору інфекції меду є дики дріжджі, кількість яких може варіювати від 0,1/г до 100000/г (McConnell et al., 2004). Нагрівання меду до температури кипіння з метою запобігання інфекції призводить до вилучення летких речовин, що надають меду неповторний аромат. Тому рекомендовано використовувати такі режими нагрівання: 60°C протягом 22 хв або 65°C протягом 5 хв (White, 1975).



18. ПАРАМЕТРИ ЯКОСТІ ПРОДУКТІВ БДЖІЛЬНИЦТВА

Віск - один із найбільш цінних продуктів бджільництва. До складу воску, що виробляється бджолою *Apis mellifera*, входять (%): насичені та ненасичені складні моноєфіри (35), дієфіри (14), вуглеводні (14), вільні кислоти (12), полієфіри (8) та моноєфіри (4), оксикислоти, триєфіри (3), кислі ефіри (1) та полієфіри (2), вільні спирти (1) (Tulloch, 1980). Згідно з існуючими стандартами, бджолиний пасічний віск характеризується такими показниками: *колір* - білий, світло-жовтий, жовтий, темно-жовтий, сірий; *залах* - природний, восковий; *структура на злами* - однорідна, дрібнозерниста; *температура плавлення* - 61-66°C; *густина* (при температурі 15°C) - 0,958-0,970 г/см³ (густина парафіну та стеарину становить 0,88 і 0,92 г/см³ відповідно); *питомий опір* - (5-20)·10¹² Омм; *діелектрична стала* - 2,4; *показник заломлення* - 1,4398-1,4451.

Прополіс, клей бджолиний - продукт життєдіяльності бджіл, яким вони заліплюють щілини вулика, прикріплюють стільники, полірують комірці тощо. Бджоли збирають прополіс з дерев або кущів; вважається, що склад продукту після цього не змінюється. До складу прополісу входять (%): смоли - 50-80; ефірні масла та леткі речовини - 4,5-10,5; віск - 12-50; вуглеводи, дубильні речовини - 4-10,5; пилки - 5-10; механічні домішки - 15 (Поправко, 1969). До основних параметрів якості прополісу слід віднести: *агрегатний стан* - у свіжому вигляді м'який, клейкий, смолистий; *колір* - коричнево-бурий, зеленувато-жовтий, темно-зелений (після року зберігання - темний або чорний); *запах* - специфічний, ароматний, може нагадувати запах берези, бруньок тополі, меду, ваніліну); *смак* - гіркий, гірко-пекучий; *температура плавлення* - 60; 80; 80-104; 90-106°C; *зольність* - 62-118%; *вологість* - 21%.

Маточне молочко - це корм, яким бджоли забезпечують личинку у процесі виведення матки, що знаходиться у спеціальній комірці - маточнику. Ця субстанція має відносно сталий склад; основними компонентами маточного молочка бджоли *Apis mellifera* є (%): вода (57-70), білки (17-45), цукри (18-52), ліпіди (3,5-19), мінеральні речовини (2-3), зола (1), ферменти та вітаміни (Lercker et al., 1982). Маточне молочко

має високу біологічну активність, сприяє відновленню обміну речовин та живленню тканин в організмі бджіл і, отже, забезпечує життєдіяльність бджолоїної сім'ї. Завдяки високій харчовій цінності маточного молочка маса матки у вулику збільшується у 1300 разів за 6 днів. Все це приваблює високу зацікавленість до цього продукту як харчової добавки або косметичного компонента - щорічне виробництво маточного молочка становить 500-600 тонн.

Основними показниками якості маточного молочка є: *консистенція* - пасто- або сметаноподібна; *колір* - молочно-білий, слабко-кремовий; *смак* - трохи пекучий, кислуватий; *вміст сухої речовини* - 31,2-40,7%; *вологість* - свіжозібраного продукту $60,8 \pm 1,3\%$, давнього $66,6 \pm 0,3\%$ (Вахонина с соавт., 1986).

РОЗДІЛ II

МЕТОДИ ОЦІНКИ ЯКОСТІ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКОЇ ПРОДУКЦІЇ



19. ВИМІРЮВАННЯ ГУСТИНИ РОСЛИННИХ ПРОДУКТІВ

19.1. ФЛОТАЦІЙНИЙ МЕТОД

Розглянемо частинку масою m , об'ємом V і густиною ρ , занурену у рідке середовище з густиною ρ_0 . На цю частинку діють *гравітаційна сила*, яка направлена донизу,

$$F_{zp} = mg = V\rho g, \quad (19.1)$$

і *архімедова сила*, яка направлена догори і чисельно дорівнює *вазі* m_0g рідини, що виштовхнута частинкою:

$$F_0 = m_0g = V\rho_0g. \quad (19.2)$$

Результуюча сила дорівнює:

$$F_p = F_{zp} - F_0 = V\rho g - V\rho_0g = Vg(\rho - \rho_0). \quad (19.3)$$

Якщо $\rho < \rho_0$, результуюча сила направлена догори (процес *випливання*); якщо $\rho > \rho_0$, результуюча сила направлена донизу (процес *седиментації*). Таким чином, доцільно підібрати густину рідини в межах між максимальним та мінімальним значеннями густини продуктів, що сортируються.

У 1950–1952 рр. був запропонований метод сортування картоплі відповідно густині бульб, які занурювали у сольовий розчин густиною $1,0863 \cdot 10^3 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ (Kunkel, 1950). Сучасні прилади містять декілька об'ємів із різними значеннями густини рідини (води, спиртових та со-

льових розчинів, олії) для сортування продуктів на різні класи. Флотаційний метод знайшов своє застосування для сортування картоплі, в тому числі солодкої, гороху, бобів, винограду, вишні, чорниці; крім того, метод застосовується для вилучення яблук з внутрішніми дефектами та цитрусових із пошкодженнями від заморозків (Zaltzman et al., 1987; Abbott et al., 1997). Метод відзначається високим рівнем точності сортування; до недоліків можна віднести забруднення розчину та необхідність миття продуктів перед та після сортування. Використання сольових та спиртових розчинів підвищує собівартість процесу вимірювань та завдає певну небезпеку для довкілля.

19.2. МЕТОД ФЛЮЇДИЗОВАНОЇ ВАННИ

Суть методу полягає у створенні флюїдизації – вимушеного потоку повітря у ванні, заповненою гранульованими частинками (наприклад, піском). Цей потік утворює силу, що протидіє силі тяжіння, внаслідок чого частинки знаходяться у суспендованому стані. Ванна з такими частинками нагадує потік рідини з високим значенням в'язкості. Причому, густину цього потоку підбирають у межах можливих змін густини продуктів, якість яких оцінюють. Величина густини потоку ρ_n визначається за формулою (Douglas and Walsh, 1966):

$$\rho_n = (1 - \varepsilon) \rho_s + \varepsilon \rho_p, \quad (19.4)$$

де ε – частка порожнин у ванні; ρ_s – густина твердих частинок; ρ_p – густина рідини.

Продукти з невисокими значеннями густини виштовхуються на поверхню, тоді як продукти з високими значеннями густини опускаються на дно ванни. Отже, густина потоку ε дуже важливим фактором сортування продуктів. В історичному плані цей метод був використаний спочатку у лабораторних умовах для відділення каміння та ґрунту від картоплі (Zinnovev, 1959); з 80-х років ця методика знайшла своє застосування у виробничих умовах (Zaltzman et al., 1983; 1987). Продуктивність системи сортування становила 8 тонн за годину з ефективністю 99,9%. Слід відмітити, що цей метод доцільно використовувати для розділення матеріалів, густина яких значно відрізняється (наприклад, каміння і картопля). Втім, процедура сортування матеріалів, густина яких відрізняється на незначну величину, є актуальною задачею.

3. СОРТУВАННЯ МАТЕРІАЛІВ ІЗ НЕЗНАЧНОЮ РІЗНИЦЕЮ ГУСТИНИ

Є два можливих підходи щодо сортування продуктів, густина яких відрізняється на незначну величину. Перший підхід передбачає підбір густини твердих частинок такою, щоб вона знаходилася у межах можливих коливань густини продуктів, що аналізуються. Другий підхід передбачає зміну внутрішнього простору між частинками за допомогою зміни швидкості газового потоку - збільшення швидкості газового потоку викликає відповідне збільшення об'єму ванни та зменшення густини її середовища (табл. 19.1).

Таблиця 19.1

Залежність густини продуктів від внутрішнього простору між частинками та густини середовища

Частка внутрішнього простору, ε	Густина твердих частинок ρ_s , г·см ⁻³		
	1,724	1,852	2,128
	Густина потоку ρ_n , г·см ⁻³		
	1,000	1,074	1,234
0,42	0,983	1,056	1,213
0,43	0,966	1,037	1,191
0,44	0,948	1,019	1,170
0,45	0,931	1,000	1,149
0,46	0,914	0,981	1,128
0,47	0,897	0,963	1,106
0,48	0,879	0,944	1,085
0,49	0,862	0,926	1,064

Значення густини, що представлені в даній таблиці, розраховані за допомогою рівняння (19.4) для декількох груп частинок із певною густиною та різних значень внутрішнього простору, який забезпечується зміною швидкості повітряного потоку.

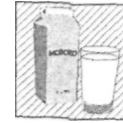
Прилад, призначений для сортування продуктів за густиною, складається з циліндричної камери діаметром 230 мм, у яку через отвори подають потік повітря, який регулюється та вимірюється. Швидкість руху повітря становила 0-0,24 мс⁻¹ при тиску 55 кПа. Як середовище ванни використовували частинки сульфату магнію, густина яких дорівнювала 0,900-0,950 г·см⁻³, а розміри - 150-300 мкм. Циліндр містить чотири шари 8 см, 8-16 мм, 16-24 мм та більше 24 мм. Після заповнення циліндра продуктами та вмикання повітряного потоку відбувається просторовий розподіл продуктів по висоті. Продукти, що знаходяться у певному шарі, вилучаються.



20. ВИМІРЮВАННЯ ГУСТИНИ М'ЯСА ТА М'ЯСОПРОДУКТІВ

Густину великих шматків м'яса (туш, окостей, лопаток) визначають, послідовно зважуючи м'ясо в повітрі та у воді. Якщо масу шматка в повітрі позначити як m_n , а зануреного у воду як m_e , то маса виштовхнутої води буде дорівнювати $m_n - m_e$. З урахуванням густини води ρ_e об'єм виштовхнутої води буде дорівнювати $\rho_e(m_n - m_e)$, а густина шматка

м'яса, що виштовхує воду, визначиться як $\rho_m = \frac{m_n - m_e}{m_n} \rho_e$.



21. ВИМІРЮВАННЯ ГУСТИНИ МОЛОКА ТА МОЛОЧНИХ ПРОДУКТІВ

Густину рідких молочних продуктів, таких як молоко, сироватка, згущене молоко та морозиво визначають за допомогою методів пікнометри, гідрометрії та гідростатичного зважування.

21.1. МЕТОД ПІКНОМЕТРИ

Суть методу полягає у вимірюванні густини як відношення маси речовини до її об'єму. Прилад для реалізації цих вимірювань - *пікнометр*

(від грец. *pyknós* - густий та *metréō* - вимірюю) - скляна судина відповідної місткості; об'єм речовини визначають за допомогою шкали, а масу - шляхом зважування. Поширеними є скляні колбоподібні кулястої чи циліндричної форми пікнометри (рис. 21.1), що закриваються притертою пробкою з капілярним отвором; на шийці пікнометра є кільцева позначка для встановлення рівня рідини (Федишин зі співавт., 2001). Процедура вимірювання густини рідини, що досліджується, складається з визначення:

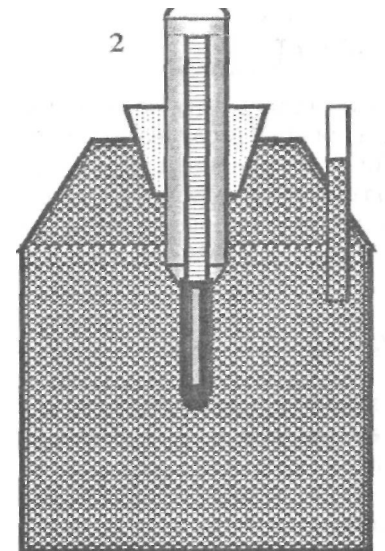


Рис. 21.1. Будова пікнометра:
1 - скляна судина;
2 - термометр;
3 - шийка пікнометра з позначкою

- 1) маси m_0 пікнометра у повітрі;
- 2) маси m_e пікнометра, заповненого дистильованою водою до кільцевої позначки;
- 3) маси m_p пікнометра, заповненого досліджуваною рідиною до кільцевої позначки.

Густину рідини визначають за формулою:

$$\rho_p = \rho_s \frac{m_p - m_0}{m_s - m_0}, \quad (21.1)$$

де ρ_s – густина дистильованої води ($998,2 \text{ кг/м}^3$ при температурі 20°C).

Якщо врахувати повітря, що виштовхується пікнометром, то рівняння для визначення густини рідини матиме такий вигляд:

$$\rho_p = \frac{(m_p - m_0)(\rho_s - \rho_n) + (m_s - m_0)\rho_n}{(m_s - m_0)}, \quad (21.2)$$

де ρ_n – густина повітря ($1,205 \text{ кг/м}^3$ при температурі 20°C).

21.2. МЕТОД ГІДРОМЕТРІЇ

Метод базується на законі Архімеда, згідно з яким на будь-яке тіло, занурене в рідину, діє з усіх боків цієї рідини виштовхувальна сила, яка дорівнює вазі виштовхнутої тілом рідини і направлена вертикально вгору. Прилад, що реалізує цей метод, називається *гідрометр*; він є каліброваною скляною трубкою з рідиною, густину, що визначають, занурюють у вертикальну судину з рідиною. Умова рівноваги за законом Архімеда описується рівнянням:

$$F_A - mg = \rho Vg - mg = 0, \quad (21.3)$$

де F_A – виштовхуюча сила; m – маса рідини, що досліджується; g – прискорення вільного падіння; V – об'єм виштовхнутої трубкою рідини. Звідси можна визначити густину рідини:

$$\rho_p = m/V. \quad (21.4)$$

21.3. МЕТОД ГІДРОСТАТИЧНОГО ЗВАЖУВАННЯ (МЕТОД РІВНОВАГИ ВЕСТФАЛЯ)

Цей метод також базується на реалізації закону Архімеда. Спочатку тверде тіло, густина якого відома, підвішують до коромисла терезів та занурюють у вертикальну судину з дистильованою водою, після чого

добиваються стану рівноваги за допомогою вантажу, що переміщують вздовж коромисла терезів (рис. 21.2). Далі, це тіло знову занурюють у судину, яку на цей раз заповнюють рідиною, густина якої визначається. Знову добиваються стану рівноваги терезів та визначають додаткову масу, потрібну для забезпечення рівноваги. Густину рідини визначають за виразом:

$$\rho_p = \rho_m \frac{m_p}{m_m}, \quad (21.5)$$

де ρ_m – густина тіла; m_p та m_m – маса твердого тіла, зануреного у воду та рідину відповідно.

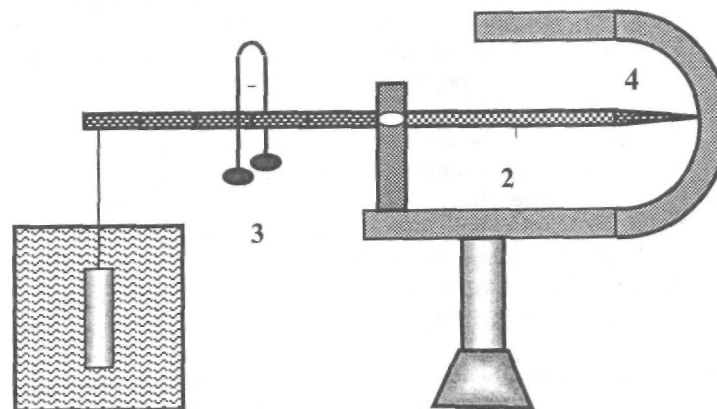


Рис. 21.2. Метод гідрометрії:
1 - тіло; 2 - терези; 3 - вантаж; 4 - шкала терезів

Якщо врахувати повітря, що виштовхується тілом, то рівняння для визначення густини рідини матиме такий вигляд:

$$\rho_p = \frac{m_p}{m_s} \rho_s + \left(1 - \frac{m_p}{m_s}\right) \rho_n, \quad (21.6)$$

де ρ_n – густина повітря.



22. ВИМІРЮВАННЯ ГУСТИНИ ЯЄЦЬ

Для оцінки якості шкаралупи яйця використовують вимірювання відносної густини яйця, яка визначається по відношенню до густини дистильованої води при 4°C. Цей метод, що відзначається простотою, невисокою трудомісткістю та дешевизною, дозволяє простежити за залежністю якості яйця від віку квочки (відносна густина яйця зменшується з часом) або стресових ситуацій. Відносна густина основних компонентів яйця становить: білок-1,038; жовток- 1,032; оболонка - 1,075; шкаралупа - 2,325. Оскільки відносна густина шкаралупи майже вдвічі перевищує вміст решти компонентів, зрозуміло, що вимірювання відносної густини яйця є чудовим індикатором вмісту та якості шкаралупи. Якщо шкаралупа має тріщини чи подряпини, відносна густина зменшується і не перевищує 1,080.

Для вимірювання відносної густини яйця необхідно підготувати три солових розчини, концентрація яких поступово збільшується: 1,070; 1,075; 1,080. Якщо яйце, занурене у розчин, знаходиться на дні, його густина менша, ніж густина розчину; якщо воно випливає, його густина перевищує густину розчину. Таким чином, процедура вимірювань дозволяє сортувати яйця за відотною густиною на чотири групи: <1,070; 1,070-1,075; 1,075-1,080; >1,080.

Практичне завдання. Визначити густину яєць за допомогою соляних розчинів різної концентрації за температури 20°C. Апаратура, матеріали та реактиви: ареометр з поділками від 1,050 до 1,100 г/см³; скляний посуд місткістю 1-3 л; металева ложка; сіль кухонна.

Вимірювання: для аналізу готують 8-10 розчинів різної концентрації з інтервалом 0,005. Кожний розчин готують в окремому посуді, на якому зазначають густину розчину. Для орієнтування користуються розрахунками з таблиці 22.1.

Таблиця 22.1
Залежність густини розчину від кількості солі

Густина, г/см ³	Необхідна кількість солі (г на 1 л води)
1,100	160
1,090	130
1,080	120
1,070	114
1,060	100

Приготовлені розчини перевіряють за допомогою ареометра. Розчини можна зберігати тривалий час, для чого необхідно герметично закрити посуд кришками.

Занурюють яйце у розчин найнижчої густини. Якщо воно потонуло, його переносять послідовно з одного розчину в інший, із слабкого в сильніший доки воно не опиниться у завісі. Це значить, що густина яйця відповідає густині розчину. Результати вимірювання записують у протокол. Після визначення густини яйце занурюють в чисту воду для видалення з поверхні солі.



23. ВИМІРЮВАННЯ ГУСТИНИ МЕДУ

Вимірювання густини меду дає можливість оцінити вміст у ньому води (водність). Для цього суху скляну банку місткістю 1 л зважують, після чого заповнюють її дистильованою водою і знову зважують. Різниця маси банки з водою та без неї дає можливість оцінити масу води. Потім наливають в банку мед до рівня попередньої відмітки з водою і знову зважують банку. Різниця маси банки з медом та без нього дає можливість оцінити масу меду. Поділивши масу меду на масу води, визначають густину меду; вміст води визначають за таблицею 23.1.

Таблиця 23.1
Визначення вмісту води в меді

Густина меду, кг/м ³	Вміст води в меді, %	Густина меду, кг/м ³	Вміст води в меді, %
1444	16	1406	21
1436	17	1402	22
1429	18	1395	23
1422	19	1388	24
1416	20	1381	25



24. МЕХАНІЧНІ МЕТОДИ

24.1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МЕХАНІЧНИХ МЕТОДІВ

Механічні методи передбачають оцінку *механічної деформації* - зміни взаємного розташування множини частинок матеріального середовища, яка призводить до зміни форми та розмірів тіла або його частин і викликає зміну сил взаємодії між частинками, тобто виникнення напружень. Деформацію називають *пружною*, якщо вона виникає і зникає одночасно з навантаженням і не супроводжується розсіюванням енергії. *Пластичною* називається деформація, яка залишається після зняття навантаження і супроводжується розсіюванням енергії. Якщо після зняття навантаження деформація зникає неповністю, її називають *пружнопластичною*; якщо величина деформації явно залежить від часу, але оборотна, вона називається *в'язкопружною*. Деформація викликає в тілі, що деформується, появу сили пружності.

Закон Гука для однобічного розтягу (стиску): *сила пружності F_{np} , що виникає при деформації тіла, пропорційна видовженню цього тіла χ*

$$F_{np} = -kx, \quad (24.1)$$

де k - коефіцієнт пружності, що залежить від розмірів і матеріалу тіла.

Закон Гука може бути сформульований і записаний так: *при невеликих деформаціях, які є пружними, нормальне напруження σ пропорційне відношенню до видовження ε*

$$\sigma = E \cdot \varepsilon, \quad (24.2)$$

де σ - нормальне механічне напруження (Н-м²), яке дорівнює відношенню модуля пружності F_{np} до площі поперечного перерізу S тіла

$$\sigma = \frac{F_{np}}{S};$$

$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$ – відносне видовження тіла; E – модуль Юнга. Модуль Юнга

характеризує пружні властивості речовини; він визначається напруженням, яке виникає при відносній деформації, що дорівнює одиниці.

Залежність механічного напруження σ від відносного видовження ε називається *діаграмою розтягу* (рис. 24.1). Тут можна виділити такі ділянки і характерні точки: точка A називається *межею пропорційності*; вона відповідає максимальному напруженню $\sigma_{пр}$, при якому ще виконується закон Гука; точка B – *межа пружності* – напруження, при якому деформація ще залишається пружною; BC – *область текучості*, де деформація відбувається без збільшення напруження; точка C – *межа текучості*; точка D , що відповідає максимальному напруженню $\sigma_{макс}$ тіла перед руйнуванням, називається *межею міцності*; точка E відповідає *розриву тіла*, який відбувається при меншому ніж $\sigma_{макс}$ напруженні.

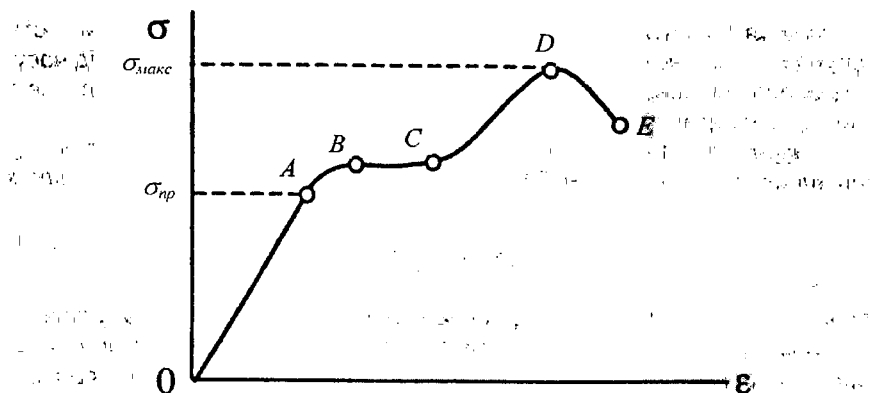


Рис. 24.1. Діаграма розтягу:

σ – напруження; ε – відносне видовження;

точка A – межа пропорційності; точка B – межа пружності ($\sigma_{пр}$);

точка C – межа текучості; точка D – межа міцності ($\sigma_{макс}$);

точка E – розрив тіла

Прикладання рівномірно розподіленої по всій поверхні тіла сили стискування (або розтягування) викликає *деформацію всебічного стискування (розтягування)*. Відносне зменшення (збільшення) об'єму тіла $\Delta V/V$ при цьому визначається за *законом Гука* – при невеликих деформаціях, які є пружними, нормальне напруження σ пропорційне відносному зменшенню (збільшенню) об'єму тіла $\Delta V/V$ під впливом напруження σ :

$$\sigma = K \cdot \frac{\Delta V}{V}, \quad (24.4)$$

де σ – нормальне механічне напруження; $\frac{\Delta V}{V}$ – відносне зменшення

(збільшення) об'єму тіла; K – модуль об'ємної пружності. Модуль об'ємної пружності характеризує пружні властивості речовини; він визначається напруженням, що викликає відносне зменшення (збільшення) об'єму тіла, що дорівнює одиниці.

Тверді тіла крім об'ємної пружності характеризуються пружністю форми, яка проявляється в їхньому опорі деформації зсуву. *Зсувом* називається така деформація твердого тіла, під час якої всі його плоскі шари, паралельні деякій нерухомій площині (*площині зсуву*) не викривлюються і, не змінюючись у розмірах, зміщуються паралельно один одному. Зсув відбувається під впливом дотичної сили, що прикладена до однієї з граней тіла, тоді як протилежна грань закріплена. За *законом Гука зсув* пропорційний дотичному напруженню τ :

$$\tau = G\gamma, \quad (24.5)$$

де G – модуль зсуву; γ – кут зсуву.

Відносне поздовжнє стискування (розтягування) тіла супроводжується його відносним поперечним розширенням (звуженням) $\Delta D/D$, де D – поперечний розмір тіла; ΔD – зміна поперечного розміру тіла. Відношення відносного поперечного розширення (звуження) $\Delta D/D$ до відносного поздовжнього розширення (звуження) $\Delta L/L$ називається *коефіцієнтом Пуассона* μ :

$$\mu = \frac{\Delta D}{D} / \frac{\Delta L}{L}. \quad (24.6)$$

Так, коефіцієнт Пуассона для м'якоти яблука дорівнює 0,21–0,34, а для картоплі – 0,45–0,49.

24.2. МЕТОДИ, ЩО БАЗУЮТЬСЯ НА ВИМІРЮВАННІ СИЛИ

Механічні методи, в основі яких лежить вимірювання сили, можна поділити на методи проникнення, стискування-виштовхування, зсуву, подрібнення, розтягування, кручення та вигину.

24.2.1. Метод проникнення

Суть цього методу полягає в проштовхуванні механічного плунжера в продукт під впливом постійної сили, що забезпечує проникнення плунжера, або з постійною швидкістю проникнення.

Пенетрометр Магнесса-Тейлора. Цей класичний прилад базується на вимірюванні максимальної сили, яку треба прикласти до механічного плунжера, щоб він проникнув у продукт (Magness, Taylor, 1925). Геометрію та розмір плунжера наведено на рис. 24.2. Результати вимірювань пенетрометром (від англ. *penetrate* - проникати) помірно корелюють із твердістю таких продуктів як яблука, огірки, ківі, груші та персики. Цей метод використовують як стандартний для оцінки інших методів. Недоліком методу є те, що зразок руйнується, через що неможливо проаналізувати всю партію продуктів; результати вимірювання залежать від ряду факторів, а саме: від того, з якої ділянки дерева зібрані фрукти - зовнішньої чи внутрішньої; від розмірів продукту (чим більші розміри, тим більш м'який продукт); від температури продукту (нагріті продукти демонструють меншу твердість). Крім того, слід контролювати швидкість стискування продукту.

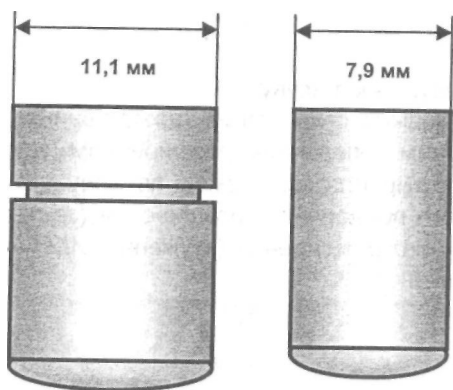


Рис. 24.2. Геометрія та розмір плунжера пенетрометра Магнесса-Тейлора (Magness, Taylor, 1925)

Залежність сили, що забезпечує проникнення плунжера, від відстані, яку проходить плунжер, характеризується певними характерними ділянками. Спочатку ця залежність має лінійний характер, доки не відбудеться проникнення плунжера у зразок; ця точка називається *границею текучості*. Далі крива залежності може зростати, як це спостерігається при тестуванні свіжих яблук (рис. 24.3, а), залишатися на постій-

ному рівні для зрілих груш та персиків або яблук, що зберігалися довгий час при низькій температурі (рис. 24.3, б), спадати у більшості овочів (рис. 24.3, в), або плавно зростати (рис. 24.3, г, д). Типові криві для овочів наведено на рис. 24.4. Результати застосування методу проникнення наведено у табл. 24.1 (Allen, 1932).

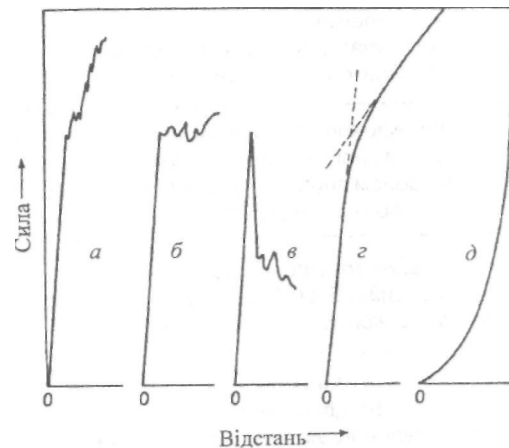


Рис. 24.3. Залежність сили, що забезпечує проникнення плунжера, від відстані, яку проходить плунжер (пояснення в тексті)

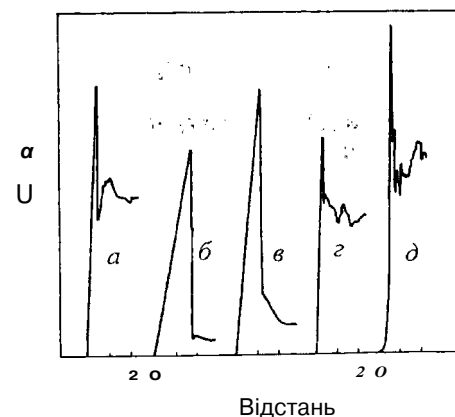


Рис. 24.4. Типові криві залежності сили, що забезпечує проникнення плунжера, від відстані, яку проходить плунжер, для овочів

Таблиця 24.1
Результати оцінки твердості фруктів
за допомогою методу проникнення (Allen, 1932)

Фрукт	Забарвлення	Твердість, Н
Абрикос	Жовтувато-зелений	64,5
	Зеленувато-жовтий	44,5
	Від зеленувато-жовтого до жовтого	31,6
	Від жовтого до оранжевого	18,2
Слива	Від зеленого до солом'яного	58,7
	Від солом'яного до ледве рожевого	40,0
	Від солом'яного до червоного	27,1
	50-75% червоного	21,8
Персик	Від жовтувато-зеленого до жовтого	53,4
	Жовтий, 25-50% червоного	39,1
	Золотисто-жовтий, 25-75% червоного	37,4
Груша	Зелений	54,7
	Блідо-зелений	48,0
	Від блідо-зеленого до жовтувато-зеленого	38,2

Коли плунжер проникає в продукт, відбувається стискування продукту, яке пропорційне площі плунжера, та зсув речовини продукту, пропорційне периметру плунжера. Ці процеси описуються таким рівнянням:

$$F = K_{cm}S + K_{zc}P + C, \quad (24.7)$$

де F – сила, що прикладена до плунжера; K_{cm} – коефіцієнт стискування речовини (Н/мм²); K_{zc} – коефіцієнт зсуву речовини (Н/мм²); S – площа перерізу плунжера (мм²); P – периметр плунжера (мм); C – стала.

Використовуючи плунжери з різними площами перерізу та сталим периметром, можна отримати криву залежності сили F від площі S : нахил цієї кривої дорівнює величині коефіцієнта стискування K_{cm} , тоді як перетин кривої з вертикальною віссю дає можливість визначити величину $K_{zc}P + C$. Якщо використовувати плунжери сталої площі перерізу S , варіюючи периметр плунжера, то крива залежності сили F від периметру P дає можливість визначити величину коефіцієнта зсуву K_{zc} , а перетин кривої з вертикальною віссю дає можливість визначити величину $K_{cm}S + C$ (рис. 24.5). Таким чином було визначено коефіцієнти стискування та зсуву для багатьох продуктів (табл. 24.2).

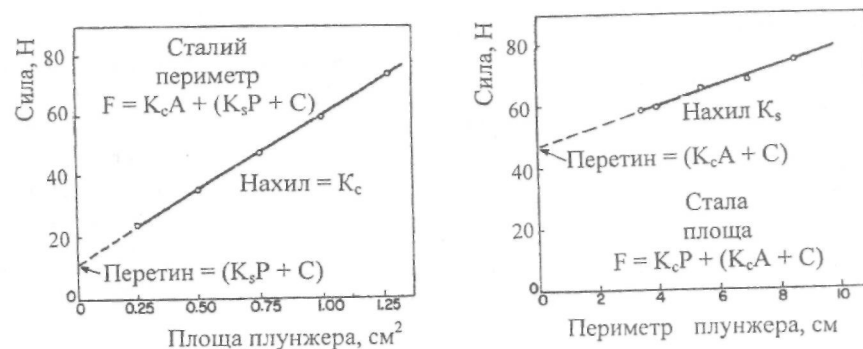


Рис. 24.5. Залежність сили, що забезпечує проникнення плунжера, від:
а - площі перерізу плунжера при сталому його периметрі;
б - периметру плунжера від площі його перерізу (пояснення в тексті)

Оцінка ніжності м'яса. Традиційним методом оцінки твердості та ніжності м'яса м'ясниками є проштовхування пальця у м'ясо. Основним принципом дії пенетрометрів є оцінка роботи або зусилля, необхідного для заглиблення або проникнення стержня у зразок. Під тиском вантажу стержень заглиблюється у зразок. Ніжність м'яса оцінюють за глибиною проникнення стержня у зразок за допомогою індикатора.

Таблиця 24.2
Числові значення коефіцієнтів, що характеризують
проникнення плунжера у продукт (Bourne, 2002)

Продукт	K_{cm} , Н/мм ²	K_{zc} , Н/мм ²	C , Н
Яблуко, сорт <i>Limbertwig</i>	0,737	0,157	0,294
Яблуко, сорт <i>Fr. VonBerl</i>	0,631	0,0686	3,92
Банан стиглий, жовтий	0,0422	0,0588	-0,588
Морква	2,75	-0,0294	21,4
Картопля	1,06	0,509	5,88
Буряк	2,90	0,843	-1,47
Солодка картопля	1,94	0,883	3,43

Текстурометр. Цей прилад призначений для оцінки текстури м'язів риби та морських продуктів. Основною частиною текстурометра є циліндричний зонд, який прикладається до зразку з силою F . Вимірювання глибини h проникнення зонду у м'яз відносно опорної площини (рис. 24.6) внаслідок навантаження зонду діаметром 2,5 см вагою 10 г зі швидкістю 20 мм/с дає можливість оцінити товщину філе риби; збільшення навантаження до 500 г протягом 1 с із подальшою оцінкою величини деформації d_d дозволяє оцінити твердість продукту; після зменшення навантаження до 1 г визначають величину віддачі d_e продукту, яка пропорційна пружності м'яза; нарешті, визначення відношення d_e/d_d дає можливість оцінити індекс текстури продукту.

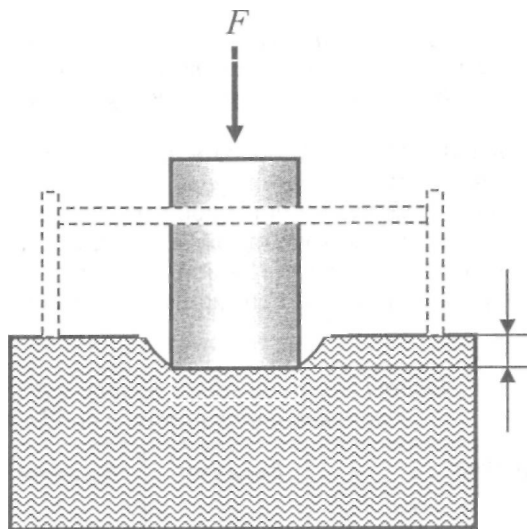


Рис. 24.6. Циліндричний текстурометр для оцінки текстури м'язів риби (пояснення в тексті)

Модифікований варіант приладу передбачає застосування відкритого циліндра, зовнішній та внутрішній діаметри якого є d_1 та d_2 відповідно (рис. 24.7). Усередині циліндра м'яз утворює меніск, висота h якого оцінюється, оскільки вона залежить від пружних властивостей м'яза.

М'ясо крабів та інших морських продуктів характеризується відмінними желеутворюючими властивостями, а саме когезійною здатністю, жувальною здатністю, пружністю, твердістю та водозв'язувальною здатністю (Botta, 1995). Вимірювання параметрів текстури м'яса крабів, та-

ких як твердість і когезійна здатність, здійснюється за допомогою пенетрометра, обладнаного плунжером діаметром 5 мм з кінцем сферичної або плоскої форми. Процедура оцінки твердості полягає у вимірюванні сили, яку необхідно надати плунжеру для проникнення на 90% довжини зразка; когезійна здатність оцінюється як відстань, яку проходить плунжер до руйнування зразка. Одночасне вимірювання твердості та когезійної здатності краб'ячого м'яса є дуже важливою процедурою, оскільки дозволяє оцінити це м'ясо як крижке (мала когезійна здатність та висока твердість), кашеподібне (мала когезійна здатність та мала твердість), гумове (висока когезійна здатність та мала твердість) або тягуче (висока когезійна здатність та висока твердість).

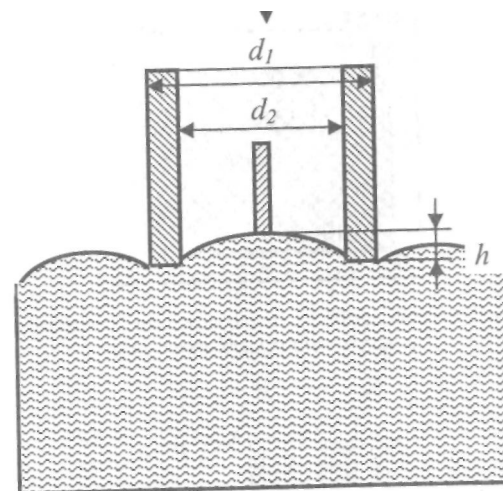


Рис. 24.7. Модифікований варіант текстурометра у вигляді відкритого циліндра (пояснення в тексті)

24.2.2. Метод стискування-виштовхування

Даний метод передбачає стискування продукту в циліндрі за допомогою поршня, доки цей продукт не почне текти через щілину між циліндром та поршнем внаслідок свого руйнування. Прилади цього типу застосовують для в'язких рідин, желатинів, жирів, свіжих фруктів та овочів. Схему приладу наведено на рис. 24.8, а типову залежність сили, що прикладена до продукту, від деформації - на рис. 24.9. Ділянка А-В відповідає процесу стискування продукту; точка В характеризує початок

виходу спресованої твердої речовини та рідини з продукту в зовнішній простір; у точці *B* продукт руйнується і витікає через щілину між поршнем та циліндром; цей процес триває до точки *Г*, коли поршень повертається у вихідне положення. Для більшості фруктів та овочів ділянка *B-Г* майже горизонтальна. Форма та амплітуда основних ділянок кривої залежності сили від деформації несе в собі інформацію щодо пружних, в'язкопружних та в'язких властивостей продукту; характер цієї кривої залежить від розмірів та однорідності зразка, швидкості деформації, температури.

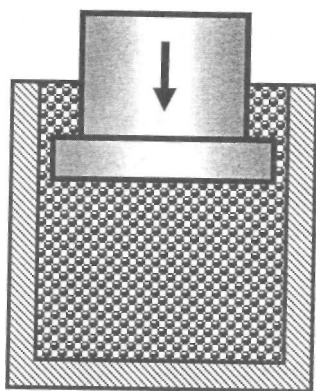


Рис. 24.8. Схема приладу, що працює на основі методу стискування-виштовхування

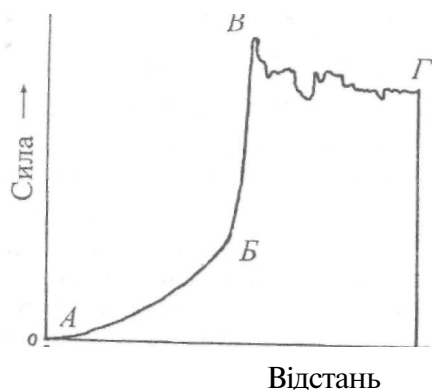


Рис. 24.9. Типова залежність сили, що прикладена до продукту, від деформації під час стискування-виштовхування

Ніжність м'яса оцінюють за допомогою приладів, основним елементом яких є клиноподібний елемент, що притискується до зразка стандартизованої форми. Принцип дії приладів такого типу полягає у вимірюванні зусилля, необхідного для стискування або руйнування зразка. У останньому випадку прилади такого типу доцільно застосовувати для крихких та ламких продуктів.

Метод стискування застосовується для оцінки таких параметрів текстури м'яса крабів як когезійна здатність, жувальна здатність та пружність (Botta, 1995).

24.2.3. Метод зсуву

Хоча деформація зсуву передбачає зміщення шарів речовини паралельно один одному під впливом тангенціальної сили, під цим терміном у технології оцінки якості продуктів розуміють деформацію, що виникає під час різання продукту під впливом однакових сил, що направлені назустріч одна одній.

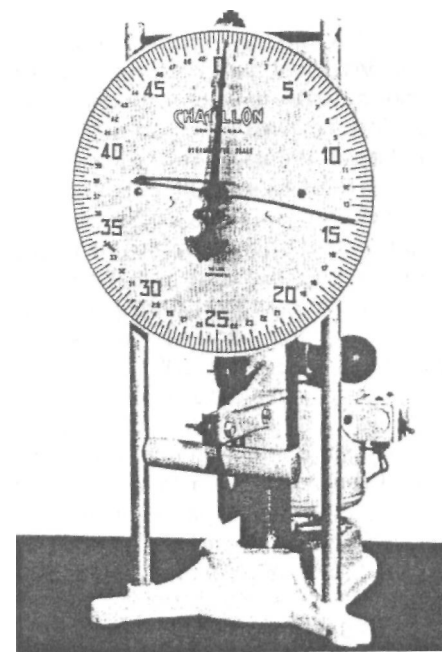


Рис. 24.10. Прилад Уорнера-Братцлера - вимірювач різання, основним елементом якого є сталеве лезо з трикутним вирізом (Bourne, 2002)

Зрізувальний прилад Уорнера-Братцлера. В основі приладу лежить оцінка зусилля, яке треба прикласти до пластини, обладнаної різальною кромкою трикутної або квадратної форми, з тим, щоб розрізати зразок м'яса за визначений час (Bourne, 2002). Зразок м'яса циліндричної форми розміщують у цей виріз і реєструють силу, яка необхідна для розрізування зразка (рис. 24.10). Прилад характеризується простотою, невиською вартістю, процедура вимірювань може бути стандартизована. Прилад знайшов своє застосування для оцінки ніжності м'яса яловичини, свинини та птиці.

Зрізувальний прилад Крамера. Відміною цього приладу від попереднього є наявність серії різальних елементів, кількість яких становить 4 або 10. Зразок може бути довільної форми. На результати вимірювань, що є середнім значенням зусиль, необхідних для розтинання зразка, впливають не тільки продукт, але й кількість та товщина різальних елементів. Цей метод знайшов своє застосування також для оцінки твердості морських продуктів.

24.2.4. Метод подрібнення

Первинним етапом у техніці вимірювання якості продукції є стискування продукту - або однібічне, яке супроводжується виникненням пружної деформації, або об'ємним стискуванням, при якому змінюється об'єм зразка, тоді як форма не змінюється; зразок у цьому разі зазнає деформацію всебічного стискування. Слід відзначити, що застосування закону Гука для обох розглянутих типів деформацій коректно лише для невеликих значень напружень, коли діаграма розтягу має лінійний характер. Технологія застосування методу подрібнення передбачає подальше стискування зразка, яке викликає його руйнування, розбрикування та подрібнення. Через це більш доцільним вважається введення терміну "модуль деформуємості" (Bourne, 2002).

Процес поїдання м'яса супроводжується його подрібненням на шматочки відповідно орієнтації волокон, з'єднувальних тканин та жиру. На цьому принципі побудовані прилади, які оцінюють роботу, необхідну для подрібнення зразка м'яса стандартної форми. Оскільки результати вимірювань залежать від характеристик механічного інструмента, реалізуючого подрібнення, а також від величини та тривалості прикладеного зусилля, прилади такого типу знайшли лише обмежене застосування.

24.2.5. Метод розтягування

Цей метод знайшов своє застосування під час оцінки якості хлібного тіста та ніжності м'яса. Стандартні зразки тіста розтягують, після чого вимірюють енергію розтягування, опір розтягуванню та розтяганість зразка.

Якщо прикласти силу до м'ясних волокон, вони набувають певного видовження, яке залежить від якості м'яса. Прилади, що працюють на принципі оцінки розтягання зразка, доцільно застосовувати для оцінки вікових змін великих за розмірами зразків м'яса.

24.2.6. Метод кручення

В основі методу полягає оцінка сили, необхідної для обертання чи скручування фіксованого зразка продукту. Здатність прикладеної до зразка сили забезпечувати його обертання відносно нерухомої точки O характеризується *моментом сили* \vec{M} , який дорівнює векторному добутку радіус-вектора \vec{r} , проведеного із точки O в точку прикладення сили \vec{F} :

$$\vec{M} = [\vec{r} \times \vec{F}]. \quad (24.8)$$

Одиниця вимірювання моменту сили – $H \cdot m$.

Метод використовують для оцінки якості риби, морських продуктів, макаронних виробів, сирів, яєць, фруктів та овочів. Типова залежність моменту сили від тривалості дії прикладеної сили для деяких продуктів наведено на рис. 24.11. Розглянемо найбільш поширені прилади, що реалізують метод кручення.

Метод Стадмена-Ювана пропонує визначення моменту сили, що необхідно прикласти до леза, яке діє на продукт при його обертанні (Studman and Yuwana, 1992). Продукт після занурення в нього леза на певну глибину починають обертати; коли рослинна тканина піддається лезу, вимірюють максимальний кут обертання, який проградуєований в одиницях твердості. Метод дозволяє вимірювати твердість будь-яких ділянок продукту; при цьому нема потреби позбавляти продукт шкірки. Процес вимірювань займає близько 15 секунд. Метод застосовується для визначення твердості яблук, ківі, картоплі.

Фарінограф застосовується для оцінки якості хлібопекарних виробів, водопоглинальної здатності борошна та властивостей тіста. Прилад забезпечує змішування борошна, води та інших інгредієнтів у невеликому об'ємі за допомогою Z-подібних лопаток, що обертаються. Вимірювання моменту сили, необхідного для забезпечення змішування, за допомогою динамометра, що прикріплений до двигуна, дає можливість оцінити реологічні властивості тіста.

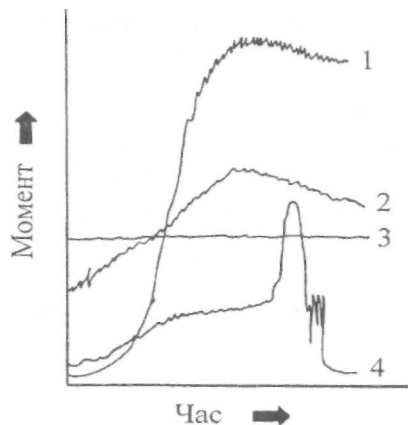


Рис. 24.11.
Типова залежність моменту сили від тривалості дії прикладеної сили для деяких продуктів:
1 - білок яйця;
2 - десертна верхівка;
3 - яблучне пюре;
4 - крем

Торсіометр призначений для контролю процесу виготовлення сиру. Механічні лопаті переміщуються в сирній масі і замикають електричний ланцюг завдяки контактам. Замикання супроводжується світловим та звуковим сигналами. Проміжок часу, необхідний для замикання ланцюга, залежить від механічного опору маси руху лопаті, тобто від готовності сирної маси.

24.2.7. Метод вигину

Цей метод знайшов застосування для оцінки якості продуктів, що мають форму брусків або листків (крекери або печиво). Схематичне пояснення методу наведено на рис. 24.12. На зразок, який покоїться або на двох опорах, або закріплений одним кінцем, діє сила, що спричиняє деформацію вигину. Величина вигину реєструється як відстань, на яку змістився зразок, або кут, на який він відхилився.

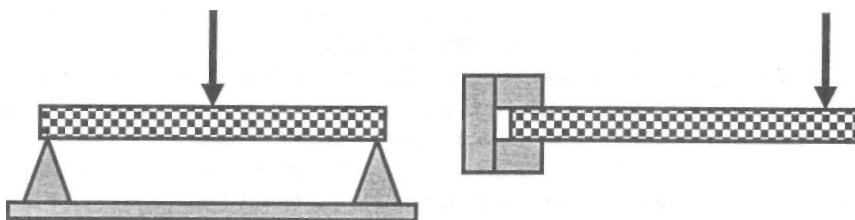


Рис. 24.12. Метод вигину для оцінки якості продуктів, що мають форму брусків або листків

24.3. МЕТОДИ, ЩО БАЗУЮТЬСЯ НА ВИМІРЮВАННІ ГЕОМЕТРИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ

24.3.1. Метод вимірювання лінійної відстані

Основна ідея методу полягає в вимірюванні певної відстані, що пов'язують з якістю продукту, а саме: яку, наприклад, проходить вздовж жолоба кетчуп або фруктове пюре; на яку поглинається занурений у молочний продукт металевий стержень; яка характеризує товщину товстого шару білка яєць.

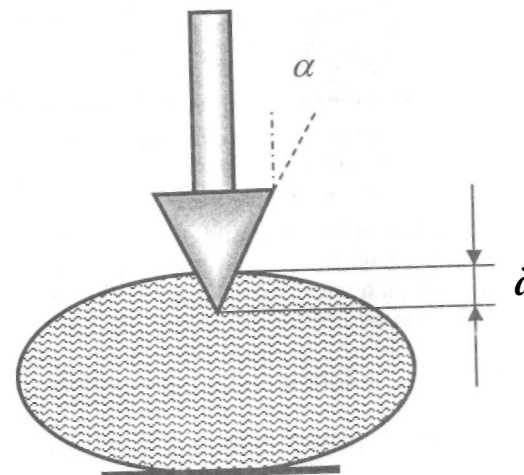


Рис. 24.13. Метод вимірювання лінійної відстані, на яку переміщується у вертикальному напрямку прикріплений до стержня конус після занурення у продукт

Схематичне пояснення методу наведено на рис. 24.13. Прикріплений до стержня конус переміщується у вертикальному напрямку після занурення у продукт. Фіксується глибина проникнення конуса за стандартний проміжок часу. Якість продукту Q оцінюють за формулою:

$$Q = kP/d^n, \quad (24.9)$$

де k – стала, що залежить від кута α конусу; P – вага конусу; d – глибина проникнення конусу у продукт; n – стала ($\approx 1,6-2$), яка залежить від матеріалу, з якого виготовлений конус.

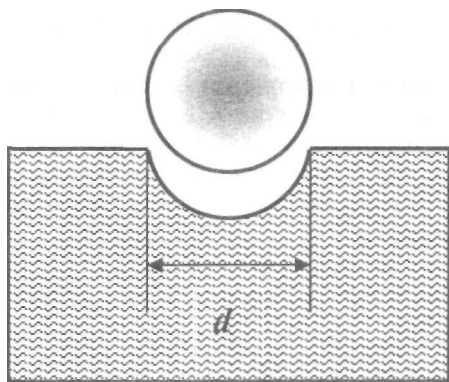


Рис. 24.14. Удавлювання металевої сфери у продукт за стандартний проміжок часу з подальшим вимірюванням діаметру виїмки, що залишилася після цього

Ще один метод передбачає удавлювання металевої сфери у продукт за стандартний проміжок часу з подальшим вимірюванням діаметру виїмки, що залишилася після цього (рис. 24.14). Для оцінки твердості H продуктів використовують співвідношення (Bourne, 2002):

$$H = 100M/(\pi D/2)[D(D^2 - d^2)^{1/2}] \quad (24.10)$$

де M - маса сфери (кг); D -діаметр сфери (мм); d - діаметр виїмки (мм).

24.3.2. Метод вимірювання площі та об'єму

Консистометри - це прилади для вимірювання консистенції - ступеня в'язкості або густини напівтвердих-напіврідких речовин. Принцип їх дії полягає в вимірюванні діаметру рідких або напіврідких продуктів, які витікають із циліндричного контейнеру на горизонтальну площину за стандартний проміжок часу. До такого типу приладів належить консистометр *USDA* (United States Department of Agriculture). Скляний циліндр заповнюють речовиною, що оцінюють (наприклад, яблучним соком) та кладуть на горизонтальну площину, яка має концентричні позначки різного діаметру. Циліндр підіймають і вимірюють діаметр яблучної напіврідкої маси (рис. 24.15) через 1 хв після підіймання. Так для рівня якості A діаметр має бути не більшим ніж 6,5 см, тоді як для рівня якості B діаметр не перевищуватиме 8,5 см.

Суккулometri (від *succulense* - соковитість, м'ясистість) використовують вимірювання зміни об'єму для оцінки якості продукту (соку чи

м'яса) Для цього продукт стискають при сталому навантаженні протягом 3 хв після чого вимірюють об'єм соку, який утворився при цьому. Так солодку кукурудзу оцінюють як надзвичайно якісну при об'ємі соку 22 мл та вище; як високоякісну - при 19-22 мл; якісну - при 12-18 мл, неякісну - при об'ємі меншому, ніж 12 мл.

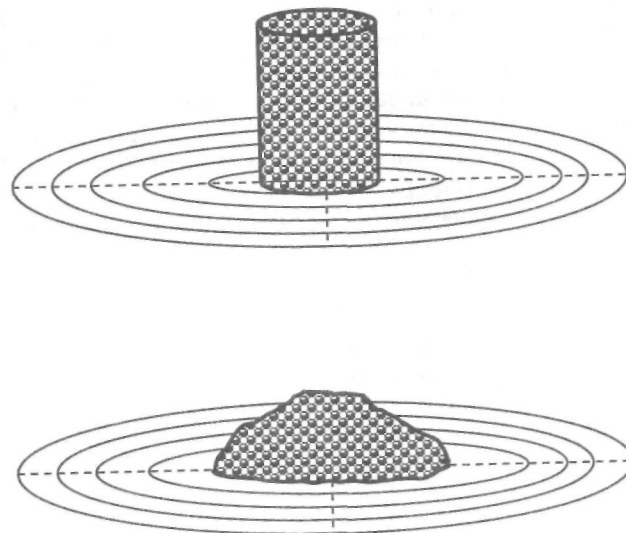


Рис 24.15. Консистометр - прилад для вимірювання ступеня в'язкості або густини напівтвердих-напіврідких речовин (пояснення в тексті)

24.4. НЕРУЙНІВНІ МЕТОДИ

24.4.1. Метод дотику

Цей метод був застосований для оцінки твердості персиків завдяки дотику (без стискування) згідно шкалі, що передбачала п'ять рівнів, а саме- найтвердіший, дуже твердий, твердий, менш твердий, найменш твердий (Hung et al., 1998). Але така оцінка носить суб'єктивний характер дуже трудомістка і повільна. Крім того, продукти, що підлягають такій оцінці повинні мати тонку шкірку та однорідну внутрішню структуру.

24.4.2. Деформаційні методи

В основі цих методів лежить вимірювання сили, що викликає деформацію продукту, або деформації, що викликається цією силою, або сили і деформації одночасно. Для неруйнівної оцінки твердості продукту необхідно, щоб прикладена сила не викликала його руйнування.

Розглянемо діаграму стискування циліндричних зразків твердого та м'якого яблука (довжина циліндра 10 мм, діаметр - 15 мм). Діаграми стискування для двох зразків наведено на рис. 24.16 (Abbott, 1999). Тут можна виділити такі ділянки і характерні точки: OA і OB - області пружності, де має місце лінійна залежність напруження від відносного зменшення (збільшення) об'єму зразка; точки A і B відповідають максимальному напруженню, де ще виконується закон Гука; точки C і D є межі міцності, після яких має місце розрив зразків. Твердість рослинного продукту оцінюється в плодоовочівництві шляхом вимірювання максимальної сили.

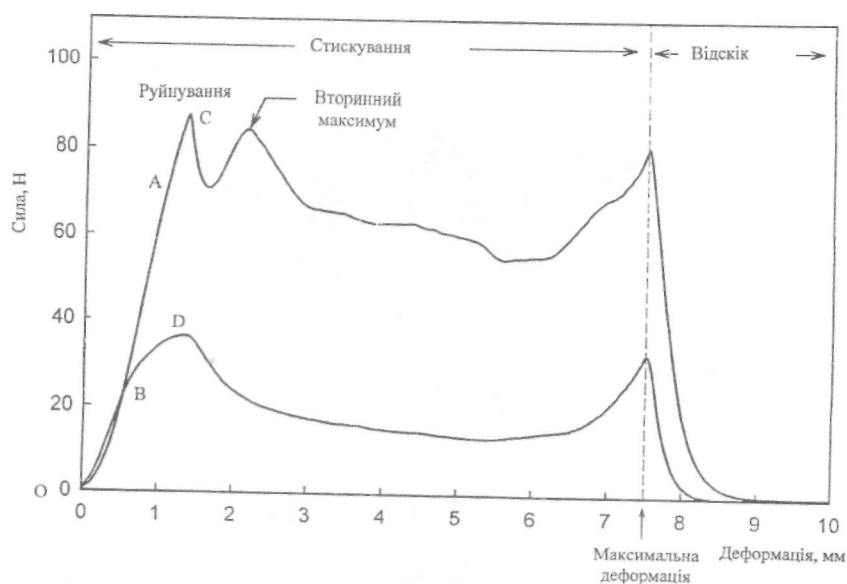


Рис. 24.16. Діаграми стискування циліндричних зразків твердого та м'якого яблука: OA та OB - області пружності, де має місце лінійна залежність напруження від відносного зменшення (збільшення) об'єму зразка; точки A та B відповідають максимальному напруженню, де ще виконується закон Гука; точки C та D є межі пружності, після яких має місце розрив зразків

Один із портативних приладів для оцінки твердості вишні, чорниці, суниці складався з двох паралельних пластин, які потроху стискували продукт, розміщений між ними, за допомогою крокового двигуна. Двигун забезпечував поступове стискування (0,1 мм за один електричний імпульс), рівень якого контролювався комп'ютером (Timm et al., 1993).

Принцип дії ще одного приладу (Mizrach et al., 1992) полягав у вимірюванні пружної деформації помідорів та апельсинів, яка викликала шпилькою діаметром 3 мм, поєднаною з плоскою пружиною. Під час руху продукту на конвеєрі шкірка продукту деформується, що призводить до руху шпильки і відхилення пружини, яке реєструється датчиком, проградуєваним в одиницях твердості.

Комплекс приладів, принцип дії яких базується на вимірюваннях сили, що викликає деформацію продукту, в межах області пружності продукту, був запропонований для застосування в умовах конвеєра (Такао, Ohmori, 1994). Схему одного з цих приладів, "Hit Counter", наведено на рис. 24.17. На зразок 1 діє плунжер 2, що викликає пружну деформацію зразка. Рух плунжера забезпечується блоком 3. Результати вимірювань обробляються контрольним блоком 4, поєднаним із комп'ютером 5 та принтером 6. Внаслідок збільшення сили від F_0 до F_k деформація зразка змінюється від D_0 до D_k залежно від твердості зразка (криві 1 та 2 на рис. 24.18). Зміну деформації оцінюють шляхом вимірювання швидкості руху плунжера та часу, протягом якого змінюється сила.

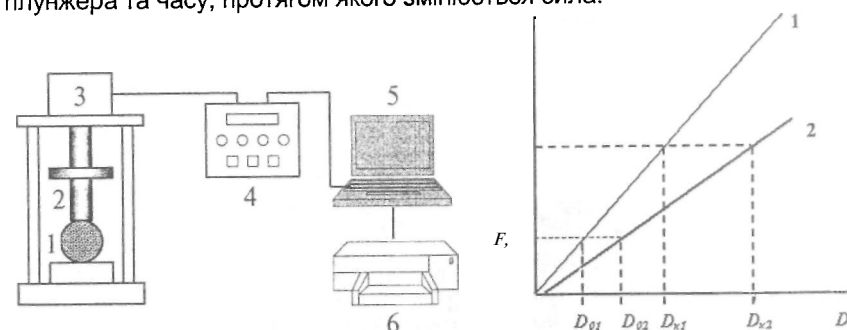


Рис. 24.17. Прилад "Hit Counter", принцип дії якого базується на вимірюваннях сили, що викликає деформацію продукту в межах області пружності продукту: 1 - зразок; 2 - плунжер; 3 - блок, що забезпечує рух плунжера; 4 - контрольний блок; 5 - комп'ютер; 6 - принтер (Такао, Ohmori, 1994)

Рис. 24.18. Залежність деформації зразка D від прикладеної до нього сили F для твердого (крива 1) та м'якого (крива 2) зразків

Автори запропонували після виробничих випробувань приладу такі режими вимірювань залежно від продуктів, твердість яких оцінюється (табл. 24.3):

Таблиця 24.3
Режими вимірювань залежно від продуктів, твердість яких оцінюється

Продукт	Діаметр плунжера, мм	Швидкість стискування, мм/хв	Початкова сила F_0 , Н	Кінцева сила F_{∞} , Н
Ківі	8	50	1,0	3,9
Хурма	8	50	2,0	7,8
Манго	8	25	1,0	5,9
Овочі (баклажани, морква, редиска, огірки)	3	50	0,3	8,3

Ще один прилад із цієї серії, "Line Hit", містить конвеєрну стрічку, поєднану з двигуном (рис. 24.19). Швидкість оцінки твердості становить 2-3 продукту за секунду. Варіант приладу для ручних вимірювань, "Handy Hit", містить плунжер, поєднаний із вимірювальним індикатором, проградуєваним в одиницях твердості (рис. 24.20).

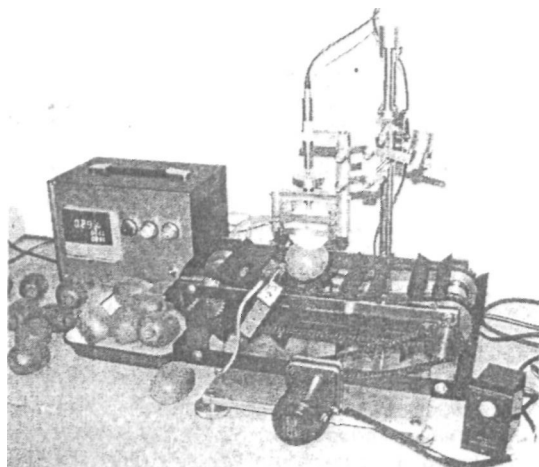


Рис. 24.19. Прилад "Line Hit" для оцінки твердості продуктів, який містить конвеєрну стрічку, поєднану з двигуном

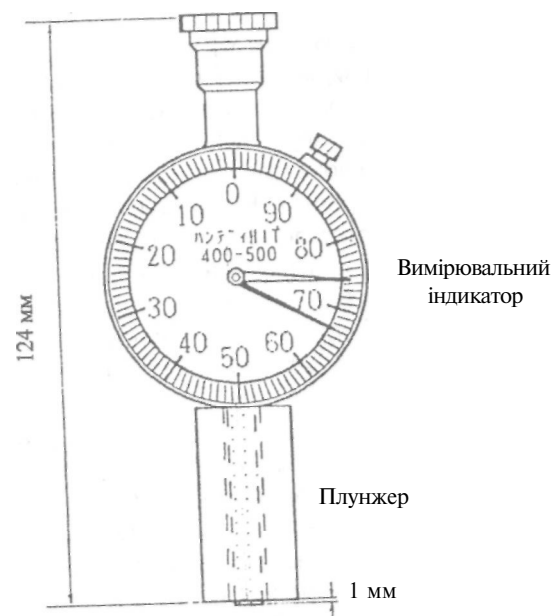


Рис. 24.20. Варіант приладу "Handy Hit" для ручних вимірювань твердості продуктів

Модифікація портативного приладу для неруйнівного вимірювання твердості фруктів та овочів (Botta, 1991) передбачає прикладання сили величиною 100 мН до плунжера діаметром 2,5 см, який торкається поверхні продукту. Внаслідок збільшення сили до 4,9 Н протягом 1 секунди плунжер деформує продукт і заглиблюється на відстань D_1 ; після припинення дії сили вимірюють відстань D_2 , на яку пересунеться поверхня продукту завдяки пружним властивостям, також протягом однієї секунди. Відношення D_2/D_1 використовують як критерій твердості продукту.

Прилад для вимірювання твердості вишні складається з поворотного кола, що містить 25 поглиблень з тонкими отворами, до яких за допомогою вакууму прикріплювалися вишні. Вся система ягід стискувалася, після чого реєструвався сигнал, пропорційний пружній силі (Armstrong, 1995).

Перевагою деформаційних методів є можливість прямих вимірювань твердості рослинних продуктів. До недоліків слід віднести обмежену швидкість вимірювань та необхідність механічного контакту вимірювальних деталей з продуктами, через що виникає ризик перенесення забруднювачів між продуктами.

24.4.3. Відгук на удар

Явище кінцевої зміни швидкостей твердих тіл за вельми малий проміжок часу, що має місце під час їх зіткнень, називається *ударом*. В основі вимірювання твердості фруктів чи овочів лежать вивчення тих явищ, що відбуваються внаслідок падіння продукту на тверду поверхню, або удару твердого тіла об продукт. Вважається, що падіння продукту на тверду поверхню добре моделюється ударом пружної сфери й оцінити твердість продукту можна шляхом вивчення відгуку на силу удару, який залежить від швидкості падіння, маси, радіуса кривизни, модуля пружності та коефіцієнта Пуассона сфери - відношення відносного звуження (розширення) зразка до відносного поздовжнього видовження (стиснення).

Серед основних параметрів, що супроводжують удар, вимірюють механічні параметри, що походять від *ударного силового відгуку (УСВ)*, а саме: *максимальну силу, відношення максимальної сили до квадрату часу, коефіцієнт відновлення, час контакту та частотний спектр УСВ*. Коефіцієнт відновлення - це відношення абсолютних значень швидкостей руху продукту після і до удару та відповідає енергії, що поглинута продуктом внаслідок удару. Типові криві ударного відгуку трьох помідорів приблизно однієї маси наведено на рис. 24.21 (Lichtensteiger et al., 1988). Крива зеленого помідора характеризується найбільшим максимумом та найменшим часом контакту на протилежність кривій, притаманній червоному помідору. Тверді продукти демонструють симетричні криві, тоді як м'які - спотворені форми кривих. У роботі (Nahir et al., 1986) повідомляється, що коли помідори падають з висоти 70 мм на тверду поверхню, силовий відгук при ударі з високим рівнем корелює з вагою та твердістю помідорів. Була запропонована сортувальна машина, яка розділяла помідори за вагою та кольором згідно їх відгуку на удар. Лінія, що дозволяла сортувати груші та персики на тверді, помірні та м'які категорії зі швидкістю 5 продуктів за секунду, містила стальну плиту розміром 50 ммх50 ммх9 мм, сполучену з п'єзоелектричним перетворювачем, який у свою чергу був з'єднаний із спектральним аналізатором. Відношення F/t^2 (де F - максимальна сила, що супроводжує удар, а t - час досягнення максимальної сили) було використано як критерій твердості продуктів (Delwiche et al., 1987).

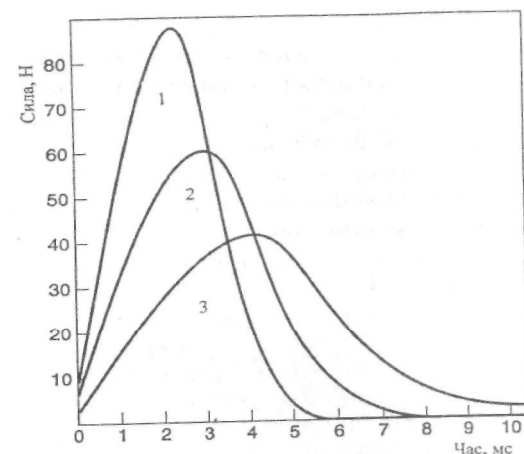


Рис. 24.21. Типові криві ударного відгуку трьох помідорів приблизно однієї маси (Lichtensteiger et al., 1988)

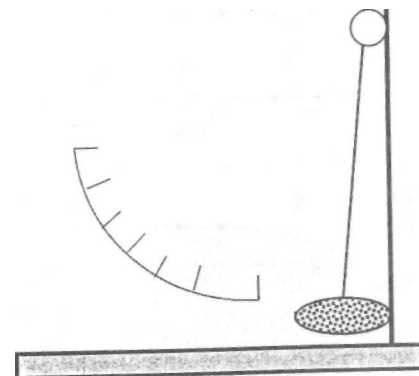


Рис. 24.22. Прилад для вимірювання відскоку маятника після удару

Ще один клас приладів, що використовують оцінку відгуку продукту на удар, складаються з маятника, який утворювався продуктом (яблуком, картоплиною чи цибулиною) та підвісом. Одна модифікація приладу дозволяла вимірювати відскік маятника після удару (рис. 24.22), величина якого залежала від вм'ятини на продукті (Hyde et al., 1993). Друга система містила маятник довжиною 3 м (Vajeta and Hyde, 1998); після відхилення маятника відбувався удар продукту об ковадло, пов'язане з системою реєстрації сили. Для точного вимірювання швидкості продукту перед ударом та після нього було використано два інфрачервоних

променя. До задньої частини продукту було прикріплено датчик прискорення (акселерометр), який дозволяв вимірювати зменшення прискорення внаслідок удару та механічні коливання після відскоку. Процедура вимірювань передбачає використання поодинокого удару, кількаразового удару при постійній висоті падіння або при висоті падіння, що збільшується. Прилад, схему якого наведено на рис. 24.23, дозволяє вимірювати швидкість та прискорення продукту, коефіцієнт відновлення, залежність сили від часу, динамічний тиск.

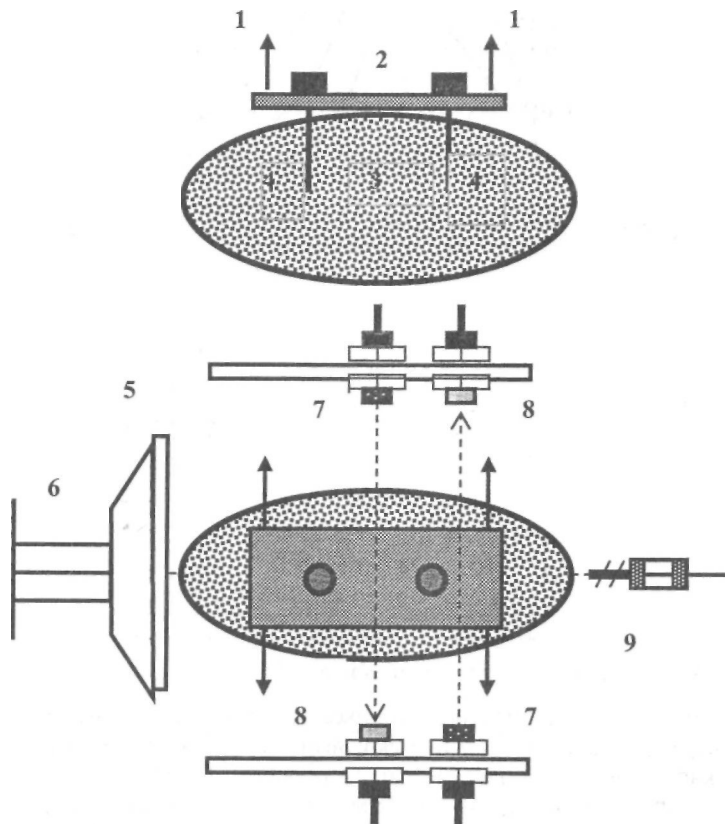


Рис. 24.23. Прилад для вимірювання швидкості та прискорення продукту, коефіцієнта відновлення, залежності сили від часу, динамічного тиску: 1 - підвіс; 2 - пластина; 3 - продукт; 4 - штирі; 5 - ковадло; 6 - система реєстрації сили; 7 - джерела інфрачервоного випромінювання; 8 - фотоприймачі; 9 - акселерометр (Вајета and Hyde, 1998)

Техніка кількаразового удару при постійній висоті падіння дозволяє оцінити опір утворенню вм'ятини - енергію, що витрачається на утворення одиниці об'єму вм'ятини; ця величина є обернено пропорційною розміру вм'ятини, що утворюється для даної висоти падіння маятника на продукт даної маси. В цьому разі продукт ударяють 4-10 разів, доки параметри удару не стабілізуються (рис. 24.24). Динамічний тиск оцінюють як середній тиск, що визначається протягом трьох останніх ударів (нагадаємо, що тиск дорівнює відношенню сили до площі). Вважається, що після декількох ударів вм'ятини вже не збільшується. Ця техніка дозволяє оцінити пружну, пластичну та в'язку енергії деформації. В'язка енергія витрачається на коливання та інші в'язкі втрати. Енергія, що витрачається на утворення вм'ятини, визначається як різниця між пружною та в'язкою енергіями (див. рис. 24.24). Отже, чим більший динамічний тиск, тим більший опір продукту утворенню вм'ятини.

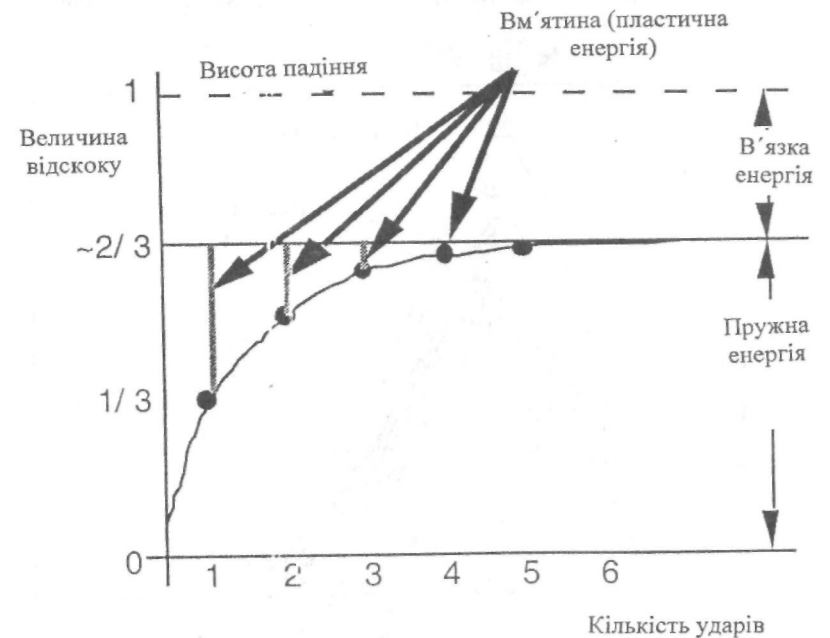


Рис. 24.24. Техніка кількаразового удару при постійній висоті падіння, що дозволяє оцінити пружну, пластичну та в'язку енергії деформації (Вајета and Hyde, 1998)

Техніка кількарязового удару при висоті падіння, що збільшується, передбачає застосування декількох (звичайно, двох) ударів з певної висоти падіння, яка поступово збільшується. Так, на рис. 24.25 наведено тенденцію зміни профілю залежності сили від часу контакту для яблука: якщо до утворення вм'ятини криві залежності сили від часу для двох ударів ідентичні (висота падіння збільшується від 2 мм до 16 мм), то починаючи з висоти 16 мм, яка відповідає утворенню вм'ятини, спостерігається збільшення максимальної сили для другого удару та зсув максимуму сили в сторону збільшення часу. Така техніка вимірювань дозволяє оцінити поріг утворення вм'ятини - висоту падіння, при якій починає утворюватися вм'ятини для даного виду продукту даної маси.

Перевагою методів, що базуються на оцінці відгуку на удар, є швидкодія, можливість сортування продуктів за значеннями твердості. До недоліків методів можна віднести неточність визначення кута, під яким відбувається удар, та місця удару на поверхні продукту, особливо коли вона нерегулярна.

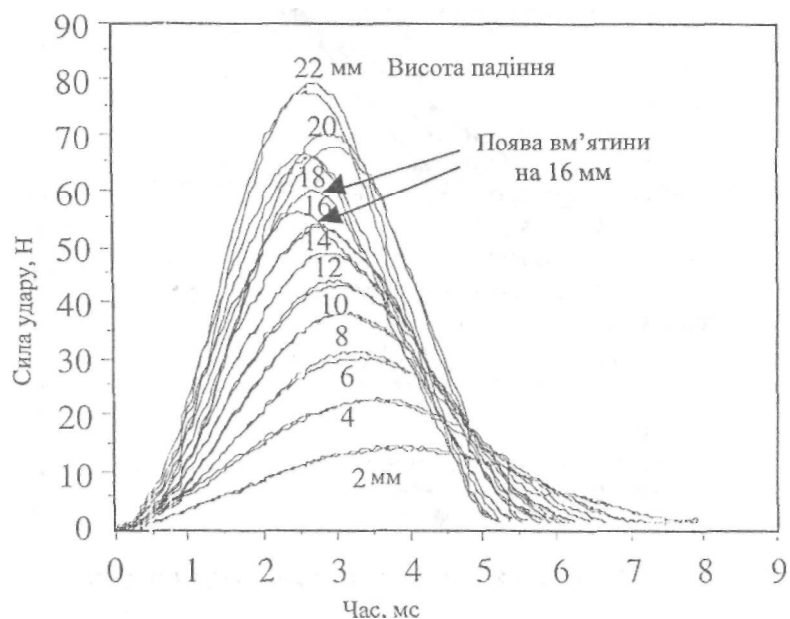


Рис. 24.25. Тенденція зміни профілю залежності сили від часу контакту для яблука (пояснення в тексті)

24.4.4. Відскік при ударі

Система відділення м'яких апельсинів від непошкоджених містить конвеєрну лінію з продуктами, що рухається під кутом 15° відносно вертикалі. Далі апельсини падають на сталевий барабан, що обертається, і відбиваються від нього. Траєкторія відбивання та відстань падіння залежить від рівня м'якості апельсинів, що використовується для просторового розділення продуктів, тобто сортування (Bryan et al., 1978). Таку ж систему було використано для сортування гороху (Bourne, 2002), відділення грудок землі від цибулі (Feller et al., 1984) та картоплі (Feller et al., 1985).

Схему типової системи, що застосовує відскік при ударі для сортування продуктів, наведено на рис. 24.26. Хоча метод характеризується високою продуктивністю, він може застосовуватися лише для однорідних за розмірами продуктів; крім того, він неприйнятний для ніжних продуктів.

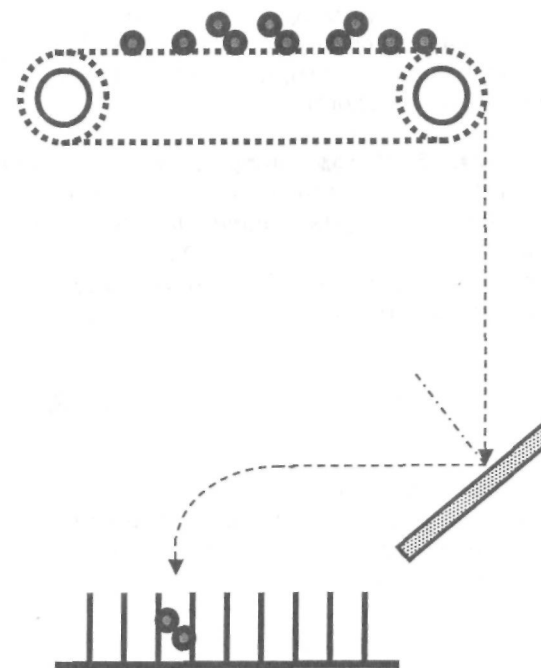


Рис. 24.26. Схема типової системи, що застосовує відскік при ударі для сортування продуктів

24.4.5. Низькочастотні коливання в продуктах

В основі цього методу лежить збудження низькочастотних коливань у продуктах та використання залежності коливальних характеристик продукту від його пружності (твердості), маси та розмірів. Продукти (наприклад, чорниця або виноград) розташовують на L-подібний жолоб, який коливається з частотою 200 Гц та амплітудою 0,3 мм (Hamann et al., 1973). Тверді продукти покидають жолоб і попадають у другий збиральний жолоб, тоді як м'які продукти залишаються на своєму місці. Модифікація цього методу дозволила розробити чотирьохканальну сортувальну машину (Bower and Rohrbach, 1976). Електромагнітна система сортування продуктів (яблук, персиків, ківі) передбачає збудження коливань конвеєра, по якому рухаються продукти, за допомогою електромагнітного вібратора. Верхня частина продуктів має контакт із датчиком прискорення – акселерометром. Індекс твердості визначається як $I_{ms} = S_e / (S_e - S_n)$, де S_n – сигнал, який утворюється вібратором і відчувається нижньою частиною продукту; S_e – сигнал, що реєструється акселерометром на верхній частині продукту (Peleg, 1999). М'які продукти поглинають більшу коливальну енергію, ніж тверді; отже, вони характеризуються меншим індексом твердості.

24.4.6. Метод ультрацентрифугування

Техніка розділу компонентів складних речовин і отримання однорідних фракцій називається *ультрацентрифугуванням*. Розглянемо пробірку з розчином частинок, яка обертається навколо вертикальної осі з кутовою швидкістю ω (рис. 24.27). На частинку діє доцентрова сила F_d , спрямована до осі обертання:

$$F_d = \frac{m_0 V^2}{R} = m_0 \omega^2 R = \rho_0 V \omega^2 R, \quad (24.11)$$

де m_0 – маса рідини, що виштовхується; V – лінійна швидкість частинки; ω – кутова швидкість частинки; V – об'єм рідини; R – радіус обертання.

Крім того, виникає відцентрова сила F_e , яка прикладена до зв'язку і спрямована від осі обертання:

$$F_e = \frac{m V^2}{R} = m \omega^2 R = \rho V \omega^2 R, \quad (24.12)$$

де m – маса частинки; V – об'єм частинки.

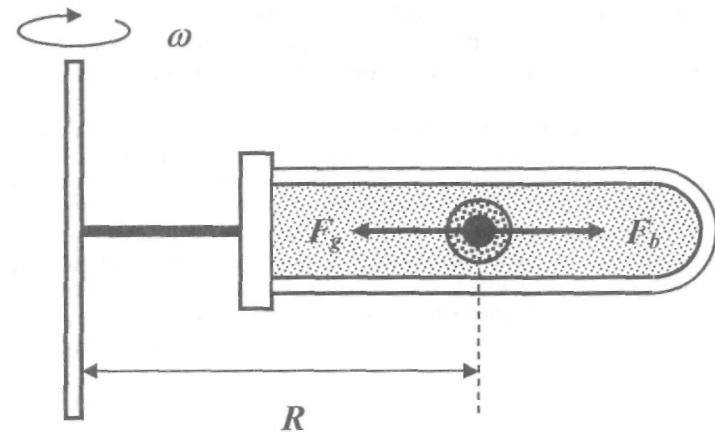


Рис. 24.27. Пробірка з розчином частинок, що обертається навколо вертикальної осі з кутовою швидкістю ω (пояснення в тесті)

Рідке середовище характеризується в'язкістю, внаслідок чого виникає сила опору F , пропорційна швидкості руху частинки:

$$F_\eta = \mu V = 6\pi\eta r V, \quad (24.13)$$

де μ – коефіцієнт тертя; η – в'язкість; r – радіус частинки.

Підбираючи швидкість V руху частинки, можна добитися рівності:

$$F_e - F_d = F_\eta, \quad (24.14)$$

або

$$6\pi\eta r V = \omega^2 R V (\rho - \rho_0). \quad (24.15)$$

Звідки

$$V_{сед} = \frac{2}{9} \omega^2 R (\rho - \rho_0) r^2 / \eta. \quad (24.16)$$

Швидкість седиментації у полі доцентрової сили в багато разів більша, ніж у гравітаційному полі Землі, оскільки центрифугувальне прискорення $\omega^2 R$ істотно перевищує гравітаційне прискорення.

На практиці використовують зразки м'яса вагою 3–4 г, які зважують, після чого до них прикладають центрифугувальне прискорення 10000g протягом 1 години. М'ясний сік зціджують, після чого зразок висушують

та знову зважують для визначення утрат рідини, які оцінюються у відсотках відносно первинної ваги. Серед факторів, що впливають на результати вимірювань на основі ультрацентрифугування, можна виділити швидкість та тривалість ультрацентрифугування, пластичність м'яса.

Практичне завдання. Визначити товщину шкаралупи яйця з точністю до 0,01 мм у трьох місцях: в екваторіальній частині яйця (середина), на тупому та гострому кінцях. Апаратура та матеріали: мікрометр чи індикаторний мікрометр із ціною поділки 0,01 мм.

Вимірювання: Відломлюють невеликі шматочки шкаралупи і видаляють із них підшкаралупні оболонки. Визначення проводять не менше ніж три рази на кожній ділянці яйця (середина, тупий та гострий кінці яйця). Обчислюють середнє значення товщини шкаралупи та похибки вимірювань.



25. АКУСТИЧНІ МЕТОДИ

25.1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ АКУСТИЧНИХ МЕТОДІВ

Хвилі в пружному середовищі. Процес поширення коливань у суцільному середовищі називається *хвильовим процесом* або *хвилею*. Механічні збурення (деформації), що поширюються в пружному середовищі, називаються *пружними* (або *механічними*) *хвилями*. Пружні хвилі бувають *поздовжніми*, якщо частинки середовища коливаються у напрямку поширення хвилі, і *поперечними*, якщо частинки середовища коливаються в площинах, перпендикулярних напрямку поширення хвилі. Пружна хвиля називається *гармонічною*, якщо відповідні їй коливання частинок середовища змінюються з часом за синусоїдним законом: $\chi = A \sin(\omega t + \varphi_0)$, де χ - значення величини, що коливається, в даний момент часу; A - амплітуда коливань; ω - колова частота коливань; $(\omega t + \varphi_0)$ - фаза коливань; φ_0 - початкова фаза коливань.

Пружні хвилі, що мають частоту в діапазоні 20-20000 Гц, називаються *звуковими*; з частотами від $2 \cdot 10^4$ Гц до 10^9 Гц - *ультразвуковими*, а з частотами меншими ніж 20 Гц - *інфразвуковими*. Галузь фізики, яка досліджує пружні коливання та хвилі звукового, ультразвукового та інфразвукового діапазонів, процеси їх збудження та поширення, взаємодію їх із речовиною та різноманітні застосування, називається *акустикою*. Акустичні коливання під час взаємодії з середовищем можуть поглинатися, пропускатися, відбиватися або розсіюватися.

Звукові коливання. Під впливом звукових коливань об'єкт вібрує. Амплітуда коливань залежить від частоти. На певних частотах амплітуда коливань різко зростає; це явище називають *резонансом*. Власні резонансні частоти (зокрема, друга та треті гармоніки) продукту залежать від його пружності, форми, розмірів та густини, а також від внутрішнього тертя та загасання звукових коливань у продукті. Фруктам та овочам притаманні декілька резонансів.

Ультразвукові коливання. До основних особливостей ультразвуку належить його властивість поширюватись по прямій, що дозволяє розглядати цей процес із позицій геометричної акустики (відбивання, заломлення, фокусування). Крім того, оскільки густина потоку енергії пропорційна квадрату частоти, ультразвукові хвилі характеризуються великою енергією. Для неруйнівної оцінки якості продуктів використовують неви-

сокі частоти, тоді як для реалізації процесів гомогенізації або руйнування клітин застосовують високі частоти ультразвукових коливань.

Розглянемо основні параметри ультразвукової хвилі, за допомогою яких оцінюють середовище.

Швидкість поширення ультразвукової хвилі (або час проходження ультразвуковим імпульсом певної відстані) безпосередньо пов'язана з пружними властивостями речовини, її густиною та рівнем неоднорідності.

Ослаблення ультразвукового випромінювання викликається тим, що акустична енергія поглинається або загасає з різною швидкістю в різних речовинах залежно від густини, твердості, в'язкості та молекулярної структури цих речовин. Проходження ультразвукового випромінювання через середовище супроводжується зменшенням його інтенсивності з глибиною за експоненціальним законом. Глибина проникнення ультразвукової хвилі в тканину та її розбіжність залежать від радіусу ультразвукового перетворювача та довжини ультразвукової хвилі.

Розсіювання ультразвукового випромінювання супроводжується зміною інтенсивності, напряму поширення та частоти ультразвукового випромінювання за рахунок структурних елементів (гранул, пор, частинок), орієнтації волокон. У реальній ситуації всі рослинні матеріали неоднорідні, отже, ослаблення ультразвукового випромінювання відбувається не тільки за рахунок поглинання, але й розсіювання.

Частотний спектр ультразвукового випромінювання викликається тим, що всі речовини діють як своєрідні фільтри, що здебільше поглинають або розсіюють високочастотні компоненти ультразвукового випромінювання, ніж низькочастотні.

25.2. ЗВУКОВІ МЕТОДИ

Акустичний відгук. Прилад, принцип дії якого базується на вимірюванні акустичного відгуку продукту, складається з гучномовця, розміщеного біля нижньої частини продукту. Діаметр гучномовця - 3 см. Акустичні імпульси генератора 1 частотою 1 кГц передаються гучномовцем 2 через шар гуми 3 товщиною 1 мм і продукт 4, на протилежній стороні якого встановлено мікрофон 5 (рис. 25.1). Акустичні сигнали на вході та виході продукту реєструються на екрані осцилографа 6. Рівень часового зміщення вихідного сигналу відносно вхідного пропорційний твердості продукту - м'які продукти характеризуються більшим зміщенням (Muramatsu et al., 1997). Відгук на акустичний сигнал, що утворюється під час механічного удару об поверхню продукту (Hayashi et al., 1992) або генератором механічних імпульсів (Sugiyama et al., 1998), реєструється парою мікрофонів, розміщених на відстані 5-16 мм один від одно-

го (рис 25 2) Аналогово-цифровий перетворювач, поєднаний з комп'ютером дозволяє оцінити швидкість поширення звукової хвилі через продукт $V_d = d/t_d$, де d - відстань між мікрофонами; t_d - середній час, необхідний для проходження цієї відстані звуковою хвилею. Для діни діапазон зміни швидкості поширення звукової хвилі становив 37-50 м/с залежно від рівня стиглості продуктів.

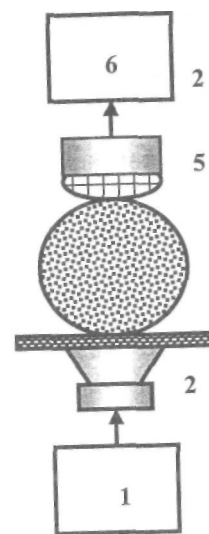


Рис. 25.1. Прилад для вимірювання акустичного відгуку продукту: 1 - генератор звукових коливань; 2 - гучномовець; 3 - шар гуми; 4 - продукт; 5 - мікрофон; 6 - осцилограф (Muramatsu et al., 1997)

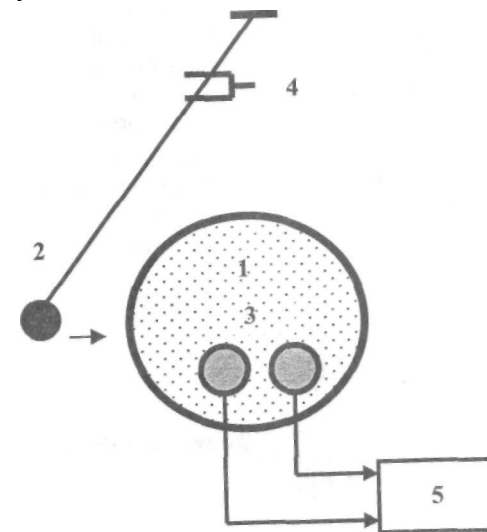


Рис. 25.2. Вимірювання відгуку продукту на акустичний сигнал, що утворюється під час механічного удару об його поверхню: 1 - продукт; 2 - маятник; 3 - мікрофони; 4 - фотоелектричний датчик; 5 - система реєстрації (Hayashi et al., 1992)

Акустичний резонанс. Найпростіша система вимірювання резонансних частот рослинних продуктів передбачає застосування удару восковою кулькою діаметром 20 мм об поверхню продукту, з протилежної сторони якого розміщують мікрофон. Акустичний сигнал реєструють на екрані осцилографа (Armstrong et al., 1990). Частотний аналіз сигналу, що проводили за допомогою техніки швидкого Фур'є перетворення дав можливість оцінити резонансну частоту яблука, яка становила 903 І ц (рис 25 3). Ще одна система вимірювання резонансних звукових частот (Abbott et al 1992) передбачає розміщення продукту, якість якого оц-

нують, на металеві пластини, що поєднана з генератором акустичних коливань у діапазоні 5–2000 Гц (рис. 25.4). Продукт у цьому разі вібрує, причому на певних частотах амплітуда коливань різко зростає, тобто виникає резонанс (рис. 25.5). Чим твердіший продукт, тим більша резонансна частота для продуктів однакової форми та розмірів. Застосування звукових коливань до яблук показало, що для них є декілька резонансних частот (Abbott et al., 1968); для оцінки твердості було використано коефіцієнт жорсткості $k = f^2 m$ або $k = f^2 m^{2/3}$, де f – частота другої або третьої гармонік, m – маса продукту. Показано, що процес дозрівання яблук супроводжується монотонним зменшенням резонансної (< 1 кГц) частоти (Liljedahl and Abbott, 1994).

Звукові методи застосовуються для оцінки твердості таких плодовоочових продуктів як яблука, банани, персики, помідори, кавуни, ананаси.

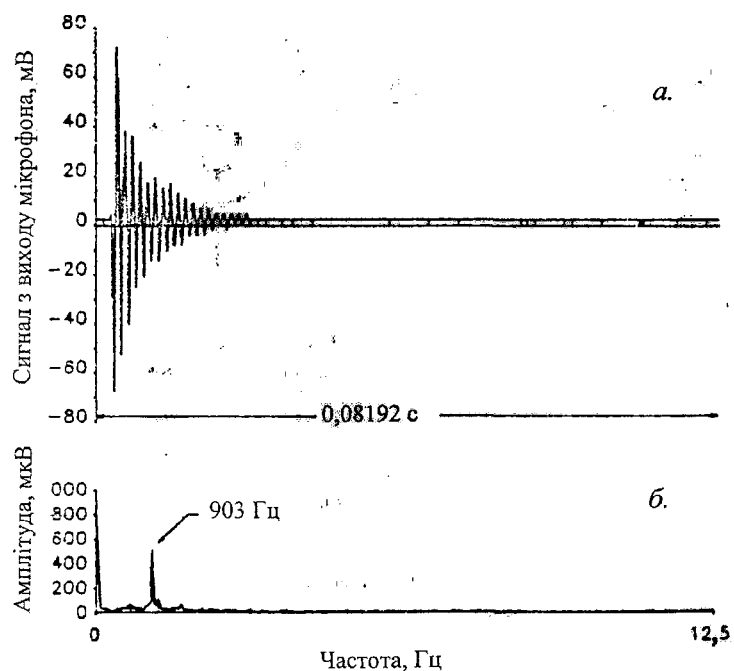


Рис. 25.3. Частотний аналіз сигналу, проведений за допомогою техніки швидкого Фур'є перетворення: а - акустичний відгук яблука; б - частотний спектр, який дає можливість оцінити резонансну частоту яблука (903 Гц) (Armstrong et al, 1990)

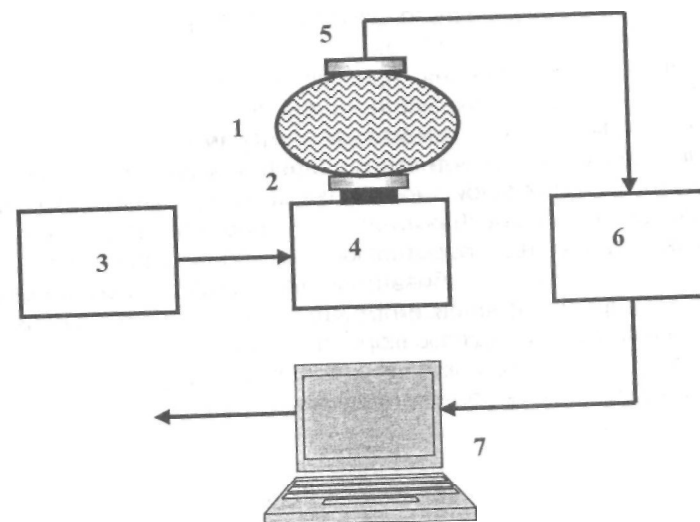


Рис. 25.4. Система вимірювання резонансних частот продуктів: 1 – продукт; 2 – металева пластина; 3 – генератор акустичних сигналів; 4 – акустичний перетворювач; 5 – акселерометр; 6 – аналізатор сигналів; 7 – комп'ютер (Abbott et al., 1992)

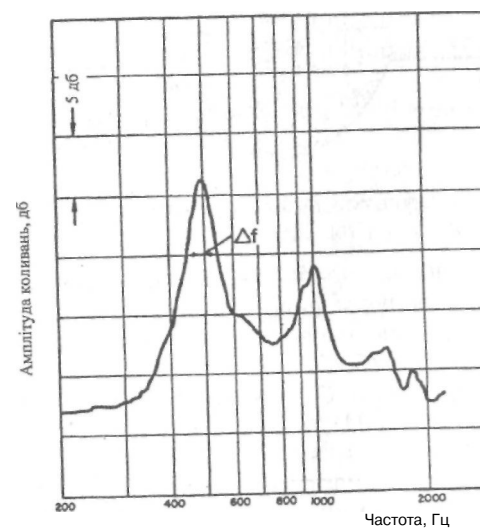


Рис. 25.5. Резонансні звукові частоти яблука (Abbott et al, 1992)

25.3. УЛЬТРАЗВУКОВІ МЕТОДИ

Вимірювання ослаблення, пропускання, відбивання, заломлення та розсіювання ультразвукових (із частотою, що перевищує 20 кГц) коливань дає можливість оцінити деякі параметри якості продуктів. При цьому вимірюють швидкість поширення ультразвуку, коефіцієнт загасання, втрати при відбиванні. Є два різновиду ультразвукових методів (рис. 25.6). Перший базується на ехолокації, коли ультразвуковий імпульс утворюється перетворювачем, поширюється вздовж продукту, що аналізується, і відбивається від внутрішніх неоднорідностей або дефектів продукту; відбитий імпульс реєструється тим самим перетворювачем. Другий підхід використовує проходження ультразвукового імпульсу через продукт; для генерації імпульсу та оцінки його загасання використовують два ультразвукових перетворювача.

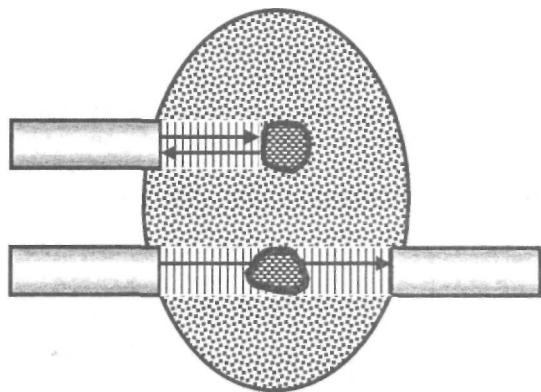


Рис. 25.6. Методи ультразвукової діагностики продуктів на основі використання одного або двох ультразвукових перетворювачів

Оцінка якості рослинних продуктів. Застосування ультразвукових методів до рослинних продуктів дало можливість ідентифікувати внутрішні порожнини в картоплі, наявність яких збільшувало поглинання ультразвуку на частотах до 75 кГц порівняно з нормальними картоплянами (Cheng and Naugh, 1994); слідкувати за процесом дозрівання бананів, авокадо (Self et al., 1994) та динь (Mizrach et al., 1994); оцінити пружні властивості тканини яблука (Self et al., 1991). Високий рівень кореляції було знайдено між швидкістю поширення ультразвукових коливань на частоті 200 кГц та вмістом вологи в бобах (Hoki and Tomita, 1975). Для оцінки твердості манго було запропоновано критерій твердо-

сті F на основі вимірювання загасання A (дБ/мм) ультразвукових коливань із частотою 50 кГц (Mizrach et al., 1997): $F = 48.21L - 408.71A + 878,16$.

Систему неруйнівної оцінки фруктів (авокадо та манго) на основі реєстрації параметрів пропускання ультразвукового випромінювання продуктами наведено на рис. 25.7. Система передбачає генерацію ультразвуку та реєстрацію його інтенсивності на невеликій відстані від місця збудження на поверхні продукту (Mizrach, 2000). Як параметри оцінки якості продуктів протягом їх дозрівання було використано швидкість поширення ультразвуку та рівень його ослаблення. Показано, що ці параметри залежать від змін твердості продуктів протягом дозрівання та зберігання, від температури складських приміщень, де зберігаються продукти, вмісту олії в авокадо та цукру в манго.

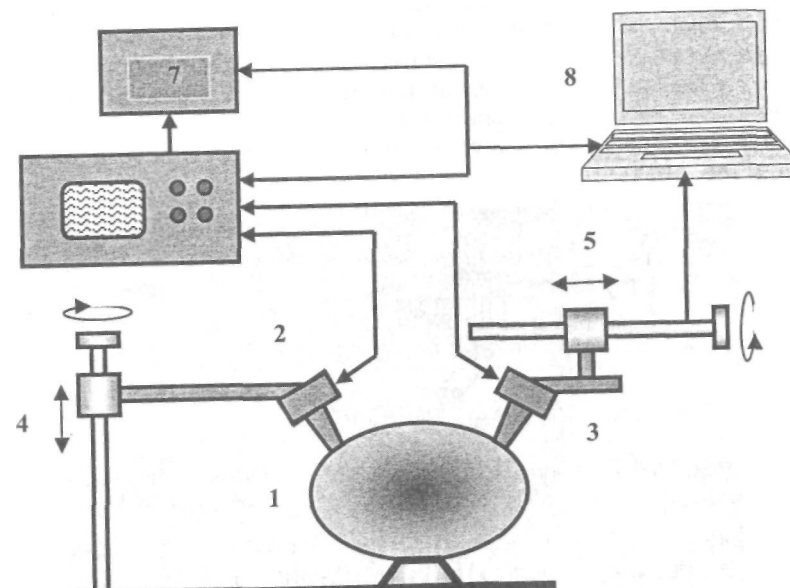


Рис. 25.7. Система неруйнівної оцінки фруктів (авокадо та манго) на основі реєстрації параметрів пропускання ультразвукового випромінювання продуктами: 1-продукт; 2, 3 - ультразвукові перетворювачі; 4 5- засоби переміщення перетворювачів; 6 - генератор ультразвукових коливань; 7 - аналогово-цифровий перетворювач; 8 - комп'ютер (Mizrach, 2000)

Перевагою ультразвукових методів є можливість оцінки якості непрозорих продуктів (навіть через стінки упаковки або контейнерів); вони характеризуються швидкодією, точністю і можуть бути застосовані в автоматизованих системах контролю якості продуктів.

Слід відзначити, що застосування ультразвукових коливань високої частоти обмежується впливом пористості рослинної тканини та внутрішньоклітинних повітряних проміжків.

Оцінка якості м'яса риби. Однією з найважливіших проблем сучасного промислового рибного господарства є боротьба з паразитами, які знаходять у м'язах прісноводних риб *Coregonus culpeaformis* та *Coregonus artedii*. Основними представниками паразитуючої флори є черв'яки *Porrocaecit decipiens* та *Triaenophorus crassus*. Застосування високочастотних ультразвукових коливань дає можливість детектувати наявність паразитів із високою ефективністю. Зразок опромінюється достатньо широким ультразвуковим променем від перетворювача. Паразити, які живуть близько три тижні після вилову риби, демонструють певний рух у межах 50-100 мкм, що реєструється як зміни структури ехо-сигналу (рис. 25.8). Аналіз ультразвукових ехо-сигналів дозволяє кількісно оцінювати присутніх у м'язах риби черв'яків та їх просторовий розподіл (Free, 1971).

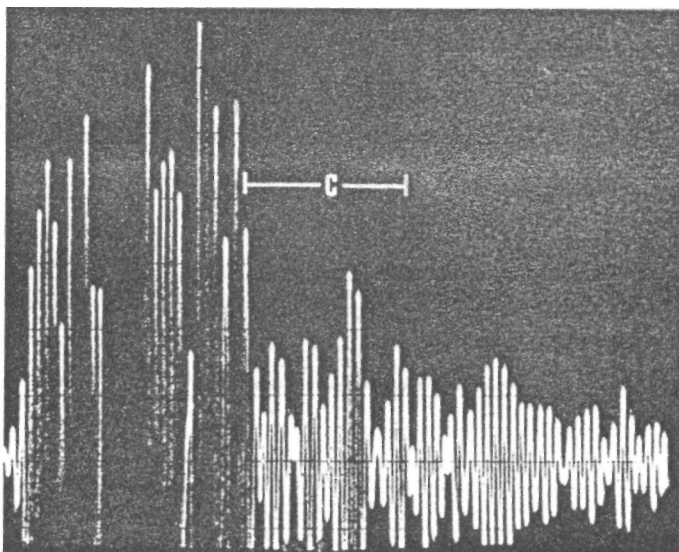


Рис. 25.8. Структура ультразвукового сигналу, отриманого від інфікованого паразитами м'яса риби. Швидкість розгортання становить 2 мкс/см (Free, 1971)



26. ГІДРОДИНАМІЧНІ МЕТОДИ

26.1. ВІСКОЗИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ

Якщо під час руху рідини в ній виникають сили тертя (в'язкість), то таку рідину називають *реальною*.

В'язкість – властивість реальних рідин чинити опір течії при переміщенні однієї частини щодо іншої. Основний закон в'язкої течії був встановлений Ньютоном: *тангенціальна сила F , що викликає зсув шарів рідини один відносно одного, пропорційна площі S шару, по якому відбувається зсув, та градієнту $\Delta V/\Delta x$ швидкості течії:*

$$F = \eta \frac{\Delta V}{\Delta x} S, \quad (26.1)$$

де F – тангенціальна (дотична) сила, що викликає зсув шарів рідини один відносно другого; η – динамічна в'язкість; $\frac{\Delta V}{\Delta x}$ – градієнт швидкості течії (швидкість зсуву); S – площа шарів, які дотикаються. Одиниця вимірювання динамічної в'язкості – Па·с. Типові значення в'язкості деяких речовин наведені у табл. 26.1.

Таблиця 26.1
Коефіцієнт в'язкості речовин

Речовина	Коефіцієнт в'язкості, Па·с	Температура, °С
1	2	3
Вода	$1,781 \cdot 10^{-3}$	0
Вода	$1,306 \cdot 10^{-3}$	10
Вода	$1,002 \cdot 10^{-3}$	20
Вода	$0,798 \cdot 10^{-3}$	30
Вода	$0,653 \cdot 10^{-3}$	40
Вода	$0,28 \cdot 10^{-3}$	100
20%-й розчин цукрози	$1,967 \cdot 10^{-3}$	20
40%-й розчин цукрози	$6,223 \cdot 10^{-3}$	20
60%-й розчин цукрози	$56,7 \cdot 10^{-3}$	20

Продовження табл. 25.1

1	2	3
80%-й розчин цукрози	40	20
Суцільне молоко	$1,45 \cdot 10^{-3}$	27
Збиране молоко	$1,42 \cdot 10^{-3}$	25
Молочна сироватка	$1,16 \cdot 10^{-3}$	24
Рицинова олія	$0,9 \cdot 10^{-3}$	20
Гліцерин	$1,5 \cdot 10^{-3}$	20

Крім динамічної в'язкості розглядають кінематичну в'язкість $\nu = \eta/\rho$, де ρ - густина рідини. Одиниця вимірювання кінематичної в'язкості - $\text{м}^2/\text{с}$.

На в'язкість рідини впливають такі фактори як температура, молекулярна вага розчиненої речовини, концентрація розчинених та суспендованих у рідині речовин.

Розділ вимірювальної техніки, присвячений вивченню та розробці методів вимірювання в'язкості, називається *віскозиметрією*.

Рідину, яка в процесі течії підпорядковується рівнянню Ньютона, називають *ньютонівською*. До ньютонівських рідин можна віднести воду, чай, каву, профільтровані соки, пиво, сиропи, більшість медів, харчові олії, молоко.

Течія в'язкої рідини може бути *ламінарною* (якщо шари рідини, що рухається, не перемішуються), або *турбулентною* (при перемішуванні шарів). Режим течії рідини характеризується числом *Рейнольдса*, що визначається за формулою:

$$Re = \frac{V \cdot \rho \cdot D}{\eta}, \quad (26.2)$$

де η - в'язкість рідини; ρ - густина рідини; D - діаметр трубки. Перехід від ламінарної течії до турбулентної визначається за допомогою *критичного числа Рейнольдса* $Re_{кр}$: якщо $Re < Re_{кр}$, течія ламінарна; при $Re > Re_{кр}$ течія турбулентна.

Якщо поділити праву та ліву частини рівняння (26.1) на S , то можна отримати такий вираз:

$$\frac{F}{S} = \eta \frac{\Delta V}{\Delta x}, \quad (26.3)$$

де $\sigma = \frac{F}{S}$ - **напруження зсуву** ($\text{Н}/\text{м}^2$).

Графік залежності напруження зсуву σ від швидкості зсуву $\frac{\Delta V}{\Delta x}$ на-

ведено на рис. 26.1, а - для ньютонівської та на рис. 26.1, б - для неньютонівської рідин. Для ньютонівської рідини залежність напруження від швидкості зсуву починається з нуля; нахил залежності визначається величиною в'язкості η . При великих значеннях η рідину називають "в'язкою", а при малих - "рухливою". Графіки залежності напруження від швидкості зсуву для неньютонівської рідини починається з початкового значення напруження. До таких рідин, які називаються "пластичними", можна віднести томатний кетчуп, майонез, вершки, збитий яєчний білок, маргарин, апельсиновий сік, грушеве та томатне пюре. Якщо крива залежності напруження від швидкості зсуву має криволінійний характер, таку рідину називають "псевдопластичною".

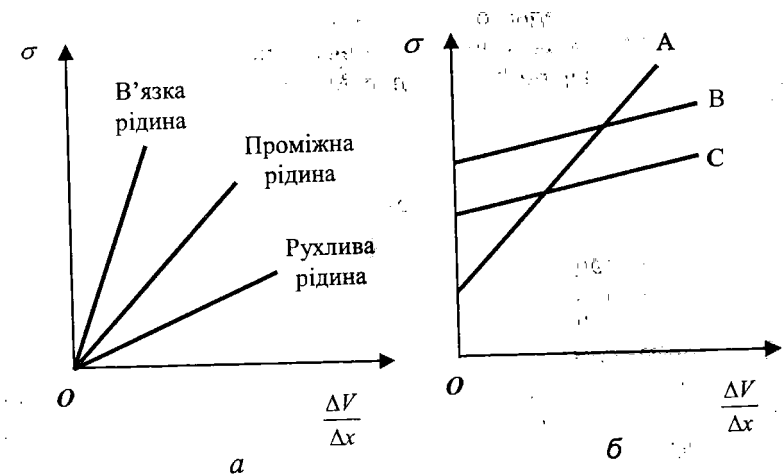


рис. 26.1. Графік залежності напруження зсуву σ від швидкості зсуву $\frac{\Delta V}{\Delta x}$:

а - ньютонівська рідина; б - неньютонівська рідина

В'язкопружність - властивість тіл бути як пружними, так і в'язкими. Причому, напруження і деформації залежать від історії протікання процесу деформування, характеризуються розсіюванням енергії на замкненому циклі деформації і поступовим зникненням деформації після повного зняття навантаження. В'язкопружність супроводжується *повзучістю матеріалу* - повільною безперервною пластичною деформацією під впливом постійного навантаження та *релаксацією напружень* - самодо-

вільним зменшенням напруженості з часом при незмінній деформації. В'язкопружна речовина поводить себе як в'язка рідина з пружними властивостями, або як пружне тіло з виявленнями в'язких рис залежно від швидкості деформації - при швидких деформаціях мають місце пружні властивості, при повільних - в'язкі. Релаксація напружень характеризується часом релаксації τ_R речовини, інтервал зміни якого варіює від нескінченності для ідеальних пружних речовин до нуля для ідеальних в'язких речовин. Ідеальну пружну та ідеально в'язку речовини можна моделювати відповідно пружиною та поршнем у циліндрі, що заповнений рідиною (рис. 26.2, а, б). В'язкопружні речовини можуть бути представлені моделями Максвелла (послідовне з'єднання пружини і поршня), Фойгта (паралельне з'єднання пружини і поршня) або Кельвіна (паралельне з'єднання пружини та поршня з пружиною), суть яких пояснюється на рис. 26.3, а, б. Модель Максвелла передбачає, що пружина і поршень відчувають однакове напруження ($\sigma = \sigma_{пр} = \sigma_{пор}$), тоді як в деформацію вносять вклад обидва елементи - пружина і поршень ($y = y_{пр} + y_{пор}$). Залежність напруження в моделі Максвелла від часу визначається за виразом:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right), \quad (26.4)$$

де τ_R - час релаксації.

В рамках моделі Максвелла можливе застосування терміну модуля релаксації зсуву $G(t) = \sigma(t)/\gamma_0$.

В моделі Фойгта пружина і поршень відчувають однакову відносну деформацію ($\gamma = \gamma_{пр} = \gamma_{пор}$), тоді як у напруження вносять вклад обидва елементи - пружина і поршень ($\sigma = \sigma_{пр} + \sigma_{пор}$). Залежність деформації в моделі Фойгта від часу визначається за виразом:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right)\right], \quad (26.5)$$

де τ_D - час затримки.

У рамках моделі Фойгта можливе застосування терміну повзучості зсуву $J(t) = \gamma(t)/\sigma_0$.

Моделі Максвелла та Фойгта є найпростішими з механічних моделей, що описують в'язкопружну поведінку тіл. Більш складні моделі є комбінаціями простих - так, моделі Кельвіна або Бюргерса базуються на послідовному використанні моделей Максвелла і Фойгта.

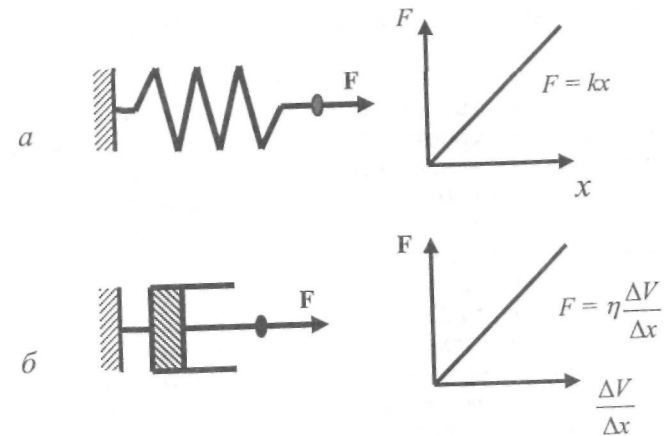


Рис. 26.2. Моделювання в'язкопружних властивостей: а - ідеальна пружна речовина, що описується законом Гука і моделюється пружиною; б - ідеально в'язка речовина, що описується рівнянням Ньютона і моделюється поршнем

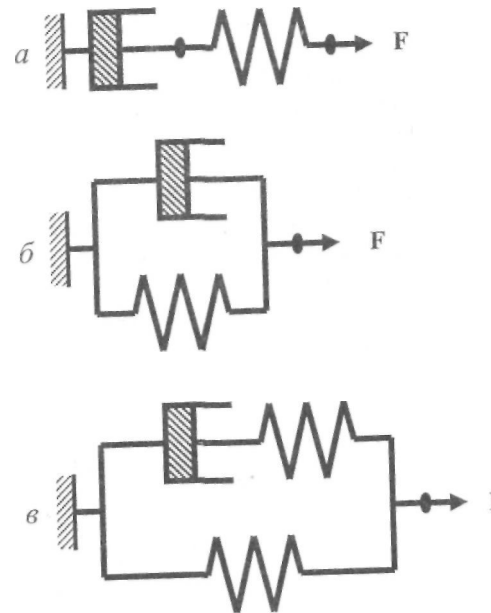


Рис. 26.3. Моделі в'язкопружних властивостей продуктів: а - в'язкопружна речовина, що демонструє релаксацію, представлена моделлю Максвелла (послідовне з'єднання пружини і поршня); б - в'язкопружна речовина, що демонструє повзучість, представлена моделлю Фойгта (паралельне з'єднання пружини і поршня); в - в'язкопружна речовина, що демонструє релаксацію та повзучість, представлена моделлю Кельвіна (паралельне з'єднання пружини та поршня з пружиною)

26.2. ОЦІНКА В'ЯЗКОПРУЖНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

26.2.1. Перехідні методи

В'язкість не сприймається як компонент текстури в таких твердих продуктах як яблуко або морква; втім, вона вносить суттєвий вклад у текстуру м'яких продуктів – помідорів, ягід, цитрусових. Важливу роль відіграє в'язкий компонент текстури під час оцінки опору утворенню вм'ятини навіть у твердих продуктів під час їх проходження по конвеєру. Серед перехідних методів оцінки в'язкопружних властивостей продуктів слід виділити *вимірювання релаксації* – зменшення сили у часі, яка викликає сталу деформацію, та *вимірювання повзучості* – деформації продукту під дією сталого навантаження за певний проміжок часу.

Застосування моделі Максвелла в'язкопружного тіла до вивчення хімічних та мікроструктурних змін, що набувають фрукти й овочі під час пом'якшення, показало, що тести, у основі яких лежить вимірювання часу релаксації, більш чутливі до змін у тканині продуктів, ніж деформаційні методи (Sakurai and Nevins, 1992). Було доведено (Singhai et al., 1997), що величини в'язкопружних сталих груш корелюють із твердістю м'якоті фруктів, внаслідок чого їх можна використати для неруйнівної оцінки стиглості та змін якості груш під час зберігання.

Вимірювання повзучості з використанням моделі Бюргерса дає можливість оцінити пружні, в'язкі та в'язкопружні властивості продуктів окремо. Так, дослідження тканини перікарпію помідора дало можливість інтерпретувати фізико-хімічні механізми пом'якшення продукту з точки зору пружних та в'язкопружних властивостей структурних елементів м'якоті та шкірки (Jackman and Stanley, 1995).

Дослідження релаксаційних властивостей сиру показало, що додавання невеликої кількості гранульованого соєвого лецитину або гідрогенізованого соєвого лецитину поліпшує текстурні властивості сиру при збереженні його смакових якостей (Drake et al., 1996).

Для оцінки процесу плавлення чеддарського сиру була застосована шестиелементна модель Кельвіна (Kuo et al., 1999). Крива повзучості сиру описується на основі цієї моделі рівнянням:

$$J(t) = J_0 + J_1(1 - e^{-t/\tau_1}) + J_2(1 - e^{-t/\tau_2}) + \frac{t}{\eta}, \quad (26.6)$$

де $J(t)$ – загальна повзучість сиру в момент часу t ; J_0 – миттєва непружна повзучість; J_1 та J_2 – сповільнена повзучість; τ_1 та τ_2 – сповільнення часу; η – в'язкість.

Так, доведено, що позбавлення жиру в сиру призводить до зменшення миттєвої непружної повзучості J_0 , що свідчить про збільшення пружних властивостей сиру; крім того, цей процес характеризується збільшенням в'язкості. Криву повзучості сиру, що описується шестиелементна модель Кельвіна, наведено на рис. 26.4. Ця крива описується трьома основними ділянками, що характеризують пружні, в'язкопружні та в'язкі властивості сиру. В'язкопружні властивості сиру представлені значеннями сповільненої повзучості J_1 та J_2 .

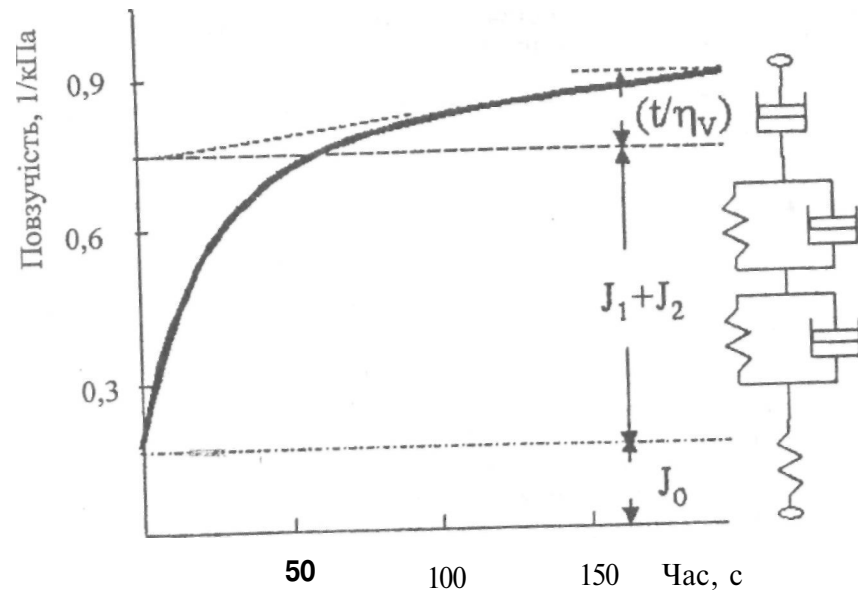


Рис. 26.4. Шестиелементна модель Кельвіна, що описує процес плавлення сиру (Kuo et al., 1999)

26.2.2. Динамічні методи

Процес утворення гелю в молочних продуктах може бути розглянутий як перехід від в'язкої рідини (молока) до пружної (гелю). Для оцінки в'язкопружних властивостей рідини застосовують динамічні методи, що базуються на збудженні рідини коливаннями невеликої амплітуди. Відгук в'язкопружної системи на синусоїдні коливання описується рівнянням:

$$\sigma(t) = \gamma_0 G'(\omega) \sin \omega t + \gamma_0 G''(\omega) \cos \omega t, \quad (26.7)$$

де γ_0 - амплітуда зсуву; G' та G'' - модулі пружності та в'язкості відповідно.

Процес коагуляції (укрупнення частинок) супроводжується зростанням цих модулів. Типові криві, що характеризують процес застигання молока, наведено на рис. 26.5. Початкова ділянка залежності $d, d' = f(t)$ відповідає додаванню в молоко сичужного ферменту або кислоти. Через деякий період обидва модулі d та d' збільшуються зі швидкістю, яка залежить від експериментальних умов. Досягнення модулями сталих значень відповідає застиганню молока.

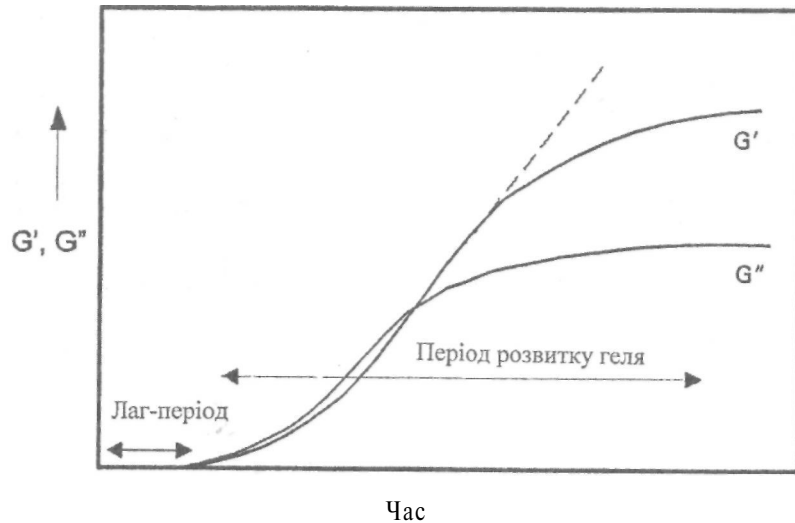


Рис. 26.5. Залежність модулів пружності d та в'язкості d' від часу у процесі застигання молока

26.2.3. Порівняння віскозиметричних методів

Вимірювання в'язкопружних властивостей продуктів дає цінну інформацію щодо структурної організації продуктів та факторів, що впливають на їх якість.

Перехідні методи оцінки в'язкопружних властивостей, в основі яких лежить вимірювання релаксації та повзучості, характеризуються прос-

тотою; недоліком методів є довготривалість процесу вимірювань. Динамічні методи відзначаються складністю та високою вартістю обладнання; перевагою цих методів є висока точність та швидкодія.

26.3. ВИМІРЮВАННЯ ВОДОЗВ'ЯЗУВАЛЬНОЇ ЗДАТНОСТІ ТА СОКОВИТОСТІ М'ЯСА

26.3.1. Вимірювання водозв'язувальної здатності м'яса

Водозв'язувальна здатність м'яса (ВЗМ) означає спроможність м'яса утримувати всю або частину власної чи доданої води. М'язові структури та субструктури, зокрема високоорганізовані нерозчинні міофібрилярні білки відповідають за утримання води в м'язовій тканині. Вода може знаходитися в молекулах білків або зв'язаною з поверхнею цих білків. Вимірювання водозв'язувальної здатності м'яса проводять за допомогою різних методів, причому процес вимірювання може тривати від декількох годин до декількох днів. Всі ці вимірювання базуються на здатності клітинних та субклітинних структур м'яса утримувати воду порівняно з іншими м'язовими компонентами. Слід зауважити, що кількість води, яка може бути звільнена з м'яса, залежить від метода звільнення: так, з одного зразка м'яса можна отримати від 3% води при використанні методу контролю втрати краплин до 60% води при застосуванні методу пресування з фільтраційним папером.

Всі методи вимірювання ВЗМ можна умовно поділити на три основні групи (Quality Attributes..., 1994): методи, що не вимагають прикладання сили до зразку; методи, що базуються на прикладанні механічної сили до зразку; теплові методи.

26.3.2. Методи, що не вимагають прикладання сили до зразка

В основі цих методів лежить вимірювання випаровування, оцінка втрати води зразком за рахунок крапання. Перевагою цих методів є висока чутливість, але до недоліків слід віднести довготривалість (до декількох днів) процесу вимірювань.

Оцінка стікання. Зразок м'яса певної форми та маси підвішують у пластиковому мішку так, щоб краплини ексудату (рідини, що міститься в м'ясі) стікали в нього, причому зразок не знаходиться у контакті з мішком. Рекомендується вирізати зразок у формі куба паралельно напрямку волокон, але якщо використовують м'яз *longissimus dorsi* (що широко практикується), зразок вирізають у формі скибки товщиною 2,5 см. Вага зразка дорівнює 30-100 г. Зразок зважують перед початком вимірювань, після чого тримають у мішку протягом декількох днів при температурі 0-4°C. В кінці процедури зразок висушують за допомогою поглинаючої

тканини і знову зважують. Утрати вологи через стікання оцінюють у мг" або у відсотках від первинної ваги. На результати вимірювань ВЗМ методом стікання впливають розміри, форма та рН зразка, час після забою, тип та вік тварини, швидкість заморожування та розморожування зразка.

26.3.3. Методи, що вимагають прикладання сили до зразка

Метод пресування. Зразок м'яса вагою 0,2-0,4 г розміщують на фільтрувальному папері розміром 6x6 см, який покладено на плексигласову пластину. Зверху зразок покривають другою пластиною, до якої прикладають вантаж масою 50 кг протягом 5 хвилин. Після цього знімають вантаж і вимірюють площу зразка та рідини, що витекла з нього, за допомогою планіметра або електронного приладу (рис. 26.6). Експериментально встановлено, що 1 см² площі вологої плями відповідають 84 мг води (Журавская и др., 1985). Перевагою методу є його швидкодія. Результати вимірювань за допомогою методу пресування залежать від величини прикладеного до зразка тиску, тривалості пресування, в'язкості або пластичності м'яса.

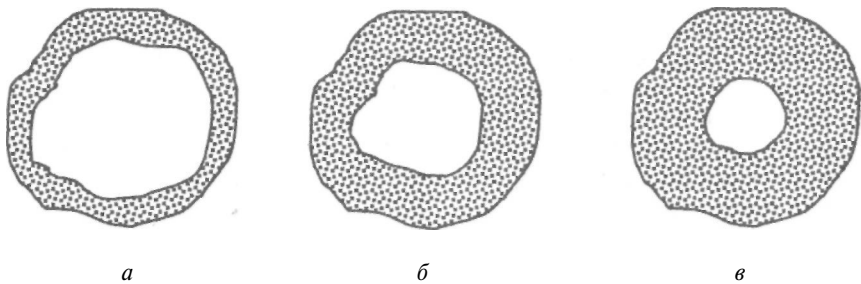


Рис. 26.6. Принцип методу пресування:

а - свіже м'ясо; б - заціпеніле м'ясо з високим значенням рН та середньою водозв'язувальною здатністю; в - заціпеніле м'ясо з низьким значенням рН та низькою водозв'язувальною здатністю (Нотман, 1982)

Капілярний об'ємний метод. Суть методу полягає в використанні капілярних сил, що виникають у м'язах. На зразок м'яса площею 4x4 см кладуть гіпсову пластину, пори якої - це капіляри. Через 0,5-2 хвилини повітря в капілярах виштовхується м'ясною рідиною за рахунок додаткового тиску; це повітря проходить через U-подібну трубку в вимірювальний капіляр, заповнений забарвленою рідиною. За допомогою шкали на капілярі визначають об'єм виштовхнутого повітря, який дорівнює

об'єму звільненої рідини (рис. 26.7). Перевагами методу є його висока відтворюваність та швидкодія; крім того, зразок не треба зважувати. Результати вимірювань за допомогою капілярного об'ємного методу залежать від тривалості процесу вимірювань та величини прикладеного тиску.

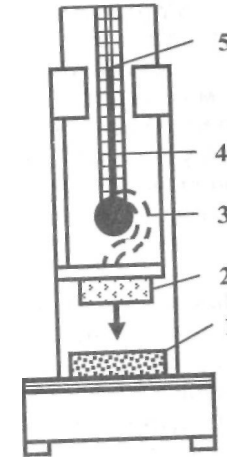


Рис. 26.7. Принцип капілярного об'ємного методу:
1 - зразок; 2 - гіпсова пластинка; 3 - U-подібна трубка;
4 - шкала вимірювального капіляра; 5 - забарвлена рідина

Метод усмоктування. На поверхні зразка м'яса розташовують фільтрувальний папір діаметром 45 мм протягом 1-2 с, який насичується м'ясною рідиною. Для оцінки кількості цієї рідини використовують п'ятибальну шкалу: 0 - сухий папір, 1 - 20% вологості, 2 - 40%, 3 - 60%, 4 - 80%, 5 - 100% вологості паперу. Можлива оцінка зміни ваги (20-150 мг) паперу. Метод характеризується простотою, швидкодією та високою точністю. Недоліком методу є вимоги до температури (температура кімнати, де проводяться вимірювання, повинна бути однаковою з температурою зразка) та відносної вологості, яка має бути рівною 90-96%. Крім того, метод не можна застосовувати до зразків із значною долею жиру. Результати вимірювань при застосуванні методу усмоктування залежать від проміжку часу між підготовкою зразка та прикладання до нього паперу.

26.3.4. Теплові методи

Утрати на нагрівання. Процес нагрівання м'яса супроводжується втратами води, кількість якої залежить від кінцевої температури та швидкості нагрівання: чим більша кінцева температура та повільніша

швидкість нагрівання, тим більші втрати води. Причому, в інтервалі температур 50-70°C залежність утрат води від кінцевої температури носить лінійний характер. Процедура вимірювань передбачає розміщення скибки м'яса, яку зважують (маса зразка дорівнює 70-100 г), у тонкостінному поліетиленовому мішку, в якому утворюється помірний вакуум (близько 150 мм рт. ст.). Мішок занурюють у воду і протягом 50 хвилин воду нагрівають до 75°C, після чого обмивають його у проточній воді (15°C) протягом 40 хвилин. Потім м'ясо виймають з мішка, обсушують і знову зважують. Утрати на нагрівання визначають як різницю ваги перед нагріванням та після нього або у відсотках. На результати вимірювань на основі теплових методів впливають розміри та форма зразка, режим нагрівання, кінцева температура, середовище навколо зразка (вода, сольовий розчин, повітря).

26.3.5. Вимірювання соковитості м'яса

Соковитість м'яса може бути розглянута з точки зору оцінки його водозв'язувальної здатності, яку споживач оцінює під час жування м'яса. Але якщо фізичні методи вимірювання водозв'язувальної здатності м'яса добре розвинені, оцінка соковитості м'яса, так само як проведення супутніх їй процесів стандартизації та калібрування є далеко не проста задача. Серед основних труднощів, які супроводжують оцінку соковитості м'яса, можна виділити такі: 1) соковитість є частиною смакових вражень, які людина відчуває під час жування м'яса; 2) відчування соковитості здійснюється завдяки присутньому в м'ясі жиру; 3) поки ще відсутні одиниці кількісного визначення соковитості (такі як мілілітри або відсотки); 4) на сьогодні існують не об'єктивні, а суб'єктивні методи оцінки соковитості на основі застосування дегустаторів; калібрування останніх методів утруднене або неможливе.



27. ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ МЕТОДИ

27.1. ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОСЛИННИХ ПРОДУКТІВ

Рослинні продукти є *діелектриками*, тобто речовинами, які відносно погано проводять електричний струм (порівняно з провідниками). Зовнішнє електричне поле проникає в діелектрики, що викликає направлене переміщення в них електричних зарядів, тобто електричний струм, а також появу (або зміну) електричного дипольного моменту (який чисельно дорівнює добутку заряду диполя на плече, яке дорівнює відстані між зарядами, що утворюють диполь) в будь-якому об'ємі речовини, тобто його *поляризацію P*. Величина поляризації *P* залежить від напруженості електричного поля *E*:

$$P = \varepsilon E. \quad (27.1)$$

Діелектрична проникність ε характеризує поляризацію діелектриків під впливом електричного поля. Діелектрична проникність середовища показує, у скільки разів сила взаємодії між зарядами у вакуумі більша за силу взаємодії між тими ж зарядами в даному середовищі. Ослаблення взаємодії виникає через екранізацію вільних зарядів зв'язаними, які утворюються внаслідок поляризації середовища.

Величина, що характеризує здатність середовища до поляризації, називається *діелектричною сприйнятливістю ε* . Це коефіцієнт пропорційності у співвідношенні (27.1). Зв'язок діелектричної проникності ε і діелектричної сприйнятливості ε має вигляд:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \varepsilon. \quad (27.2)$$

Якщо поле *E* швидко змінюється з часом із частотою ω , поляризація діелектрика не встигає слідкувати за ним; через це між коливаннями *E* і *P* виникає різниця фаз δ . Діелектрична проникність $\varepsilon(\omega)$ у цьому разі є комплексною величиною:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega), \quad (27.3)$$

тобо характеризується двома величинами $\epsilon'(\omega)$ і $\epsilon''(\omega)$, що залежать від кутової частоти ω ($\omega = 2\pi f$) змінного електричного поля. Відношення $\text{tg}\delta = \epsilon''(\omega)/\epsilon'(\omega)$ визначає *діелектричні втрати* – частину енергії змінного електричного поля E , яка перетворюється в теплоту. В постійному електричному полі $\epsilon'(\omega) = \epsilon$, а $\epsilon''(\omega) = 0$.

Провідність діелектрика у змінному електричному полі визначається як $\sigma = \omega\epsilon_0\epsilon''(\omega)$, де ϵ_0 – електрична стала ($\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12}$ Кл²·Н⁻¹·м⁻² = $8,8542 \cdot 10^{-12}$ Ф·м⁻¹).

Кількість теплоти, що виділяється одиницею об'єму речовини при прикладанні радіочастотного або надвисокочастотного полів, визначається за виразом:

$$Q = E^2\sigma = 55,63f E^2\epsilon''(\omega) \cdot 10^{-12} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3}. \quad (27.4)$$

Швидкість зміни температури діелектрика у часі ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{с}^{-1}$), що викликається перетворенням енергії електричного поля у теплоту, визначається за формулою:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{c\rho}, \quad (27.5)$$

де c – питома теплоємність речовини; ρ – густина речовини.

27.2. ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРОДУКТІВ

Рослинні та м'ясні продукти є гігроскопічними матеріалами; отже, кількість води, яка присутня в них, є одним з основних факторів, що впливає на діелектричні властивості цих продуктів. Слід також відмітити вплив частоти змінного електричного поля, температури, густини, структури та хімічного складу продуктів на діелектричні властивості продуктів.

Вплив частоти змінного електричного поля. Залежність діелектричних властивостей продуктів від частоти прикладеного до них змінного електричного поля пояснюється поляризацією діелектрика, яка викликається орієнтацією молекул, що мають власні дипольні моменти. Математичні вирази, що описують залежність діелектричних властивостей речовини від частоти, називаються *формулами Дебая* (Debye, 1929):

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_c - \epsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau}, \quad (27.6)$$

де ϵ_{∞} – значення діелектричної проникності для високих ($\omega \gg 1/\tau$) частот, при яких поляризація не встигає реагувати на зміни електричного поля; ϵ_c (статична діелектрична стала) – для низьких ($\omega \ll 1/\tau$), при яких напрямок поляризації змінюється практично одночасно зі зміною електричного поля; τ – час релаксації (необхідний для того, щоб диполі набули випадкову орієнтацію після припинення дії електричного поля).

Розділивши останнє рівняння на реальну та уявну частини, можна отримати такі вирази:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_c - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (27.7)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_c - \epsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (27.8)$$

Діелектрична проникність ϵ' характеризує розподіл електричного поля усередині речовини та фазу хвиль, що поширюються в цій речовині. Діелектрична проникність ϵ'' надає інформацію щодо поглинання енергії речовиною. Якщо ϵ'' збільшується, швидкість нагрівання речовини теж збільшується, але глибина проникнення енергії в речовину зменшується. Залежність ϵ' та ϵ'' від частоти наведено на рис. 27.1. Видно, що при низьких та високих частотах діелектрична проникність є сталою (ϵ_c та ϵ_{∞}); діелектричні втрати при цьому дорівнюють нулю. На проміжних частотах відбувається зміна ϵ' від ϵ_c до ϵ_{∞} (*область дисперсії*), а залежність $\text{tg}\delta(\omega)$ проходить через максимум, що відповідає частоті $\omega = 1/\tau$.

Яскравим прикладом полярного діелектрика є вода у рідкому стані. Вода має відносно великі значення ϵ' та ϵ'' порівняно з сухою речовиною біологічних речовин. Той факт, що ϵ' та ϵ'' залежать від вмісту вологи в продуктах, має істотне практичне значення. Однак, у сільськогосподарських продуктах вода зв'язана з іншими молекулами або містить розчинені речовини, через що інтерпретація діелектричних властивостей такої води ускладнена.

Вплив температури. При збільшенні температури час релаксації зменшується, а максимум залежності $\text{tg}\delta(\omega)$ зміщується в сторону високих частот. В області дисперсії діелектрична проникність збільшується із збільшенням температури: так, наприклад, для води значення величин

/та / на частоті максимуму 24,19 ГГц становлять 29,6 та 35 20 С, але 48,7 та 32,0 при 50°C відповідно (Nelson, 1991).

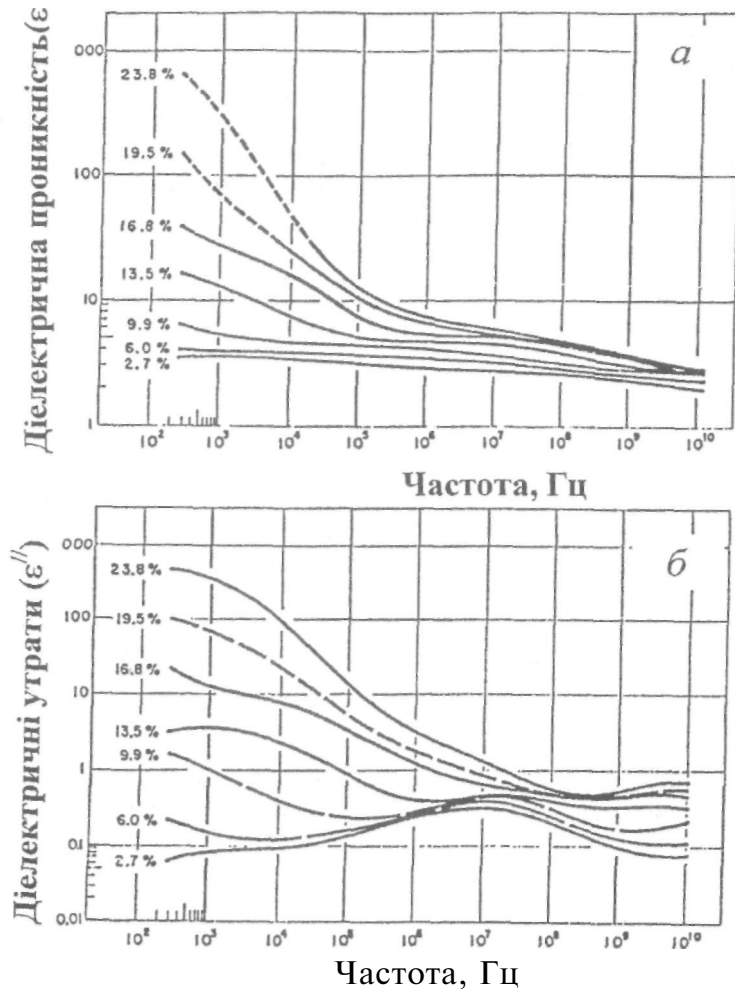


Рис. 27.1. Залежність ϵ та ϵ'' від частоти (Nelson, 1991)

Відзначається залежність діелектричних властивостей м'язів риби від температури зберігання, оскільки процес заморожування продуктів призводить до механічного руйнування тканини. Ця залежність використовується для визначення того, чи була риба раніше замороженою.

Вплив густини. Діелектричні властивості подрібнених або гранульованих матеріалів (наприклад, зерна злаків) істотно залежать від їх густини через наявність повітряних проміжків. Такі матеріали – це певні суміші твердого та повітряного середовищ. Оцінку діелектричних властивостей у цьому разі можна проводити за допомогою *рівнянь сумішей*, які мають вигляд:

$$(\epsilon)^{1/2} = v_1(\epsilon_1)^{1/2} + v_2(\epsilon_2)^{1/2} \quad (27.9)$$

або

$$(\epsilon)^{1/3} = v_1(\epsilon_1)^{1/3} + v_2(\epsilon_2)^{1/3}, \quad (27.10)$$

де ϵ_1 та ϵ_2 – діелектрична проникність середовища та частинок; v_1 та v_2 – об'ємна частка середовища та частинок відповідно.

Для того, щоб визначити діелектричну проникність подрібненого або гранульованого матеріалу ϵ_2 , необхідно знати його об'ємну густину ρ , густину твердої речовини ρ_2 ; тоді частка v_2 загального об'єму, що займають частинки, становитиме ρ / ρ_2 .

На діелектричні властивості м'ясних продуктів впливають співвідношення між жирною та м'язовою компонентами продукту.

27.3. ЗАСТОСУВАННЯ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ МЕТОДІВ

Вимірювання вологості в зерні. Суть вимірювань полягає у використанні кореляції між діелектричними властивостями зерна та рівнем його вологості. Відмітимо три основних методи, що дозволяють здійснювати вимірювання вологості. Перший метод передбачає вимірювання провідності кукурудзяних качанів, які проходять через пару електродів, що подрібнюють ці качани (Nelson and Lawrence, 1989). Хоча ця техніка знайшла своє застосування у виробництві, недоліком її є те, що зразки руйнуються. Другий метод базується на вимірюванні комплексного імпедансу $|Z| \exp(j\theta)$ зерна, що розміщено між паралельними обкладками конденсатора, до яких прикладено радіочастотне поле з частотою 1 МГц та 4,5 МГц. Радіочастотний імпеданс залежить від діелектричної проникності зерна, на яку, в свою чергу, впливає вологість останнього. Даний метод було також використано для оцінки вологості в арахісі, фініках, бобах. В основі третього методу лежить вимірювання параметрів

об'ємного резонатора з зерном та без нього (Kraszewski et al., 1990). Об'ємний резонатор - це замкнута порожнина з провідними стінками, усередині якої можуть існувати вільні електромагнітні коливання. До параметрів, що вимірюються, слід віднести частотний зсув *Afia* коефіцієнт пропускання ΔT , які залежать від діелектричних властивостей та вологі зерна:

$$\Delta f = (\varepsilon' - 1)Kf_0 \left(\frac{V_{zp}}{V_{op}} \right); \quad (27.11)$$

$$\Delta T = \varepsilon''K^2 Q_0 \left(\frac{V_{zp}}{V_{op}} \right), \quad (27.12)$$

це K - формфактор об'ємного резонатора f_0 та Q_0 - частота та добротність пустого резонатора відповідно; V_{zp} та V_{op} - об'єми зразка та об'ємного резонатора відповідно.

Метод вимірювання радіочастотного імпедансу дозволяє не лише вимірювати вологість, але й оцінювати розподіл її по продуктах протягом всіх технологічних етапів збирання, зберігання та обробки. Загальною перевагою двох останніх методів є їх неруйнівність, можливість оцінювати великі кількості продуктів та невисока собівартість процесу вимірювань.

Оцінка якості фруктів та овочів. Вимірюванню діелектричних властивостей фруктів та овочів (яблук, персиків, динь, моркви, картоплі) та з'ясуванню їх залежності від рівня стиглості та вмісту вологі присвячений ряд робіт (Nelson, 1991, 1996; Tran et al., 1984). Як приклади можна навести застосування надвисоких частот в області 0,2-20 ГГц, що поширюються по відкритій коаксиальній лінії, та вимірювання діелектричних параметри персиків залежно від рівня їх стиглості (Nelson et al., 1994), а також визначення вмісту вологі в таких сухих продуктах як фініки (Nelson and Lawrence, 1992). Як індекс якості було обрано зміни діелектричної проникності та відношення рівнів діелектричних втрат, які вимірювали на двох частотах. Відмітимо загальні висновки, отримані дослідниками: процедура вимірювань вимагає підготовку зразків продуктів, які треба ретельно та точно підганяти до коаксиальних та хвильоводних ліній; ці вимоги обмежують оцінку якості продуктів на конвеєрі. Застосування надвисоких частот призводить до зменшення глибини проникнення електромагнітної енергії у продукт, що зменшує інформа-

тивність методу щодо його внутрішньої структури та дефектів. Більш перспективним уявляється застосування діелектричних методів до оцінки вмісту вологі в фруктах та овочах, особливо в сухих продуктах; у цьому разі корисними представляються вимірювання на декількох частотах.

Оцінка м'яса риби. Емпірично встановлено, що діелектричні властивості м'язів тварин набувають істотних змін *post mortem*. Природа цих змін носить достатньо складний характер і не зовсім зрозуміла до цього дня. Можна припустити, що протягом перших годин після забою відбуваються швидкі зміни ємності тканини м'язів завдяки руйнуванню упорядкованих структур води на поверхні білків (Huss, 1988). Можливим уявляється пошкодження клітинних мембран: у свіжій м'язовій тканині мембрана є ледве проникною для певних іонів, що обумовлює наявність на ній електричного потенціалу; ємність такої мембрани досить невисока, а опір - великий. Протягом зберігання продукту проникність мембрани істотно збільшується, що спричиняє зменшення її опору. На основі вимірювання електропровідності та електроємності м'язів побудовано прилад для оцінки свіжості риби на конвеєрі: під час контакту двох електродів з тілом риби протягом однієї секунди здійснюється 200 незалежних вимірювань та усереднення електричних параметрів. Свіжість риби оцінюється за 15-бальною системою зі швидкістю 60 голів за хвилину. Слід відзначити, що цей прилад не можна застосовувати до замороженої риби.

Традиційні методи оцінки свіжості морських продуктів (крабів, омарів, молюсків) страждають певними обмеженнями: свіжість живих крабів та омарів оцінюють за рівнем звисання кінцівок чи клешень; ознакою несвіжості молюсків є відкриті стулки черепашок. Використання приладів, в основі яких лежить принцип електричного стимулювання, дозволяє більш точно визначити свіжість морських продуктів: під впливом електричного стимулу (напруга 60 В, електричний струм 160 мА) м'яз живої істоти скорочується (Votta, 1995).

Надвисокочастотне нагрівання продуктів. Прикладання до продуктів електромагнітних полів із частотою 1-100 МГц призводить до їх нагрівання, яке називають радіочастотним. Коли частота поля перевищує 1 ГГц, йдеться про мікрохвильове нагрівання. Технологія діелектричного нагрівання знайшла своє застосування під час висушування зерна та інших продуктів, обробки насіння з метою поліпшення його проростання, боротьби з шкідниками, пастеризації та стерилізації продуктів.

27.4. ЕЛЕКТРОФОРЕТИЧНІ МЕТОДИ

Електрофорезом називається спрямоване переміщення електрично заряджених макромолекул, частинок дисперсної фази в дисперсному середовищі або іонів в електропровідному розчині під впливом зовнішнього електричного поля.

Дисперсні системи – неоднорідні системи, що складаються з неперервного газоподібного, рідкого або твердого середовища, в якому розміщені частинки подрібненої речовини.

Розглянемо молекулу, що характеризується сумарним електричним зарядом q , яку помістили в електричне поле з напруженістю E . На цю молекулу з боку поля діє сила:

$$F_1 = qE. \quad (27.13)$$

Під дією цієї сили молекула набуває прискореного руху. В рідкому середовищі в результаті такого руху виникає сила тертя F_2 , яка дорівнює і протилежна силі F_1 :

$$F_1 = F_2 \quad (27.14)$$

або

$$qE = \mu V, \quad (27.15)$$

де μ – коефіцієнт тертя, який залежить від розмірів і форми молекули, а також від в'язкості середовища. Для сферичних молекул коефіцієнт тертя визначається *законом Стокса*:

$$\mu = 6\pi\eta r, \quad (27.16)$$

де r – радіус молекули; η – коефіцієнт в'язкості середовища.

Звідси можна визначити відношення швидкості руху V до напруженості електричного поля E як *електрофоретичну рухливість* U :

$$U = \frac{V}{E} = \frac{q}{6\pi\eta r} = \frac{ze}{6\pi\eta r}, \quad (27.17)$$

де z – кількість електронів; e – заряд електрона.

На практиці техніка електрофорезу використовується для визначення молекулярної маси білків у присутності додецилсульфата натрію

в поліакриламідному гелі – у цих умовах електрофоретична рухливість залежить від молекулярної маси, але не від загального заряду макромолекули.

Встановлено, що електрофоретична рухливість U білків лінійно залежить від логарифму молекулярної ваги M :

$$U = b - a \lg M, \quad (27.18)$$

де a і b – сталі, які залежать від концентрації та властивостей поліакриламідного гелю.

27.5. ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОФОРЕТИЧНИХ МЕТОДІВ

Електрофоретична техніка найбільш часто застосовується для визначення спектра білків, що входять у склад продукту. Як приклад можна навести можливість диференціації яловичини, ягнятини, м'яса оленя та кролика на основі аналізу білків; ідентифікації м'яса різних видів китів та морських продуктів; виявлення соєвих білків у м'ясі.

Електрофоретичні методи знайшли своє застосування при виявленні фальсифікації овечого молока коров'ячим під час виготовлення сиру. В основі методу лежить реєстрація різних значень електрофоретичної рухливості пара-К-казеїнів, присутніх у овечому та коров'ячому молоці. Теж саме можна сказати про білкові речовини молока різних тварин: електрофоретична рухливість α -казеїну та β -лактоглобуліну коров'ячого молока більша, ніж молока кози або буйволиці.

Метод електрофорезу доцільно застосовувати для оцінки рівня фальсифікації коров'ячого молока соєвим, оскільки електрофоретична рухливість глобуліну соєвого молока перевищує рухливість α -казеїну, але менша, ніж рухливість γ -казеїну коров'ячого молока. Чутливість методу дозволяє визначити 2% соєвого молока, присутнього у коров'ячому молоці.

Ще один приклад використання електрофоретичного методу – виявлення фальсифікованих яєць. Йдеться про різні значення електрофоретичної рухливості білків свіжих та вибракуваних з інкубатора яєць. Чутливість методу дозволяє фіксувати наявність від 15% та більше неякісних інкубаторських яєць.

Виявлення фальсифікації меду кукурудзяним сиропом електрофоретичним методом освітлено у роботі (Singhal et al., 1997).

27.6. ВИМІРЮВАННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ТА ЕЛЕКТРОЄМНОСТІ ПРОДУКТІВ

Вимірювання електричних властивостей продуктів є перспективною технікою оцінки їхньої якості. Застосування чотириелектродної системи для одночасного вимірювання опору та ємності на високих частотах (Singhal et al., 1997) дає можливість оцінити процес проходження м'язами свіжої чи замороженої риби стану *rigor mortis*, оскільки обидва ці параметри швидко зменшуються у процесі заціпеніння м'язів та повільно зменшуються під час зберігання риби. Слід відмітити, що результати вимірювань залежать від орієнтації електродів відносно тіла риби. Для запобігання цієї залежності оцінюють функцію, що пропорційна добутку опору та ємності м'яза; ця функція зменшується монотонно з псуванням м'яса риби та використовується як індекс свіжості риби. Можливо також використання як індексу свіжості відношення величини опору та ємності м'яза, яке не залежить від розмірів риби, але змінюється пропорційно рівню псування риби.

Такі електричні параметри як опір та ємність зростають внаслідок зростання кількості мікроорганізмів; час, необхідний для фіксації змін електричних параметрів продукту, добре корелює з кількістю мікроорганізмів. Метод вимірювання опору та ємності було використано для оцінки рівня зараження м'яса сальмонелою та ентеробактеріями.



28. СПЕКТРОСКОПІЯ ВІДБИВАННЯ, ПОГЛИНАННЯ ТА ПРОПУСКАННЯ У ВИДИМІЙ ОБЛАСТІ СПЕКТРА

28.1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ СПЕКТРОСКОПІЧНИХ МЕТОДІВ

28.1.1. Визначення спектроскопії

Спектроскопія – розділ фізики, який використовує процеси поглинання, випромінювання або розсіювання електромагнітного випромінювання атомів та молекул для теоретичного дослідження структури речовини та фізичних процесів, що відбуваються в ній або для якісного та кількісного аналізу речовини. Спектроскопічні прилади застосовуються для отримання інформації щодо властивостей продуктів, їх молекулярного складу, структури, динаміки та взаємодій.

У 1913 р. датський фізик Н. Бор дав пояснення стійкості атомів та спектральних закономірностей, які одержали назву *постулатів Бора*. Згідно з ними існують стаціонарні стани атома, які відповідають дискретному ряду дозволених значень енергії E_i ($i=1,2,3,\dots$). Зміна енергії пов'язана із стрибкоподібним (квантовим) переходом з одного стаціонарного стану в інший; умова частот електромагнітного випромінювання під час переходу атому із стану з енергією E_i в стан з енергією E_j має вигляд:

$$E_i - E_j = h\nu, \quad (28.1)$$

де h – стала Планка; ν – частота випромінювання.

28.1.2. Спектри атомів

Звичайно атоми проявляють тенденцію залишатися в *основному стані* E_0 із мінімальною енергією; стани з більш високою енергією називають *збудженими*. Графічно їх зображують енергетичними рівнями (рис. 28.1). Перехід із рівня E_0 на рівень E_1 відповідає поглинанню кванта світла $h\nu$ (рис. 28.1, а); при переході з рівня E_1 на рівень E_0 має місце випромінювання кванта світла $h\nu$ (рис. 28.1, б). Переходи супроводжуються різкою зміною поглинання (або випромінювання) під час зміни частоти (рис. 28.1, в) або довжини хвилі (рис. 28.1, г), тобто характеризуються появою вузьких спектральних ліній поглинання (або випромінювання).

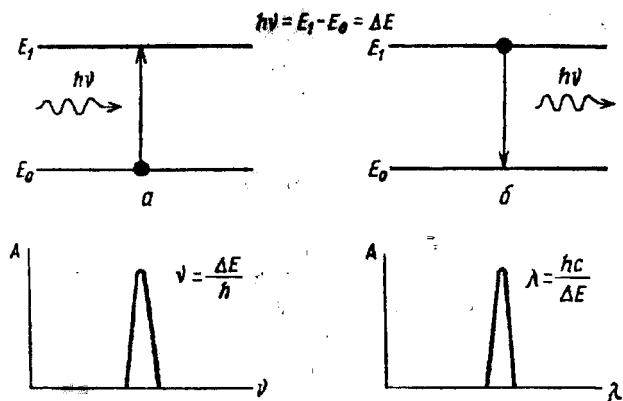


Рис. 28.1. Енергетичні рівні атома:
 а - поглинання кванта світла;
 б - випромінювання кванта світла;
 в - спектральна лінія поглинання
 (або випромінювання) в масштабі частоти;
 г-те саме в масштабі довжин хвилі

28.1.3. Спектри молекул

Складна структура спектрів молекул пояснюється, насамперед, участю молекули як динамічної системи (що складається з атомів), у трьох видах рухів: *електронному* (рух електронів навколо ядер), *коливальному* (коливання ядер навколо положень рівноваги) та *обертальному* (обертання молекул як цілого у просторі). Таким чином, енергія молекули може бути представлена як:

$$E = E_{\text{ел}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{об}} \quad (28.2)$$

Відповідно до постулатів Бора, молекула може знаходитися в певних енергетичних станах. Повна енергія E молекули має дискретні значення, які характеризуються набором електронних коливальних та обертальних рівнів. Переходи із цих рівнів супроводжуються утворенням електронно-коливально-обертальних спектрів. Причому суто електронні спектри розміщені в ультрафіолетовій та видимій ділянках спектра, коливальні - в інфрачервоній, обертальні - в далекій інфрачервоній та надвисокочастотній ділянках спектра. Енергетична діаграма молекули наведена на рис. 28.2. Природно, що й спектри молекул мають складніший характер, який пов'язаний із набором окремих, просторово не-

вв'язаних спектральних ліній. Саме тому спектри поглинання молекул Кктеоізуються широкими смугами (рис. 28.3). Щодо процесів випромінювання слід зазначити, що після поглинання кванта світла та переходу ^ппекули у збуджений стан вона бере участь у переходах між підрівнями Гпис 28 4) Через це пік поглинання завжди розміщений у ділянці більш високих частот (або коротких довжин хвиль), ніж пік випромінювання.

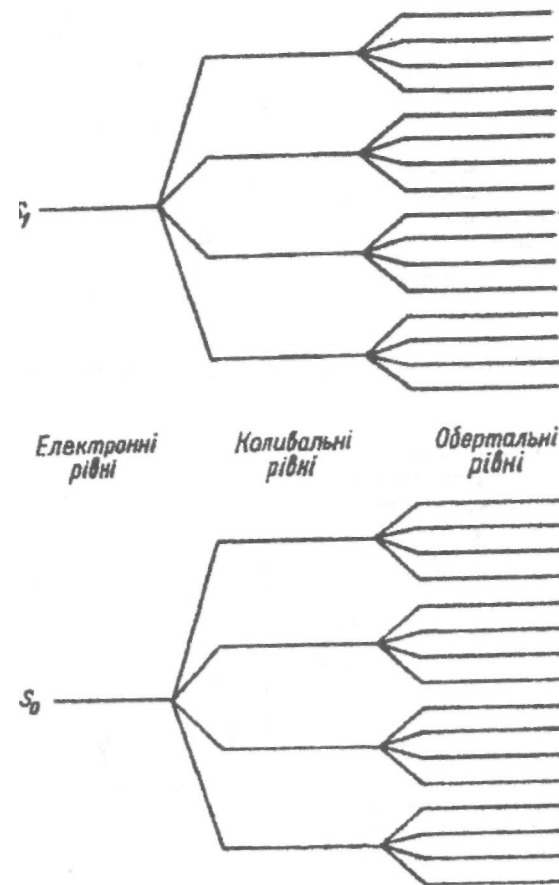


Рис. 28.2. Енергетична діаграма молекули

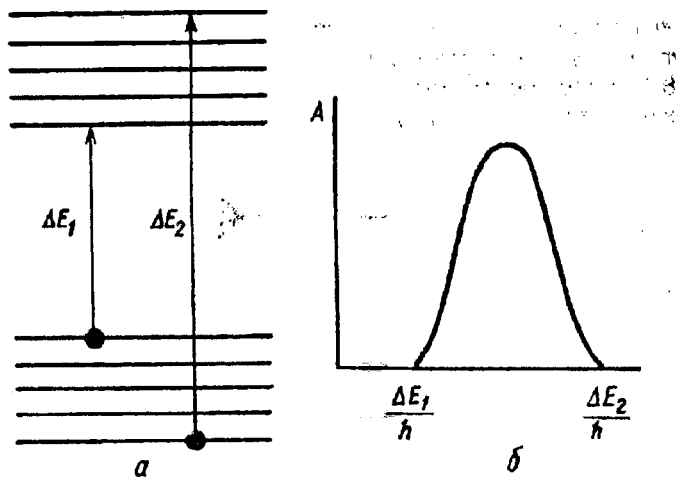


Рис. 28.3. Енергетичні рівні молекули (а) та смуга поглинання (б)

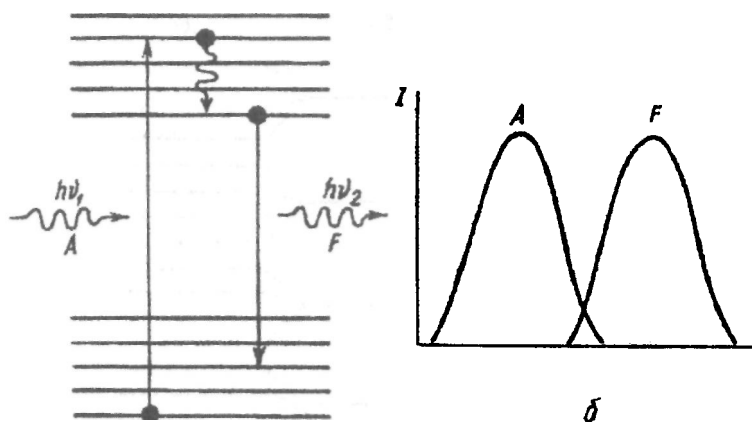


Рис. 28.4. Процеси поглинання і випромінювання кванта світла молекулою (а); смуги поглинання А та випромінювання F (б)

28.1.4. Енергетична діаграма

Слід зауважити, що кожний електрон у молекулі бере участь не тільки в орбітальному русі, але й в обертанні навколо власної осі, приймаючи дискретні значення енергії. Важливою характеристикою електрона є *спін* – власний момент кількості руху електрона, який може сумуватися з орбітальним моментом кількості руху або відніматися від нього. Спін електрона дорівнює $s = 1/2$. Згідно з *принципом Паулі*, дві тотожні частинки з напівцілим спіном не можуть одночасно знаходитися в одному стані.

Кількість можливих орієнтацій у просторі повного спіну атома чи молекули називається *мультиплетністю*. Згідно квантовій механіці, мультиплетність – це величина $\mu = 2S + 1$, де S – спінове квантове число. Для системи з двома електронами можливі ситуації $S = 1$ та $S = 0$, оскільки $S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$, де $s_1 = s_2 = 1/2$. Якщо $S = 0, \mu = 1$, а спіни електронів антипаралельні, такий стан називається *синглетним*. Якщо $S = 1, \mu = 3$, а спіни електронів паралельні, такий стан називається *триплетним*. Середній час життя у збудженому синглетному стані становить $10^{-5} - 10^{-8}$ с, а в триплетному – від 10^{-4} с до декількох секунд.

Таким чином, з урахуванням сумарного спіну збуджених електронів енергетична діаграма буде характеризуватися набором синглетних (S_1, S_2 тощо) і триплетних (T_1, T_2 і т.д.) рівнів (рис. 28.5).



Рис. 28.5. Схема енергетичних рівнів і можливих переходів між ними (пояснення в тексті)

Процеси дезактивації. Після збудження молекули через поглинання кванта світла вона бере участь у переході до основного стану за рахунок випромінювальних та безвипромінювальних процесів. До основних безвипромінювальних процесів можна віднести (рис. 28.5):

1. *Коливальну релаксацію (КР)*, яка триває 10^{-14} - 10^{-12} с і супроводжує перехід молекули в основний коливальний стан електронного збудженого стану з випромінюванням інфрачервоного кванта світла або із перенесенням енергії через зіткнення.

2. *Внутрішню конверсію (ВК)*, яка триває 10^{-12} с та відбувається між електронними станами внаслідок перекидання нижніх коливальних рівнів вищого електронного стану з вищими коливальними рівнями нижнього електронного стану.

3. *Інтерсистемну конверсію (ІСК)*, що має місце, наприклад, між синглетними і триплетними рівнями.

4. *Випромінювальні процеси.* До випромінювальних процесів слід віднести *флуоресценцію*, яка супроводжує перехід із збудженого синглетного стану в основний (наприклад, $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$), та *фосфоресценцію*, якщо існує перехід із збудженого триплетного стану в основний (наприклад, $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$).

28.1.5. Основні спектроскопічні терміни

Оптичне випромінювання, яке потрапляє на об'єкт, взаємодіє із ним і бере участь у певних процесах. Якщо світловий потік зазнає зміни під час проходження об'єкта, йдеться про *пропускання*. Цей параметр залежить від розміру, форми та стану поверхні об'єкта, а також від кута падіння, спектрального складу і поляризації випромінювання. Зменшення світлового потоку, що проходить через середовище із речовиною, характеризується процесом *поглинання*.

Процес, який полягає в тому, що під час падіння оптичного випромінювання із одного середовища на межу поділу з іншим середовищем взаємодія світла з речовиною призводить до появи світлової хвилі, яка поширюється від межі поділу назад, у попереднє середовище, називається *відбиванням*. Розрізняють *дзеркальне відбивання* (коли нерівності поверхні на межі поділу малі порівняно із довжиною хвилі λ випромінювання, що падає) та *дифузне* (коли розміри пропорційні з λ). Дзеркальне відбивання залежить від кута падіння світла, поляризації, показника заломлення першого і другого середовищ. Дифузне відбивання визначається співвідношенням між λ та нерівностями поверхні, умовами освітлення, властивостями середовища, яке відбиває світло.

Під час взаємодії оптичного випромінювання із середовищем, внутрішня структура якого неоднорідна, має місце *розсіювання* випроміню-

вання. Цей процес супроводжується поширенням частини випромінювання в напрямку, що відрізняється від напрямку поширення випромінювання, яке падає. Якщо частота розсіяного випромінювання дорівнює частоті того, що падає, таке розсіювання називається *пружним*: якщо частота змінюється при розсіюванні, то його називають *непружним*.

Непружне розсіювання характеризується перерозподілом енергії між оптичним випромінюванням та речовиною. Розсіювання, якому притаманна зміна енергії коливальних квантів, називається *комбінаційним* (або *раманівським*).

Випромінювання, що є надлишком над тепловим випромінюванням тіла і те, що триває протягом довшого часу, ніж період світлових коливань, називають *люмінесценцією* (або *перевипромінюванням*). Люмінесценція відрізняється від різних видів розсіювання тим, що між поглинанням і випромінюванням світла відбуваються проміжні процеси, триваліші за період світлової хвилі. Розрізняють швидко загасаючу (*флуоресценцію*) і тривалу (*фосфоресценцію*) люмінесценцію.

Грубо (якщо не враховувати розсіювання з об'єктом можна виразити так:

$$P_0 = P_{пр} + P_{пог} + P_{відб}, \quad (28.3)$$

де P_0 – потужність випромінювання, що падає на об'єкт; $P_{пр}$, $P_{пог}$ і $P_{відб}$ – потужність, яка пройшла об'єкт, поглинута або відбита ним відповідно.

Процес взаємодії оптичного випромінювання з об'єктом характеризується такими термінами:

Коефіцієнт пропускання τ :

$$\tau = \frac{P_{пр}}{P_0}, \quad (28.4)$$

де $P_{пр}$ – потужність випромінювання, що пропускається об'єктом у напрямку поширення випромінювання; P_0 – потужність випромінювання, що потрапляє на об'єкт.

Коефіцієнт поглинання α :

$$\alpha = \frac{P_{погл}}{P_0}, \quad (28.5)$$

де $P_{погл}$ – потужність випромінювання, яка поглинається об'єктом.

Коефіцієнт відбивання ρ :

$$\rho = \frac{P_{\text{відб}}}{P_0}, \quad (28.6)$$

де $P_{\text{відб}}$ – потужність випромінювання, що відбивається об'єктом.

Залежності цих коефіцієнтів від довжини світлової хвилі λ , а саме $\tau(\lambda)$, $\alpha(\lambda)$ і $\rho(\lambda)$ називаються спектрами пропускання, поглинання і відбивання відповідно.

Оптична густина D :

$$D = -\ln \tau. \quad (28.7)$$

Поглинання A :

$$A = -\lg(1 - \alpha) = -\lg \tau. \quad (28.8)$$

На відміну від оптичної густини D , яка визначається і поглинанням, і розсіюванням, поглинання A зв'язане тільки з поглинанням випромінювання у середині об'єкта.

При використанні натурального логарифму поглинання визначається як:

$$B = -\ln \tau. \quad (28.9)$$

Молярний коефіцієнт поглинання ε :

$$\varepsilon = \frac{A}{Cl}, \quad (28.10)$$

де C – концентрація компоненти об'єкта в молях; l – довжина шляху, пройденого всередині однорідного об'єкта.

Аналог, отриманий при використанні натурального логарифму, має вигляд:

$$k = \frac{B}{Cl}. \quad (28.11)$$

Одиниці вимірювання величин ε і k – $\text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Крім того, можуть вживатися позасистемні одиниці: $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ або $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. У цьому випадку ε (або k) називають коефіцієнтом екстинкції.

Коефіцієнт пропускання і молярний коефіцієнт поглинання пов'язані законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$\tau = e^{-\alpha d} = e^{-kCl}. \quad (28.12)$$

Потужність флуоресценції визначається як:

$$P_{\text{фл}} = P_0(1 - \tau)\varphi, \quad (28.13)$$

де φ – квантовий вихід флуоресценції (відношення кількості квантів, що випромінюються, до кількості поглинутих квантів).

Для розведених розчинів ($\varepsilon Cl = 0,05$ або $kCl = 0,05$) маємо такі рівняння:

$$P_{\text{фл}} = K\varphi P_0 \varepsilon Cl, \quad (28.14)$$

або

$$P_{\text{фл}} = K'\varphi P_0 kCl, \quad (28.15)$$

де K і K' – числові коефіцієнти.

28.2. СПЕКТРОСКОПІЧНІ МЕТОДИ ОЦІНКИ ЯКОСТІ ПРОДУКТІВ

28.2.1. Взаємодія оптичного випромінювання з продуктом

Близько 4% випромінювання, що падає на поверхню об'єкта, відбивається у зовнішній простір. Цей тип відбивання називається *дзеркальним*. Вважається, що цей тип відбивання не залежить від поглинання, і у відбитому випромінюванні присутні всі ті довжини хвиль, які були присутні у тому, що падає на об'єкт. Хоча деякі споживачі вважають блиск важливим параметром якості, особливого поширення метод реєстрації дзеркального відбивання у практиці неруйнівної оцінки якості продуктів не знайшов.

Решта, 96% оптичного випромінювання, що падає на поверхню об'єкта, проходить через поверхню до клітинних структур і поширюється по тканинах. Тут можливі такі методи вимірювання оптичних характеристик продуктів:

1. *Вимірювання прямого пропускання* – оптичне випромінювання подається на продукт, проходить через нього і реєструється на протилежному боці (рис. 28.6, а). Цей метод, що використовується в класичній спектроскопії, не знайшов широкого застосування під час оцінки якості Фруктів та овочів через високий рівень поглинання і розсіювання оптичного випромінювання тканиною.

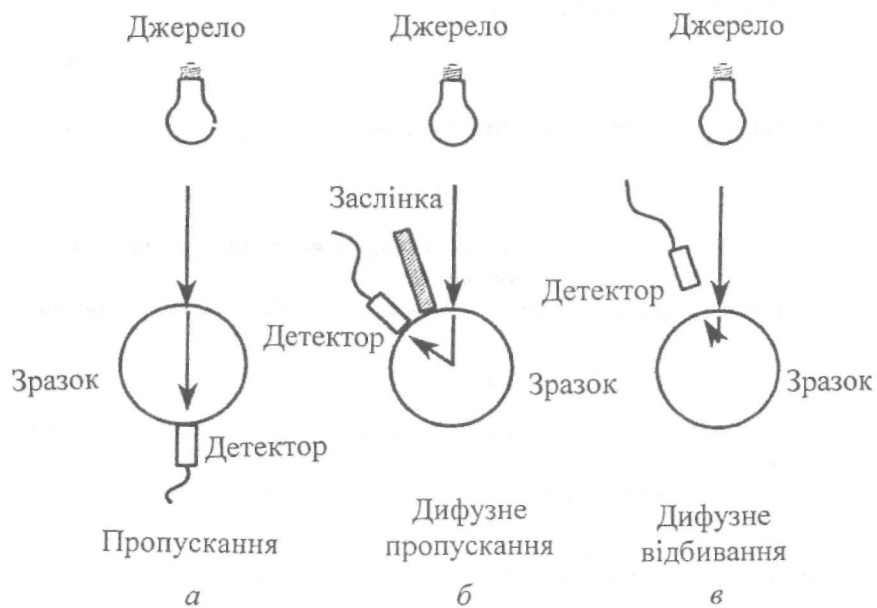


Рис. 28.6. Методи вимірювання оптичних характеристик продуктів: а - вимірювання прямого пропускання; б - вимірювання дифузного пропускання; в - вимірювання дифузного відбивання (Abbott et al., 1997)

2. Вимірювання дифузного пропускання - детектор розміщують під кутом до напрямку поширення оптичного випромінювання, що подається на продукт (рис. 28.6,б). Така конфігурація дозволяє зменшити довжину оптичного шляху порівняно з методом реєстрації прямого пропускання і, таким чином, запобігти впливу неоднорідностей та пігментованих структур у тканинах продукту.

3. Вимірювання дифузного відбивання - детектор розміщують близько до точки падіння оптичного випромінювання; в цьому разі у відбиванні беруть участь лише шари тканини товщиною декілька міліметрів (рис. 28.6, в). Для того, щоб уникнути впливу дзеркального відбивання, пропонується прилад з фіброскопом (рис. 28.7).

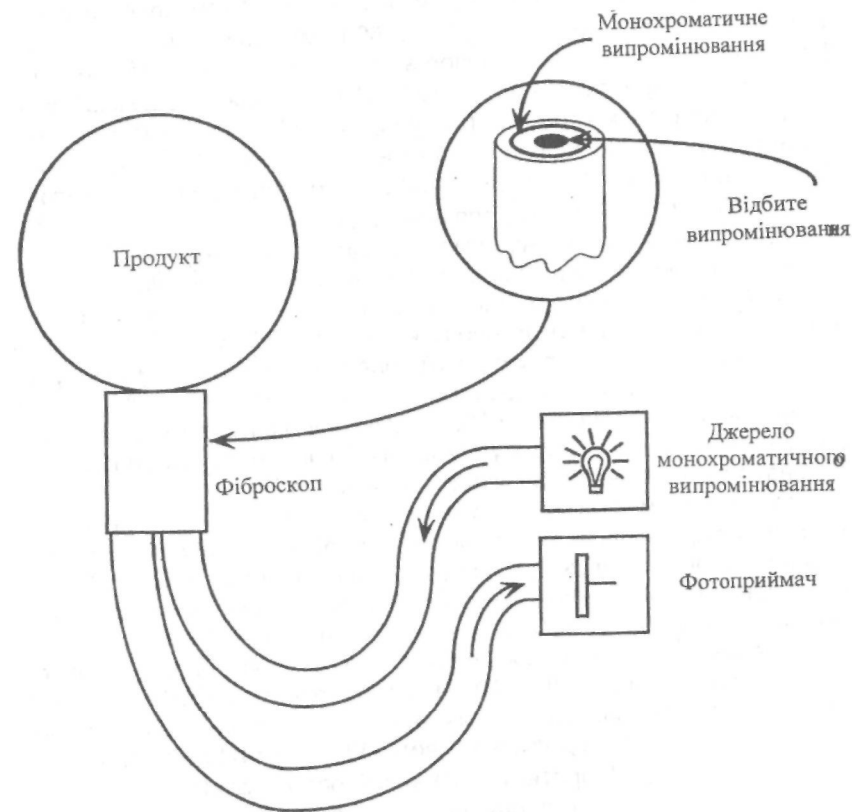


Рис. 28.7. Прилад для вимірювання дифузного відбивання, який дозволяє уникнути впливу дзеркального відбивання за допомогою фіброскопа

28.2.2. Вимірювання прямого пропускання рослинними продуктами

Оцінка стиглості. Оптичне пропускання пов'язують із стиглістю фруктів та овочів. Через те, що на пропускання оптичного випромінювання продуктами впливають процеси поглинання та розсіювання, пропонується використовувати як індекс якості різницю оптичної густини $\Delta D(\lambda_1 - \lambda_2)$, яку вимірюють на двох довжинах хвиль λ_1 та λ_2 . Так, індекс

$\Delta D(700-740 \text{ нм})$ пропонується для оцінки вмісту хлорофілу в персиках (Sidwell et al., 1961), а індекс $\Delta D(740-695 \text{ нм})$ – для оцінки вмісту хлорофілу в яблуках (Yeatman and Norris, 1965). У літературі можна зустріти пропозиції використати індекс $\Delta D(510-600 \text{ нм})$ для класифікації зелених помідорів за рівнем стиглості (Worthington, 1974). Для вимірювання вмісту антоціаніну було запропоновано індекси $\Delta D(540-612 \text{ нм})$ для черемхи (Yeatman et al., 1961), $\Delta D(740-800 \text{ нм})$ для чорниці (Decazos and Birth, 1970), $\Delta D(630-690 \text{ нм})$ для винограду (Watada and Abbott, 1975).

Для таких продуктів як помідори, що використовують для виготовлення паст, пюре, соків, внутрішній колір з'являється більш важливим параметром якості, ніж зовнішній. Спектр пропускання зелених помідорів характеризується мінімумом пропускання при 670 нм; протягом набування червоного кольору під час дозрівання величина цього мінімуму збільшується на п'ять порядків завдяки руйнуванню хлорофілу. В той же час, пропускання на довжині хвилі 550 нм зменшується за рахунок збільшення лікопену – червоного пігменту помідорів. Як індекс стиглості було запропоновано відношення коефіцієнтів пропускання T_{620}/T_{670} , яке змінюється в 30 разів протягом зміни кольору помідорів від жовтого до червоного. Для того, щоб відрізнити зелені помідори з внутрішнім янтарним кольором від повністю зелених помідорів, використовують відношення T_{520}/T_{545} . Загальну оцінку внутрішнього кольору помідорів пропонується проводити за допомогою індексів $(T_{670}-T_{520})/(T_{620}-T_{545})$ (Birth et al., 1957).

Для оцінки зрілості земляного гороху запропоновано використати пропускання в області 480–510 нм, у якій спектральні смуги при 445 та 470 нм належать ксантофілу. Крім того, пропускання олії, екстрагованої з земляного гороху, на довжинах хвиль 425, 456 та 480 нм залежить від вмісту ксантофілу, β -каротину та рівня зрілості продукту.

Оцінка зовнішніх та внутрішніх дефектів. Зміна інтенсивності пропускання або поглинання на певних довжинах хвиль використовується для детектування зовнішніх та внутрішніх порушень, які викликаються у процесі збирання, транспортування та обробки продуктів, а також завдяки мікробіологічним захворюванням. Так, індекс $\Delta D(710-810 \text{ нм})$ чутливий до наявності внутрішніх порожнин у картопляній бульбї (Birth, 1960,а), індекс $\Delta D(600-740 \text{ нм})$ застосовують для визначення внутрішніх синяків, а індекс $\Delta D(760-810 \text{ нм})$ – для детектування порожнин в яблуках (Fucuda et al., 1979). В уражених плодах міжклітинні простори заповнюються рідиною, що призводить до опухання клітин, обмеження повітряних проміжків та появи водянистого зовнішнього вигляду продукту. Смуга поглинання води характеризується максимумом при 760 нм, тоді як відносно мала кількість речовин у тканинах яблука поглинає на довжинах хвиль близько 800 нм.

28.2.3. Вимірювання дифузного пропускання рослинними продуктами

Вимірювання прямого пропускання супроводжується рядом ускладнень, пов'язаних із тим, що оптичне випромінювання загасає за логарифмічним законом з відстанню; крім того, оптичний шлях, який проходить це випромінювання, значно більший, ніж пряма лінія, за рахунок розсіювання. Все це призводить до зменшення інтенсивності випромінювання, яку можна реєструвати. Для подолання цих проблем реалізують техніку вимірювання дифузного випромінювання, в основу якої покладена реєстрація оптичного випромінювання, що проходить невелику область продукту. Метод реєстрації дифузного пропускання знайшов своє застосування для кількісної оцінки зміни внутрішнього складу фруктів та овочів протягом свого розвитку – йдеться, в першу чергу, про пігментний склад, вміст розчинених цукрів, кислот, фенолів, ліпідів, вітамінів, деяких летких ароматичних сполук. Так, відношення дифузного пропускання на довжинах хвиль 620 та 670 нм було використано для оцінки червоного кольору помідорів (Birth et al., 1957). Хімічні сполуки, що набувають змін під час дозрівання рослинних продуктів, демонструють поглинання на певних довжинах хвиль: було визначено, що поглинання на 906 нм корелює з вмістом сухої речовини в цибулі (Birth et al., 1985), відношення поглинання при 1701 та 1672 нм, а також при 884 та 913 нм запропоновано для оцінки концентрації цукрів у мускусній дині (Dull et al., 1989). Для оцінки якості персиків пропонується такі аналітичні довжини хвиль як 884 та 834 нм (Slaughter, 1995).

28.2.4. Вимірювання дифузного відбивання рослинними продуктами

Дозрівання. Основний напрям застосування методу вимірювання дифузного відбивання пов'язаний з вимірюваннями змін вмісту хлорофілу та інших пігментів, які викликають відповідні зміни в кольорі рослинних продуктів протягом дозрівання. Розвиток каротиноїдів викликає пожовтіння або почервоніння продуктів, тоді як антоціаніни відповідають за появу відтінків від червоного до пурпурного.

Хоча для оцінки кольору продуктів застосовують хроматичні координати, більш корисним є вимірювання дифузного відбивання на певних аналітичних довжинах хвиль. Так, відбивання яблук та персиків при 676 нм збільшується з їх дозріванням, що можна пов'язати з деградацією хлорофілу; в той же час, у персиків спостерігається зменшення відбивання при 500 нм завдяки поглинанню червоних та жовтих пігментів (Bittner and Norris, 1976). Як приклад, можна навести оптичний спектр персиків

протягом дозрівання (рис. 28.8), де можна спостерігати зміни поглинання (отже, й відбивання) в областях, за які відповідають каротиноїди (480 та 500 нм) та хлорофіл (680 нм). Для яблук було запропоновано як індекс дозрівання (стиглості) відношення коефіцієнтів відбивання R_{580}/R_{620} (Long and Webb, 1973); для мандаринів та помідорів – комбінації коефіцієнтів відбивання на трьох довжинах хвиль: $[(R_{650}-R_{980})/R_{980}]$, $[(R_{660}-R_{820})/R_{820}]$ та інші. Можна також використовувати як індекс дозрівання горіхів та авокадо вміст вуглеводів, білків та жирів (рис. 28.9).

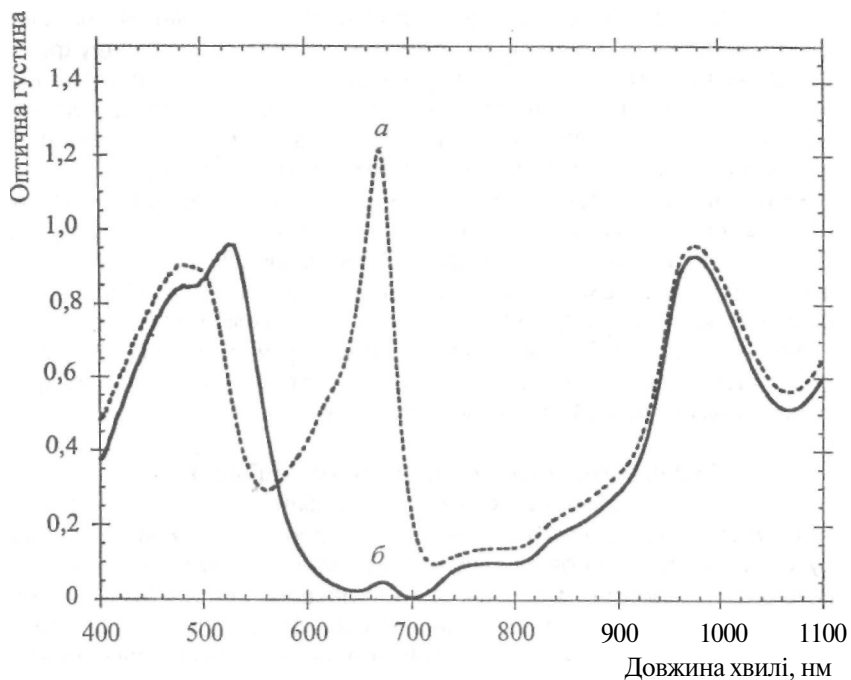


Рис. 28.8. Оптичні спектри персиків протягом дозрівання: а - вміст твердих речовин 11,4 Вгіх, цукрози - 4,8%, хлорофілу 2,2 мг/л; б - вміст твердих речовин 19,7 Вгіх, цукрози - 8,3%, хлорофілу 0,3 мг/л (Abbott et al., 1997)

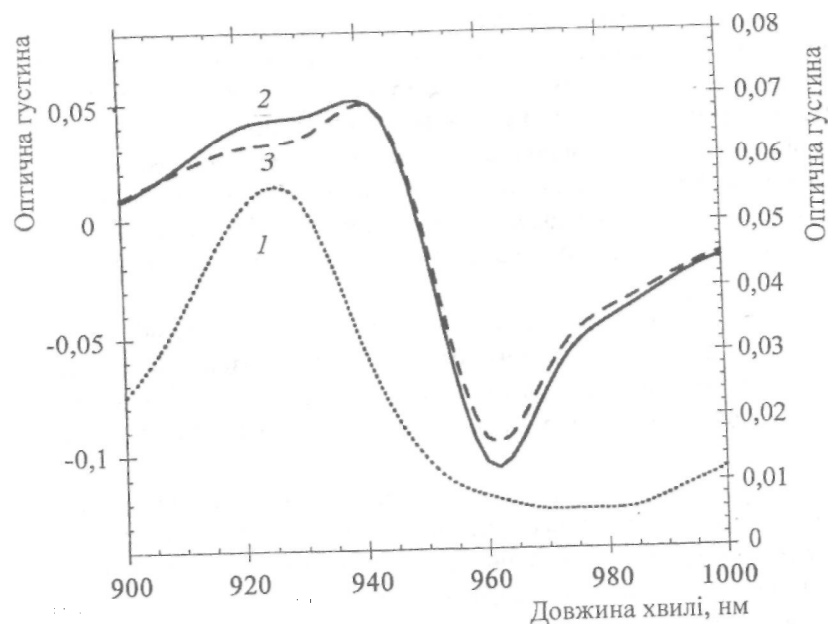


Рис. 28.9. Оптичні спектри авокадо протягом дозрівання та чистої олії:
1 – чиста олія;
2 – 26,8% олії;
3 – 50,3% олії (Abbott et al., 1997)

Поверхневі дефекти. Встановлено, що різниця у значеннях коефіцієнтів відбивання здорової та пошкодженої, з плямами тканин рослинних продуктів може досягати 15% (Gaffney, 1976). Для кількісної оцінки пошкоджень запропоновано використати довжини хвиль в області 540–700 нм для грейпфрутів та 580–650 нм для лимонів. Для вибракування помідорів із пліснявинням та поверхневими дефектами доцільно використовувати індекс $[(R_{650}+R_{960})/R_{960}]$ (Moini et al., 1980). Аналіз дифузного відбивання на довжинах хвиль 630, 650, 710, 750, 830, 1410 нм надав можливість провести сортування картоплі за 14 класами (Muir et al., 1982), а на 535 та 722 нм – ідентифікувати та відбракувати сухі, м'які, пошкоджені та позеленілі коренеплоди моркви (Howarth et al., 1990). Виявлення різниці між поверхневими дефектами та непошкодженими ділянками поверхні персиків здійснювали шляхом вимірювання дифуз-

ного відбивання при 650, 720 та 815 нм (Miller and Delwiche, 1991); детектування плям в очищених яблуках - на довжинах хвиль 356 та 458 нм, в неочищених - на довжинах хвиль 720 та 840 нм (Upchurch et al., 1990), а в грушах - в області 760-1115 нм (Miller and Delwiche, 1991); перша похідна від спектрів відбивання при 590 нм та 710 нм була використана як спектральний індекс для сортування якісних помідорів від пошкоджених плісенью - чорною (збудником гриба *Aspergillus niger*) та сірою (збудником гриба *Bortytis cinerea*) (Ruiz and Chen, 1982, цит. за Singhal et al., 1997).

Різницю у відбиванні оптичного випромінювання у видимій та інфрачервоній областях спектра використовують для розділення продуктів та сторонніх тіл (каміння, ґрунтових грудок тощо); як індекс сортування запропоновано відношення: $R_{900-900}/R_{325-400}$ (Palmer, 1961) або $R_{900-130}/R_{1500-2400}$ (S\Ory, 1976).

Розглянемо як приклад порівняння методів вимірювання дифузного відбивання та дифузного пропускання оптичного випромінювання плодами папайї у процесі дозрівання (Birth et al., 1984). Протягом близько 110-130 днів від цвітіння до дозрівання плоди папайї набувають певних змін у розмірах, вмісті цукрів (від 3% до 9%) та кольору: кісточки - від білого до чорного; м'якоти - від білого до жовтого; поверхні - від зеленого до жовтого. Для оцінки дифузного відбивання та пропускання випромінювання було застосовано систему опромінювання плода папайї монохроматичним світлом з подальшою реєстрацією відбитого випромінювання за допомогою чотирьох фіброскопів (рис. 28.10). Дифузне відбивання реєстрували за допомогою фіброскопів, які розміщували на певній відстані від плода (рис. 28.10, а), а дифузне пропускання - при безпосередньому контакті фіброскопів з поверхнею плода (рис. 28.10, б). Результати реєстрації спектрів дифузного відбивання свідчать про те, що за допомогою цього методу неможливо відрізнити недозрілі та зрілі продукти (рис. 28.11, а), тоді як застосування методу вимірювання дифузного пропускання дає можливість знайти істотну різницю в спектрах плодів протягом дозрівання (рис. 28.11, б). Було знайдено аналітичні довжини світлових хвиль для оцінки внутрішніх компонентів папайї: 620 та 588 нм - для оцінки вмісту хлорофілу; 643 та 520 нм - каротиноїдів; 714 та 582 нм - розчинених твердих речовин (Birth et al., 1984).

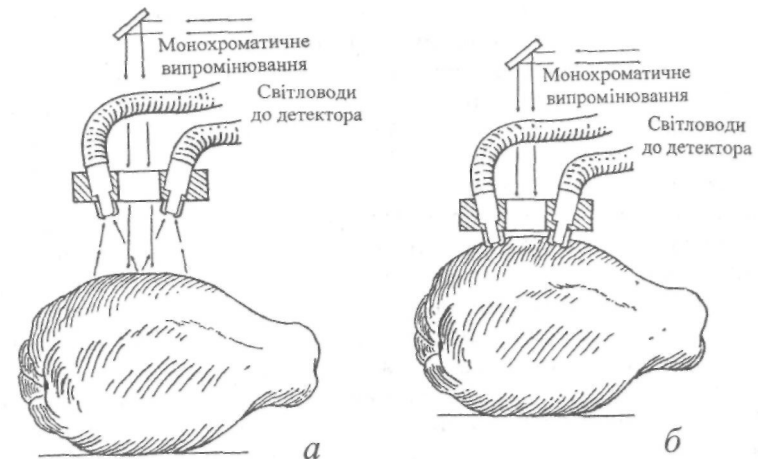


Рис. 28.10. Схема приладів для реєстрації: а – дифузного відбивання; б – дифузного пропускання оптичного випромінювання плодами папайї (Birth et al., 1984)

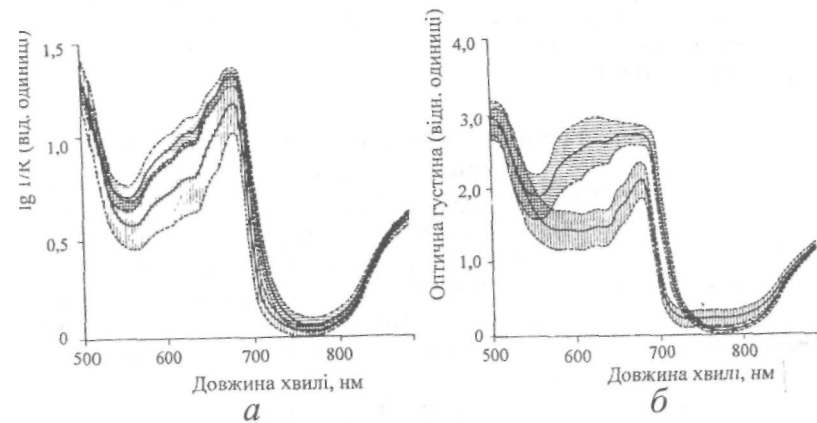


Рис 28 11. Оптичні спектри папайї, отримані за допомогою вимірювання: а - дифузного відбивання; б - дифузного пропускання. Тут суцільні лінії відповідають середнім значенням, отриманим для п'яти продуктів (Birth et al., 1984)

28.2.5. Вимірювання спектральних характеристик зернових продуктів

Дослідження спектральних характеристик зернових культур привело до висновку, що найбільш інформативною з точки зору оцінки їх якості є спектральна область 450-750 нм (Hawk et al., 1969). Різниця у відбивальних характеристиках зернових культур може бути використана для можливої оцінки зернових сумішей та вибракування сторонніх матеріалів. Цікавим уявляється метод реєстрації відбивання лазерного випромінювання від кукурудзяних початків, зерна яких мають пошкодження у вигляді тріщин розмірами менші ніж 1 мм (Gunasekaran et al., 1986). Спектральний поглинальний індекс ($A_{800}-A_{430}$) було використано для детектування рівня пошкодження кукурудзяних початків від екстремальних температур та погодних умов (Johnson, 1962).

Вимірювання пропускання оптичного випромінювання зерном в області 750-100 нм дозволило кількісно оцінювати присутню в ньому сажку; як індекс було використано різницю оптичної густини 40(800-930 нм) (Birth, 1960, б).

Рівень помелу є одним з основних факторів у сортуванні рису під час обробки зерна. Основна ідея вимірювань полягає в оцінці рівня усунення паростків та висівок від ендосперму. Як індекс рівня помелу було запропоновано відношення T_{350}/T_{70} (Stermer et al., 1962). Крім того, оскільки олія знаходиться в зовнішніх шарах зерна, доцільно використовувати значення коефіцієнту поглинання олії при 928, 1215 та 1725 нм (Stermer et al., 1976).

28.2.6. Вимірювання спектральних характеристик м'ясних продуктів

На відміну від овочів та фруктів, у яких пігменти є домінуючим фактором, який впливає на зовнішній вигляд продукту, в м'ясних продуктах слід враховувати не лише пігменти (в першу чергу, міоглобін), але й клітинну структуру, шорсткість поверхні, рівень однорідності продукту. Так, якщо міоглобін та гемоглобін селективно поглинають оптичне випромінювання, то структуральні та міофібрилярні білки в значній мірі викликають розсіювання світла.

Група дослідників (Davis et al., 1978) запропонувала індекс якості свинячого м'яса PQI (від англ. *pork quality index*) на основі вимірювання коефіцієнта відбивання Y на довжинах хвиль 633 нм та 627 нм:

$$PQI = -1,67 - 2,54 \lg \left[\frac{1}{R_{633}} \right] + 258 \lg \left[\frac{1}{R_{627}} \right]. \quad (28.16)$$

Автори стверджують, що на спектральні властивості пігментів впливають хімічні реакції, бактеріальна флора та процеси окислення. Вплив всіх цих факторів не спостерігається при вимірюванні розсіювання оптичного випромінювання м'язом.

28.2.7. Вимірювання спектральних характеристик молочних продуктів

Поглинання молока. Рівень поглинання молока у видимій області спектра достатньо слабке. Основний вклад у жовто-зелений колір молока надає рибофлавін із максимумом поглинання при 470 нм, а також бета-каротин (460 нм), який відповідає за жовтий колір. В ультрафіолетовій області спектра ароматичні кільця білків відзначаються інтенсивним поглинанням при 280 нм, а подвійні зв'язки жирів - при 220 нм.

Дифузне відбивання молока. Спектр дифузного відбивання молока наведено на рис. 9.3. Він отриманий шляхом реєстрації відбитого від поверхні під всіма кутами оптичного випромінювання (крім дзеркального відбивання); відбите від чисто білої поверхні випромінювання вважалось опорним (100% відбивання). Дифузне випромінювання рідкого молока залежить від багаторазових актів розсіювання оптичного випромінювання частинками молока, що зосереджені у поверхневому шарі товщиною декілька міліметрів. Крім того, частина випромінювання поглинається, наприклад, β -каротином із максимумом поглинання при 460 нм. Порівняння відбивальних характеристик цільного, збираного та гомогенізованого молока (Walstra and Jenness, 1984) наведено в табл. 28.1 збиране молоко розсіює менше світла, оскільки містить менше частинок, але в короткохвильовій області відбивання збільшується за рахунок відсутності поглинання β -каротину. Міцели казеїну розсіюють короткохвильове випромінювання (блакитний колір) більш ефективно ніж довгохвильове (червоний колір), через що забарвлення збираного молока набуває блакитного відтінку. Гомогенізація молока призводить до збільшення дифузного відбивання, що робить молоко білішим. Хоча різниця у відтінках кольору незначна, людське око спроможне відрізнити їх завдяки своїй чутливості.

Таблиця 28.1

Дифузне відбивання молоком оптичного випромінювання (Walstra and Jenness, 1984)

Довжина хвилі, нм	Дифузне відбивання, %		
	Цільне молоко	Збиране молоко	Гомогенізоване молоко
450	43	48	52
550	53	49	63
750	46	32	58

28.2.8. Вимірювання спектральних характеристик продуктів птахівництва

В основі абсорбційно-трансмисійних методів лежить реєстрація смуги спектрів поглинання (або пропускання) яєць, які підлягають контролю. Наявність кров'яних або м'ясних включень, які містять гемоглобін, є одним із поширених типів технічного браку. В роботі (Brant et al., 1953) було запропоновано використовувати такі аналітичні довжини хвиль поглинання крові, як 415, 541 та 575 нм, зокрема для детектування кров'яних включень застосовували область 555-565 нм. Хоча ефективність методу становила 97,5%, на результати вимірювання впливав колір шкаралупи. Для запобігання цього недоліку друга група дослідників (Norris and Rowan, 1962) оцінювали відносне поглинання при 577 та 600 нм; завдяки методу визначали 70% кров'яних або м'ясних включень розміром від 3 до 6 мм та 100% включень розміром більше ніж 6 мм.

Дослідженнями Ю.І. Посудіна із співавторами (1991, а, б; 1992) одержано спектри відбивання шкаралупи яєць з максимумами при 460 нм, 535, 563, 590 і 642 нм (величина максимумів залежить від забарвлення шкаралупи), а також спектри пропускання яєць: максимум пропускання припадає на область 550-600 нм і залежить від свіжості яєць або наявності технічного браку (рис. 28.12).

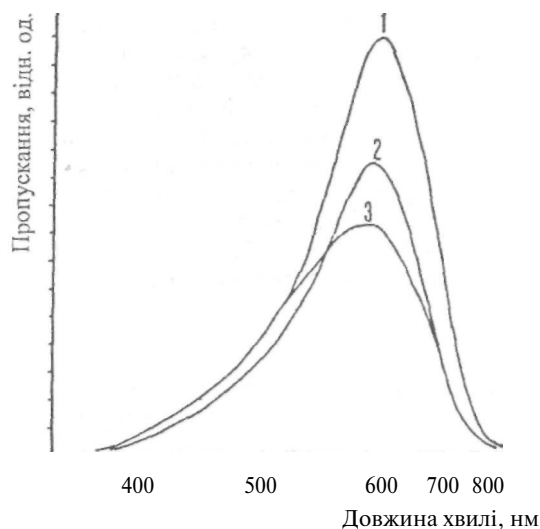


Рис. 28.12. Спектри пропускання качиних яєць:
1 - свіже яйце; 2 - яйце з кров'яними включеннями; 3 - тумак

Цікавою є ідея (Dooley, 1943), яка базується на можливості діагностики запліднених яєць за зміною поглинання вуглекислого газу в області 4268 нм - на думку автора, вміст CO_2 у запліднених яйцях втричі перевищує такий у незапліднених. Цьому ж автору належить ідея детектування кров'яних включень на основі реєстрації поглинання в області 1260-1400 нм.



29. ВИМІРЮВАННЯ КОЛЬОРУ ПРОДУКТІВ

29.1. ПАРАМЕТРИ КОЛЬОРУ

Колір - це психофізична властивість світла, яка пов'язана з зоровим відчуттям. Колір залежить від оптичного випромінювання, що падає на продукт, та диференційованого відбивання цього випромінювання на певних довжинах хвиль. Для точної якісної характеристики кольору використовують три його суб'єктивних параметри: кольоровий тон, насиченість та яскравість (світність).

Кольоровий тон сприймається людиною як відтінок кольору, що асоціюється з забарвленням об'єкта певним типом пігменту, фарби, барвника. Кольоровий тон залежить від домінуючої довжини хвилі оптичного випромінювання, яке відбивається від продукту. Як приклади можна навести червоний тон помідора або фіолетовий тон баклажана.

Насиченість характеризує "кольорову яскравість", тобто ступінь, рівень або силу відбиття кольорового тону. Рожевий колір є однакового тону з червоним, але ці два кольори відрізняються рівнем насиченості.

Яскравість (світність) пов'язують з наявністю білого чи чорного пігменту або з освітленістю. Цей параметр визначається кількістю відбитого від продукту оптичного випромінювання, а також від інтенсивності оптичного випромінювання, що висилається джерелом світла. Яскравість пов'язана зі світністю, але це не одне й теж саме: яскравість залежить від інтенсивності оптичного випромінювання, що висилається джерелом світла, тобто від освітленості продукту, тоді як світність визначається кількістю відбитого від продукту оптичного випромінювання.

В історичному плані однією з перших спроб описати колір у термінах кольорового тону, насиченості та яскравості була здійснена Манселлом (Munsell, 1915). Вертикальна вісь у цій системі відповідає яскравості, тоді як на коловій координаті відкладається кольоровий тон (рис. 29.1). На горизонтальній осі відкладається насиченість. Нижній кінець вертикальної осі відповідає чорному кольору, тоді як верхній - білому. Вертикальна вісь містить 10-бальну шкалу, на якій чорний колір має 0 балів, а білий - 10 балів. Недоліком такої системи є неможливість пояснити комбінації різних кольорів.

Хоча відомо, що колір визначається довжиною світлової хвилі, сприймання світла, яке містить декілька довжин хвиль, супроводжується

істотними труднощами. Справа в тому, що різноманітні комбінації довжин хвиль призводять до однакового сприймання кольору. Пояснити цей факт можна за допомогою хроматичної діаграми.

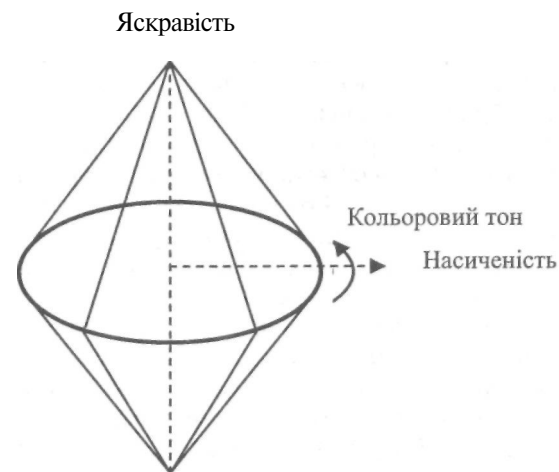


Рис. 29.1. Система опису кольору в термінах кольорового тону, насиченості та яскравості (Munsell, 1915)

29.2. КОЛОРИМЕТРІЯ

Колір є важливим параметром якості продукту. Орієнтуючись на колір, покупець приймає рішення щодо свіжості та стиглості продукту, який він купує. Поява на хлібних продуктах зелено-блакитної плісняви, зміни у кольорі м'яса, фруктів та овочів є тривожними сигналами для споживача, які свідчать про бактеріальне забруднення продуктів. Для того щоб запобігти суб'єктивних факторів під час оцінки кольору продуктів, доцільно вживати інструментальні методи оцінки кольору. Методи вимірювання та кількісного виявлення кольору та кольорових відмін становить суть *колориметрії*. Розглянемо основні принципові підходи, які лежать в основі цих методів. Один із них, метод спектрофотометрії, базується на вимірюванні залежності інтенсивності пропускання або відбивання від довжини світлової хвилі. Цей метод характеризується високою точністю, зручністю в експлуатації, можливістю кількісних оцінок. Але він придатний для прозорих розчинів. Для продуктів більш доцільно використовувати метод трихроматичної колориметрії.

Трихроматична колориметрія. Міжнародна комісія по освітленню (Commission Internationale de l'Éclairage або CIE) запропонувала визначення внаслідок кольорових вимірювань трьох чисел – так званих *світлових координат*, що повністю визначають колір при деяких стандартизованих умовах його розглядання (CIE, 1986). Кольори трьох випромінювань, якими виражають світловий стимул (випромінювання, яке оцінюють), називають *основними кольорами*. Такими основними кольорами було обрано червоний (700 нм), зелений (546,1 нм) та синій (435,8 нм). У колориметрії створені системи, в яких світло кількісно вимірюється та виражається еталонними випромінюваннями, що змішуються в певних пропорціях. Розглянемо основні кольорові системи.

Згідно системи RGB CIE 1931 року будь-який колір, що вимірюється, може бути представлений у тривимірному просторі (рис. 29.2). Вектор білого кольору перетинає площу $R + G + B = 1$ у центральній точці трикутника, що утворюється вершинами одиничних векторів (червоного $R = 1$; зеленого $G = 1$ та синього $B = 1$). Будь-який світловий вектор перетинає цю площу в точці C , яка визначає *кольоровість* випромінювання, що оцінюється. Вершини трикутника відповідають кольоровостям основних кольорів (R, G, B). Згідно теорії Юнга-Гельмгольца, за допомогою трьох основних кольорів – червоного (r), зеленого (g) та блакитного (b) – можна описати будь-який колір C інтенсивністю c як лінійну комбінацію основних кольорів:

$$cC = rR + gG + bB. \quad (29.1)$$

Інтенсивність (c , r , g та b) вимірюється у стандартних фотометричних одиницях – люменах. Загальний світловий потік є сумою потоків окремих компонентів, тобто $c = r + g + b$. Процедура оцінки кольору певної інтенсивності полягає у проєкціюванні цього кольору cC на екран, де поруч розташовані три основних кольори, виділені фільтрами. Можна також представити будь-який колір через відносну інтенсивність основних кольорів за допомогою *трихроматичного рівняння*:

$$C = \frac{r}{r+g+b} R + \frac{g}{r+g+b} G + \frac{b}{r+g+b} B. \quad (29.2)$$

Регулюючи інтенсивність кожного основного кольору, можна отримати колір, який оцінюється.

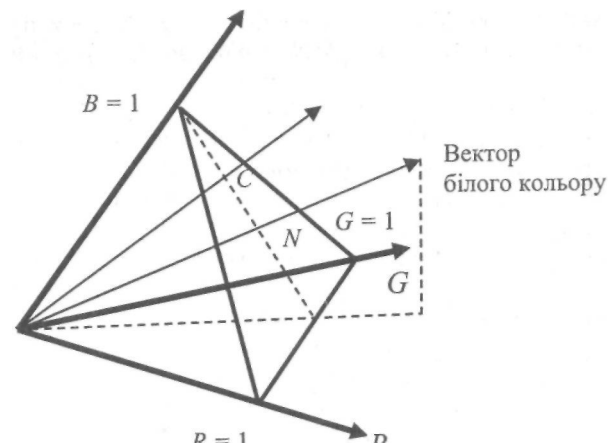


Рис. 29.2. Одинична площина та білий колір N у тривимірному кольоровому просторі RGB

Недоліком системи RGB є те, що не всі реальні кольори можна отримати через змішування основних кольорів. Лінія реальних кольорів лежить поза границями трикутника (рис. 29.3). Саме через це була запропонована система XYZ, кольорове рівняння в якій записується у вигляді:

$$C = xX + yY + zZ, \quad (29.3)$$

де x , y та z – координати кольору, а X , Y та Z – одиничні вектори основних кольорів (червоного $X = 1$; зеленого $Y = 1$ та синього $Z = 1$). Останнє рівняння можна переписати аналогічно рівнянню (29.2) у системі RGB:

$$C = \frac{x}{x+y+z} X + \frac{y}{x+y+z} Y + \frac{z}{x+y+z} Z. \quad (29.4)$$

Таким чином, кожний кольоровий стимул надає інформацію щодо яскравості (координата Y) та кольоровості (яка задається напрямом світлового вектора).

Система XYZ має певні недоліки, зокрема їй притаманна зорова неоднорідність кольорового простору – різним кольорам однакової яск-

равості не відповідають однакові зорові відчуття, що пов'язано з нелінійним характером залежності зорового сприймання від інтенсивності збудження фоторецепторів зорового аналізатора людини.

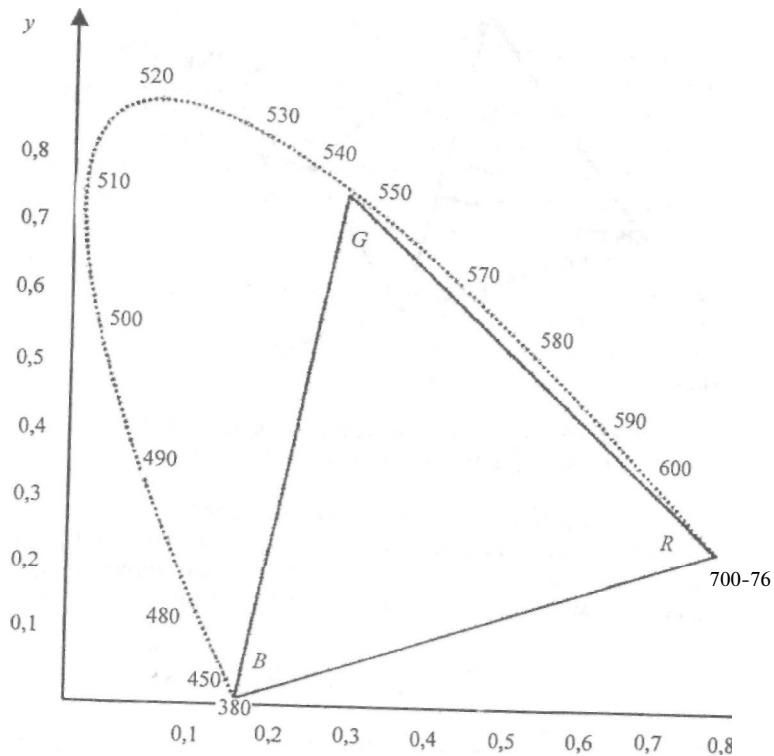
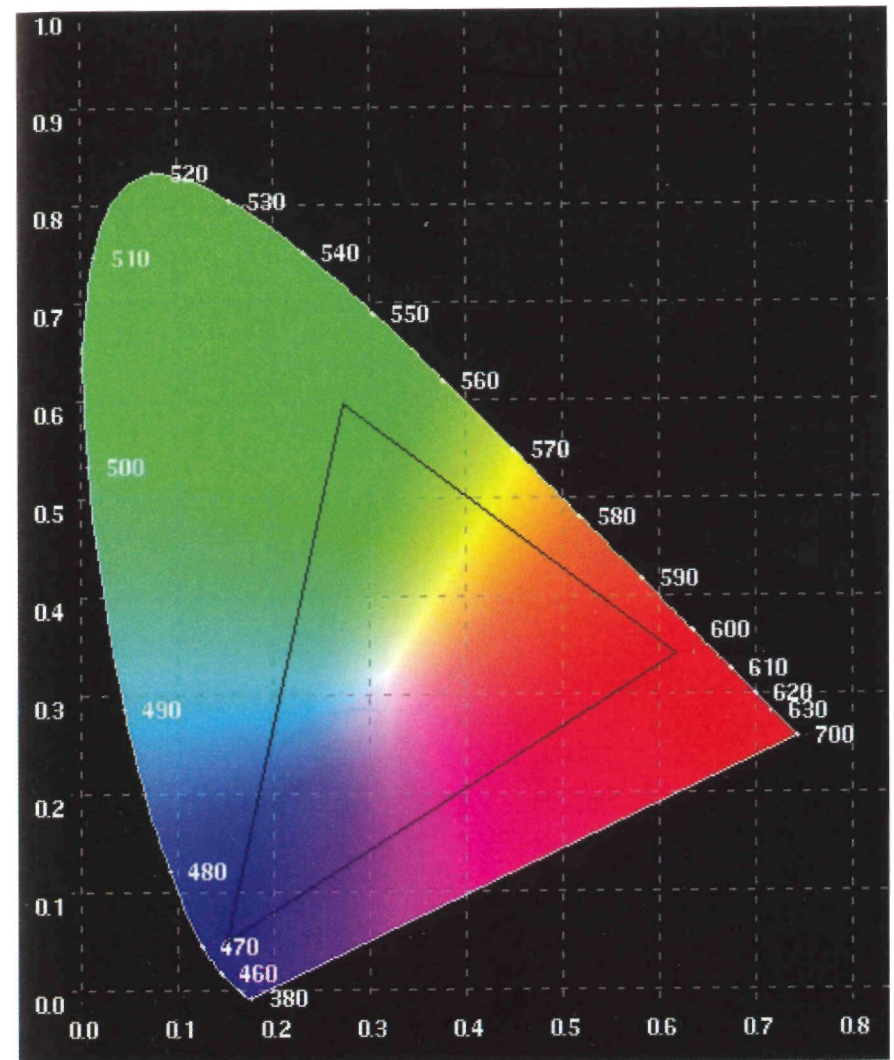
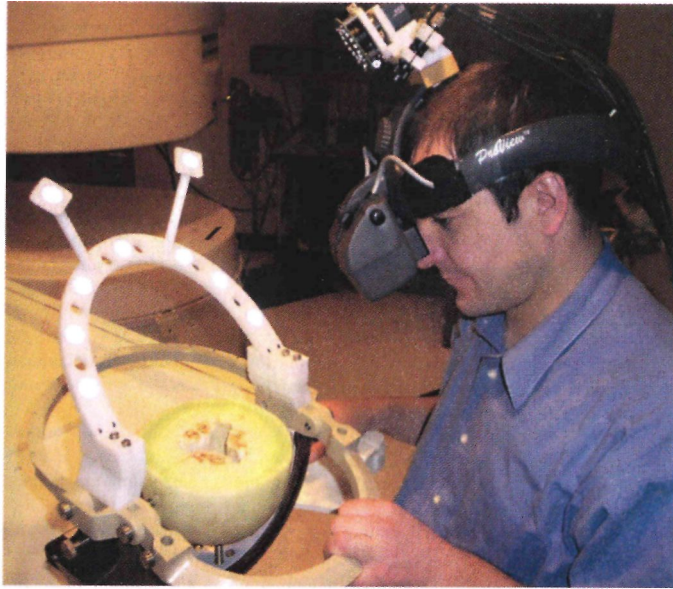


Рис. 29.3. Кольоровий графік системи RGB основних кольорів монохроматичних випромінювань з довжинами хвиль 700 нм, 546,1 нм та 435,8 нм

Наведемо як приклад дві кольорові шкали. Перша з них - $CIE L^*a^*b^*$, яка базується на прямокутній системі координат, у якій координата i^* є яскравість об'єкта (тобто наскільки темним чи світлим уявляється колір); координата a^* визначає положення на осі "червоний-зелений" колір, а координата b^* - положення на осі "жовто-блакитний" колір.



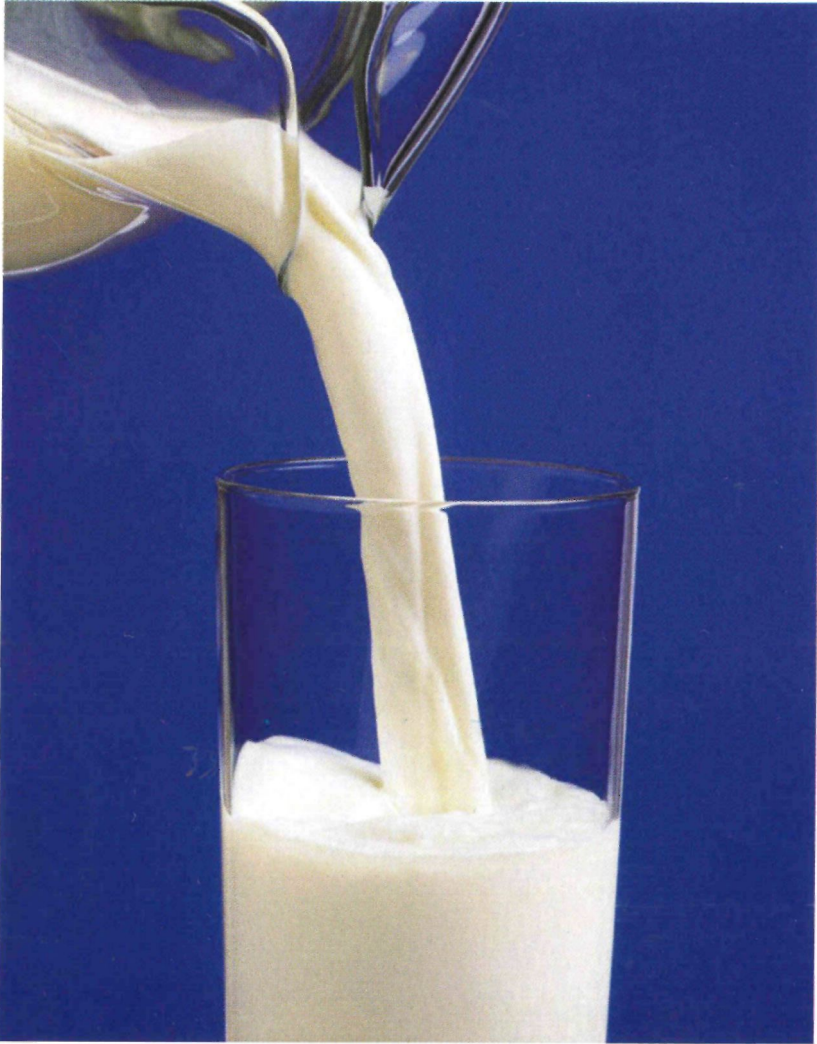
Схематичне зображення різних кольоровостей у вигляді змішування чистих кольорів - червоного, зеленого та синього отримало назву хроматичної діаграми CIE.



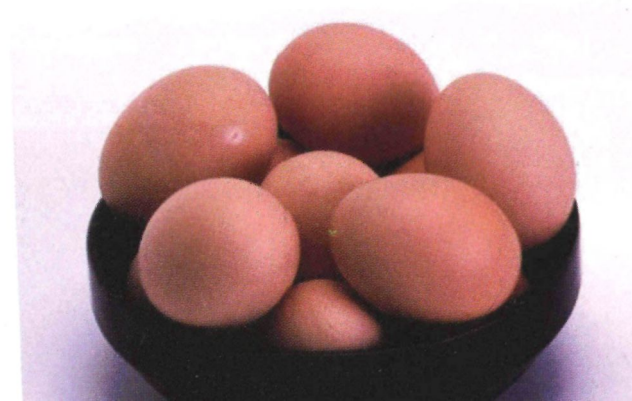
Метод ядерного магнітного резонансу дозволяє візуалізувати внутрішню структуру продукту.



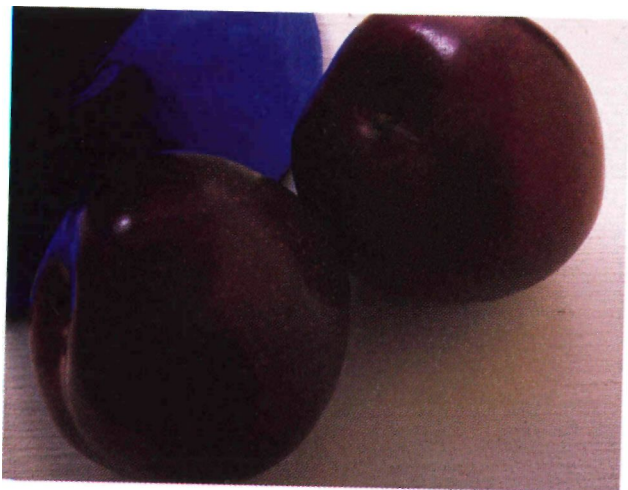
Колір відіграє значну роль у сприйманні тваринницьких продуктів споживачем, який пов'язує цей параметр із якістю продукту і віддає перевагу яскраво-червоному кольору свіжого м'яса, коричневому або сірому - вареним чи смаженим м'ясним продуктам та рожевому - консервованим м'ясним продуктам. Будь-які відхилення від звичних рівнів забарвлення призводять до відмови покупця придбати продукт. Зміна кольору свіжого м'яса пов'язана з впливом пігментів м'язів та крові, в першу чергу, міоглобіну та гемоглобіну.



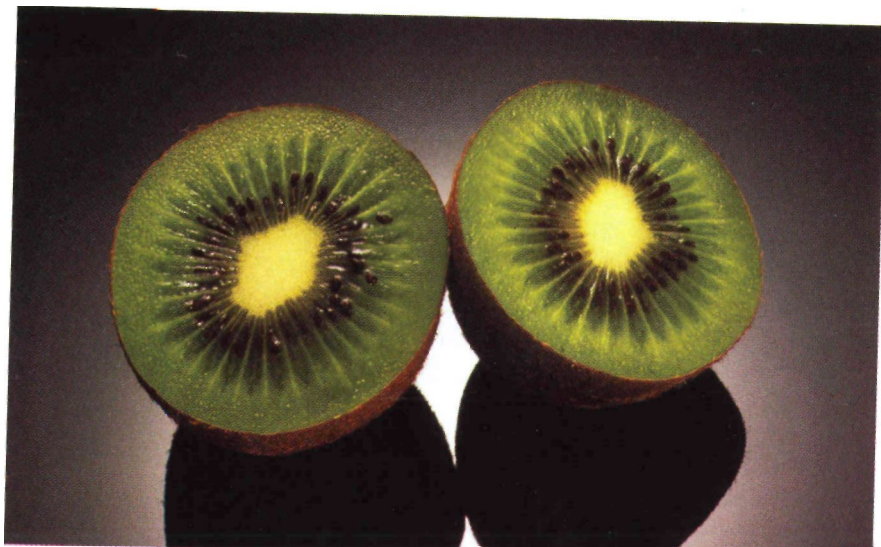
Частинки молока мають різні розміри та густу упаковку, через що світло, що падає на молоко, набуває численні розсіювання від частинок поверхневого (товщиною кілька міліметрів) шару молока перед тим, як залишити молоко. Саме цим пояснюється білий колір молока - всі довжини хвиль багаторазово розсіюються на молочних частинках.



Колір шкаралупи яйця не може вважатися параметром якості через те, що покупці мають різноманітні уявлення щодо забарвлених яєць - деякі віддають перевагу великим білим яйцям, тоді як інші - невеликим темно-кремовим. Забарвлення шкаралупи яйця пов'язане зі вмістом у ній пігментів - оопоріну та протопорфірину, які зумовлюють коричневе забарвлення, й ооціану, що відповідає за синій колір. Вміст пігментів залежить від спадкових ознак, рівня несучості, раціону годівлі.



Синьо-фіолетові фрукти та овочі містять корисні для здоров'я хімічні сполуки, такі як антоціаніни та феноли, яким притаманні антиокислювальні властивості та які протидіють процесу старіння.



Зелені овочі багаті на лютеїн та індоли, які запобігають виникненню онкологічних захворювань, зберігають зір, зміцнюють кістки та зуби.

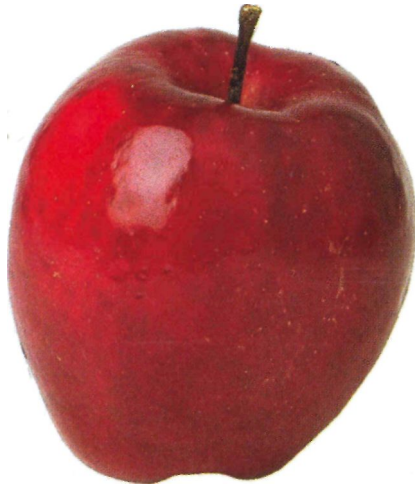


Білі, рудувато-коричневі та коричневі за кольором фрукти та овочі характеризуються високим вмістом аліцину (часник та цибуля) та кремнію (гриби), які позитивно впливають на діяльність серця, протидіють виникненню онкологічних захворювань, підтримують безпечний рівень холестерину.





Жовті та оранжеві фрукти й овочі мають такі корисні для здоров'я речовини, як вітамін С, каротиноїди та біофлавоноїди, які протидіють серцевим захворюванням, зберігають зір, позитивно впливають на імунну систему та протидіють виникненню онкологічних захворювань.



Червоні фрукти та овочі містять лікопін та антоціаніни, що позитивно впливають на роботу серця, функції пам'яті та стан сечового тракту.

Друга система – $CIEL^*C^*H^*$ – будується в циліндричній системі координат. Відрізняється вона від першої системи координатою C^* (Chroma, колір), яка характеризує хроматичність кольорового об'єкта порівняно з білим кольором (графічно цю величину можна представити як вектор, проведений з точки ($X = 0,333$ та $Y=0,333$) до точки, яка відповідає кольору, що оцінюється) та координатою H^* , на якій вимірюється кольоровий тон.

Схематичне зображення різних кольоровостей у вигляді змішування чистих кольорів – червоного, зеленого та синього отримало назву *хроматичної діаграми CIE* (кольорова укладка). На ній цифрами позначені довжини хвиль у нанометрах, суцільними лініями – умовні границі відтінків. У центрі діаграми ($X = 0,333$ та $Y=0,333$) знаходиться білий колір. Внизу можна знайти фіолетовий, зверху – зелений, справа – червоний кольори. Будь-який колір, що оцінюється, може бути представленим як точка з певними координатами на хроматичній діаграмі.

Наприклад, оцінку кольору будь-якого об'єкта за допомогою системи $L^*a^*b^*$ можна провести за допомогою таких формул:

$$L^* = 116(Y/Y_0)^{1/3} - 16; a^* = 500[(X/X_0)^{1/3} - (Y/Y_0)^{1/3}]; \\ b^* = 200[(Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3}], \quad (29.5)$$

де X , Y та Z – координати кольору, що визначають; X_0 , Y_0 та Z_0 відповідають координатам опорного білого кольору.

Для оцінки кольору об'єкта за допомогою системи $CIEL^*C^*H^*$ слід використовувати співвідношення:

$$H^* = \text{tg}^{-1}(b^*/a^*); C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}. \quad (29.6)$$

Кольоровий контраст, тобто величину ΔE^* , що характеризує різницю між двома кольоровостями, можна визначити за виразами:

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + \Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (29.7)$$

або

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta C^*)^2 + \Delta H^*)^2]^{1/2}. \quad (29.8)$$

Метод вимірювання та кількісного вираження кольору, що базуються на визначенні координат кольору за допомогою хроматичної діаграми, називається *трихроматичною колориметрією*.

Перша конструкція трихроматичного колориметра (Hunter, 1958) складалася з стабілізованого джерела світла та трьох широкосмугових фільтрів (червоного, зеленого та синього), які надавали можливість оцінювати

нити кольорові координати L , a та b . Прилади такого типу були менш коштовними, але більш точними порівняно зі спектрофотометрами. Сучасні трихроматичні колориметри обладнані широким набором сенсорів, що реєструють різноманітні кольорові відтінки, та комп'ютером, здатним оцінити незначні різниці у кольорі.

29.3. МЕТОДИ ВИМІРЮВАННЯ КОЛЬОРУ ПРОДУКТІВ

29.3.1. Спектрофотометр із $0^\circ/45^\circ$ -геометрією

Прилад передбачає освітлення зразка випромінюванням, що падає нормально, під кутом 0° , на поверхню зразка та реєстрацію відбитого від цієї поверхні випромінювання під кутом 45° (рис. 29.4). Така геометрія приладу дозволяє запобігти впливу дзеркально відбитого випромінювання, яке направлено протилежно випромінюванню, що падає на зразок. Так само і людина, яка оцінює колір продукту, обертає його з тим, щоб уникнути попадання дзеркально відбитого світла в очі.

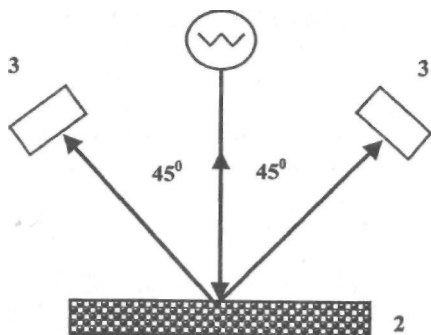


Рис. 29.4. Спектрофотометр з $0^\circ/45^\circ$ -геометрією:
1 - джерело світла; 2 - зразок; 3 - детектори

29.3.2. Колориметр із сферичною геометрією

Основна проблема, яка виникає при вимірюванні кольору продуктів, пов'язана з неоднорідністю їхньої поверхні. Для запобігання цього доцільно використовувати колориметри зі сферичною геометрією. Зразок розміщують усередині сфери, внутрішня поверхня якої покрита білою речовиною, що дифузно відбиває світло. Крім того, сфера обладнана заслінками, які запобігають потраплянню прямого випромінювання на зразок та детектор. Розміщення детектора під кутом близько 8° відносно осі

сфери дозволяє уникнути впливу дзеркально відбитого випромінювання. Схему колориметра зі сферичною геометрією наведено на рис. 29.5.

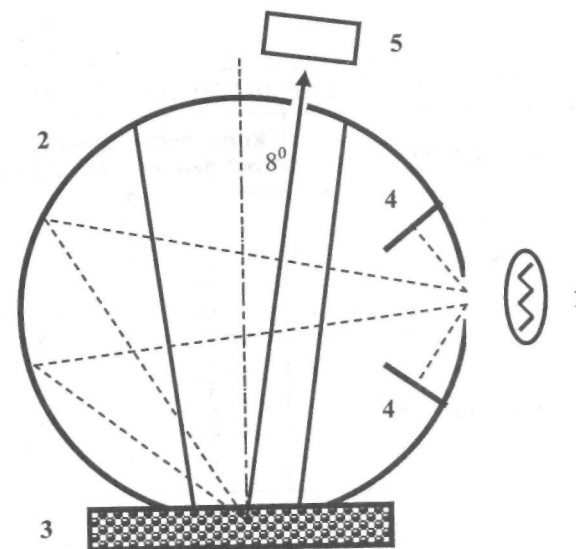


Рис. 29.5. Колориметр із сферичною геометрією:
1 - джерело світла; 2 - сфера, внутрішня поверхня якої покрита білою речовиною; 3 - зразок; 4 - заслінки; 5 - детектор

29.4. ЗАСТОСУВАННЯ КОЛОРИМЕТРИЧНИХ МЕТОДІВ

29.4.1. Вимірювання кольору м'яса

Процедура вимірювань вимагає підготовку "оптично нескінченного" зразка м'яса, тобто такої товщини, яка б забезпечила запобігання впливу кольору опори, на якій знаходиться зразок. Зазвичай, товщина зразка, що задовольняє такій умові, становить 10-15 мм. Щоб уникнути впливу окислення зразка, його покривають плівкою, яка проникна для кисню, та тримають при температурі $0-4^\circ\text{C}$ протягом години. Оцінку кольору бажано проводити при освітлюванні зразка джерелами, характеристики яких близькі до параметрів щоденного освітлювання, а саме D_{65} (6504 K) - освітлювач денного світла, у спектрі випромінювання якого є ультрафіолетовий (300-380 нм) компонент, або C (6774 K) - вольфрамовий освітлювач із рідинним фільтром, що імітує денне світло. Кут зо-

ру становить 10^0 або 2^0 . Результати оцінки кольору м'яса в системі CIEL*a*b* наведено в табл. 29.1.

Таблиця 29.1
Результати оцінки кольору зразків яловичини та свинини в системі CIEL*a*b* (Quality Attributes..., 1994)

Зразок м'яса	Кольорові координати	Джерело D ₆₅ , кут зору 10°	Джерело C, кут зору 10°
Яловичина свіжа	L*	48,7	0,0
	a*	11,2	-0,7
	b*	13,6	0,4
	C*	17,6	-0,1
	h*	50,5	2,6
Яловичина через 5 годин	L*	48,8	-0,1
	a*	18,9	-0,9
	b*	19,9	0,3
	C*	27,4	-0,3
	h*	46,5	1,8
Яловичина через 24 години	L*	49,2	0,1
	a*	19,8	-0,9
	b*	20,3	0,4
	C*	28,4	-0,4
	h*	45,7	1,9
Свинина червоно-коричневого кольору	L*	47,6	0,1
	a*	14,7	-0,7
	b*	15,8	0,3
	C*	21,5	-0,2
	h*	47,1	1,8
Свинина коричнево-зеленого кольору	L*	48,7	0,0
	a*	7,5	-0,7
	b*	14,5	0,4
	C*	16,3	0,1
	h*	62,7	3,2
Свинина через 24 години	L*	56,7	0,0
	a*	7,6	-0,7
	b*	16,7	0,4
	C*	17,9	0,5
	h*	64,9	3,1

Очевидно, що вплив часових змін на колір яловичини демонструється зміною величин кольорових координат.

Метод трихроматичної колориметрії дає можливість оцінити колір вареного м'яса лангустів, крабів, лосося та сирого м'якоти лосося, форелі, тунця. Відомо, що набування коричневого або чорного забарвлення сухими кальмарами є ознака псування їхньої якості. Важливою ознакою є колір шкіри риби - представники тихоокеанського лосося істотно змінюють свій зовнішній колір протягом наближення до місця нересту. Використання джерел видимого випромінювання та фільтрів дозволяє здійснювати швидке та неруйнівне визначення наявності кров'яних плям і механічних пошкоджень на тілі свіжої та соленої риби на конвеєрі.

29.4.2. Сортування риби за кольором

Червоний колір лосося в консервних банках є привабливою ознакою якості. Протягом багатьох років рибна індустрія стоїть перед проблемою необхідності відбракувати бліді за кольором зразки риби. Було доведено, що відбивальні властивості м'яса риби в видимій області спектра відрізняються для різних видів лососевих - нерки (*Oncorhynchus nerka*) та кіжуча (*Oncorhynchus kisutch*), причому спостерігається кореляція між кольорами сирого та обробленого для консервування м'яса риби (рис. 29.6). Як індекси забарвлення було обрано значення коефіцієнтів відбивання при 650 нм (червоний колір) та 510 нм (зелений колір), які оцінювали порівняно з відбиванням стандарту- пластини МдО.

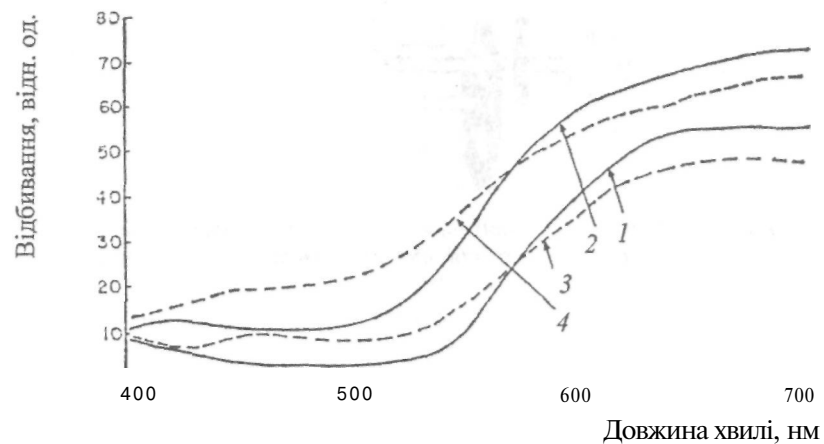


Рис. 29.6. Спектри відбивання м'яса кети:
1 - сирого нерки (*Oncorhynchus nerka*); 2 - обробленої нерки;
3 - сирого кіжуча (*Oncorhynchus kisutch*); 4 - обробленого кіжуча

Колориметр, призначений для напівавтоматизованого сортування риби (рис. 29.7), складається з джерела світла 1, світло із виходу якого потрапляє через інфрачервоний фільтр 2 та модулятор 3 в один з каналів триланкового фіброскопу 4 для освітлення зразка риби шляхом прямого контакту. Відбите випромінювання поступає на два інших канали через оптичні фільтри 5 (650 нм) та 6 (510 нм) на входи фотоприймачів 7, сигнали з виходів яких подавалися на підсилювачі 8, вимірювачі 9 та диференційний вимірювач 10, який оцінює відношення сигналів на двох довжинах хвиль. У залежності від величини цього відношення, яке залежить від того, блідий чи яскравий червоний колір має зразок, індикатор 11 дає світловий сигнал. Таку систему сортування обслуговують два оператора; швидкість сортування становить 60 риб за хвилину або 60000 за шість тижнів (Fish Inspection..., 1971).

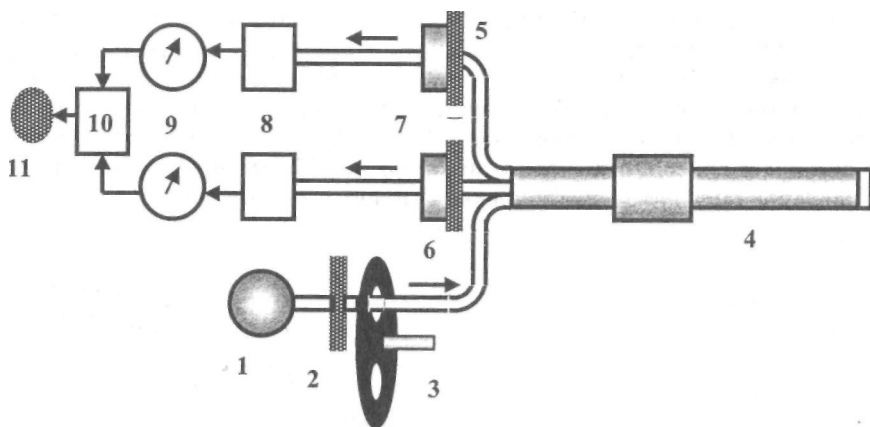


Рис. 29.7. Колориметр, призначений для напівавтоматизованого сортування риби (пояснення в тексті)



30. ІНФРАЧЕРВОНА СПЕКТРОСКОПІЯ

30.1. МЕТОДИ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Інфрачервона спектроскопія - розділ оптичної спектроскопії, який включає отримання, дослідження та застосування спектрів випромінювання, поглинання та відбивання в інфрачервоній області спектра, яку умовно розділяють на *ближню* (740-2500 нм), *середню* (2,5-25 мкм) та *дальню* (25-2000 мкм). Найбільш поширеними для оцінки якості продуктів є ближня та середня інфрачервоні області спектра. Розглянемо основні методи отримання інфрачервоних спектрів (рис. 30.1). Метод *інфрачервоного пропускання* (рис. 30.1, а) передбачає дослідження рідких та каламутних зразків. Метод *напівпрозорого пропускання* базується на пропусканні інфрачервоного випромінювання через зразок із подальшим відбиванням від дзеркала та повторним пропусканням через зразок (рис. 30.1, б). Метод *дзеркального відбивання* (рис. 30.1, в) використовують для оцінки шорсткості поверхні, яка спричиняє появу нерівності кута падіння інфрачервоного випромінювання кута відбивання. Через те, що взаємодія із зразком мінімальна, метод позбавлений можливості надати істотну інформацію щодо складу зразка. Метод *дифузного відбивання* (рис. 30.1, г) доцільно використовувати під час дослідження сухих, молотих і розпорошених зразків. У більшості приладів, що реалізують цей метод, інфрачервоне випромінювання падає на зразок нормально, тоді як детектори розташовані під кутом 45° до поверхні зразка; така конфігурація дозволяє запобігти впливу дзеркально відбитого випромінювання. Нарешті, метод *дифузного пропускання* (рис. 30.1, д) дозволяє реєструвати лише ту енергію оптичного випромінювання, яка пройшла через зразок, запобігаючи впливу як дзеркально, так і дифузно відбитого випромінювання. Карл Норріс, один з основоположників спектроскопії в ближній інфрачервоній області спектра, ввів як аналог дифузного пропускання термін *interactance* (від англ. *interact* - взаємодіяти). Загальну характеристику методів оптичного пропускання, дифузного відбивання та дифузного пропускання наведено у розділі 28.2.1.

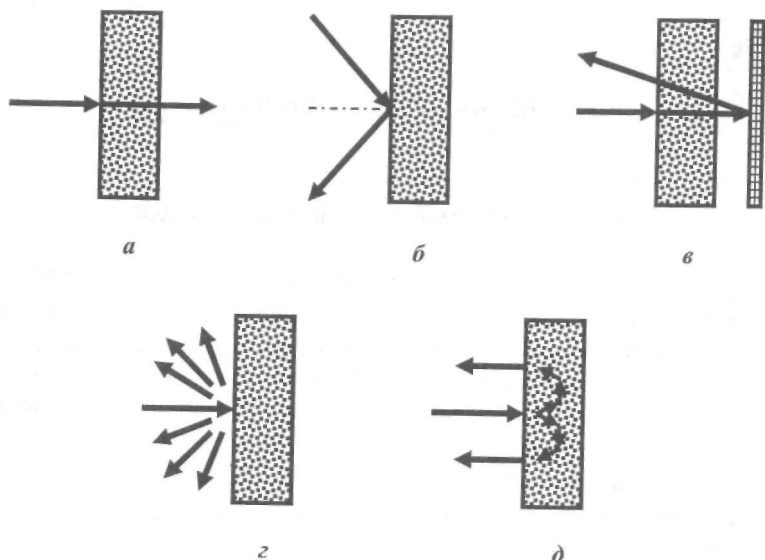


Рис. 30.1. Основні методи отримання Інфрачервоних спектрів: а - інфрачервоного пропускання; б - напівпрозорого пропускання; в - дзеркального відбивання; г - дифузного пропускання

30.2. ІНФРАЧЕРВОНА СПЕКТРОСКОПІЯ ПРОПУСКАННЯ

30.2.1. Принципи інфрачервоної спектрофотометрії молока

Класичним об'єктом дослідження спектрів пропускання в інфрачервоній області спектра з метою визначення його складу є молоко - рідка непрозора речовина. З точки зору спектральних властивостей молоко має здатність як поглинати, так і розсіювати випромінювання інфрачервоного діапазону в області 3-10 мкм. Кожний компонент, що входить до складу молока (жир, білок, лактоза) поглинає на специфічних довжинах хвиль (рис. 30.2). Реєструючи ступінь поглинання (пропускання) інфрачервоного випромінювання на цих довжинах хвиль, можна визначити вміст кожного компонента в молоці. На цьому ґрунтується метод *інфрачервоної спектрофотометрії* молока.

Поглинання молоком інфрачервоного випромінювання визначається наявністю в ньому цілому ряду структурних груп (Biggs and Sjaunja, 1987; Fuhrman, 1987).

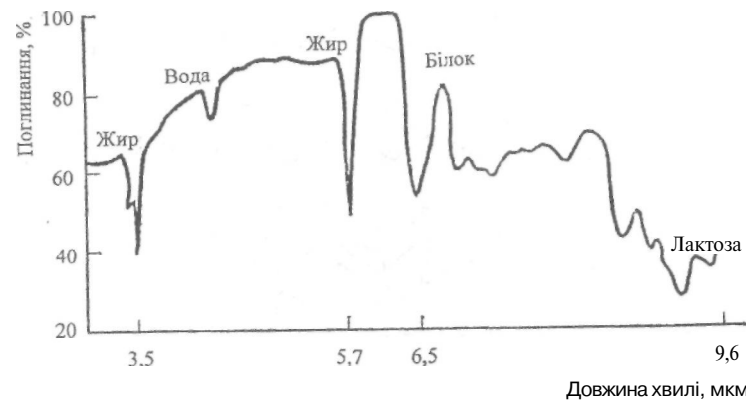


Рис. 30.2. Спектр пропускання молока в інфрачервоній області спектра (Biggs and Sjaunja, 1987)

Так, молекулу жиру можна розглядати як гліцериновий "каркас" із приєднаними до нього трьома ланцюгами жирних кислот. Схематичне зображення такої гліцеридної молекули наведено на рис. 30.3. Основний внесок у поглинання дають карбонільні групи (C=O) з подвійними зв'язками. Збудження такого зв'язку між атомами вуглецю й кисню призводить до поглинання в області 5,73 мкм. Отже, вміст жиру в молоці можна пов'язати з кількістю карбонільних зв'язків. Крім того, в процесі поглинання інфрачервоного випромінювання в області 3,40-3,50 мкм беруть участь і карбон-гідрогенні групи (C-H) тригліцеридів (рис. 30.4).



Рис. 30.3. Схематичне зображення карбонільних груп молекули тригліцериду

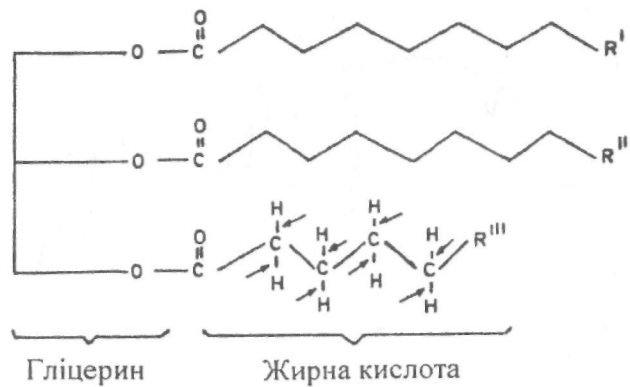


Рис. 30.4. Схематичне зображення вуглецевих груп молекули тригліцериду

Молекула білка складається з амінокислотних одиниць, з'єднаних епідними зв'язками (рис. 30.5), а останні відповідають за поглинання області 6,46 мкм. Отже, вміст білка в молоці пов'язаний із кількістю мінокислот.



Рис. 30.5. Схематичне зображення амідних груп молекули білка

Молекула лактози є комбінацією молекул глюкози і галактози. Абсорбційні властивості мають гідроксильні групи (ОН) лактози (рис. 30.6), які зумовлюють поглинання інфрачервоного випромінювання при 60 мкм.

Крім того, в інфрачервоному поглинанні беруть участь і молекули води, гідроксильні групи (Н-О-Н) яких поглинають в області 4,30 мкм.

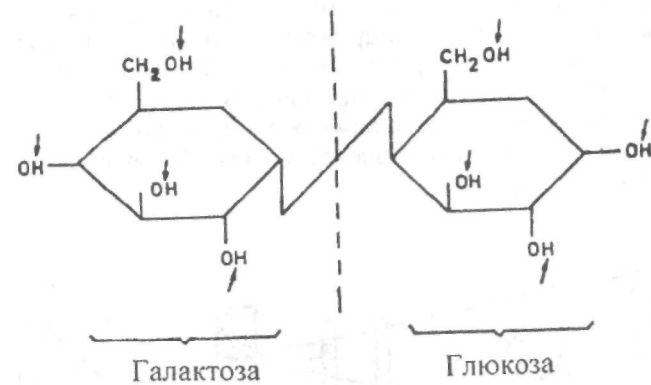


Рис. 30.6. Схематичне зображення гідроксильних груп молекули лактози

30.2.2. Інфрачервоні спектрофотометри для визначення вмісту основних компонентів молока

Прилади, в яких відбувається порівняння потоку випромінювання, що вимірюється, з еталоном для безперервного чи дискретного ряду довжин хвиль випромінювання, називаються *спектрофотометрами*. Розглянемо основні інфрачервоні спектрофотометри, які були використані для кількісної оцінки компонентів молока за останні десятиріччя (Biggs, Sjaunia, 1987).

Milko-Scan. Цей прилад працює по однопроменевій схемі, яка передбачає послідовне розташування всіх елементів. Інфрачервоне випромінювання модулюється переривником, проходить через фільтр, кювету з молоком та надходить до фотоприймача. Електричний сигнал із виходу фотоприймача потрапляє до підсилювача і реєструється вимірювальним приладом. Оптичну схему приладу такого типу наведено на рис. 30.7.

IRMA (Infrared Milk Analyzer). Прилад працює по двопроменевій схемі, тобто випромінювання джерела 1 ділиться на два потоки - основний, який проходить через кювету 2 з молоком та еталоном, який пропускають через оптичний клин 3 та кювету 4 з водою. Якщо ці потоки дорівнюють один одному, то система знаходиться в рівновазі. Як дисперсійний елемент у приладі використовується дифракційна решітка 5, яка змінює довжину інфрачервоного випромінювання. Із зміною довжини хвилі під час обертання дифракційної решітки пропускання зразка змі-

нюється і рівновага порушується; сигнал розбалансування потрапляє до фотоприймача 6, сигнал з виходу якого підсилюється та використовується для переміщення клину доти, поки ослаблення еталонного потоку не компенсуватиме ослаблення, що вносить зразок. Механічні переміщення клину зв'язані із шкалою вимірювального приладу, який відраховує концентрацію певного компонента молока. Оптичну схему аналізатора наведено на рис. 30.8.

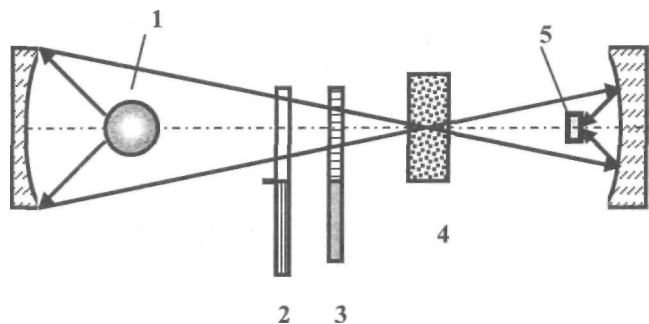


Рис. 30.7. Схема приладу Milko-Scan, що працює по однопроменевій схемі, яка передбачає послідовне розташування всіх елементів: 1 - джерело світла; 2 - переривник; 3 - фільтр; 4 - зразок; 5 - фотоприймач (Biggs and Sjaunja, 1987)

Схему приладу, призначеного для визначення вмісту основних компонентів молока у потоці, в розробці якого брав участь автор цього підручника, наведено на рис. 30.9 (Посудін, Костенко, 1992; 1994; Мартиненко та ін., 1996; Посудін та ін., 1997). Випромінювання інфрачервоного джерела 1 за допомогою сферичного дзеркала 2 фокусує і через діафрагму 3, модулятор 4 та лінзу 5 спрямовує на кювету 6, яка з'єднана з молокопроводом 7 та насосом 8. Далі випромінювання пропускають через певний інтерференційний фільтр 9, який підбирається за допомогою барабана 10, після чого воно потрапляє на детектор 11. Сигнал із виходу детектора подається на блок перетворювача, який керує процесом переривання інфрачервоного випромінювання (блок 13) і підсилює зареєстрований детектором сигнал, перетворюючи його у постійну напругу, яка надходить на цифровий вольтметр 14. Смуги поглинання компонентів молока, води і смуги пропускання інтерференційних фільтрів, що відповідають максимуму смуги поглинання компонента та її основи (для жиру - це фільтри з пропусканням при 5,75 і 5,35 мкм; білка - при 6,68 та 6,46; для лактози - при 9,61 та 7,68 мкм), наведено на рис. 30.10.

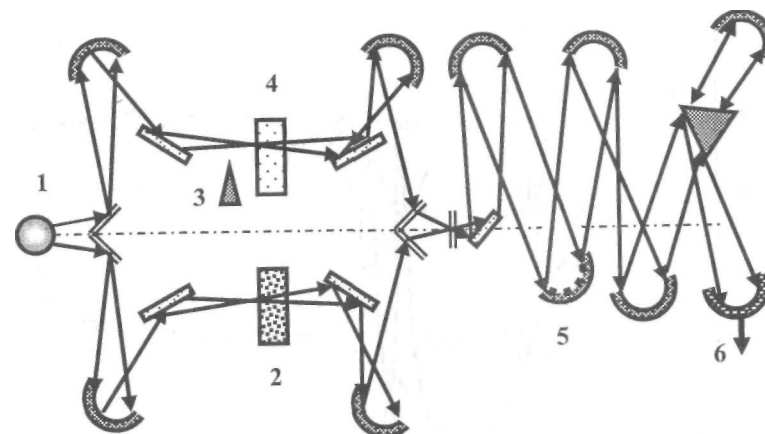


Рис. 30.8. Схема приладу IRMA, що працює за двопробеневою схемою (Biggs and Sjaunja, 1987)

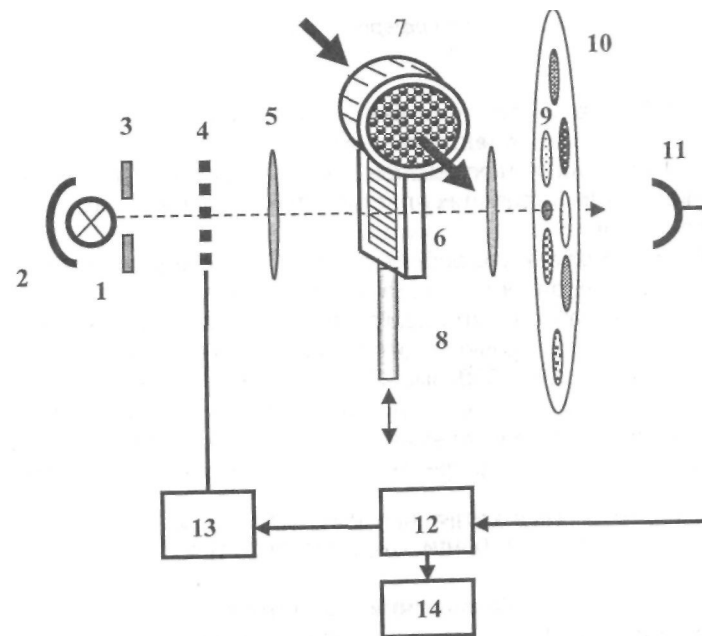


Рис. 30.9. Схема інфрачервоного спектрофотометра, призначеного для визначення вмісту основних компонентів молока у потоці (Посудін та ін., 1997)

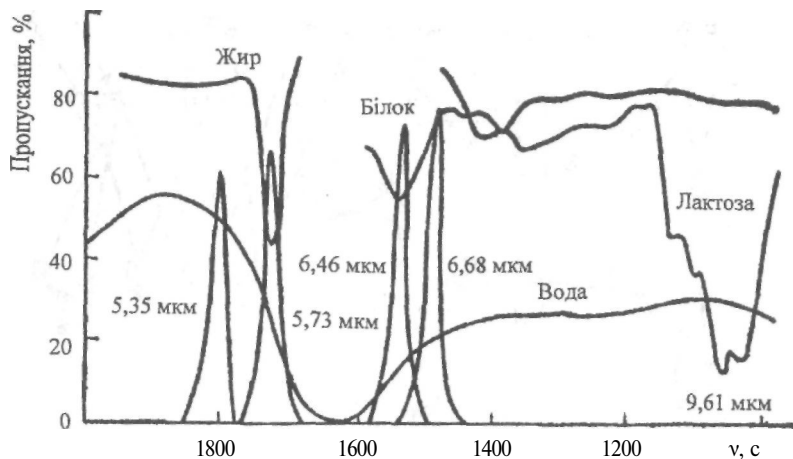


Рис. 30.10. Смуги поглинання компонентів молока, води і смуги пропускання інтерференційних фільтрів

30.2.3. Переваги та недоліки методу інфрачервоної спектроскопії

Перевагами методу інфрачервоної спектроскопії є використання специфічних спектральних властивостей компонентів, що входять до складу продуктів.

Недоліками є можливість роботи лише з прозорими зразками, причому, процес вимірювань істотно обмежує товщина зразка: для чистих рідин отримати інфрачервоний спектр можна, якщо товщина зразка не перевищує 10 мкм; для розчинів ця товщина коливається залежно від концентрації в межах 100-1000 мкм. Слід відмітити вплив на спектральні властивості зразка внутрішньої структури, яка впливає на рівень оптичного розсіювання. Дисперсійні елементи та фільтри ускладнюють оптичну систему інфрачервоної спектроскопії та підвищують їх собівартість.

30.3. СПЕКТРОСКОПІЯ ВІДБИВАННЯ В БЛИЖНІЙ ІНФРАЧЕРВОНІЙ ОБЛАСТІ СПЕКТРА

30.3.1. Гармонічний осцилятор

Механічна модель. Розглянемо тіло масою m , з'єднане з пружиною, один кінець якої прикріплений до стінки. Якщо тіло зміщено від положення рівноваги на відстань x , то згідно з рівнянням (24.1) виникає пруж-

на сила F , пропорційна зміщенню: $F = -k \cdot x$, де k – коефіцієнт пружності; x – зміщення. Рух тіла масою m у часі описується другим законом Ньютона $F = ma$, де a – прискорення, яке набуває тіло. Звідси можна отримати рівняння:

$$ma = m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx. \quad (30.1)$$

Рішення рівняння (30.1) слід шукати у вигляді:

$$x = A \sin 2\pi \nu_m t, \quad (30.2)$$

де A – амплітуда коливань; ν_m – власна частота коливань механічного тіла, що коливається.

Підставляючи (30.2) у (30.1), отримуємо:

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (30.3)$$

Якщо тіло коливається навколо положення рівноваги під впливом пружної сили, то таке тіло з точки зору класичної механіки є *гармонічним осцилятором*. Таким чином, у першому наближенні можна провести аналогію між електромагнітною хвилею та гармонічним осцилятором.

Розглянемо модель двоатомної молекули, яка являє собою два тіла сферичної форми масою m_1 та m_2 , з'єднаних пружиною. Введемо поняття приведеної маси:

$$M = m_1 m_2 / (m_1 + m_2). \quad (30.4)$$

Колівальна частота такої системи визначається за формулою:

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}}. \quad (30.5)$$

У цьому разі можна провести аналогію між поведінкою механічної системи, що складається з двох тіл, з'єднаних пружиною, та двоатомною молекулою з хімічним зв'язком між атомами. Переходи між коливальними енергетичними рівнями такої молекули (якщо рівні рівновіддалені, такі коливання називаються *гармонічними*) стимулюються оптич-

ним випромінюванням, енергія якого точно дорівнює різниці енергій між рівнями:

$$\Delta E = h\nu_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}}, \quad (30.6)$$

де k - (3-8)·10² Н/м для поодиноких зв'язків та (1-1,5)·10³ Н/м для подвійних та потрійних зв'язків.

Графічно потенціальну енергію гармонічного осцилятора наведено на рис. 30.11. Потенціальна енергія залежить від зміщення у за законом

$\hat{E} = \frac{1}{2} k x^2$, тобто має форму параболи. При $x = 0$ потенціальна енергія молекули також дорівнює нулю.

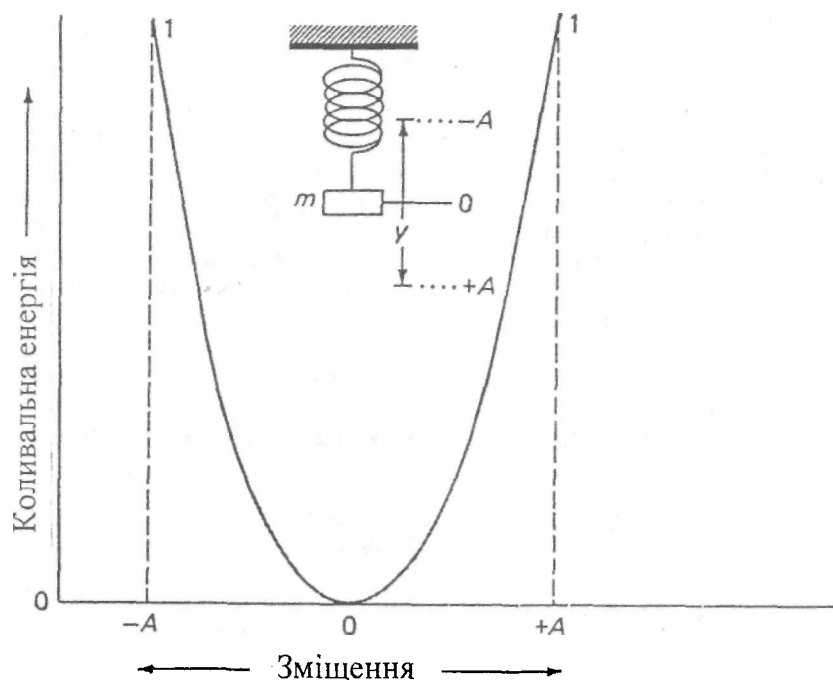


Рис. 30.11. Потенціальна енергія гармонічного осцилятора

Приклад. Визначити хвильове число та довжину хвилі основного максимуму коливання карбонільної групи С=О молекули тригліцериду молока.

Розв'язання. Розрахуємо маси атомів молекули:

маса атома вуглецю $m_C = (12 \cdot 10^{-13} \text{ кг-моль}^{-1})(6,02 \cdot 10^{23} \text{ атомів-моль}^{-1}) = 2,0 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$;

маса атома кисню $m_O = (16 \cdot 10^{-13} \text{ кг-моль}^{-1})(6,02 \cdot 10^{23} \text{ атомів-моль}^{-1}) = 2,7 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$.

Звідси приведена маса дорівнює: $M = m_C m_O / (m_C + m_O) = 1,1 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$.

Враховуючи, що $k = 1 \cdot 10^3 \text{ Н-м}^{-1}$, знайдемо коливальне число $\nu_m = 1,6 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ та довжину хвилі $\lambda = 10^4 / \nu_m = 5,1 \text{ мкм}$.

Експериментальні дослідження довели, що область коливань карбонільних зв'язків становить 6,3–5,6 мкм. Для молока максимум поглинання жиру знаходиться при 5,73 мкм.

Квантово-механічна модель. У розділі 28.1.3 наведено твердження, що молекула бере участь у трьох видах просторового руху: електронному, колиальному та обертальному. Слід відзначити, що енергія, яку необхідно надати молекулі для здійснення переходів між обертальними рівнями, значно менша, ніж енергія коливальних переходів. Саме тому поглинання між обертальними рівнями спостерігається лише для газів; для рідких та твердих зразків можуть обговорюватися лише коливальні переходи. Згідно квантовим уявленням, молекула може знаходитися лише в певних енергетичних станах. Значення коливальної енергії молекули також можуть приймати дискретні значення за виразом:

$$E = (V + 0,5)h\nu, \quad (30.7)$$

де V – коливальне квантове число ($V = 0, 1, 2, \dots$); $h\nu$ – енергія кванта.

З останнього рівняння видно, що мінімальна коливальна енергія молекули відповідає $V = 0$ і дорівнює $E = 0,5h\nu$. Це свідчить про те, що молекула ніколи не має нульову коливальну енергію (в цьому відмінна квантово-механічної моделі від механічної); атоми ніколи не знаходяться у стані спокою один відносно другого.

Переходи між будь-якими коливальними рівнями молекули диктуються *правилами добору*, згідно яким: 1) дозволені лише такі переходи між енергетичними рівнями, для яких $\Delta V = \pm 1$; 2) спектральні смуги спостерігаються лише при взаємодії коливань із випромінюванням. На рис. 30.12 наведено всі дозволені переходи (суцільні стрілки) та заборонені (пунктирні лінії).

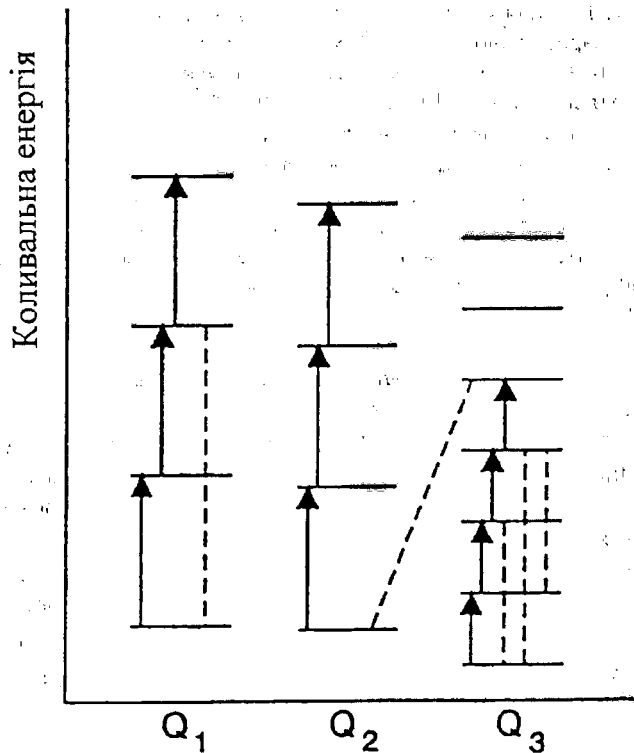


Рис. 30.12. Енергетична діаграма гіпотетичної молекули з трьома ступенями вільності: суцільними стрілками наведено всі дозволені переходи, а пунктирними лініями – заборонені

Для того, щоб поглинути інфрачервоне випромінювання, молекула речовини повинна набути зміни дипольного моменту внаслідок коливального руху. *Електричним диполем* називається система, що складається з двох рівних за абсолютною величиною різнойменних точкових зарядів $(+q, -q)$, які знаходяться на деякій відстані l один від одного. *Плечем диполя* є вектор \vec{l} , направлений вздовж осі диполя від негативного заряду до позитивного і за модулем рівний відстані між ними.

Основною характеристикою електричного диполя є його *дипольний момент* – вектор \vec{p} , який чисельно дорівнює добутку заряду диполя на плече:

$$\vec{p} = q \vec{l}. \quad (30.8)$$

Вектор \vec{p} збігається за напрямом з плечем диполя \vec{l} . Під час коливань молекули відстань між ядрами та дипольний момент \vec{p} змінюється. Певному квантовому переходу між коливальними рівнями буде відповідати і певна зміна дипольного моменту \vec{p} . Якщо на молекулу, що має дипольний момент, подіяти змінним електромагнітним полем (інфрачервоним випромінюванням), частота якого точно дорівнює власній коливальній частоті молекули, відбудеться сумарний перенос енергії молекули, який викликає зміну амплітуди молекулярних коливань, тобто поглинання молекулою інфрачервоного випромінювання.

30.3.2. Ангармонічний осцилятор

У реальній ситуації форма потенціальної енергії гармонічного осцилятора спотворюється (рис. 30.13) за рахунок того, що реальні молекули під час коливань не підпорядковуються точно закону Гука. Коли ядра атомів притягуються, вони утворюють стійку молекулу. Подальше зближення ядер викликає зростання потенціальної енергії, оскільки збільшується відштовхування ядер. Енергія E_d , яка відповідає енергії розриву молекули на атоми, називається *енергією дисоціації*. При малих енергіях у молекулі відбуваються гармонічні коливання ядер відносно положення рівноваги, молекулу можна розглядати як гармонічний осцилятор; така молекула володіє рівновіддаленими коливальними рівнями енергії. При великих енергіях потенціальна крива розширюється, і рівні зближуються, наближаючись до границі дисоціації. Домінуючими залишаються переходи $\Delta V = \pm 1$, але виникають слабкі вищі гармоніки, для яких правила добору мають вигляд $\Delta V = \pm 2; \pm 3$ тощо. Для ідеального гармонічного осцилятора останні переходи заборонені, але вони виникають завдяки порушенню квадратичності реальної потенціальної функції.

Отже, при малих значеннях потенціальної енергії криві гармонічного та ангармонічного осциляторів майже однакові; при високих – виявляється ангармонічність. Значення коливальної енергії молекули можуть приймати дискретні значення за виразом:

$$E = (V + 0,5)h\nu - (V + 0,5)^2 h\nu x - (V + 0,5)^3 h\nu x' - \dots, \quad (30.9)$$

де x, x', \dots – константи ангармонічності, які мають невеликі позитивні значення, амплітуда яких зменшується.

Для малих квантових чисел V третім членом у рівнянні (30.9) можна знехтувати:

$$E = (V + 0,5)h\nu - (V + 0,5)^2 h\nu x \approx h\nu [1 - x(V + 0,5)] (V + 0,5). \quad (30.10)$$

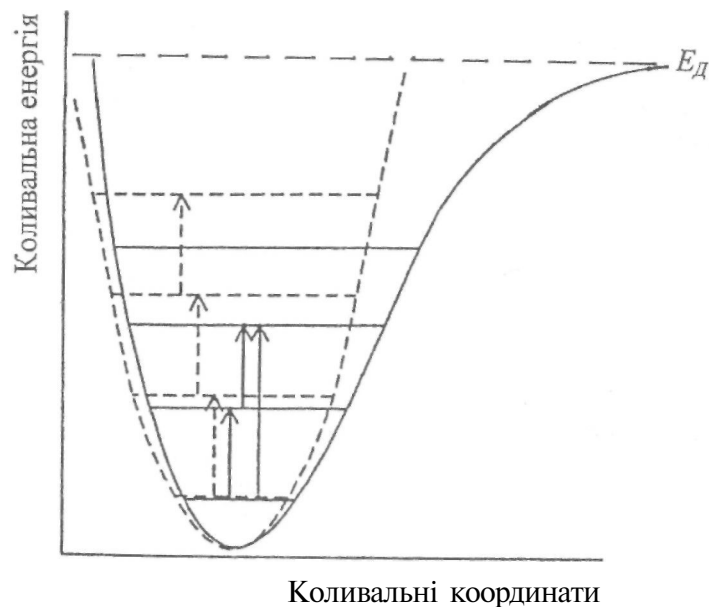


Рис. 30.13. Потенціальна енергія ангармонічного осцилятора: суцільними стрілками наведено дозволени переходи ангармонічного осцилятора, а пунктирними – переходи гармонічного осцилятора; E_d – енергія дисоціації

Таким чином, форма рівняння (30.7) ідентична формі рівняння (30.10) при умові, що частоту ν слід замінити на $\nu' = \nu [1 - x(V + 0,5)]$.

Отже, ангармонічний осцилятор поводить себе як гармонічний, але частота його коливань постійно зменшується із збільшенням квантового числа V . Згідно правилам добору дозволени такі переходи між енергетичними рівнями, для яких $\Delta V = \pm 1; \pm 2; \pm 3, \dots$

Практично, в інфрачервоній спектроскопії найбільш важливими є такі переходи:

$$\left. \begin{aligned} V = 0 \rightarrow V = 1; \Delta V = \pm 1; \Delta E = h\nu(1 - 2x); \\ V = 0 \rightarrow V = 2; \Delta V = \pm 2; \Delta E = h\nu(1 - 3x); \\ V = 0 \rightarrow V = 3; \Delta V = \pm 3; \Delta E = h\nu(1 - 4x). \end{aligned} \right\} \quad (30.11)$$

Оскільки константа ангармонічності $x \approx 0,01$, можна вважати, що ці три переходи дуже близькі до ν , 2ν та 3ν . Переходи, що дозволяються правилами добору (ν), називають *основними*. Якщо переходи відбуваються зі станів V_2, V_3, \dots , вони називаються *обертонами* ($2\nu, 3\nu$ тощо). Переходи, що описуються співвідношенням $\nu_k = n_1\nu_1 \pm n_2\nu_2 \pm \dots$ (де n_1, n_2 – додатні числа), називаються *комбінаційними*.

У спектри сільськогосподарських продуктів у ближній інфрачервоній області спектра вносять вклад як обертони ($0,7$ – $1,8$ мкм), так і комбінаційні переходи ($1,8$ – $2,7$ мкм). Кожній основній поглинальній смузі відповідає набір обертонів і комбінаційних переходів, інтенсивність яких зменшується із збільшенням довжини хвилі.

30.3.3. Типи молекулярних коливань

Коливання молекул – один із основних видів внутрішньомолекулярного руху, під час якого відбувається періодична зміна відносного розташування ядер атомів, що складають молекулу. Коливання можна поділити на *валентні*, при яких змінюються довжини зв'язків, та *деформаційні*, що полягають у зміні кута між двома зв'язками. Основні типи валентних та деформаційних коливань наведено на рис. 30.14. Серед основних молекулярних коливань, що відбуваються в ближній інфрачервоній області спектра, слід відзначити коливання типу $X-H$ (де X – атом вуглецю, азоту або кисню); $C-O$; $C-N$; $C-C$; $C=O$; $C=C$. Частота коливання для певної групи атомів у молекулі залежить від міцності зв'язку між атомами та маси атомів. Так, наприклад, хоча групи $C-O$ та $C=O$ мають однакові приведені маси (див. формулу (30.4)), частота поглинання $C=O$ вища, ніж $C-O$ завдяки більш міцному зв'язку між атомами. Група $C-H$ має значно меншу приведену масу і поглинає відповідно на більш високих частотах (менших довжинах хвиль). Таким чином, аналіз інфрачервоного спектра дає можливість визначити наявність тієї чи іншої функціональної групи в продукті, перелік яких наведено у табл. 30.1.

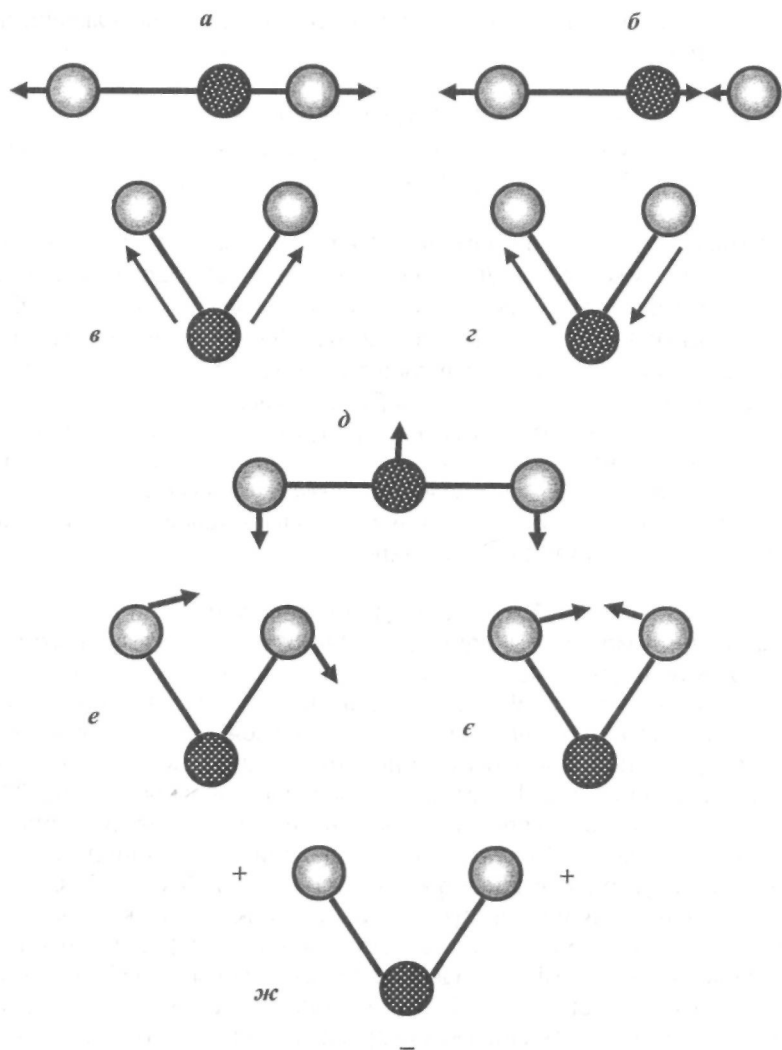


Рис. 30.14. Основні типи валентних та деформаційних коливань:
 а - симетричне валентне; б - антисиметричне валентне;
 в - симетричне валентне; г - антисиметричне валентне;
 д - деформаційне; е - деформаційне крутильне;
 е' - деформаційне різальне; ж - деформаційне

Таблиця 30.1

Характеристичні функціональні групи продуктів

Компонент продукту	Функціональна група	Довжина хвилі λ , мкм
Олія	$2 \times C-H + 2 \times C-H$ деф. $+(CH_2)_n$	1,03
Цукроза, крохмаль	O-H вал., 1 обертон	1,44
Глюкоза	O-H вал., 1 обертон	1,48
Целюлоза	O-H вал., 1 обертон	1,49
Білок	N-H вал., 1 обертон	1,51
Опорна частота		1,68
-SH	S-H вал., 1 обертон	1,74
Вода	O-H деф. 2 обертон	1,94
Білок	N-H деф. 2 обертон або N-H деф./N-H вал. комбінація	2,06
Білок	N-H деф. 2 обертон	2,18
Опорна частота		2,23
Лігнін	O-H вал./C-O вал. комбінація	2,27
Целюлоза	C-H вал. + C-H деф.	2,336
Олія	C-H деф. 2 обертон	2,31

На рис. 30.15 наведено інфрачервоний спектр відбивання з нанесеними на ньому спектральними ділянками, за які відповідають групи типу X-H.

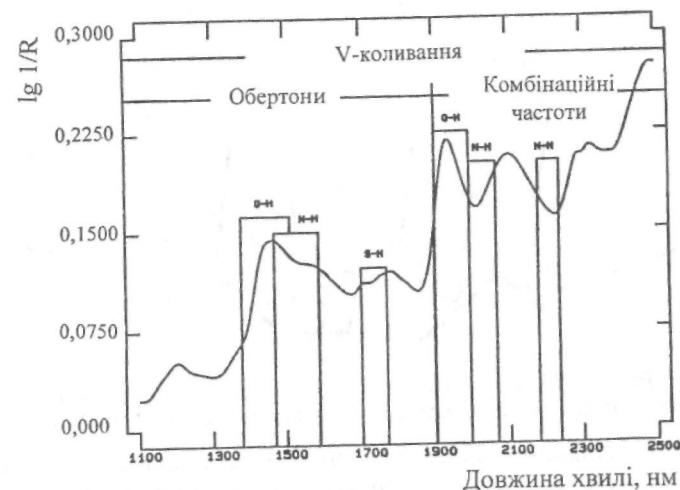


Рис. 30.15. Інфрачервоний спектр відбивання з нанесеними на ньому спектральними ділянками, за які відповідають групи типу X-H

30.3.4. Відбивання інфрачервоного випромінювання

Основний принцип спектроскопії відбивання в ближній інфрачервоній області спектра полягає в оцінці дифузного відбивання, яке відбувається під час проникнення оптичного випромінювання через поверхневий шар зразка, збудженні коливальних мод молекул, що аналізуються, та розсіюванні оптичного випромінювання у всіх напрямках. Спектр відбивання в ближній інфрачервоній області спектра залежить від складу зразка і може бути використаний для ідентифікації та кількісного аналізу речовини.

Якщо поверхня зразка шорстка, границя між зразком та оточуючим середовищем може розглядатися як серія хаотично орієнтованих поверхонь розділу (рис. 30.16). Хоча кожний промінь відбивається відповідно законам геометричної оптики, сумарний ефекти багаторазових відбивань є утворенням дифузного відбивання.

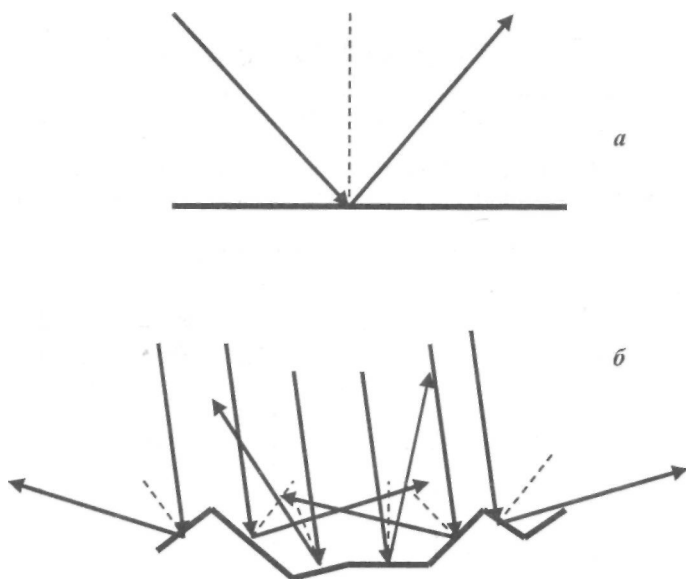


Рис. 30.16. Відбивання інфрачервоного випромінювання:
а - дзеркальне від рівної поверхні; б - дифузне від шорсткої поверхні

Оптичне випромінювання проходить через зразок, де воно бере участь у чисельних процесах заломлення, поглинання та пропускання усередині зразка (рис. 30.17). Якщо зразок складається з сукупності частинок, розміри яких перевищують довжину світлової хвилі (мука або мо-

локо), має місце поширення оптичного випромінювання у всіх напрямках (ефект Тіндалля), що утворює біле відбивання. Наявність таких розсіюючих частинок призводить до інтенсифікації смуг поглинання речовини.

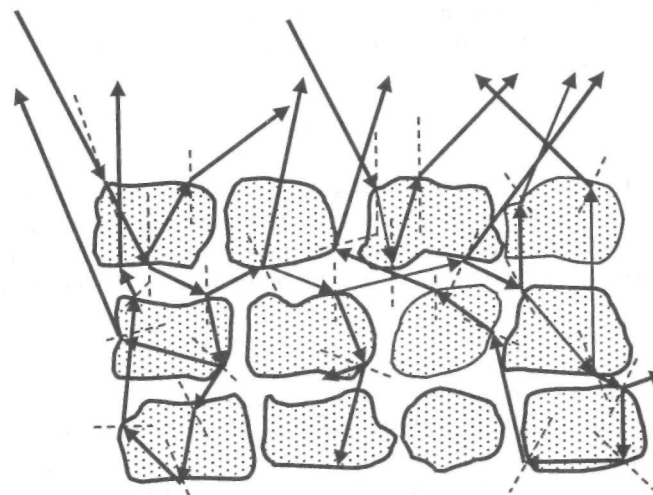


Рис. 30.17. Проходження оптичного випромінювання через зразок, де воно бере участь у чисельних процесах заломлення, поглинання та пропускання

Точний шлях поширення оптичного випромінювання усередині зразка достатньо важко передбачити. Найбільш популярною для пояснення поширення оптичного випромінювання у зразку є теорія Кубелка-Мунка (1931), згідно якій інтенсивність відбитого випромінювання описується за допомогою константи розсіювання s та константи поглинання k . Ця теорія розглядає випадок непрозорого шару нескінченної товщини, відбивання яким оптичного випромінювання описується рівнянням:

$$\frac{(1 - R_\infty)^2}{R_\infty} = \frac{k}{s}, \quad (30.12)$$

де R_∞ – відбивання нескінченно товстого шару.

Для практичного користування доцільно порівнювати дифузне відбивання з відбиванням непоглинаючого стандарту (сульфату барію чи оксиду магнію); логарифм цього відношення лінійно залежить від концентрації зразка (Norris, 1983):

$$\lg(R'/R) = \lg(1/R) + \lg R' \approx aC/s, \quad (30.13)$$

де R' – відбивання зразка; R – відбивання стандарту (причому $R' > R$); a – константа; C – концентрація; s – константа розсіювання. Для монохроматичного випромінювання $\lg R'$ є стала, отже, останнє рівняння можна переписати так:

$$C = k + (s/a)\lg(1/R). \quad (30.14)$$

Слід відмітити, що s не є константою в прямому сенсі цього слова, бо залежить від розмірів частинок зразка, спектрального розподілу інтенсивності розсіювання, наявності води в зразку. Саме тому доцільно підбирати такі умови вимірювань, при яких відношення s/a майже не змінюється.

30.3.5. Прилади для реєстрації відбивання в ближній інфрачервоній області спектра

Для реєстрації спектрів відбивання в сучасних приладах використовують набір фільтрів (рис. 30.18) або дифракційну решітку як дисперсійний елемент, що обертається за допомогою двигуна (рис. 30.19). Реєстрація залежності інтенсивності інфрачервоного випромінювання, відбитого від зразка та стандарту, від довжини хвилі дає можливість отримати спектр відбивання зразка в ближній інфрачервоній області спектра. Застосування голографічних дифракційних решіток та детекторів інфрачервоного випромінювання на основі PbS та Si забезпечує діапазон зміни довжини хвилі від 400 до 2600 нм.

Для реєстрації відбитого дифузного випромінювання використовують інтегральну сферу (рис. 30.20). Інфрачервоне випромінювання подається від джерела через монохроматор на дзеркало, кут нахилу якого можна змінювати для реєстрації відбитого від зразка або від внутрішньої стінки сфери випромінювання. Далі випромінювання подається на зразок, після чого воно відбивається багаторазово від стінок сфери і попадає на детектор. За рахунок нахилу дзеркала випромінювання подається на стінку сфери, яка покрита стандартною речовиною (сульфатом барію) і попадає на другий детектор. Порівняння сигналів із виходу двох детекторів дає можливість кількісно оцінити відбивання зразка.

Метод напівпрозорого пропускання дозволяє вимірювати спектральні характеристики рідин у потоці (рис. 30.21). Інфрачервоне випромінювання проходить через проточну кювету з рідиною, що досліджується, відбивається від полірованої кераміки і знову проходить через рідину.

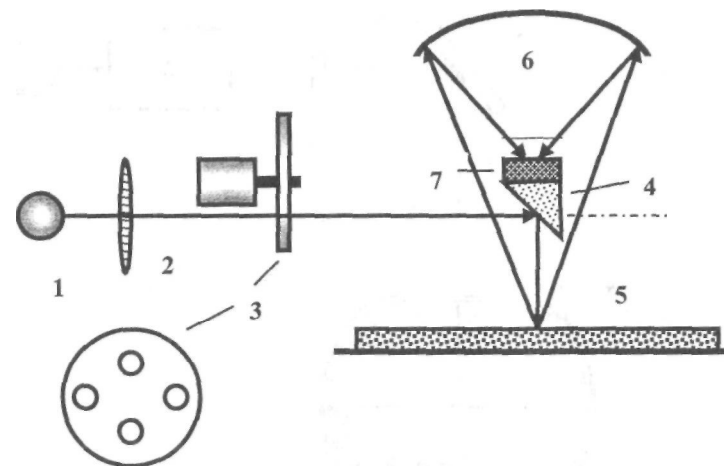


Рис. 30.18. Інфрачервоний спектрофотометр із інтерференційними фільтрами: 1 - джерело випромінювання; 2 - лінза; 3 - касета з інтерференційними фільтрами; 4 - призма; 5 - зразок; 6 - сферичне дзеркало; 7 - детектор

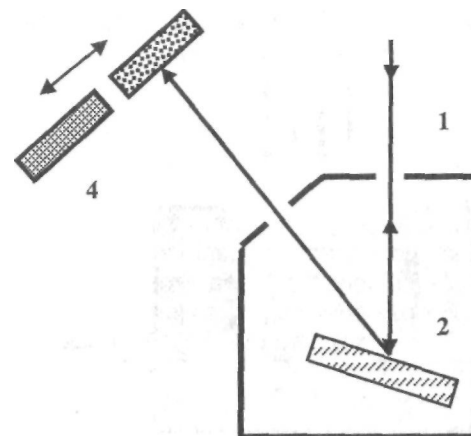


Рис. 30.19. Інфрачервоний спектрофотометр із дифракційною решіткою: 1 - вхідний отвір; 2 - дифракційна решітка, що обертається за допомогою двигуна; 3 - зразок; 4 - стандарт

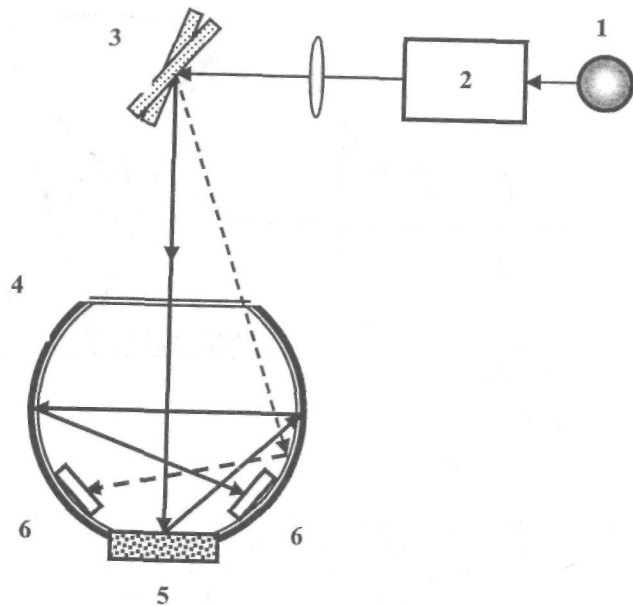


Рис. 30.20. Інтегральна сфера для реєстрації відбитого дифузного випромінювання: 1 - джерело інфрачервоного випромінювання; 2 - монохроматор; 3 - дзеркало; 4 - інтегральна сфера; 5 - зразок; 6 - детектори

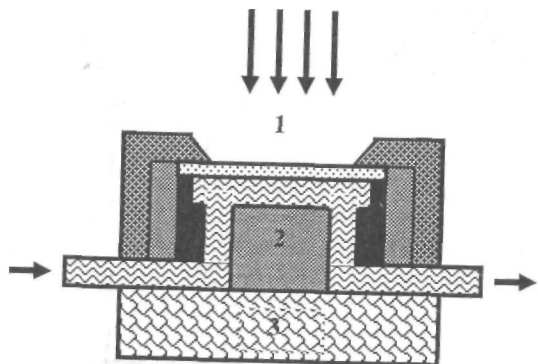


Рис. 30.21. Метод напівпрозорого пропускання: 1 - прозоре вікно; 2 - проточна кювета для рідини, що досліджується; 3 - полірована керамічна пластина

30.3.6. Застосування спектроскопії відбивання в ближній інфрачервоній області спектра

Спектри в ближній інфрачервоній області виникають завдяки коливанням функціональних груп OH , CH та NH , які присутні в більшості продуктів. Аналіз частоти та амплітуди спектральних смуг, що утворюються цими групами, дає можливість оцінити якість продуктів. Найпростіший засіб кількісної оцінки параметрів якості сільськогосподарських продуктів полягає в пошуках спектральних індексів, які б достатньо точно корелювали з тим чи іншим параметром якості. В спектроскопії відбивання таким індексом є величина $lg(1/R)$. Розглянемо як приклади спектри відбивання в ближній інфрачервоній області спектра деяких продуктів та можливу їх інтерпретацію.

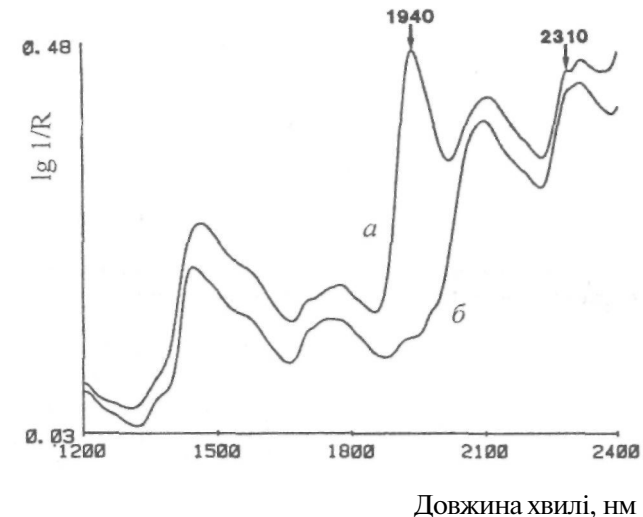


Рис. 30.22. Спектри відбивання борошна в ближній інфрачервоній області спектра до та після нагрівання (Osborne et al., 1993)

Одним із важливих завдань харчової технології є визначення вологи у борошні. Як видно з табл. 30.1, вода характеризується відбиванням при 1940 нм. Дійсно, якщо помістити борошно у піч, то цей максимум зникає після нагрівання (рис. 30.22). Але вимірювання відбивання лише на цій довжині хвилі $lg[1/R(1940)]$ для багатьох (близько 40) зразків борошна з різним рівнем вологи не дає лінійної залежності між рівнем вологи та відбиванням (рис. 30.23). Таке розкидання даних можна пояснити впливом розмірів частинок борошна. Щоб уникнути цього впливу, бу-

ло запропоновано використовувати спектральний індекс $\lg[1/R(1940)] - \lg[1/R(2310)]$ (Osborne et al., 1993), де 2310 нм є опорна довжина хвилі; на відбивання $\lg[1/R(1940)]$ та $\lg[1/R(2310)]$ розміри частинок впливають однаково (рис. 30.24). В цьому разі співвідношення між рівнем вологи та відбиванням характеризується лінійною залежністю (рис. 30.25).

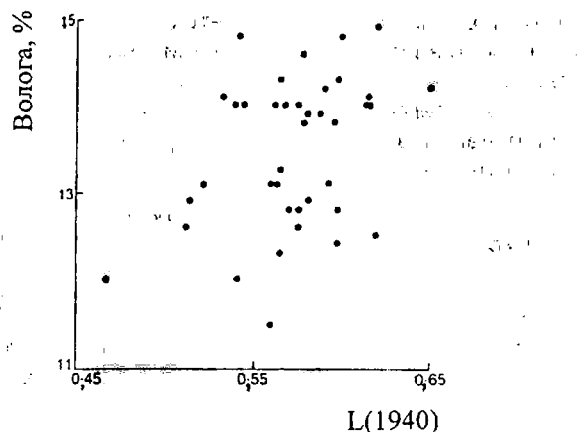


Рис. 30.23. Зв'язок між вологою у борошні та відбиванням $\lg(1/R)$ на довжині хвилі 1940 нм, зареєстрованому для 40 зразків

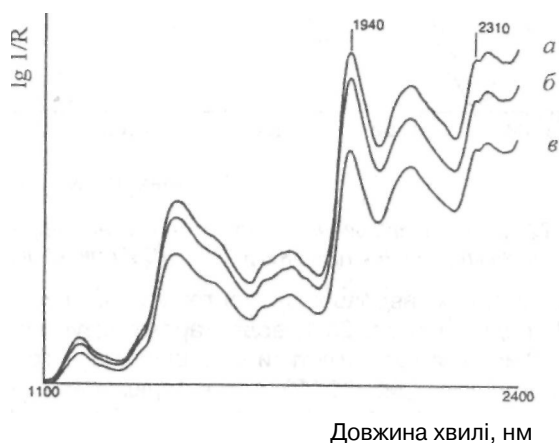


Рис. 30.24. Спектри відбивання борошна в ближній інфрачервоній області для трьох зразків борошна одного складу, але з різними розмірами частинок (Osborne et al., 1993)

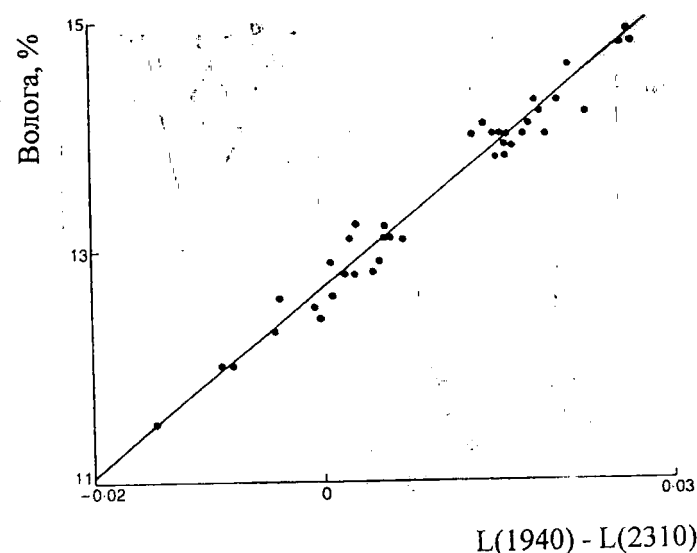


Рис. 30.25. Зв'язок між вологою у борошні та спектральним індексом $\lg[1/R(1940)] - \lg[1/R(2310)]$

Коли оцінюють будь-який компонент у продукті, слід вибирати довжини хвиль, які відповідають вмісту цього компонента, а також опорну довжину хвилі, на якій зміна вмісту компонента не реєструється. Так, для визначення вмісту клейковини (білка) в борошні використовують такі довжини хвиль: 2180 нм (білок), 2100 нм (крохмаль) та 1680 нм (опорна довжина хвилі). Спектри відбивання клейковини та крохмалю наведено на рис. 30.26. Вимірювання на довжині хвилі 2180 нм проводять для оцінки вмісту білка, тоді як на 2100 нм - з метою запобігання впливу крохмалю.

Основними компонентами продуктів є вуглеводи - крохмаль, оліго-, ди- та моносахариди, целюлоза та геміцелюлоза. Перевагою спектроскопії відбивання в ближній інфрачервоній області спектра є можливість кількісної одночасної оцінки кількох компонентів. На рис. 30.27 наведено спектри відбивання целюлози, крохмалю та олії (Handbook, 1992).

Ліпіди, що надають продуктам маслянистий смак, характеризуються трьома максимумами при 1200 нм, 1750 та 2350 нм (Spectroscopic Techniques..., 1994).

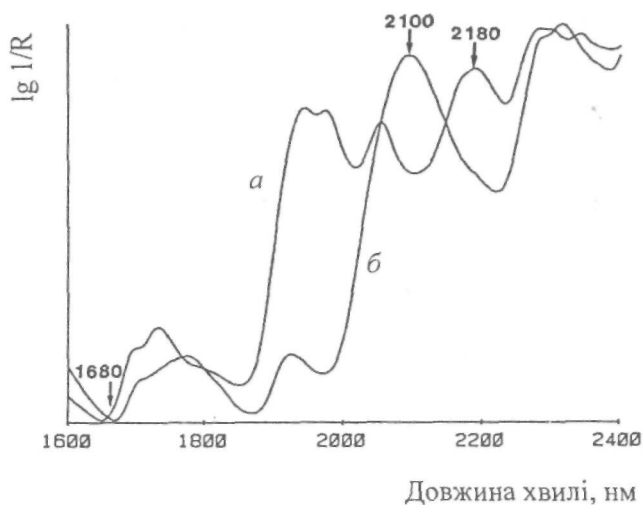


Рис. 30.26. Спектри відбивання клейковини (а) та крохмалю (б)

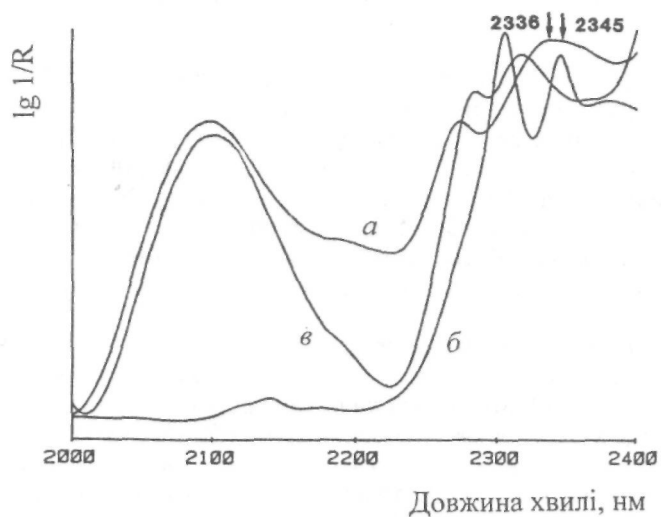


Рис. 30.27. Спектри відбивання целюлози (а), крохмалю (б) та олії (в)
(Burns and Ciurczak, 1992)

Компоненти молока мають також специфічні смуги поглинання в БІЧ області спектра (довжина хвилі - в нанометрах): 2340 (жир, казеїн, лактоза) 2310 та 2270 (жир, казеїн), 2790 (казеїн), 2100 (казеїн, лактоза, вода), 1980 (казеїн, вода), 1820 (казеїн, лактоза жир) 17 80 (жир..казеїн), 1730 та 1720 (жир, казеїн), 1680 (казеїн, вода), 1450 (казеїн, лактоза, вода) (Fuhrman, 1987).

Потужним прийомом аналізу та інтерпретації інфрачервоних спектрів є операції по використанню похідних від спектральних параметрів, що реєструються. Розглянемо як приклад молоко. Проблема в тому, що спектри відбивання молока та води в ближній інфрачервоній області майже ідентичні (рис. 30.28). Якщо взяти першу похідну від даних, що утворюють спектри відбивання, то спектри також майже не відрізняються (рис. 30.29), але використання другої похідної дає можливість уникнути впливу води (рис. 30.30).

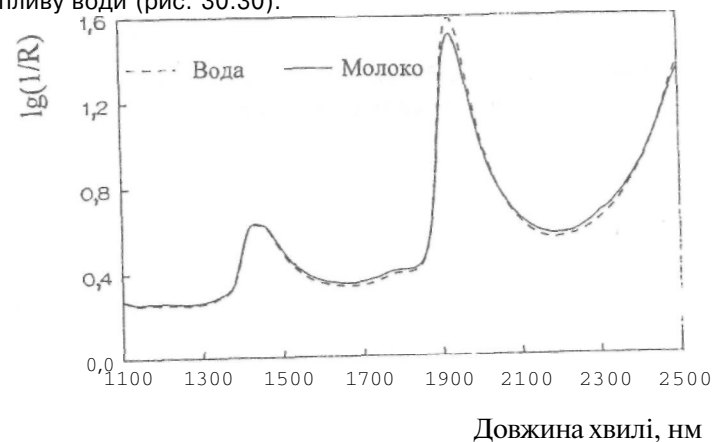


Рис. 30.28. Спектри відбивання молока та води в ближній інфрачервоній області

Що стосується м'ясних продуктів, то ще в ранніх дослідженнях (Vep-Gera and Norris, 1968) була встановлена кореляція між величиною $\lg[1/R(1650)]$ та вмістом жиру в м'ясі. Метод спектроскопії відбивання в ближній інфрачервоній області спектра було запропоновано для оцінки сортування свинячих туш на конвеєрі відповідно їх генотипу (Andersen et al., 2000). Процес вимірювання 150 туш займав близько 3 хв. У процесі оцінки визначали відбивання на довжинах хвиль 1212 та 1722 нм, які відповідають жиру.

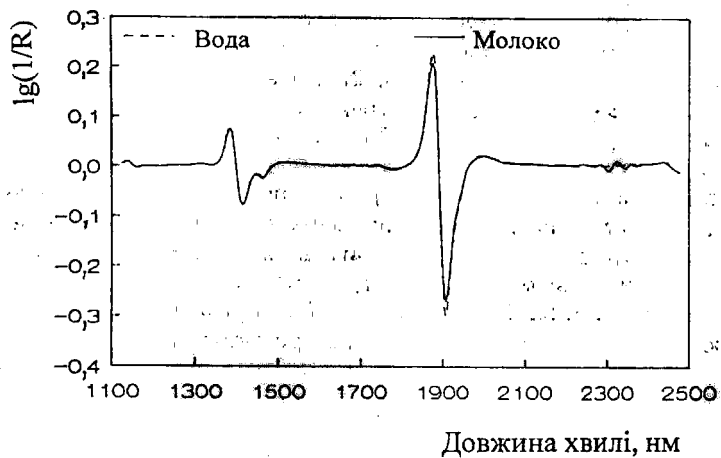


Рис. 30.29. Перша похідна від спектрів відбивання молока та води в ближній інфрачервоній області

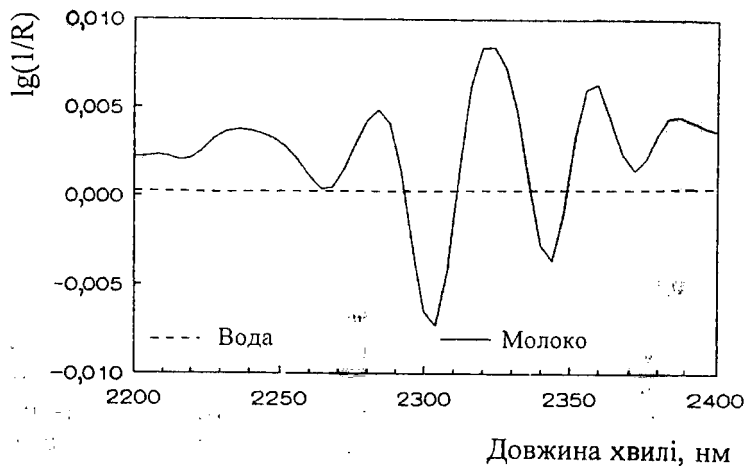


Рис. 30.30. Друга похідна від спектрів відбивання молока та води в ближній інфрачервоній області

Швидка оцінка кількості жиру, білків та вологи в рибі на основі троскопії відбивання свідчить про перспективність методу (Gjerde та аш Martens, 1987; Downey, 1996).

Білки яєць демонструють максимуми відбивання в ближній інфрачервоній області спектра при 2054 нм та 2162 нм (Spectroscopic Techniques..., 1994).

Дуже привабливою уявляється можливість неруйнівного виявлення фальсифікованого цукром меду. На рис. 30.31 наведено спектри відбивання в ближній інфрачервоній області зразків липового меду з різним вмістом штучно доданого цукру (Посудин и др., 1995).

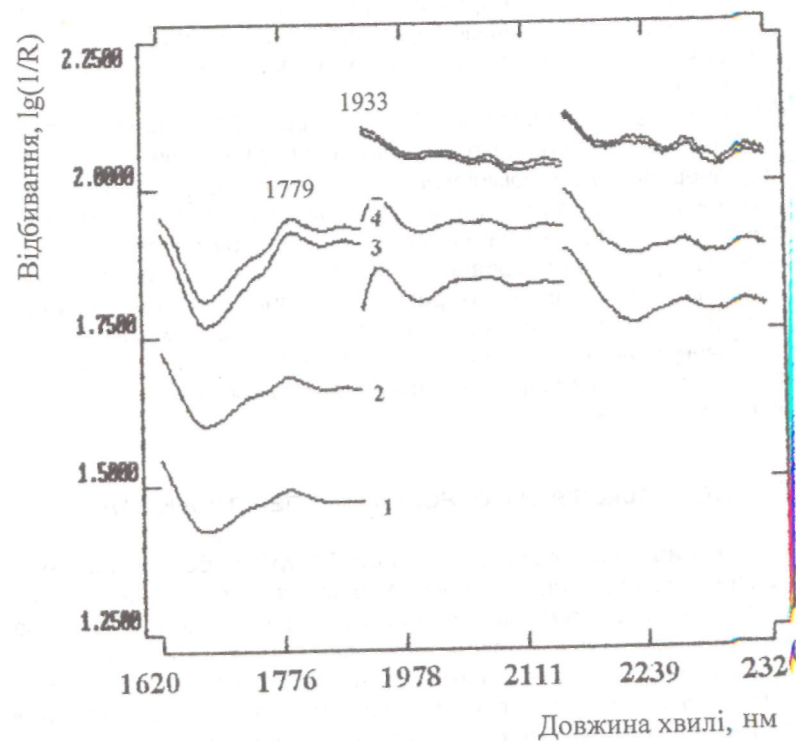


Рис. 30.31. Спектри відбивання в ближній інфрачервоній області зразків липового меду з різним вмістом штучно доданого цукру: 1 – натуральний мед; 2 – мед 80% та цукор 20%; 3 – мед 60% та цукор 40%; 4 – мед 40% та цукор 40% (Посудин и др., 1995)



Рис. 30.29. Перша похідна від спектрів відбивання молока та води в ближній інфрачервоній області

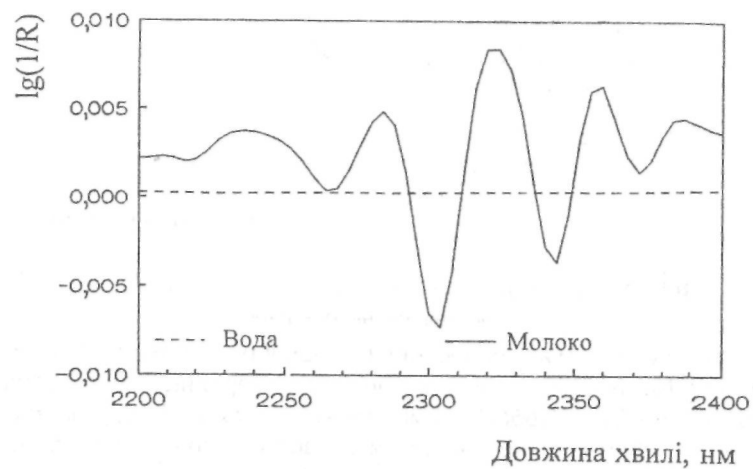


Рис. 30.30. Друга похідна від спектрів відбивання молока та води в ближній інфрачервоній області

Швидка оцінка кількості жиру, білків та вологи в рибі на основі спектроскопії відбивання свідчить про перспективність методу (Gjerde and Martens, 1987; Downey, 1996).

Білки яєць демонструють максимуми відбивання в ближній інфрачервоній області спектра при 2054 нм та 2162 нм (Spectroscopic Techniques..., 1994).

Дуже привабливою уявляється можливість неруйнівного виявлення фальсифікованого цукром меду. На рис. 30.31 наведено спектри відбивання в ближній інфрачервоній області зразків липового меду з різним вмістом штучно доданого цукру (Посудин и др., 1995).

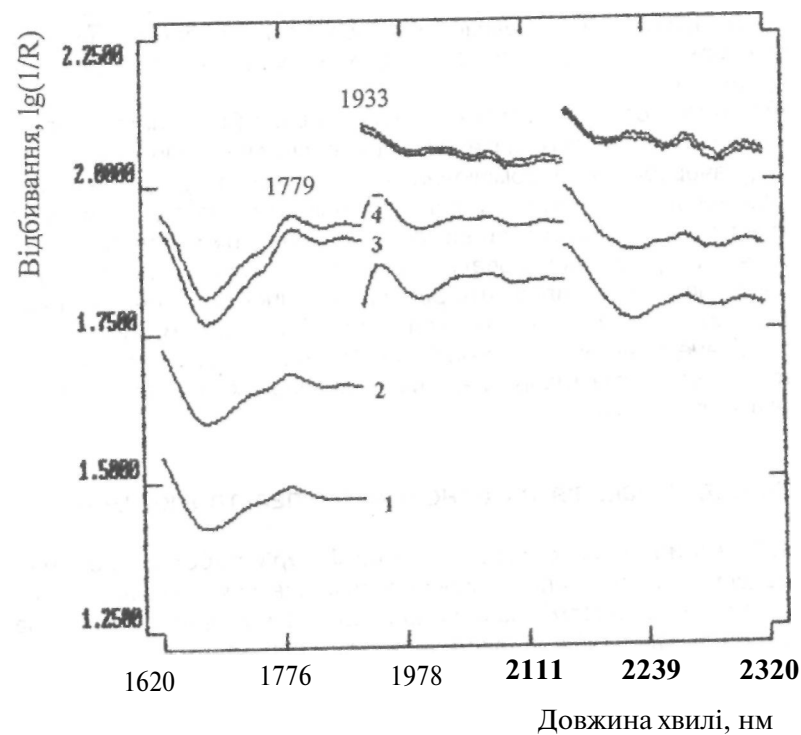


Рис. 30.31. Спектри відбивання в ближній інфрачервоній області зразків липового меду з різним вмістом штучно доданого цукру: 1 - натуральний мед; 2 - мед 80% та цукор 20%; 3 - мед 60% та цукор 40%; 4 - мед 40% та цукор 40% (Посудин и др., 1995)

30.3.7. Переваги та недоліки методу спектроскопії відбивання в ближній інфрачервоній області спектра

Перевагами методу спектроскопії відбивання в БІЧ області є можливість роботи з високими концентраціями рідких зразків, а також із твердими (або сипкими) непрозорими матеріалами за рахунок слабого поглинання в цій області спектра. Крім того, висока здатність об'єктів відбивати хвилі в БІЧ області дає можливість робити неруйнівний кількісний і якісний аналіз непрозорих інтактних продуктів із високим ступенем селективності: цій обставині сприяє різноманіття обертонів і їх комбінацій, які формують специфічні спектри відбивання. Зразки не вимагають спеціальної підготовки перед вимірюваннями. Інфрачервоні спектрофотометри характеризуються дешевизною, швидкодією та простотою експлуатації; вони можуть бути застосовані в автоматизованих системах оцінки якості продуктів.

Недоліками методу спектроскопії відбивання в БІЧ області є відсутність достатньо розвинутої математичної теорії, яка б описувала взаємодію інфрачервоного випромінювання з речовиною, що характеризується неоднорідним розподілом поглинаючих компонентів. Саме тому інфрачервоні спектрофотометри вимагають процедури попереднього калібрування. На процес вимірювань спектральних характеристик емульсій та порошоків істотно впливають розміри частинок речовини, якщо вони розмірні довжині хвилі або перевищують її. Ще одним обмеженням техніки інфрачервоної спектроскопії є необхідність використання кювет та оптичних елементів (наприклад, лінз), виконаних із солей та інших неорганічних кристалів.

30.4. СПЕКТРОСКОПІЯ НА ОСНОВІ ФУР'Є ПЕРЕТВОРЮВАННЯ

30.4.1. Принципи спектроскопії на основі Фур'є перетворення

Традиційна спектроскопія передбачає вимірювання залежності інтенсивності оптичного випромінювання, що взаємодіє зі зразком (поглинається, пропускається або відбивається), від довжини хвилі (частоти) цього випромінювання. Отже, процедура вимірювань відбувається у *частотному масштабі*. Спектроскопія Фур'є перетворення дозволяє проаналізувати зміни інтенсивності оптичного випромінювання у часі, тобто перейти у *часовий масштаб*. Спробуємо пояснити різницю між двома масштабами. Розглянемо як приклади рис. 30.32, а, на якому наведено спектр монохроматичного оптичного випромінювання в часовому і частотному масштабах, та рис. 30.32, б, де відображено результат накладання двох монохроматичних коливань також у часовому і частотному масштабах. Внаслідок такого накладання двох коливань залежно

від їх фази виникають *биття коливань*. Для випадку биття двох коливань (рис. 30.32, б) залежність інтенсивності $P(\delta)$ сигналу від частоти описується виразом:

$$P(\delta) = B_1(\nu)\cos 2\pi\delta\nu_1 + B_2(\nu)\cos 2\pi\delta\nu_2, \quad (30.15)$$

де $B_1(\nu)$ та $B_2(\nu)$ – амплітуди двох коливань; ν_1 та ν_2 – частоти коливань.

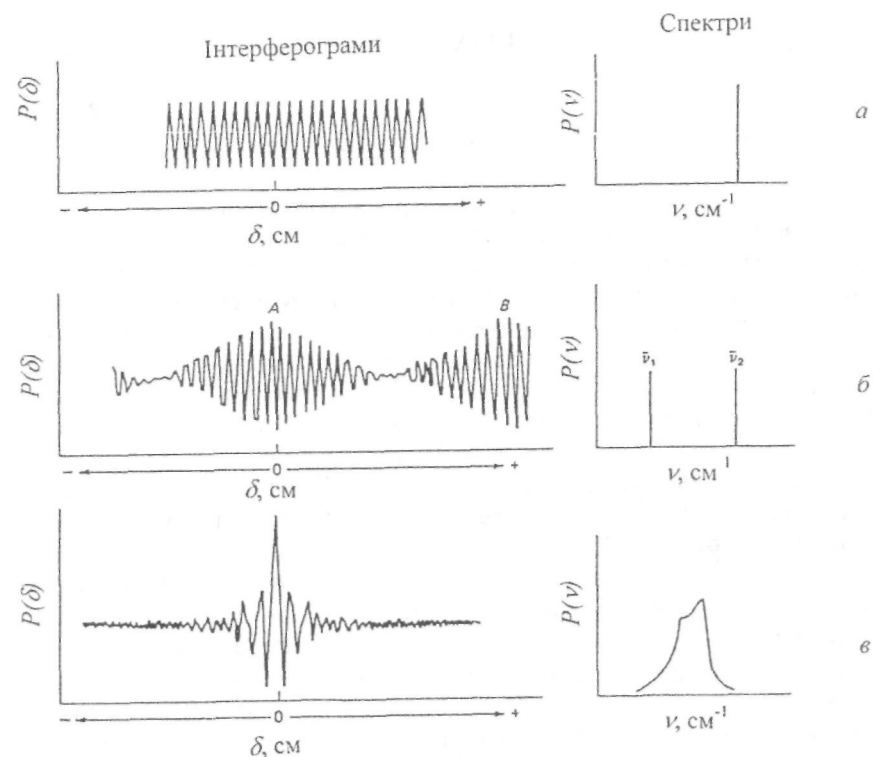


Рис. 30.32. Спектр оптичного випромінювання в часовому і частотному масштабах

Якщо оптичне випромінювання складається з багатьох частот, то специфічна інтерферограма, що отримується в цьому разі, називається *спектром Фур'є* (рис. 30.32, в). Змінна компонента сигналу, що реєструється фотоприймачем, описується рівнянням:

$$P(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B_v \cos(2\pi\nu\delta) d\nu. \quad (30.16)$$

Останнє рівняння є інтегралом Фур'є, до якого можна застосувати Фур'є перетворення й отримати рівняння:

$$B_v = \int_{-\infty}^{+\infty} P(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta. \quad (30.17)$$

Рівняння (30.16) та (30.17) утворюють *Фур'є-пару*.

30.4.2. Інтерферометр Майкельсона

Розглянемо інтерферометр Майкельсона (рис. 30.33), в якому використовується джерело монохроматичного оптичного випромінювання. Випромінювання пропускають через напівпрозору пластину, яка розщеплює випромінювання на два променя, що поширюються у двох перпендикулярних напрямках. Один промінь відбивається від нерухомого дзеркала і повертається до пластини. Другий відбивається від дзеркала, яке спроможне рухатися поступально і змінювати під час руху довжину оптичного шляху. Обидва променя зустрічаються на напівпрозорій пластині, де вони накладаються один на другий. Якщо це дзеркало переміщується на відстань, яка дорівнює $\lambda/4$ (де λ – довжина хвилі оптичного випромінювання), то два променя будуть знаходитися в протифазі, коли вони будуть досягати детектора. Збіг чи незбіг двох коливань за фазою визначається різницею оптичного шляху $\delta = 2(M - F)$ між двома оптичними променями (рис. 30.33). Сигнал, що реєструється при цьому, є залежністю інтенсивності $P(\delta)$ від різниці оптичного шляху δ і називається *інтерферограмою*. Під час руху дзеркала з постійною швидкістю детектор буде реєструвати модульований за синусоїдним законом світловий сигнал. Причому, частота модульованого сигналу дуже низька порівняно з частотою оптичного випромінювання: так, при швидкості руху дзеркала 1 мм/с та частоті інфрачервоного випромінювання $3 \cdot 10^{13}$ Гц (1000 см^{-1}) частота модульованого сигналу становить 200 Гц. Отже, вартою уваги здатністю інтерферометра Майкельсона є можливість перетворення високочастотних оптичних сигналів у низькочастотні коливання.

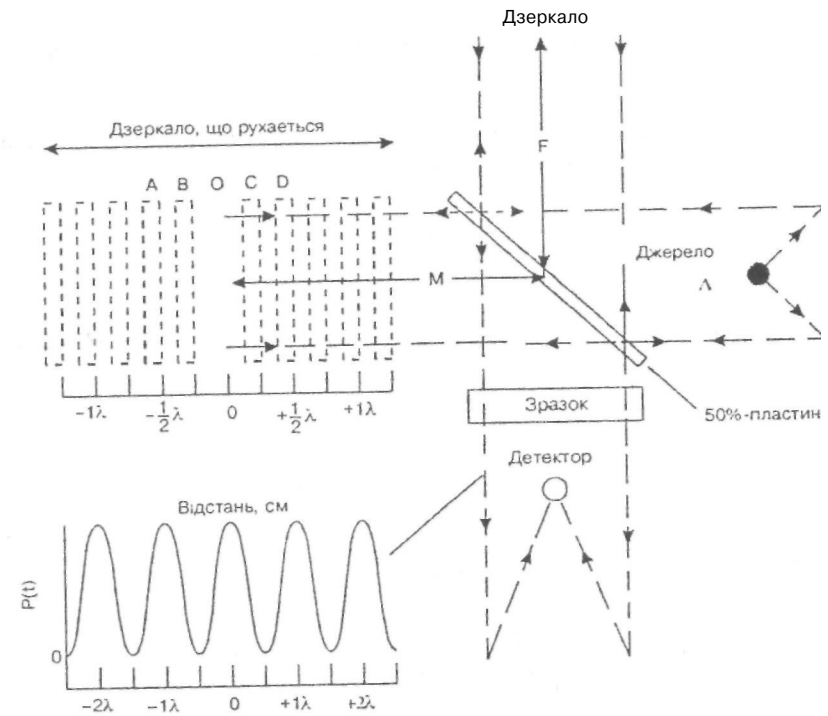


Рис. 30.33. Інтерферометр Майкельсона

Якщо джерело утворює поліхроматичне випромінювання, що складається з багатьох монохроматичних сигналів різної частоти, результуюча інтерферограма - це сума косинусоїдних коливань.

Таким чином, процедура Фур'є перетворення є записом залежності інтенсивності $P(\delta)$ від різниці оптичного шляху δ (рівняння (30.16)) з подальшим його математичним перетворенням у залежність амплітуди коливань B_v від частоти ν (рівняння (30.17)).

Приклад. Визначити частоту модульованого сигналу, що утворюється внаслідок руху одного з дзеркал Майкельсона зі швидкістю 1,5 см/с, якщо частота оптичного випромінювання дорівнює $3 \cdot 10^{13}$ Гц.

Розв'язок. Співвідношення між швидкістю V_d , з якою рухається дзеркало інтерферометра, та часом τ , потрібним для проходження дзеркалом відстані $\lambda/2$, має вигляд:

$$V_d \tau = \lambda/2.$$

З урахуванням того, що частота сигналу f , що реєструється детектором, обернено пропорційна τ , тобто $f = 1/\tau$, можна записати:

$$f = 1/\tau = \frac{V_d}{\lambda/2} = \frac{2V_d}{\lambda}.$$

Відношення між частотою сигналу f , оптичною частотою $\nu = c/\lambda$ та швидкістю руху дзеркала V_d інтерферометра має вигляд:

$$f = \frac{2V_d}{c} \nu,$$

де c – швидкість світла ($3 \cdot 10^8$ м/с).

Підставляючи числові дані, отримуємо:

$$f = \frac{2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ м/с}}{3 \cdot 10^8 \text{ м/с}} \cdot 3 \cdot 10^{13} \text{ Гц} = 3 \cdot 10^3 \text{ Гц}.$$

30.4.3. Застосування спектроскопії на основі Фур'є перетворення

Застосування методу спектроскопії на основі Фур'є перетворення є перспективним із точки зору кількісного та якісного аналізу фруктових джемів та пюре, ідентифікації типу фруктів, що входять до їх вмісту, та виявлення фальсифікованих продуктів (Singhal et al., 1997).

Перспективним уявляється метод спектроскопії на основі Фур'є перетворення з точки зору виявлення фальсифікованих молочних продуктів. Білки, що входять у склад молока, характеризуються смугами поглинання в середній інфрачервоній області спектра. Одну з них, яка притаманна аміду III, з максимумом при $1200\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$, може бути використана для виявлення заміни знежиреного сухого молока концентратом сироваткового білка, які відрізняються спектрами поглинання (рис. 30.34).

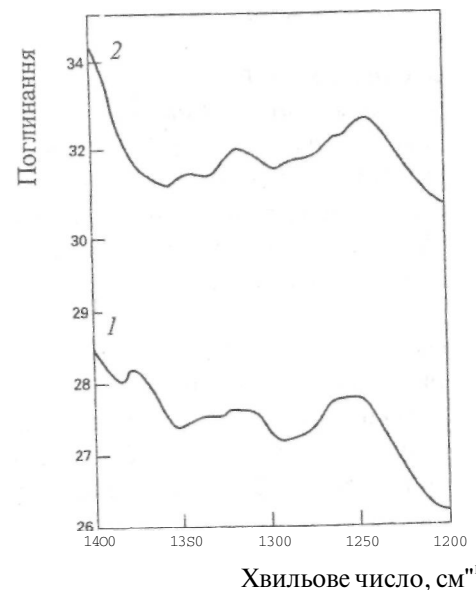


Рис. 30.34.
Спектри поглинання:
1 - концентрату сироваткових білків;
2 - нежирного сухого молока
(Singhal et al., 1997)

30.4.4. Переваги та недоліки методу спектроскопії на основі Фур'є перетворення

Перевагами методу спектроскопії на основі Фур'є перетворення є можливість одночасного отримання всіх даних за допомогою інтерферометра з високим значенням "сигнал-шум"; цей метод характеризується високим розділенням ($< 0,1 \text{ см}^{-1}$), неруйнівністю, швидкодією та точністю. Метод може бути застосований для аналізу непрозорих та слабопоглинаючих речовин або об'єктів, що мають нерегулярну поверхню. Все це обумовлює застосування методу для ідентифікації та кількісної оцінки компонентів продуктів.

Недоліками методу спектроскопії на основі Фур'є перетворення є те, що на процес вимірювань впливає присутня в продуктах вода, яка має інтенсивне поглинання в інфрачервоній області спектра. Крім того, прилади, що реалізують Фур'є перетворення, коштують чимало; робота з ними вимагає певних навичок.

30.5. СПЕКТРОСКОПІЯ ОСЛАБЛЕНОГО ПОВНОГО ВНУТРІШНЬОГО ВІДБИВАННЯ

30.5.1. Теорія спектроскопії ослабленого повного внутрішнього відбивання

Традиційні методи інфрачервоної спектроскопії базуються на пропусканні інфрачервоного випромінювання через зразок під час його проходження від джерела до детектора з використанням монохроматора в інфрачервоному спектрометрі або інтерферометра в Фур'є спектрометрі та подальшим вимірюванням зміни енергії, поглинутої зразком, на певних довжинах хвиль.

Спектроскопія ослабленого повного внутрішнього відбивання (ОПВВ) базується на цілком іншому принципі: зразок знаходиться у контакті з елементом, у якому відбувається повне внутрішнє відбивання; інфрачервоне випромінювання не проходить через зразок і позбавлено вищезазначених обмежень. Теорія спектроскопії ОПВВ була розроблена у 60 роках минулого сторіччя (Harrick, 1967). Якщо випромінювання, що проходить через прозору речовину з великим показником заломлення, взаємодіє з іншою речовиною з меншим показником заломлення, то воно частково пропускається та частково відбивається. Однак, при певному (критичному) куті падіння θ_{cp} відбувається повне внутрішнє відбивання. Величина цього граничного кута визначається за формулою:

$$\theta_{cp} = \sin^{-1} \frac{n_1}{n_2}, \quad (30.18)$$

де n_1 та n_2 – показники заломлення двох речовин, причому $n_1 > n_2$.

Речовина з меншим показником заломлення поглинає випромінювання, через що відбите випромінювання ослаблюється за експоненціальним законом. Саме тому такий процес називається *ослабленим повним внутрішнім відбиванням*. Техніка спектроскопії ОПВВ передбачає розташування зразка в контакті зі спеціальним оптичним кристалом, який виконують із ZnSe, Ge або KRS-5, на скошений край якого подається інфрачервоне випромінювання, в якому воно зазнає численні відбивання, після чого попадає на детектор (рис. 30.35).

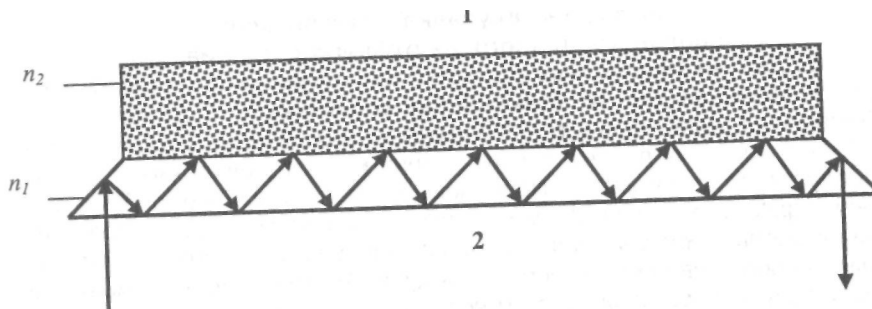


Рис. 30.35. Принцип ослабленого повного внутрішнього відбивання: 1 – зразок; 2 – оптичний кристал

Випромінювання перед відбиванням проникає в речовину з меншим показником заломлення на глибину d , яка залежить від довжини хвилі випромінювання, показників заломлення двох речовин та кута падіння на границю розподілу речовин:

$$d = \frac{\lambda}{2\pi n_{xp} \sqrt{\sin^2 \theta_i - (n_{kp} / n_{zp})^2}}, \quad (30.19)$$

де θ_i – кут падіння; n_{kp} та n_{zp} – показники заломлення кристала та зразка відповідно; λ – довжина хвилі інфрачервоного випромінювання. В інфрачервоному діапазоні d становить 0,1-5 мкм.

Оскільки інфрачервоне випромінювання проникає у зразок та взаємодіє з його компонентами, енергія, що досягає детектора, ослаблюється саме на тих довжинах хвиль, які відповідають поглинанню компонентів зразка. Таким чином, детектор реєструє залежність інтенсивності відбитого випромінювання від довжини хвилі випромінювання, тобто спектр поглинання компонентів, присутніх у речовині. В цілому інтенсивність спектральних смуг залежить від структурного складу продукту – смуги в області 3700-2850 cm^{-1} (валентні коливання групи OH) та при 1640 cm^{-1} (деформаційні коливання групи H-O-H) належать воді; в області 2927-2855 cm^{-1} – сумісному вкладу жирів, білків та цукрів (валентні коливання групи C-H); смуги 2930 cm^{-1} , 1740 та 1469 cm^{-1} пов'язані з ліпідними компонентами; 1100 cm^{-1} та нижче – з вуглеводами; 1660 cm^{-1} – з білками, поліпептидами, солями амінокислот; 3300 cm^{-1} , 1550 та 1400 cm^{-1} – з білками.

30.5.2. Застосування спектроскопії ослабленого повного внутрішнього відбивання

За даними Міністерства сільського господарства США, неякісні продукти тваринництва та птахівництва спричиняють щорічно близько 5 мільйонів захворювань та 4000 смертельних випадків у країні (Hogan, 2002). Саме тому пошуки перспективних методів оцінки якості м'ясних продуктів продовжуються. Причиною псування м'яса може бути патогенна фауна, в першу чергу *Campylobacter jejuni/coli*, *E. coli* **0157:H7**, сальмонела та *Listeria monocytogenes*. Але кількісна оцінка мікроорганізмів є довготривала та дорога процедура. Альтернативою їй може служити оцінка рівня зіпсованості м'яса внаслідок руйнування білків та пептидів (Hogan, 2002) на основі спектроскопії ослабленого повного внутрішнього відбивання. На рис. 30.36 порівнюються спектри ОПВВ м'яса до та після зіпсування; видно, що в області 1100 см⁻¹ має місце істотна різниця в амплітуді спектрів.

На рис. 30.37 наведено спектр ОПВВ згущеного молока, у склад якого входять 8,5-9,7% молочного жиру, 28,5-30,5% твердих молочних речовин, 43,5-44,8% цукрів. Віддалення води, яка характеризується інтенсивним поглинанням в інфрачервоній області спектра, дозволяє проаналізувати вклад основних компонентів молока - жирів, білків та вуглеводів (Sedman et al., 1999). Можливості ідентифікації основних компонентів продуктів за допомогою методу ОПВВ продемонстровано на рис. 30.38, а (шоколад) та рис. 30.38, б (масло) (Spectroscopic Techniques..., 1994).

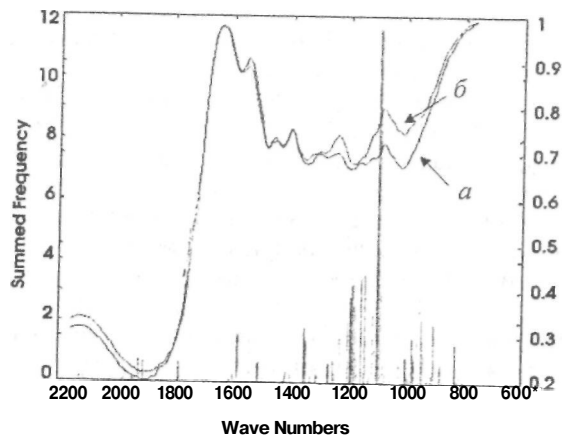


Рис. 30.36. Оцінка рівня зіпсованості м'яса внаслідок руйнування білків та пептидів на основі спектроскопії ослабленого повного внутрішнього відбивання: а - до псування; б - внаслідок псування (Hogan, 2002)

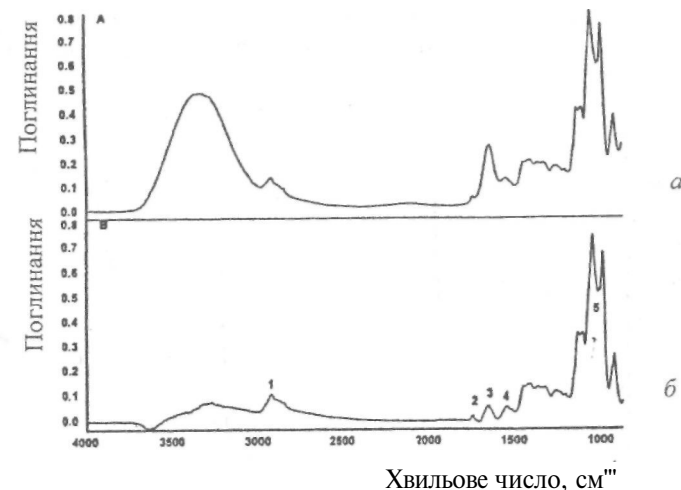


Рис. 30.37. Можливості ідентифікації основних компонентів згущеного молока за допомогою методу ОПВВ: а - спектр ОПВВ згущеного молока; б - диференційний спектр, в якому не враховується поглинання води: 1 - С-Н деформаційні коливання жирів; білків та вуглеводів; 2 - поглинання карбонільних ефірів жирів; 3 - смуга аміду I білків; 4 - смуга аміду II білків; 5 - поглинання вуглеводів (Sedman et al., 1999)

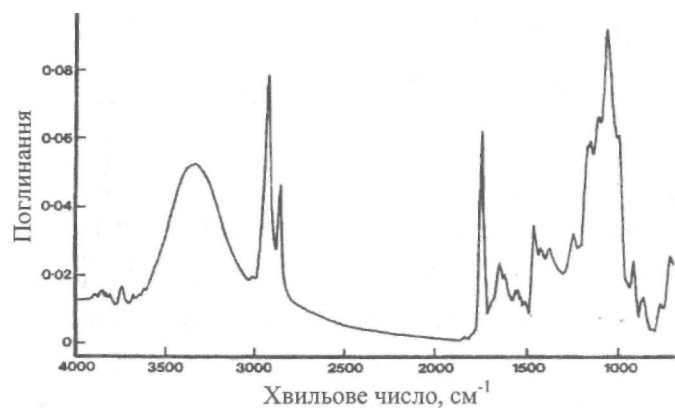
На процес ослабленого повного внутрішнього відбивання впливають довжина хвилі інфрачервоного випромінювання, показники заломлення зразка та кристалу, глибина проникнення випромінювання у кристал, кут падіння випромінювання на поверхню кристалу, ефективність контакту зразка з кристалом та речовина, з якої виконується кристал.

30.5.3. Переваги та недоліки методу спектроскопії ослабленого повного внутрішнього відбивання

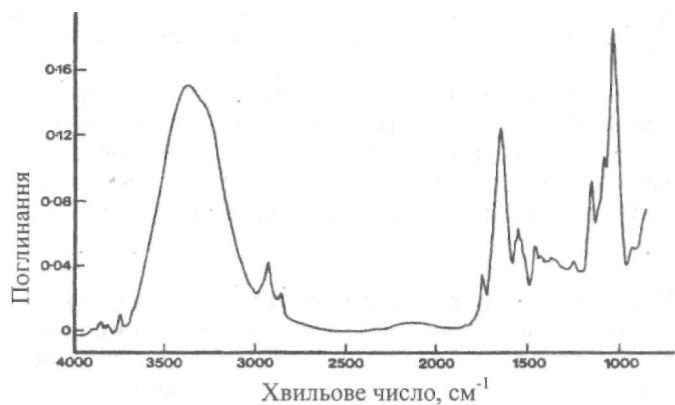
Перевагою методу спектроскопії ОПВВ є можливість аналізу різноманітних речовин - серед продуктів варто відмітити фаршироване м'ясо, твердий шоколад, в'язкі рідини та пасти, жир, олію, сири, соки. Багатонадійною є техніка реєстрації дифузного відбивання на основі спектроскопії Фур'є перетворення, яку використовують для аналізу порошків та каламутних рідин.

Недоліком методу спектроскопії ОПВВ є те, що він може бути застосований для кількісного аналізу лише однорідних зразків. Крім того, процедура вимірювань вимагає надійного контакту між кристалом та

продуктом (це стосується у першу чергу затверділих порошків). Кристал після вимірювань потрібно ретельно мити від залишків продуктів (особливо тих, що містять жир).



а



б

Рис. 30.38. Спектри ОПВВ:

а – шоколаду, що містить жир (1740 см^{-1}) та цукри (1000 см^{-1});
б – масла, що містить крохмаль (1000 см^{-1}), воду (1600 см^{-1} та 3400 см^{-1}) та жир (1740 см^{-1}) (Spectroscopic Techniques..., 1994)

30.6. СПЕКТРОСКОПІЯ ДИФУЗНОГО ПРОПУСКАННЯ В БЛИЖНІЙ ІНФРАЧЕРВОНІЙ ОБЛАСТІ СПЕКТРА

У розділі 28.2.3 були розглянуті можливості застосування методу дифузного пропускання в видимій області спектра для оцінки якості рослинної продукції. Цей метод може бути поширений також і в інфрачервоній області. Наведемо як приклад результати вимірювання спектрів пропускання дині в ближній інфрачервоній області залежно від кута реєстрації випромінювання (Dull et al., 1989). Інфрачервоне випромінювання подавали у вертикальному напрямку на верхній - полюс дині, діаметр якої становив 15 см. Детектор розташовували під різними (від 22° до 180°) кутами відносно вертикальної осі. Спектр дифузного пропускання реєстрували в області 700-1000 нм і порівнювали з кривою пропускання, яку реєстрували при закритому джерелі випромінювання (рис. 30.39). Видно, що кут реєстрації інфрачервоного випромінювання істотно впливає на рельєфність спектра.

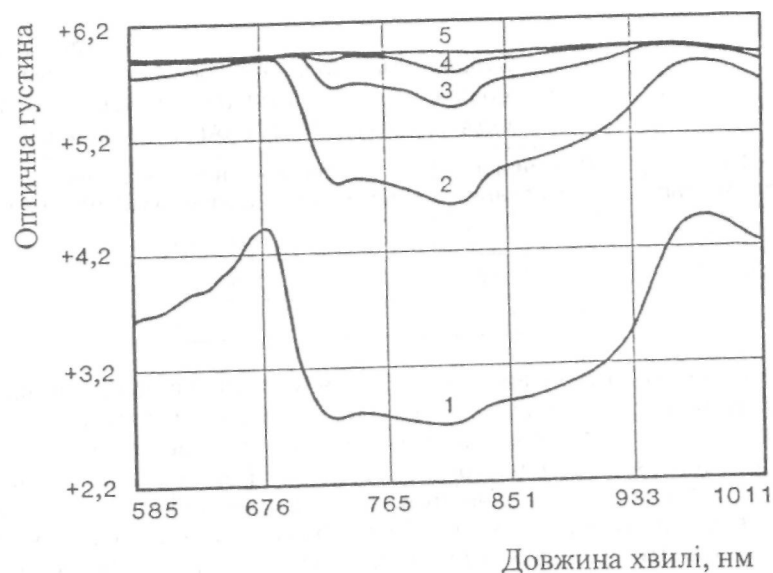
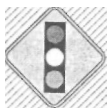


Рис. 30.39. Результати вимірювання спектрів пропускання дині в ближній інфрачервоній області залежно від кута реєстрації випромінювання: 1 - 22° ; 2 - 45° ; 3 - 75° ; 4 - 180° ; 5 - джерело освітлення закрите (Dull et al., 1989)



31. СПЕКТРОСКОПІЯ РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА

31.1. СПЕКТРОСКОПІЯ ПРУЖНОГО РОЗСІЮВАННЯ

31.1.1. Типи розсіювання

До цього типу розсіювання оптичного випромінювання можна віднести таке розсіювання, при якому частоти падаючого і розсіяного випромінювань однакові. Є три типи пружного розсіювання. Є три типи пружного розсіювання – Релея, Дебая та Мі. Конкретний тип розсіювання визначається співвідношенням між показниками заломлення частинок n_p , що розсіюють, навколишнього середовища n_c , розмірами частинок d та довжиною світлової хвилі λ (табл. 31.1).

Таблиця 31.1

Залежність типу розсіювання від показників заломлення частинок n_p , що розсіюють, навколишнього середовища n_c , розмірів частинок d та довжини світлової хвилі λ

Тип розсіювання	Показники заломлення	Співвідношення між розмірами частинок та довжиною світлової хвилі
Релеєвське	$(n_p/n_c - 1) \ll 1$	$d < 0,05\lambda$
Дебаєвське	$(n_p/n_c - 1) \cong 0,1$	$0,05\lambda < d < \lambda$
Мі	$(n_p/n_c - 1) \gg 0$	$d > \lambda$

Розсіювання Релея виникає за рахунок зміщення зв'язаних електронів під впливом електричного поля, що падає на молекулу. Це поле сприяє утворенню диполя, який коливається і висилає електромагнітне випромінювання такої ж частоти. Розсіювання Релея характеризується тим, що інтенсивність розсіяного випромінювання змінюється залежно від четвертого ступеня довжини світлової хвилі. Саме такою залежністю можна пояснити природний блакитний колір неба, який отримується за рахунок відбивання сонячного світла від частинок пилу і водяної пари, присутніх в атмосфері. Частинки молока відбивають та розсіюють світло, через що колір молока здається білим. У видимій області спектра є суттєва залежність інтенсивності розсіяного випромінювання від довжини хвилі; в області більше 1 мкм цим типом розсіювання можна знехтувати.

Розсіювання Мі відбувається на частинках великих розмірів і супроводжується виникненням інтерференції світла, що призводить до появи інтерференційної картини і суттєвої зміни діаграми кутового розподілу розсіяного світла.

Розсіювання Дебая відповідає проміжному випадку між двома попередніми типами розсіювання - Релея і Мі (рис. 31.1). Аналіз характеру розсіювання Дебая і Мі лежить в основі нефелометрії турбідиметрії-техніки визначення розмірів частинок, суспендованих у рідині.

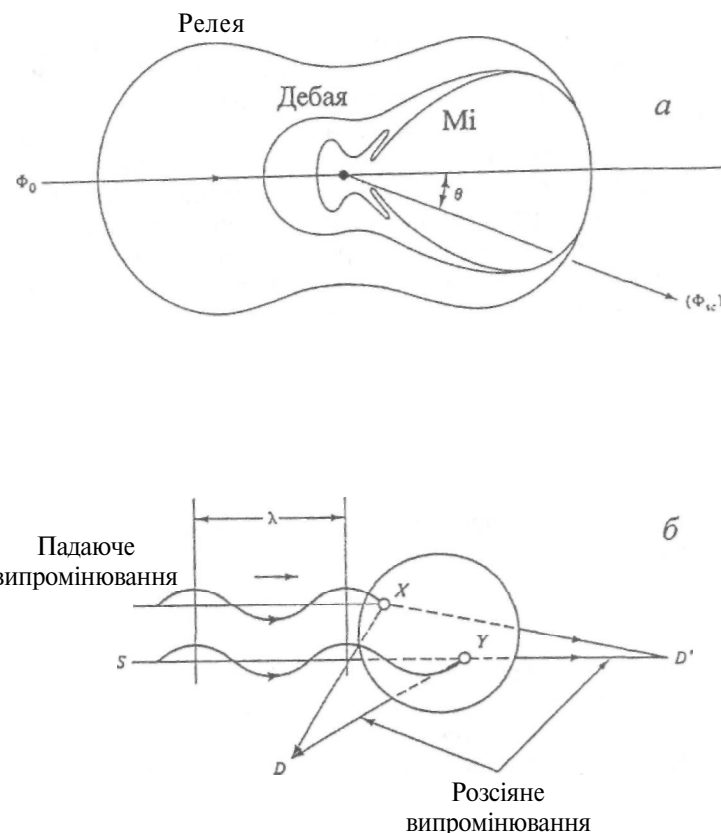


Рис. 31.1. Розсіювання оптичного випромінювання: а — кутовий розподіл інтенсивності випромінювання для розсіювання Релея, Дебая та Мі; б - інтерференція світла під час розсіювання на частинці великого розміру

31.1.2. Розсіювання оптичного випромінювання на частинках молока

Молоко – це складна суміш компонентів, що його утворюють. Так, розміри жирових кульок підпорядковуються певному розподілу, але в цілому діаметри кульок змінюються від 1 мкм до 10 мкм. Білки знаходяться у вигляді колоїдних частинок казеїну, розміри міцел якого коливаються в межах 0,1–0,2 мкм, та частинок сироваткових білків (альбумінів і глобулінів) із розмірами 0,01–0,02 мкм. Прозорість (turbidity) молока залежить від розмірів і концентрації компонентів, що входять до його складу. Вимірюючи прозорість або оптичну густину зразка, можна оцінити вміст того чи іншого компонента. В цьому полягає суть турбідиметричного методу аналізу частинок молока за розмірами.

Взаємодія оптичного випромінювання із рідким середовищем призводить до його поглинання, пропускання та розсіювання. При цьому основними показниками, що характеризують ці процеси взаємодії, є показники поглинання й розсіювання випромінювання, прозорість (оптична густина) середовища та індикатриса розсіювання.

Розглянемо паралельний промінь оптичного випромінювання I_0 , що проходить через тонкий (близько 0,5 мм) шар молока. Цей промінь внаслідок взаємодії із зразком частково проходить у тому ж самому напрямку (I_n) та частково розсіюється (I_p):

$$I_0 = I_n + I_p. \quad (31.1)$$

Поглинанням у тонкому шарі молока можна знехтувати. Оптична густина D зразка (розведеного молока) лінійно залежить від вмісту жиру $C_{ж}$ у молоці:

$$D = I_0/I_n = kC_{ж}, \quad (31.2)$$

де k – коефіцієнт пропорційності.

Важливими параметрами, що характеризують розсіювання світла, є відносний показник заломлення $m = n_p/n_c$ (де n_p та n_c – показники заломлення розсіюючих частинок та середовища відповідно) та параметр ефективності розсіювання $\alpha = 2\pi d/\lambda$ (де d – розміри частинок; λ – довжина світлової хвилі). Теорія розсіювання оптичного випромінювання на дрібних частинках досить добре розглянута у роботі (Хюлст, 1961); застосування цієї теорії для аналізу розсіювання світла на частинках молока запропоновано у роботі (Посудін та Костенко, 1984). Наведемо лише висновки у вигляді таблиці 31.2.

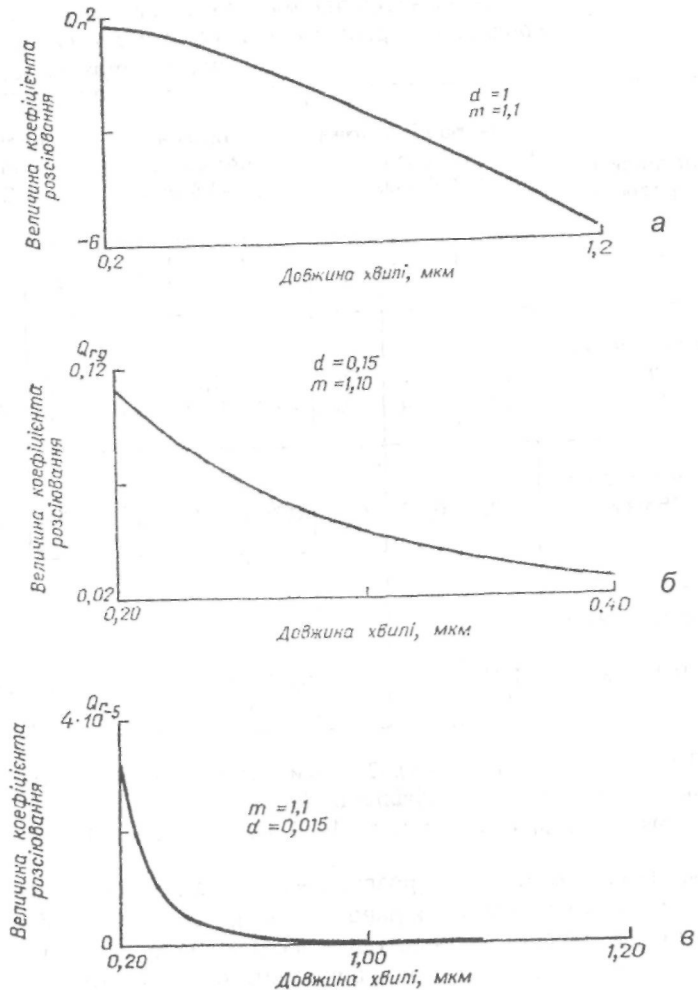


Рис. 31.2. Залежність коефіцієнта розсіювання Q від довжини хвилі:
 а – жирових кульок діаметром $d = 1$ мкм;
 б – міцел казеїну і частинок сироваткових білків діаметром $d = 0,15$ мкм;
 в – міцел казеїну і частинок сироваткових білків діаметром $d = 0,015$ мкм
 (Посудін та Костенко, 1984)

Таблиця 31.2

Залежність параметрів та характеру розсіювання оптичного випромінювання від розмірів частинок молока та спектрального діапазону

Частинки та їх розміри	Ультрафіолетова область, 0,2–0,4 мкм			Видима область, 0,4–0,8 мкм			Інфрачервона область, 1,2 мкм		
	α	ρ	Q	α	ρ	Q	α	ρ	Q
Жирові кульки $d=1$ мкм $d=10$ мкм	15,71 157,1	3,14 31,4	Q_N Q_N	5,0 49,0	1,0 10,0	Q_N Q_N	2,62 26,2	0,52 5,2	Q_S Q_N
Міцели казеїну $d \approx 0,15$ мкм	2,36	0,47	Q_{RG}	0,75	0,15	Q_R	0,39	0,08	Q_R
Частинки сироваткових білків $d \approx 0,015$ мкм	0,24	0,05	Q_R	0,075	0,015	Q_R	0,04	0,01	Q_R

Примітка: тут $\rho = 2\alpha(m - 1)$; Q – типи розсіювання: Q_R – Релея; Q_{RG} – Релея-Ганса; Q_N – аномальна дифракція ($m \approx 1$; $m - 1 \ll 1$; $\alpha \gg 1$; $\rho \gg \lambda$); Q_S – аномальна дифракція ($m \approx 1$; $m - 1 \ll 1$; малі і помірні α ; $1,6 < \rho < 2,5$).

Залежність коефіцієнта розсіювання Q від довжини світлової хвилі для різних розмірів частинок наведено на рис. 31.2, а–в. Можна стверджувати про доцільність переходу в інфрачервону область при визначенні вмісту жиру в молоці, щоб виключити вплив частинок малого розміру (міцел казеїну та частинок сироваткових білків).

31.1.3. Реєстрація пружного розсіювання світла

Розглянемо як приклад установку для дослідження розмірів частинок молока – систему 4700с (Посудін та Костенко, 1984). Блок-схема установки зображена на рис. 31.3. Сфокусоване випромінювання лазера 1 спрямовують на зразок 2, який встановлюють на гоніометрі 3. Далі

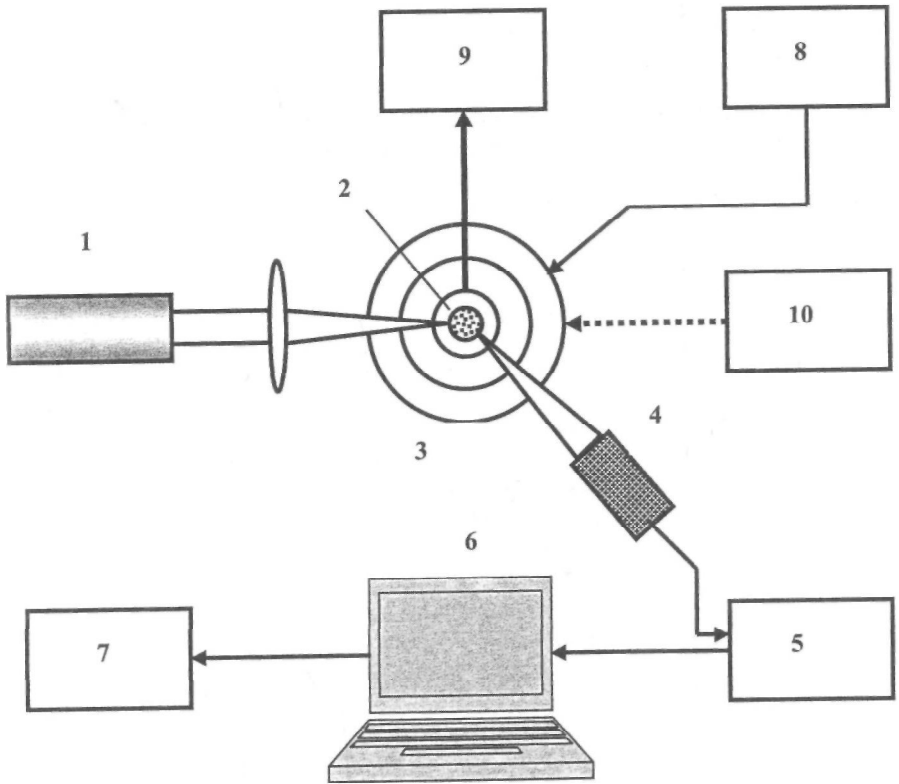


Рис. 31.3. *Схема установки для дослідження розподілу частинок молока за розмірами (пояснення в тексті)*

Істотним недоліком турбідиметричного методу є необхідність розведення зразка, підтримання постійної температури, необхідності гомогенізації молока. Можливо, цей метод знайде свої застосування насамперед у лабораторних дослідженнях.

2. СПЕКТРОСКОПІЯ КОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЮВАННЯ

31.2.1. Теорія комбінаційного розсіювання

Хоча теорію комбінаційного (в зарубіжній науковій літературі використовують термін "раманівського") розсіювання було розроблено у 1928 р., спектроскопія комбінаційного розсіювання відчула своєрідний ренесанс у 70-х роках минулого сторіччя завдяки прогресу в розробці лазерної, спектроскопічної та комп'ютерної техніки. Саме ці технологічні інновації дозволили подолати певні труднощі, що обмежували застосування техніки комбінаційного розсіювання для оцінки якості продуктів.

Розглянемо молекулу, на яку подають монохроматичне випромінювання з частотою ν_0 . Комбінаційне розсіювання світла можна розглядати як процес, що складається з двох зв'язаних актів: поглинання кванта $h\nu_0$ первинного світла частоти ν_0 та випромінювання кванта $h\nu_p$ частоти ν_p , однак на відміну від процесу флуоресценції при комбінаційному розсіюванні система під впливом кванта з енергією $h\nu_0$ не переходить у збуджений електронний стан. Ось чому енергія $h\nu_0$ первинного кванта може бути значно меншою, ніж енергія $h\nu_p$ кванта, здатного перевести молекулу з основного електронного стану E_0 у збуджений електронний стан E_1 (рис. 31.5, а). У процесі комбінаційного розсіювання світла квант світла $h\nu_0$ діє на електронну систему молекули та передає їй чи приймає від неї частину енергії, завдяки чому переходить в інший, так званий *віртуальний* коливальний стан; квант, що розсіюється, має незмінну енергію $h\nu_p \neq h\nu_0$ (рис. 31.5, б-в). Пояснення виникнення віртуального стану є не проста задача; можна уявити, що квант з енергією $h\nu_0$ спроможний настільки "затрясти" електронну оболонку молекули, що з'являється вірогідність зміни її коливального стану (Сущинский, 1978).

Отже, частина випромінювання розсіюється із зміною частоти $\nu_0 \pm \nu$; таке розсіювання спричиняється пружними зіткненнями молекул з фотонами і називається *комбінаційним*. Внаслідок зіткнень енергія молекули набуває зміни ΔE :

$$\Delta E = h\nu_0 - h(\nu_0 \pm \nu_p) = \pm h\nu_p, \quad (31.3)$$

де h – стала Планка; ν_p – комбінаційний зсув.

Комбінаційне розсіювання світла, що виникає внаслідок переходу молекули з незбудженого коливального стану, який характеризується коливальним квантовим числом $V = 0$, у збуджений стан з $V = 1$; $V = 2$ тощо, називається *стоксовим*. Енергія кванта світла, що розсіюється, менша, ніж енергія поглинутого кванта. Зміна енергії молекули в цьому

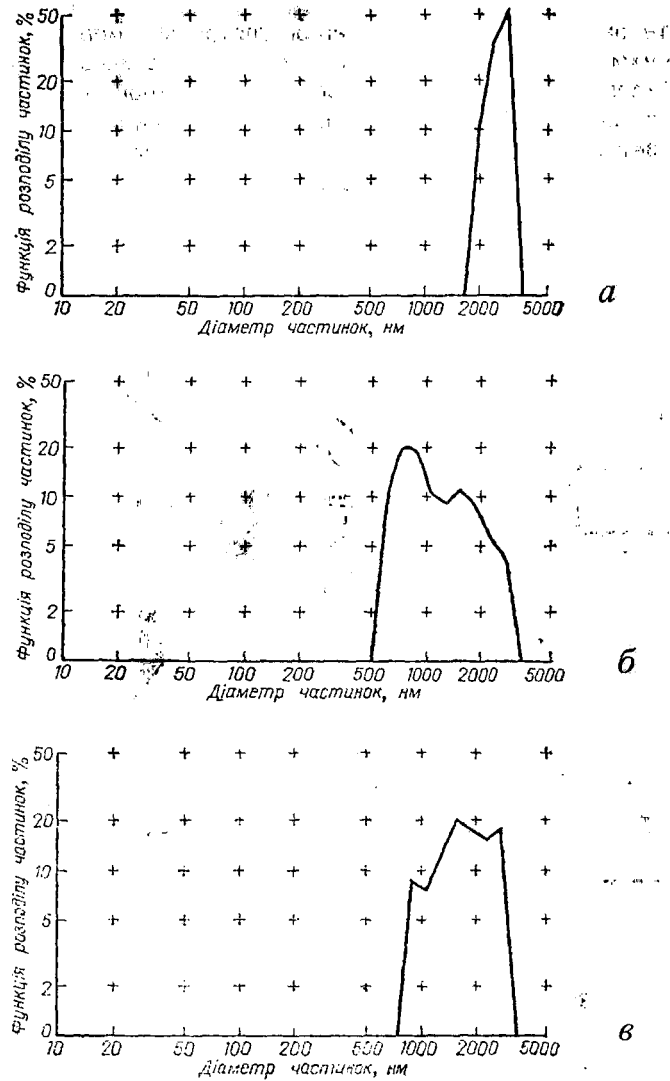


Рис. 31.4. Розподіл частинок молока за розмірами:
а - молочної суміші; б - молока жирністю 3,5%;
в - молока жирністю 7,6% (Посудін та Костенко, 1984)

разі позитивна ($\Delta E > 0$); співвідношення між енергіями квантів, що падає та розсіюється, має вигляд:

$$h\nu' = h\nu_0 - h\nu_k \quad (31.4)$$

де $h\nu_0$ – енергія поглинутого кванта; $h\nu_k$ – енергія збудженого коливального стану молекули.

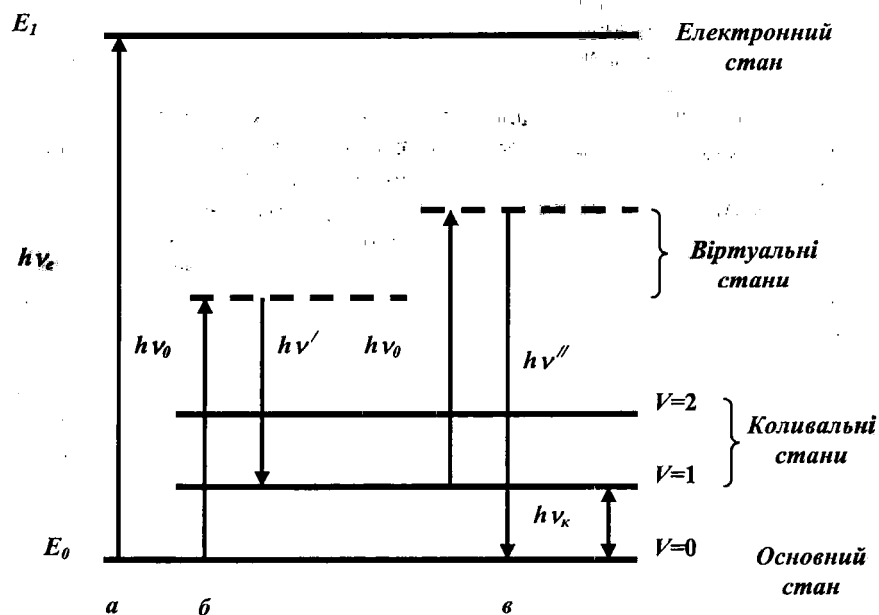


Рис. 31.5. Схема переходів при поглинанні та комбінаційному розсіюванні світла (пояснення в тексті)

Якщо ж до дії світла молекула знаходилася у збудженому коливальному стані (наприклад, з $V = 1$), то внаслідок комбінаційного розсіювання світла вона спроможна перейти у незбуджений коливальний стан з $V = 0$, причому енергія кванта світла, що розсіюється, перевищує енергію поглинутого кванта; зміна енергії молекули в цьому разі негативна ($\Delta E < 0$). Таке розсіювання називається *антискосовим*. Співвідношення між енергіями квантів, що падає та розсіюється, має вигляд:

$$h\nu'' = h\nu_0 + h\nu_k \quad (31.5)$$

Співвідношення (31.4) та (31.5) пояснюють основні закономірності структури спектрів комбінаційного розсіювання. Комбінаційні лінії розташовані симетрично відносно незміщеної (*релеївської*) лінії, частота якої співпадає з частотою збуджуючого світла ν_0 . Частота кожного із супутників є комбінацією частоти збуджуючого світла та частоти коливального переходу. Кожному супутнику з частотою $\nu_0 - \nu_k$ (*стоксова лінія*) відповідає супутник з частотою $\nu_0 + \nu_k$ (*антискосова лінія*) (рис. 31.6).

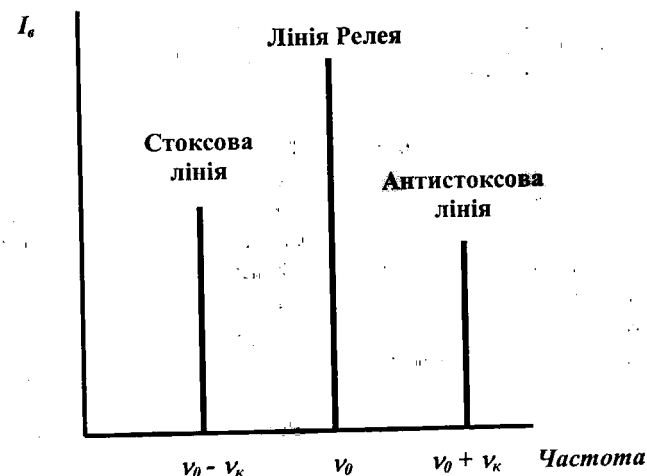


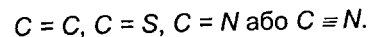
Рис. 31.6. Спектр комбінаційного розсіювання

Всі ці міркування можна застосовувати й до обертальних переходів молекули. Так саме, як і в інфрачервоній спектроскопії, в спектроскопії комбінаційного розсіювання діють правила добору. Спектри комбінаційного розсіювання знаходяться в інфрачервоній області; вони не дублюють інфрачервоні спектри, а доповнюють їх.

31.2.2. Типи молекулярних коливань, що відповідають за комбінаційне розсіювання

До основних коливань, які вносять свій вклад у спектри комбінаційного розсіювання, слід відзначити такі:

1. Валентні коливання важких атомів $S - S$, $C - X$, де X – це атоми Cl , Br або I .
2. Валентні коливання атомів, з'єднаних подвійними або потрійними зв'язками:



3. Коливання кільцевих структур, що дають внесок у інтенсивні смуги комбінаційного розсіювання поблизу 1000 см^{-1} .

4. Коливання молекули в цілому або великих її частин (наприклад, алкільних груп).

Застосування спектроскопії комбінаційного розсіювання до оцінки якості продуктів пов'язане з можливістю дослідження структури біологічних молекул, що входять у склад продуктів: води, білків, ліпідів, вуглеводів, пігментів тощо; ідентифікації окремих компонентів продуктів; якісним та кількісним аналізом продуктів; оцінкою змін параметрів якості продуктів (Ozaki, 1999).

31.2.3. Прилади для реєстрації спектрів комбінаційного розсіювання

Техніка комбінаційного розсіювання дозволяє вимірювати спектри безпосередньо продуктів (*in situ*) або зразків, розміщених у кюветах, прозорих пляшках чи контейнерах. Сучасні комбінаційні спектрометри можна поділити на три основних класи:

1. Багатоканальні спектрометри з лазером, частота якого перестроюється та CCD-системою реєстрації (від англ. *Charged Coupled Device*).

2. Портативні системи з фіксованою довжиною хвилі збудження та CCD-системою реєстрації.

3. Спектрометри комбінаційного розсіювання на основі Фур'є перетворення.

Схему спектрометра першого типу наведено на рис. 31.7. Основними компонентами приладу є діодний лазер як джерело збудження, оптичні елементи для фокусування оптичного випромінювання, монохроматор та CCD-система реєстрації.

Спектрометр другого типу зображений на рис. 31.8. Характерною рисою спектрометра є його багатofункціональність - система вимірювальних зондів, пов'язаних із лазером та монохроматором, дозволяє вимірювати спектри комбінаційного розсіювання окремих зразків, рідких зразків у потоці та мікрозразків.

У спектрометрах третього типу (рис. 31.9) використовують Nd:YAG-лазер як джерело збудження, який випромінює на довжині хвилі 1064 нм , що дозволяє уникнути впливу флуоресценції та фоторуйнування зразка. Ще однією перевагою спектроскопії комбінаційного розсіювання на основі Фур'є перетворення є відсутність складної системи оптичного юстування.

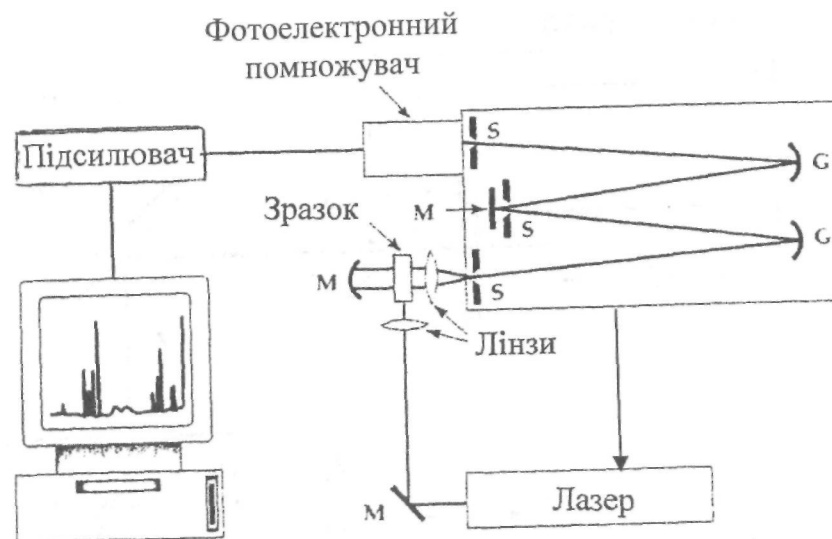


Рис. 31.7. Багатоканальний спектрометр комбінаційного розсіювання з лазером, частота якого перестроюється, та CCD-системою реєстрації

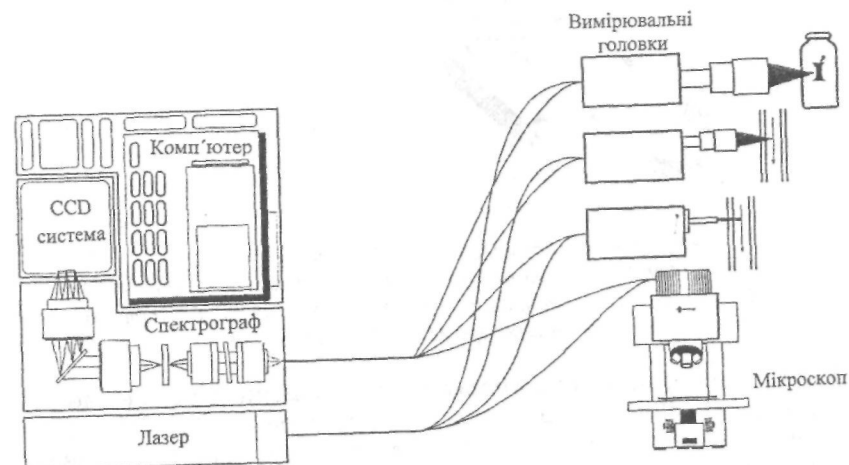


Рис 318 Портативна система комбінаційного розсіювання з фіксованою довжиною хвилі збудження та CCD-системою реєстрації

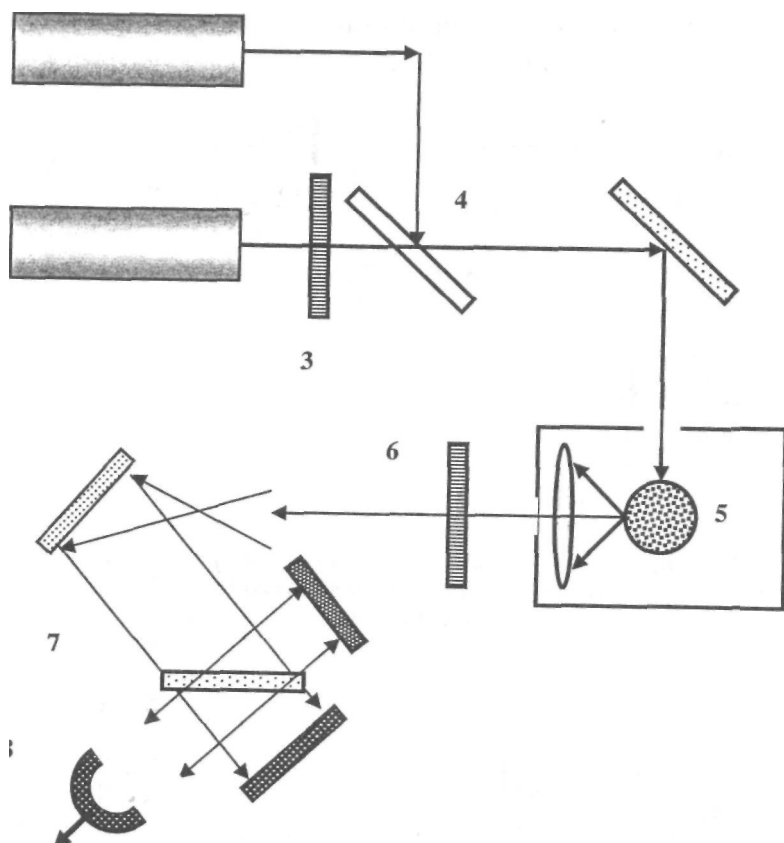


Рис. 31.9. Спектрометр комбінаційного розсіювання на основі Фур-є перетворення: 1 - Nd-YAG-лазер; 2 - He:Ne-лазер; 3 - фільтр; 4 - напівпрозора пластина; 5 - зразок; 6 - фільтр; 7 - інтерферометр; 8 - детектор

31.2.4. Застосування спектроскопії комбінаційного розсіювання

Основними об'єктами досліджень спектроскопії комбінаційного розсіювання є молекули білків, вуглеводів та ліпідів. На рис. 31.10 наведено спектри комбінаційного розсіювання овальбуміну та його близького аналога S-овальбуміну у водному (7%) розчині разом з диференційним спектром, отриманим завдяки вимірюванню різниці між двома спектрами. Очевидно, що метод здатний зареєструвати відміни спектрів у

області 1670 см^{-1} та $1300\text{-}1230 \text{ см}^{-1}$, за які відповідають незначні конформаційні зміни білків (Kint and Tomimatsu, 1979).

Здатність методу реєструвати зміни, що відбуваються внаслідок денатурації білків під час нагрівання, продемонстрована на рис. 31.11, де наведено спектри комбінаційного розсіювання яйця до та після варіння. Видно, що спектри сирого яйця характеризуються максимумами при 1666 см^{-1} , 1275 , 1260 та 1244 см^{-1} , за які відповідають амідні групи білків, тоді як спектри вареного яйця набувають новий максимум при 1677 см^{-1} .

На рис. 31.12 демонструється можливість методу спектроскопії комбінаційного розсіювання досліджувати продукти, що містять каротиноїди - важливі компоненти, які можуть знаходитися у незначних кількостях. Для запобігання впливу флуоресценції та фоторуйнування збудження проводили на довжині хвилі 1064 нм . Спектри характеризуються наявністю загальних смуг при 1529 см^{-1} , 1161 та 1007 см^{-1} . Навіть молодий листок японського чаю, концентрація каротиноїдів у якому становить лише $0,027\%$, дає помітні максимума комбінаційного розсіювання (Ozakietal., 1992).

Метод спектроскопії комбінаційного розсіювання здатний визначати та оцінювати ліпіди, присутні в продуктах. На рис. 31.13 наведено спектри арахісу, яловичого жиру та масла. Спектральна смуга при 1660 см^{-1} пов'язана саме з ліпідами (Ozaki et al., 1992).

31.2.5. Переваги та недоліки методу спектроскопії комбінаційного розсіювання

Перевагами методу спектроскопії комбінаційного розсіювання є його нерушність; можливість аналізу сільськогосподарських продуктів *in situ* та *in vivo*. Спектральні комбінаційні зсуви специфічні для кожної молекули, а інтенсивність кожної лінії пропорційна концентрації кожного компонента, що важливо з точки зору ідентифікації компонентів продуктів. Вузькі спектральні лінії та комбінаційні зсуви обмежують вплив прямого та розсіяного випромінювання; метод характеризується просторовим і часовим розділенням. Слід також відзначити можливість досліджень об'єктів, які знаходяться у твердому стані, а також у рідкому стані або містять у собі воду, оскільки вода демонструє слабкий комбінаційний спектр. Для реалізації методу потрібні незначні (близько 100 мл) кількості речовини, що досліджується; розміри зразків визначаються типовим діаметром (близько 50 мкм) лазерного випромінювання.

Недоліками методу є слабка інтенсивність сигналу комбінаційного розсіювання, яка становить близько 10^{-10} - 10^{-12} від інтенсивності падаючого випромінювання. Крім того, більшість продуктів містять речовини, що флуоресціюють; через те, що інтенсивність флуоресценції переви-

ще інтенсивність комбінаційного розсіювання, реєстрація останнього є проблемою. Нарешті, висока інтенсивність лазерного випромінювання, що подається на зразок, викликає небажані фотохімічні ефекти. Застосування сучасних технологій дозволили подолати ці проблеми, що привело до поширеного інтересу щодо застосування спектроскопії комбінаційного розсіювання для неруйнівної оцінки якості сільськогосподарських та харчових продуктів.

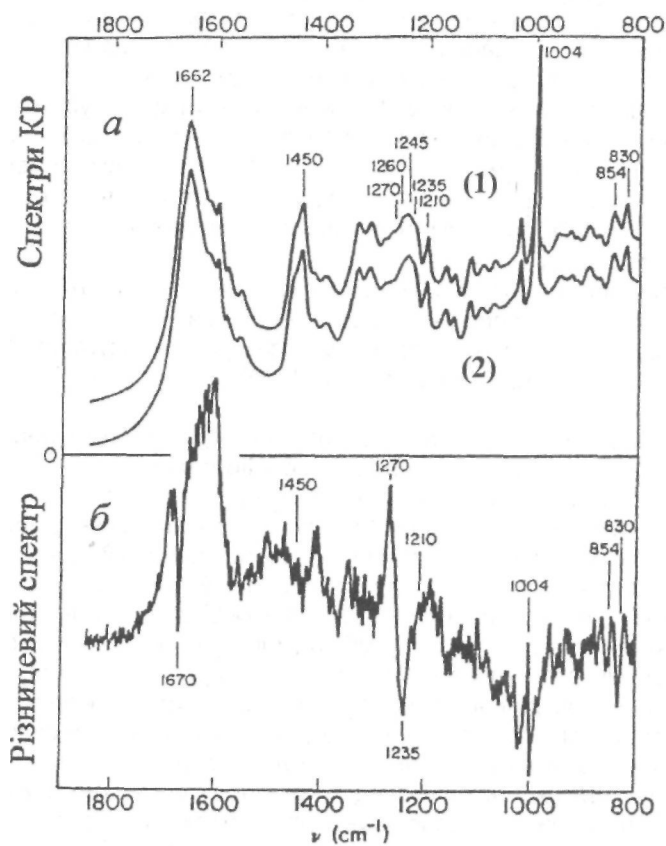


Рис. 31.10. Спектри комбінаційного розсіювання (а) овальбуміну (1) та його близького аналога S-овальбуміну (2) у водному (7%) розчині разом із диференціальним спектром (б), отриманим завдяки відмірюванню різниці між двома спектрами

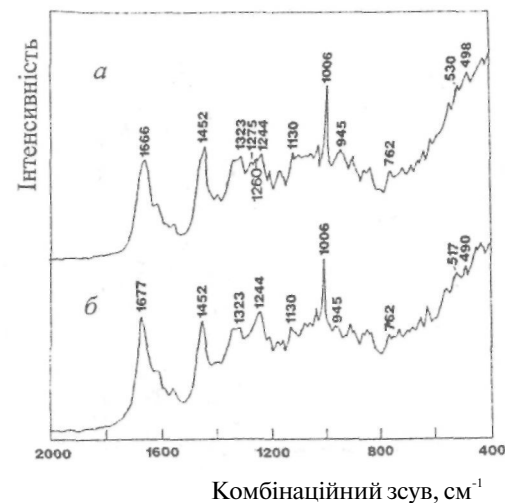


Рис. 31.11. Спектри комбінаційного розсіювання яйця до (а) та після (б) варіння

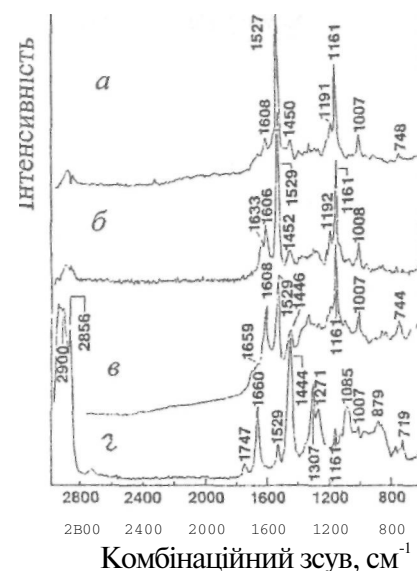


Рис. 31.12. Спектри комбінаційного розсіювання шпинату (а), шкірки мандарину (б), листка японського чаю (в) та жовтка (г)

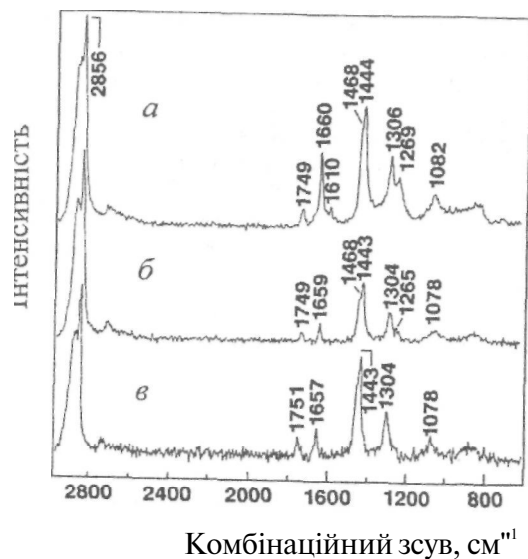
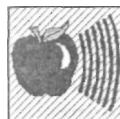


Рис. 31. 13. Спектри комбінаційного розсіювання арахісу(а), яловичого жиру(б) та масла (в)



32. ФЛУОРЕСЦЕНТНА СПЕКТРОСКОПІЯ

32.1. МЕТОДИ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Флуоресценція - це такий процес, який супроводжується переходом з синглетного рівня на основний, причому цей процес перевищує теплове випромінювання і триває значно більший проміжок часу, ніж період світлових коливань. Флуоресценція складається із збудження молекули речовини, яка здатна флуоресціювати (флуорофора) на певній довжині світлової хвилі та випромінювання світла на більшій довжині хвилі.

Дослідження флуоресценції доцільно проводити під час оцінки якості продуктів, що містять хлорофіл. Характер зміни фотосинтетичної активності таких продуктів безпосередньо відбивається у зміні флуоресценції хлорофілу в фотосинтетичних мембранах клітин. У мембрані енергія електронного збудження хлорофілу використовується в реакційних центрах РЦ для утворення потоку електронів, необхідних для відновлення НАДФ та продукції АТФ. Первинні процеси фотосинтезу здійснюються за участю двох фотосистем, які функціонують послідовно: фотосистема *ФСII* розкладає воду з виділенням вільного кисню та віддає електрон через ланцюг переносників на фотосистему *ФСI*, яка відновлює НАДФ. У клітині в основному флуоресціює хлорофіл, що належить *ФСII*, і саме зміни його флуоресценції дають інформацію щодо стану реакційних центрів цієї системи.

Встановлено, що під час фотосинтезу біля 5% енергії збудження перетворюється у випромінювання енергії хлорофілом. Співвідношення між флуоресценцією хлорофілу і загальним процесом фотосинтезу носять досить складний характер; слід однак зауважити, що процес реєстрації флуоресценції хлорофілу, що міститься в продукті, може бути використаний для аналізу продукту під впливом різноманітних стресів. Руйнування хлорофілу в продукті висуває такі пігменти як каротиноїди, які надають продукту жовтий колір та свідчать про стиглість овочів та фруктів. Реєстрація різноманітних параметрів флуоресценції (інтенсивності, спектрів випромінювання і збудження, часової кінетики, поляризації тощо) дає можливість одержати інформацію про стан продукту, який є об'єктом оцінки.

32.2. СПЕКТРОФЛУОРИМЕТРИЯ ПРОДУКТІВ

32.2.1. Принцип спектрофлуориметрії

Спектрофлуориметрія – це метод реєстрації залежності інтенсивності випромінювання на даній довжині хвилі збудження $\lambda_{зб}$ від довжини хвилі випромінювання $\lambda_{випр}$.

Спектр флуоресценції продуктів, що містять хлорофіл, характеризується максимумами при 690 нм та 740 нм (рис. 32.1). Для оцінки якості фотосинтезуючих продуктів доцільно використовувати як індикатор впливу стресових умов відношення $F(690)/F(740)$. Якщо кількість хлорофілу невелика, спектр випромінювання флуоресценції листка характеризується наявністю лише одного максимуму при 690 нм із невеликим плечем при 740 нм. Збільшення хлорофілу призводить до реабсорбції випромінювання флуоресценції (особливо в короткохвильовій області спектра) і відповідного зменшення $F(690)/F(740)$.

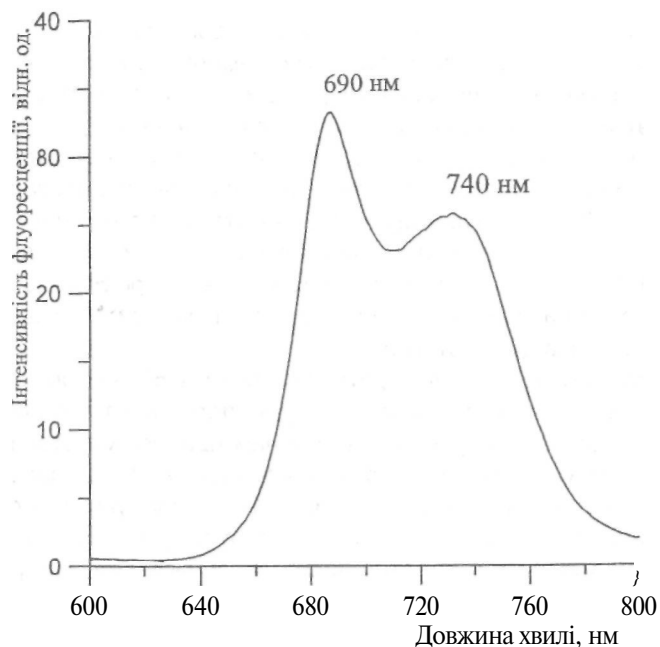


Рис. 32.1. Спектр флуоресценції зелених листків, що містять хлорофіл

32.2.2. Спектрофлуориметри

Лазерний спектрофлуориметр для вимірювання флуоресценції рослинних об'єктів складається з лазера 1 як джерела збудження флуоресценції (наприклад, N_2 -лазер з довжиною хвилі 337 нм), випромінювання якого подають на зразок 2 (рис. 32.2). Випромінювання флуоресценції збирають за допомогою лінзи 3 й подають через фільтр 4 на щілину монохроматора 5, дисперсійний елемент якого (призма чи дифракційна решітка) зв'язаний з електродвигуном. Далі випромінювання флуоресценції певної довжини хвилі подається на вхід фотоелектронного помножувача 6, електричний сигнал з виходу якого підсилюється і записується самописом 7 як спектр випромінювання флуоресценції (Посудін, 1995).

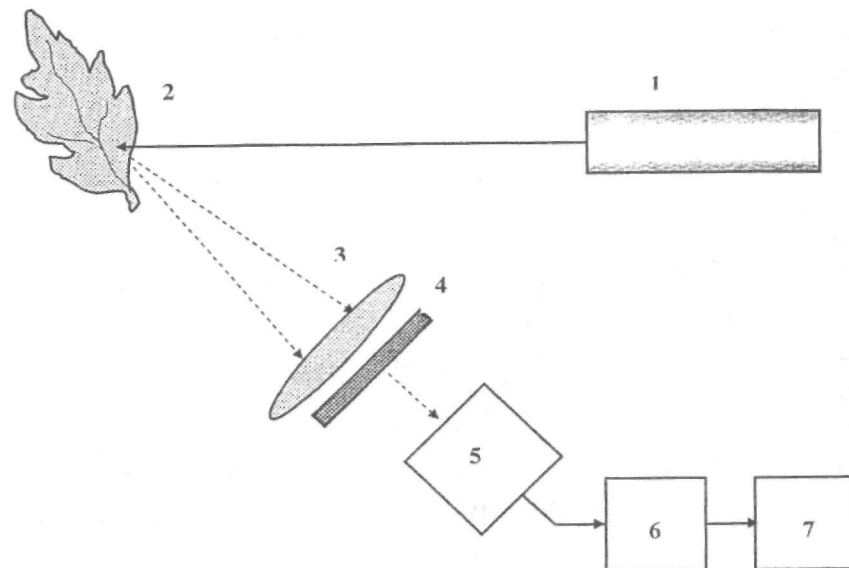


Рис. 32.2. Лазерний спектрофлуориметр для вимірювання флуоресценції рослинних продуктів

32.2.3. Застосування методу спектрофлуориметрії

Сільськогосподарські та харчові продукти здатні демонструвати власну первинну флуоресценцію (автофлуоресценцію) або вторинну флуоресценцію, яка виникає при додаванні у продукт речовини, що флуоресціює (флуорофора).

Рослинні продукти. Реєстрація спектрів випромінювання флуоресценції рослинних продуктів дає можливість оцінити стан рослини та вплив на неї різноманітних зовнішніх факторів. На рис. 32.3 наведено спектри випромінювання флуоресценції хлорофілу зелених листків кукурудзи та редиски під впливом механічних пошкоджень (Lichtenthaler and Rinderle, 1988). Можливим механізмом, що відповідає за зміну флуоресцентних параметрів рослин, є зменшення або зникнення міжклітинних повітряних проміжків внаслідок механічних стискувань та відповідно більш густа упаковка хлоропластів на одиниці площі листка, що викликає зменшення загальної флуоресценції хлорофілу завдяки реабсорбції випромінювання.

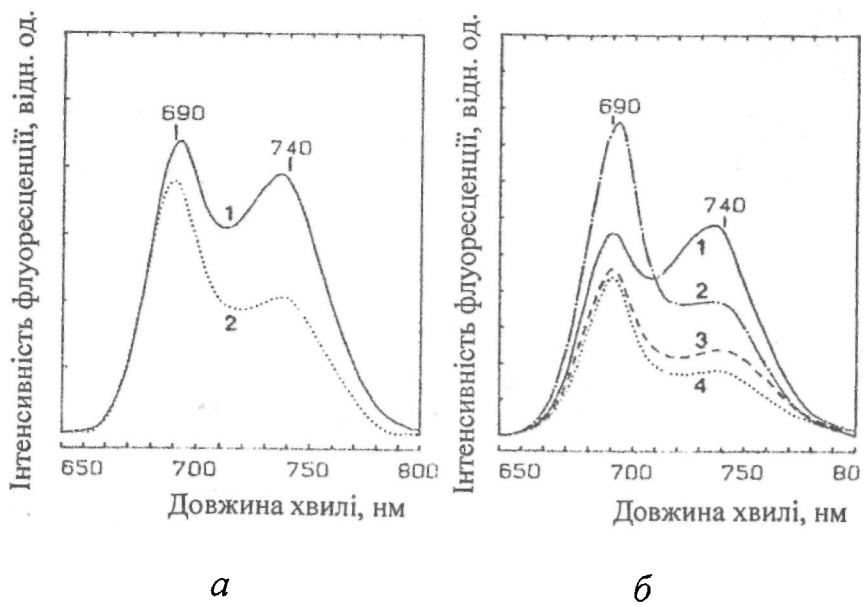


Рис. 32.3. Спектри випромінювання флуоресценції хлорофілу зелених листків:
 а - кукурудзи (*Tea mays*);
 б - редиски (*Raphanus*) під впливом механічних пошкоджень (Lichtenthaler and Rinderle, 1988)

Техніка мікроспектрофлуориметрії дозволяє реєструвати спектри випромінювання флуоресценції різних клітинних компонентів. Яскравим прикладом застосування цієї техніки є дослідження зерна пшениці: при

збудженні флуоресценції на довжині хвилі 286 нм білковий матрикс ендосперму характеризується максимумом випромінювання флуоресценції при 350 нм, алейроновий шар - при 430 нм, а клітини перикарпію - при 446 нм (рис. 32.4).

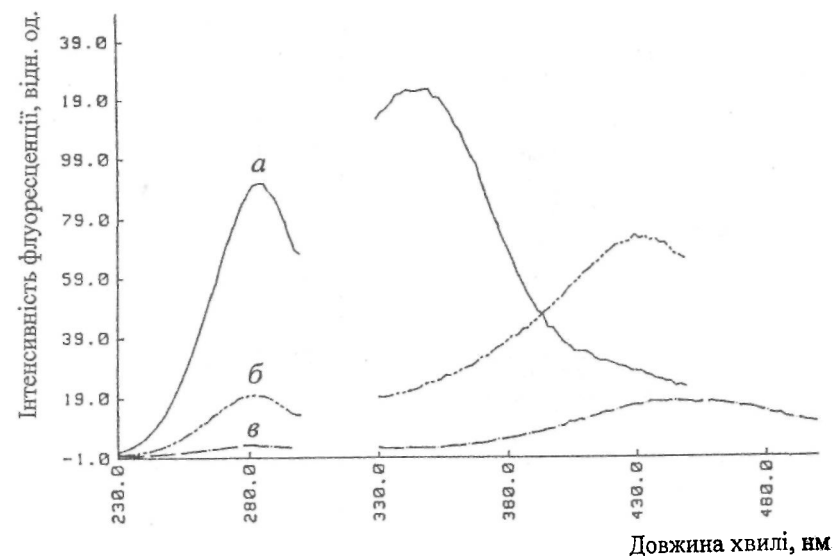


Рис. 32.4. Спектри випромінювання флуоресценції:
 а - білкового матриксу ендосперму ($\lambda_{зб} = 286$ нм, $\lambda_{випр} = 350$ нм);
 б - алейронового шару ($\lambda_{зб} = 282$ нм, $\lambda_{випр} = 430$ нм) та клітини перикарпію зерна ($\lambda_{зб} = 282$ нм, $\lambda_{випр} = 446$ нм)

М'ясні продукти. Здатність тваринної тканини автофлуоресціювати надає можливість автоматизувати певні процеси обробки м'ясних продуктів. При збудженні флуоресценції на довжині хвилі 340 нм максимуми випромінювання при 390 нм та 455 нм демонструють зразки свинячого та курячого хряща, свинячої кістки та бичачої з'єднувальної тканини; зразки бичачого жиру при тих же умовах збудження характеризуються двома максимумами при 390 нм та 475 нм (рис. 32.5). Саме останній максимум флуоресценції жиру може бути використаний під час оцінки та обробки м'ясних туш.

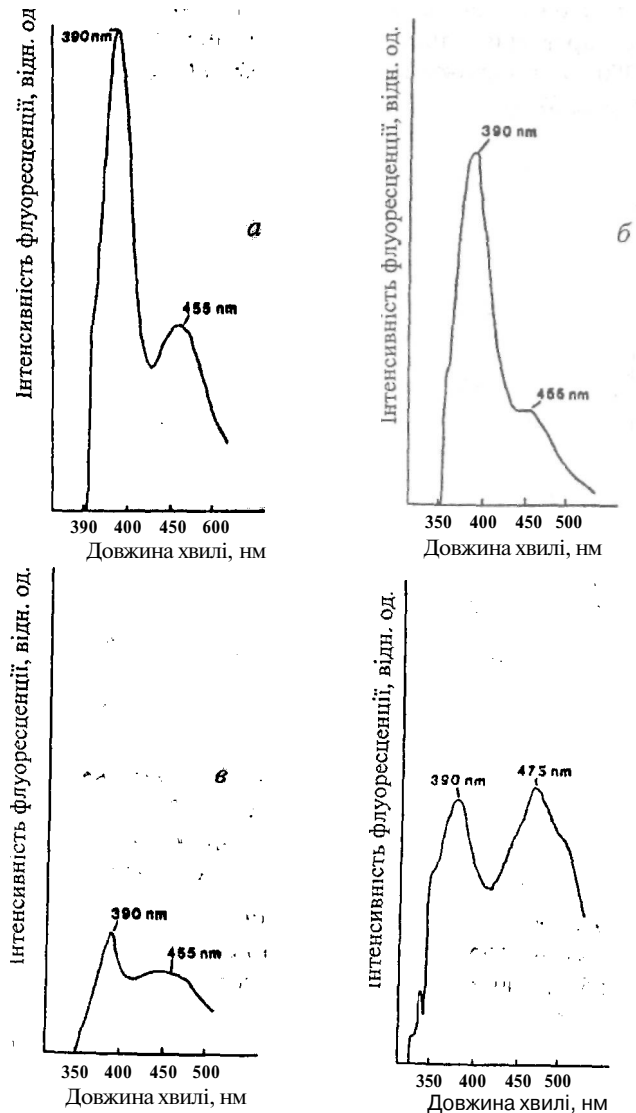


Рис. 32.5. Спектри випромінювання флуоресценції свинячого (а) та курячого (б) хряща, свинячої кістки (в), бичачого жиру (г)

Перспективним є застосування флуоресцентних методів для виявлення фальсифікації пташиного м'яса шкіркою птиці: підвищення рівню колагену оцінюють на основі вимірювання інтенсивності флуоресценції в області 460-510 нм (Singhal et al., 1997).

Риба та морські продукти. Кісткам риби також притаманний максимум випромінювання флуоресценції при 390 нм, а м'язам - менший за величиною максимум при 360 нм (довжина хвилі збудження 340 нм). При збудженні на довжині хвилі 366 нм м'язи риби демонструють максимум випромінювання флуоресценції при 460 нм, причому флуоресценція заморожених м'язів перевищує флуоресценцію свіжих м'язів (рис. 32.6). Крім того, флуоресценція м'язів у стані, що передує заціпенінню, може зберігатися довгий час та істотно відрізнятися від флуоресценції вже заціпенілих м'язів. Різниця рівнів флуоресценції рибних кісток та м'язів (рис. 32.7) використовується для автоматизованого сортування філе риби та вибракування тих шматків, що містять кістки. Схему такої сортувальної системи наведено на рис. 32.8. Вона передбачає отримання інформації від комп'ютера відносно швидкості руху конвеєра, інтенсивності флуоресценції філе та кісток, обробку філе з метою їх очищення від кісток струменем води та механічне сортування. Перспективним уявляється використання власної флуоресценції паразитів, що містяться у м'язах риби (наприклад, нематод *Anisakis simplex* та *Phocaneta decipiens*) для кількісної їх оцінки. Спектри флуоресценції *Anisakis simplex* у замороженому стані наведено на рис. 32.9.

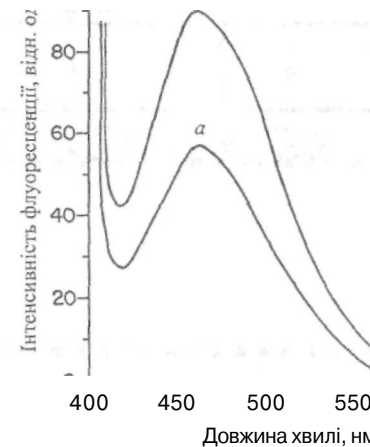


Рис. 32.6. Спектри випромінювання флуоресценції заморожених (а) та свіжих (б) м'язів риби

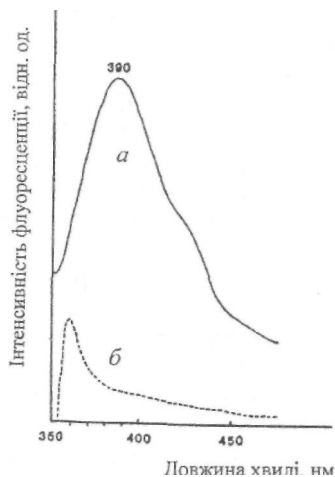


Рис. 32.7. Спектри випромінювання флуоресценції:
а - рибних кісток; б - рибних м'язів

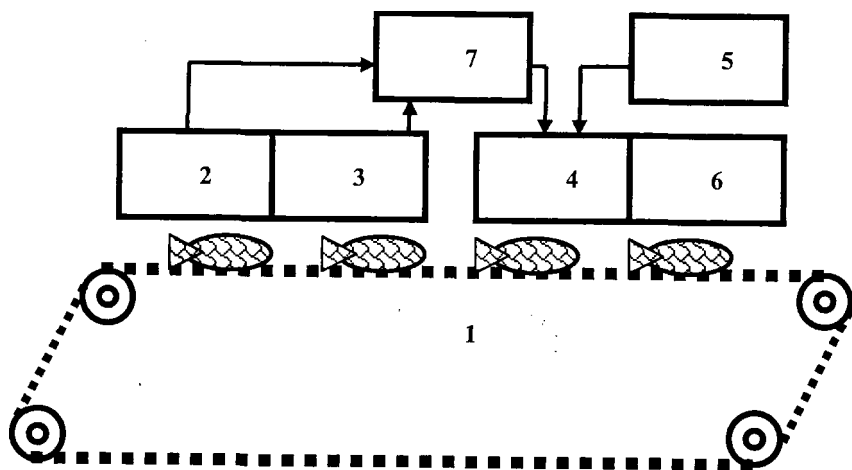


Рис. 32.8. Схема автоматизованого сортування філе риби та вибракування тих шматків, що містять кістки:

1 - конвеєр; 2 - сенсор ультрафіолетової області спектра;
3 - сенсор видимої області спектра; 4 - система автоматизованої обробки філе; 5 - джерело струменя води; 6 - механічний сепаратор; 7 - комп'ютер

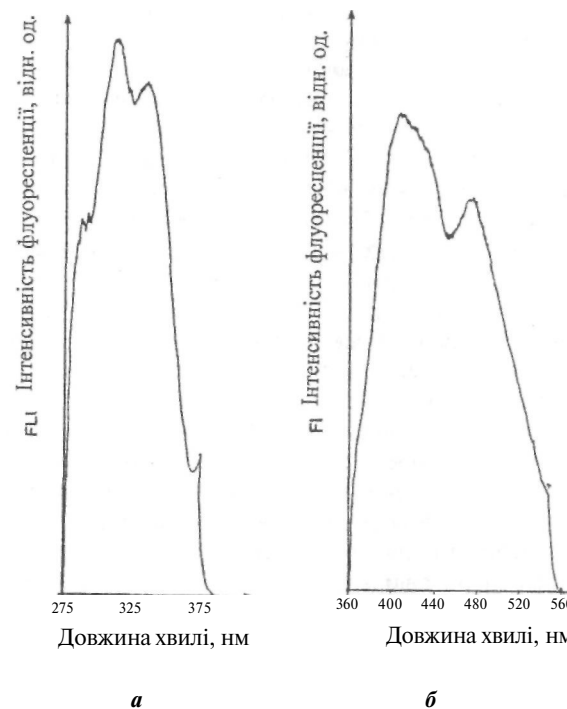


Рис. 32.9. Спектри збудження (а) випромінювання (б) флуоресценції паразитів (нематоди *Anisakis simplex*), що містяться у м'язах риби

Флуоресцентні методи дають можливість оцінити рівень зараження омарів нафтопродуктами. Збудження флуоресценції у цьому разі здійснювали на довжинах хвиль 300, 370 або 395 нм (Singhal et al., 1997).

Молоко. Флуоресцентні властивості молока обумовлені наявністю різноманітних флуорофорів, що входять до його складу. Серед них - амінокислоти, жирні кислоти та вітаміни. Спектральні характеристики цих компонентів молока при кімнатній температурі наведено в роботі (Посудін та Костенко, 1994). Слід відзначити, що інтенсивність флуоресценції молока прямо пропорційна концентрації флуорофорів лише у розбавлених розчинах молока. При високих концентраціях починає відігравати роль ефект внутрішнього фільтра, пов'язаний із неоднорідністю збудження зразка і поглинання зразка по товщині. Отже, використання флуоресцентних методів для оцінки складу молока у виробничих умовах недоцільно. Втім, відмітимо деякі практичні застосування флуори-

метрії молока. Відомо, що деякі види патогенних бактерій викликають запальні процеси у вимені корови; таке запалення молочної залози називається *маститом*. Це захворювання призводить до зменшення молочної продукції та зміни хімічного складу молока. Характерною ознакою захворювання є збільшення так званих *соматичних клітин* у молоці, особливо поліморфоядерних лейкоцитів. Кількісним критерієм виникнення маститу є кількість соматичних клітин: якщо концентрація їх перевищує $5 \cdot 10^5 \text{ мл}^{-1}$ – мастит має місце. Підрахунок кількості соматичних клітин під мікроскопом є утомлива операція; альтернативою їй є вимірювання вторинної флуоресценції молока після додавання в нього барвника (наприклад, етідіум броміду). Комплекс, що утворюється соматичними клітинами та барвником, флуоресцює. Інтенсивність флуоресценції, що пропорційна кількості соматичних клітин, перетворюється в електричний сигнал, який ресструється.

Яйця. Ще в ранніх дослідженнях С.І. Боголюбського (1958) була звернута увага використанню флуоресцентних методів у птахівництві. Зокрема, було запропоновано вісім класів кольорових відтінків флуоресценції – від яскраво-малиново-червоного до тьмяно-жовтого. Можливо застосування флуоресценції яєць, згідно Правилам ветеринарно-санітарної експертизи яєць свійської птиці (2001), для вибіркового визначення свіжості яєць, які продивляються в потоці ультрафіолетового випромінювання флуороскопа під кутом $40\text{--}45^\circ$. Свіжі яйця, не забруднені мікроорганізмами, флуоресцюють яскраво-малиновим світлом; при тривалому зберіганні старі яйця світяться рожевим або світло-фіолетовим кольором; несвіжі яйця – синьо-фіолетовим або синім кольором, з помітними темними крапками та плямами.

Спектри випромінювання флуоресценції шкаралупи яєць (рис. 32.10) при збудженні на довжині хвилі 400 нм характеризуються основним максимумом при 672–674 нм та додатковим максимумом при 632–636 нм (Посудин и др., 1991, 1992).

Важливою характеристикою є час згасання флуоресценції шкаралупи: залежність інтенсивності флуоресценції від часу описується сумою двох експонент (Посудин и Кучеров, 1992):

$$I(t) = Ae^{-t/T_1} + Be^{-t/T_2} \quad (32.1)$$

де A і B – сталі; T_1 і T_2 – час згасання для швидко- та повільнозгасаючої компонент. Криві згасання флуоресценції шкаралупи яєць із різним рівнем пігментації шкаралупи наведено на рис. 32.11. Цей метод пропонує кількісну оцінку рівня забарвлення шкаралупи яєць.

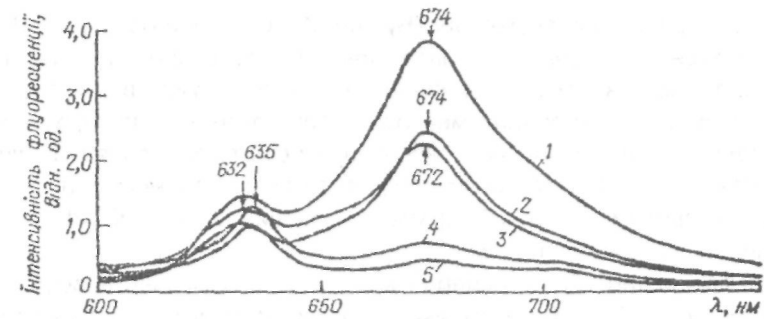


Рис. 32.10. Спектри випромінювання флуоресценції шкаралупи яєць при збудженні на довжині хвилі 400 нм: 1-3 - курячих; 4-5 - качиних із різним рівнем пігментації: 1 - темно-кремових; 2-3 - світло-кремових; 4 - свіжих яєць; 5 - яйця з кров'яними включеннями (Посудин и др., 1991, 1992)

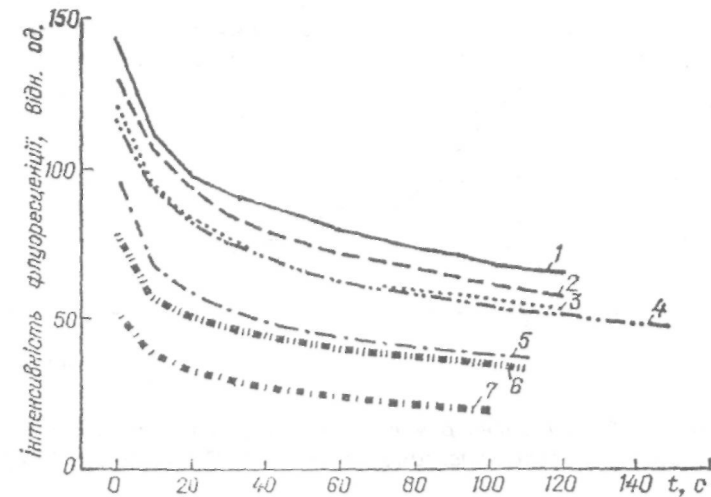


Рис. 32.11. Криві згасання флуоресценції шкаралупи яєць із різним рівнем пігментації шкаралупи (рівень пігментації зменшується від №1 до №7) (Посудин и др., 1991, 1992)

Метод спектрофлуориметрії може бути застосованим під час оцінки рівня безпеки яєць: зараження яєць бактеріями *Pseudomonas* спричиняє зсув максимуму флуоресценції яєць у короткохвильову сторону на 15–18 нм (Цариков и др., 1975).

Мед. У ранніх дослідженнях (Бутков, 1970; Чернигов и др., 1977) було доведено, що характер та інтенсивність флуоресценції меду залежать від показників діастазного числа, кислотності, вмісту води та інвертованого цукру. Натуральний мед більш високої якості флуоресціює в основному жовтим кольором із зеленуватим відтінком, поряд із тим як мед низької якості характеризується трав'янисто-зеленим та синьо-зеленим кольорами; штучний і фальсифікований цукром мед флуоресціює свинцево-сірим кольором.

Кількісні оцінки флуоресценції меду дають можливість відрізнити зразки меду різної природи та віку. Спектри випромінювання флуоресценції зразків меду різного географічного походження та типу наведено на рис. 32.12 (Посудин и др., 1995).

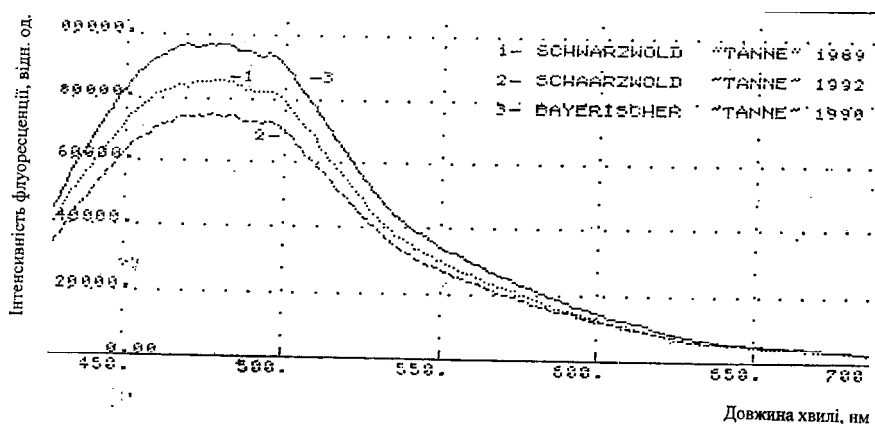


Рис. 32.12. Спектри випромінювання флуоресценції зразків меду різного географічного походження та типу (Посудин и др., 1995)

32.2.4. Переваги та недоліки методу спектрофлуориметрії

Перевагами методу спектрофлуориметрії є висока чутливість, можливість аналізувати незначні кількості зразків, високий рівень селективності.

Недоліком цього методу є довготривалість процесу запису спектру, під час якого в фотосинтетичному зразку можуть відбуватися певні зміни, викликані індукцією флуоресценції.

32.3. РЕЄСТРАЦІЯ ІНДУКЦІЇ ФЛУОРЕСЦЕНЦІЇ

32.3.1. Принцип реєстрації індукції флуоресценції

Реєстрація індукції флуоресценції дає можливість спостерігати часову кінетику інтенсивності флуоресценції, попередньо адаптованого до темноти зеленого листа. Справа в тому, що при освітленні зеленого листа, який знаходився 15-20 хв у темряві, в останньому флуоресценція хлорофілу набуває індукційну кінетику, відому як "ефект Каутського" (Kautsky and Franck, 1943). Причому, в цій часовій поведінці флуоресценції можна виділити два інтервали: швидкий ріст флуоресценції до максимального значення f_{max} протягом 100-500 мс і повільне спадання флуоресценції до стаціонарного рівня f_s протягом 3-5 хвилин. Індукцію флуоресценції можна пояснити порушенням зв'язку між фотосистемами I і II у темряві та переходом фотосинтетичного апарату із стану I у стан II при освітленні. Типову індукційну криву хлорофілу у хвилинному інтервалі наведено на рис. 32.13.

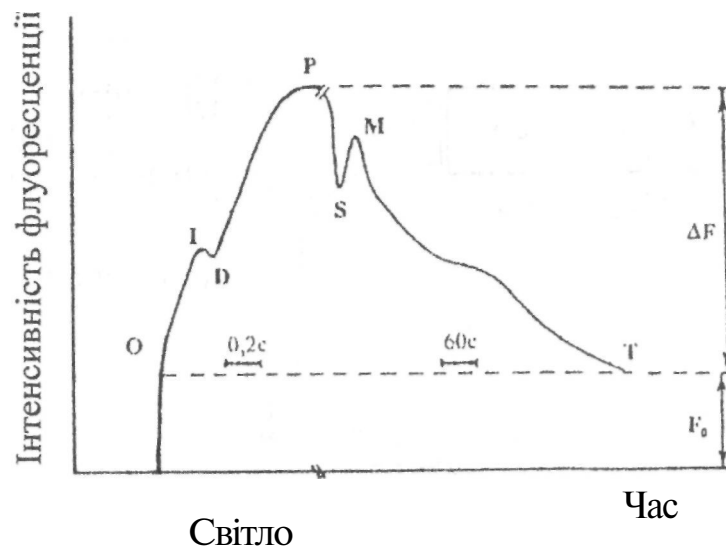


Рис. 32.13. Типова індукційна крива хлорофілу у хвилинному інтервалі

Для кількісної оцінки змін, що набуває рослинний продукт внаслідок стресових умов, використовують флуоресцентні індекси, функції яких можуть виконувати деякі флуоресцентні параметри. Такими парамет-

рами можуть бути максимальна флуоресценція f_m ; стаціонарна флуоресценція f_s ; зменшення флуоресценції $f_d = f_m - f_s$; індекс життєздатності $Rfd = f_d / f_s$, який вимірюють на двох довжинах хвиль: $Rfd(690)$ і $Rfd(740)$ та індекс адаптації до стресів $A_p = 1 - [Rfd(740)+1]/[Rfd(690)+1]$.

32.3.2. Прилади для реєстрації індукції флуоресценції

Схему типового двохвильового флуориметра для реєстрації індукції флуоресценції наведено на рис. 32.14 (Lichtenthaler, 1990). Випромінювання He:Ne-лазера (632,8 нм) як джерела збудження флуоресценції подавали за допомогою світловоду на зразок. Випромінювання флуоресценції направляли за допомогою двох відгалужень світловоду через фільтри з частотами пропускання 690 нм та 740 нм на фотодіоди, виходи яких були зв'язані з системою реєстрації. Зразок перед вимірюваннями тримали 15 хв у темряві. Індукційні криві записували протягом 4 хв для обох довжин хвиль (рис. 32.15).

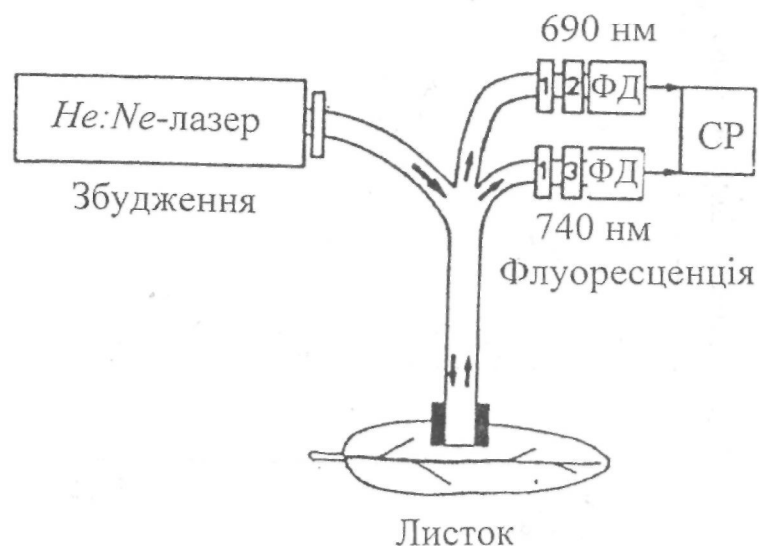


Рис. 32.14. Схема типового двохвильового флуориметра для реєстрації індукції флуоресценції (Lichtenthaler, 1990)

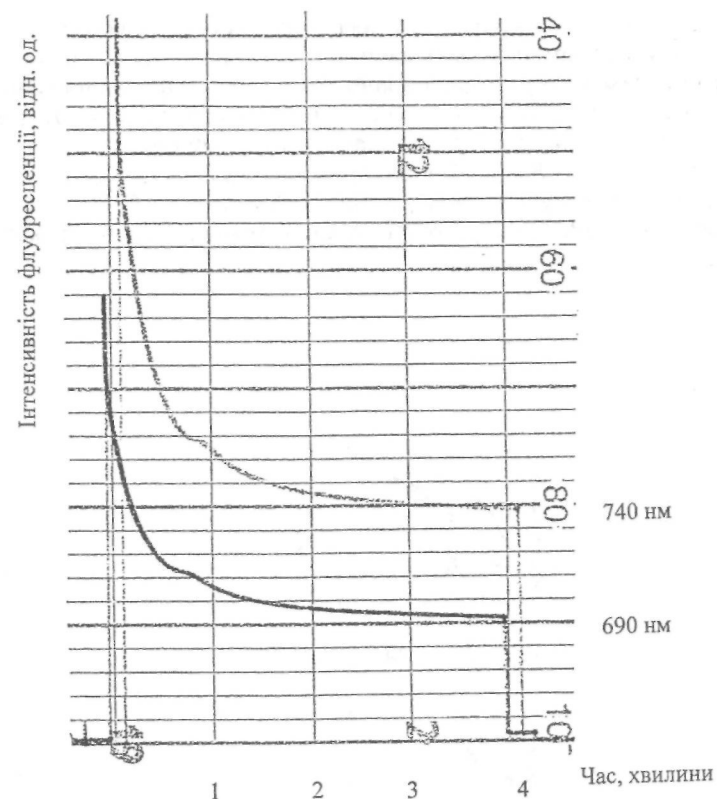


Рис. 32.15. Індукційні криві для 690 нм та 740 нм

32.3.3. Застосування методу реєстрації індукції флуоресценції

Метод реєстрації індукції флуоресценції застосовують для оцінки якості рослинної продукції, вивчення впливу на неї таких факторів як вміст хлорофілу, механічні пошкодження продукту, дегідратація, температурні стреси та забруднення.

Яскравим прикладом застосування методу реєстрації індукції флуоресценції є дослідження пошкоджень зрілих рослинних продуктів (зелених помідорів, брокколі, бананів та манго) під впливом екстремальних температур (Smillie et al., 1987; Smillie and Nott, 1979; Toivonen, 1992). Адаптовані до темряви продукти опромінювали синім світлом, після чого реєстрували залежність інтенсивності флуоресценції від часу

(рис. 32.16). Крива індукції флуоресценції характеризується швидким (близько 1 мс) зростанням інтенсивності флуоресценції до рівня F_0 , невеликим максимумом у межах перших 0,4 с та майже лінійною залежністю від часу протягом 4–5 с, після чого інтенсивність досягає максимальної величини F_P . Як спектральні індекси якості продуктів було обрано параметри $F_V = F_P - F_0$ (змінна флуоресценція), F_R – швидкість зростання інтенсивності флуоресценції, а також відношення F_V / F_0 . Ці індекси були чутливими до впливу екстремальних температурних факторів на продукти.

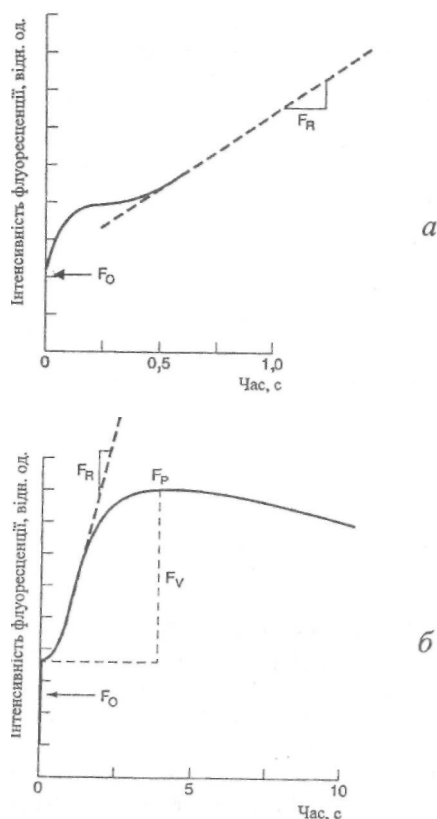


Рис. 32.16, Залежність інтенсивності флуоресценції хлорофілу адаптованого до темряви плода манго:
 а - реєстрація протягом першої секунди після збудження;
 б - реєстрація протягом 10 с після збудження (Smillie et al., 1987)

Величина змінної флуоресценції F_V хлорофілу в листках брокколі дуже добре корелює з процесом дихання і може бути використана як спектральний індекс свіжості продуктів під час зберігання (Toivonen, 1992).

32.3.4. Переваги та недоліки методу реєстрації індукції флуоресценції

Перевагами методу реєстрації індукції флуоресценції є висока чутливість, неруйнівність, швидкодія та можливість вимірювання параметрів флуоресценції *in vivo*.

Недоліками техніки безпосередньої реєстрації індукції флуоресценції фотосинтетичного зразка є залежність сигналу, що реєструється, від інтенсивності випромінювання збудження та вплив оточуючого освітлення; необхідність попередньої темної адаптації зразка.

32.4. ІМПУЛЬСНА МОДУЛЯЦІЙНА ФЛУОРИМЕТРІЯ

32.4.1. Принцип дії імпульсної модуляційної флуориметрії

Імпульсна модуляційна флуориметрія або "РАМ-флуориметрія" (від англ. *Pulse Amplitude Modulation* [Shreiber et al., 1986]) передбачає оцінку рівня основної флуоресценції F_0 , максимальної флуоресценції F_M , значень фотохімічного та нефотохімічного коефіцієнтів гасіння, а також ряду параметрів, що характеризують фотосинтетичну активність рослинного організму.

Принцип дії імпульсної модуляційної флуориметрії полягає в збудженні флуоресценції серією світлових імпульсів. Інтенсивності цих імпульсів недостатньо, щоб викликати фотосинтез, але достатньо для стимулювання сигналу флуоресценції, що відповідає початковому рівню F_0 . Момент включення такого "вимірювального" імпульсу позначений літерою А для адаптованого до темряви зразка і літерою А' для адаптованого до світла зразка (рис. 32.17). Далі зразок освітлюють інтенсивним світловим імпульсом, який викликає "насичення" реакційних центрів та їх запирання. Закриті реакційні центри відновлюються і беруть участь у фотохімічних реакціях. У цьому разі інтенсивність флуоресценції збільшується до максимального рівня Р для адаптованих до темряви зразків та до F1 для зразків, що опромінюються діючим світлом (точки β і S, рис. 32.17). Імпульси насичення, які повторюються через кожні 10 с, повністю ослаблюють первинний акцептор Q_A ФСII; таким чином, ланцюг перенесення електронів між двома фотосистемами швидко переривається. Більш того, внаслідок дії насичуючого імпульсу фотохімічне гасіння флуоресценції сходить нанівець, тоді як нефотохімічне гасіння продовжується (рис. 32.17).

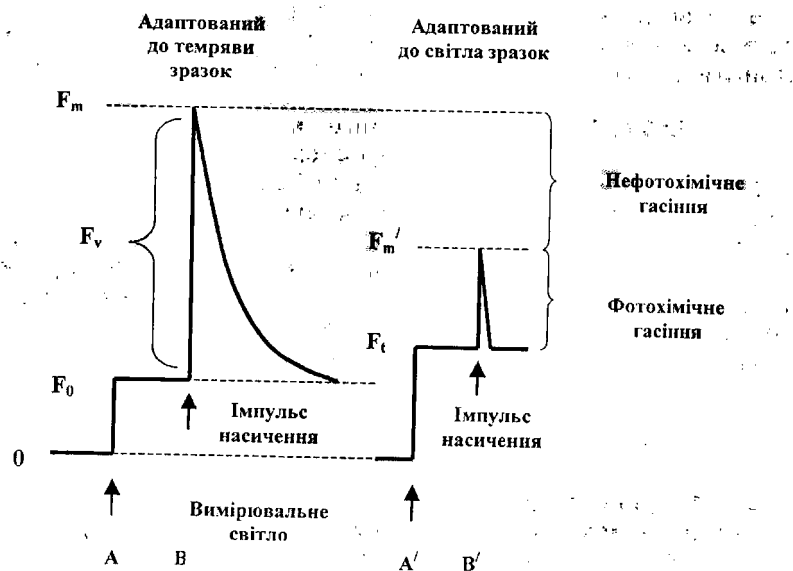


Рис. 32.17. Принцип реєстрації імпульсної амплітудно-модульованої флуоресценції: момент включення вимірювального імпульсу світла, достатнього для стимулювання сигналу флуоресценції, позначений літерою А для адаптованого до темряви зразка і літерою А' для адаптованого до світла зразка; освітлення зразка інтенсивним світловим імпульсом, який викликає "насичення" реакційних центрів та їх запирання, викликає збільшення інтенсивності флуоресценції до максимального рівня F_m для адаптованих до темряви зразків та до $F_{m'}$ для зразків, що опромінюються діючим світлом (точки В і В')

Фотосинтетичну активність адаптованих до темряви зразків оцінюють за допомогою оптимального квантового виходу:

$$Y_{opt} = F_v / F_m = (F_m - F_0) / F_m \quad (32.2)$$

де F_v / F_m – відношення змінної флуоресценції $F_v = F_m - F_0$ до максимальної флуоресценції F_m , що відповідає закритим реакційним центрам ФСII; F_0 – початкова флуоресценція, яка відповідає відкритим реакційним центрам фотосистеми II (ФСII). Темнову адаптацію зразка здійснювали шляхом його розміщення у скляному об'ємі, загорнутому в чорний папір, і утриманні протягом 15 хв.

Крім того, є можливість визначення коефіцієнтів фотохімічного qP і нефотохімічного qN та NPQ гасіння адаптованих до темряви зразків за формулами:

$$qP = (F_{m'} - F) / (F_{m'} - F_0); \quad (32.3)$$

$$qN = (F_m - F_{m'}) / (F_m - F_0); \quad (32.4)$$

$$NPQ = (F_m - F_{m'}) / F_{m'}, \quad (32.5)$$

де $F_{m'}$ – максимальна інтенсивність флуоресценції освітленого зразка; F – інтенсивність флуоресценції в певний момент часу.

Корисну інформацію можна також отримати і без темнотної адаптації зразка. Якщо освітлювати зразок світлом високої інтенсивності, реакційний центр ФСII бере участь у поглинанні світла, захопленні енергії та перенесенні електронів – всі ці процеси тривають певний час, протягом якого реакційний центр є "закритим". Чим більше реакційних центрів закрито, тим менша ефективність фотосинтезу.

Для кількісної оцінки ефективності фотосинтезу використовують такий параметр як ефективний квантовий вихід фотосинтезу Y_{ef} і відносну швидкість електронного транспорту ETR :

$$Y_{ef} = (F_{m'} - F) / F_{m'} = \Delta F / F_{m'}; \quad (32.6)$$

$$ETR = \Delta F / F_{m'} \cdot \Phi AP, \quad (32.7)$$

де ΦAP – швидкість потоку фотонів фотосинтетично активного випромінювання, яка вимірюється у $\text{мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Світлові криві визначали як залежності відносної швидкості електронного транспорту (ETR) від освітленості (зразки перед цим були адаптовані до помірному світла, інтенсивність якого була близькою до тих значень, які зазнають водорості в природних умовах). Важливими параметрами, що характеризують процес фотосинтезу, є фотосинтетична ефективність, що визначається як лінійна ділянка залежності відносної швидкості електронного транспорту $ETR = (\Delta F / F_{m'}) \cdot \Phi AP$, де ΦAP – густина квантового потоку фотосинтетично активного випромінювання, що вимірюється у $\text{мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) від інтенсивності діючого світла I , а та-

кож фотосинтетична здатність, що відповідає максимальному значенню відносної швидкості електронного транспорту ETR_{max} , або насиченню кривої $ETR=f(I)$.

32.4.2. Прилади для імпульсної модуляційної флуориметрії

Для досліджень флуоресцентних характеристик рослинних продуктів застосовують РАМ-флуориметр (рис. 32.18), обладнаний світловим діодом, довжина хвилі випромінювання якого становить 655 нм, а вимірювальні імпульси генеруються з частотою від 600 Гц до 20 кГц та інтенсивністю $0,1 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ФАР. Крім того, флуориметр обладнаний галогенною лампою з фільтром, яку використовують для створення діючого (до $5000 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) та насичуючого (до $15000 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) випромінювання.

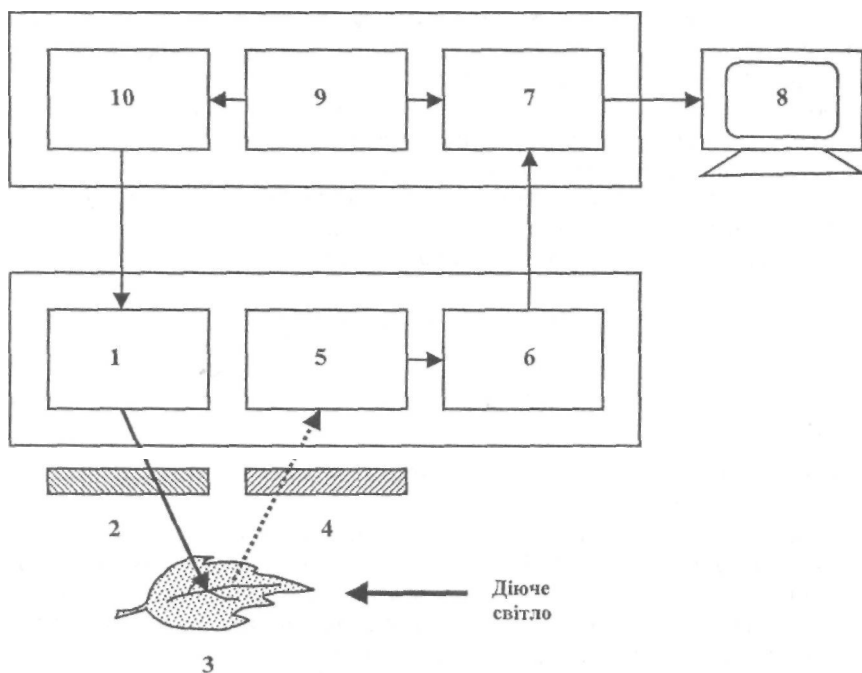


Рис. 32.18. Схема РАМ-флуориметра:

1 – світловий діод; 2 – фільтр ($\lambda < 680 \text{ нм}$); 3 – зразок; 4 – фільтр ($\lambda < 700 \text{ нм}$); 5 – детектор; 6 – підсилювач імпульсів; 7 – селективний підсилювач; 8 – система реєстрації; 9 – генератор імпульсів; 10 – блок управління світловим діодом

32.4.3. Застосування методу імпульсної модуляційної флуориметрії

Метод імпульсної модульованої флуориметрії знайшов своє застосування при оцінці якості рослинних продуктів, що містять хлорофіл. Цей метод доцільно використовувати при дослідженні впливу екстремальних температур, освітленостей, механічних та теплових пошкоджень фруктів та овочів. Як приклад можна навести дослідження впливу низьких температур на якість зеленого перцю (Lurie et al., 1994) та теплової обробки – на авокадо (Woolf and Laing, 1996). Перспективність методу імпульсної модульованої флуориметрії було продемонстровано під час вивчення залежності параметрів флуоресценції (мінімальної флуоресценції F_0 , максимальної F_m та оптимального квантового виходу F_v/F_m) яблук від рівня стиглості та умов зберігання (Song et al., 1997).

32.4.4. Переваги та недоліки методу імпульсної модуляційної флуориметрії

Перевагою методу імпульсної модульованої флуориметрії на відміну від безпосередньої реєстрації індукції флуоресценції зеленого зразка є те, що він позбавлений залежності сигналу, що реєструється, від інтенсивності випромінювання збудження та впливу оточуючого освітлення.

Недоліком методу є необхідність використання стабілізованих джерел живлення для освітлювачів.

32.5. МЕТОДИ РЕЄСТРАЦІЇ СПОВІЛЬНЕНОЇ ФЛУОРЕСЦЕНЦІЇ

32.5.1. Принцип реєстрації сповільненої флуоресценції

Сповільнена флуоресценція – це здатність фотосинтезуючих клітин утворювати після світлового збудження слабке тривалозагасаюче свічення, що висилається хлорофілом (Strehler and Arnold, 1951). Це свічення виникає вже після припинення флуоресценції за рахунок енергії, що виділяється протягом темнових реакцій первинних продуктів фотосинтезу в реакційних центрах фотосистеми $PSII$. Розглянемо спрощену модель цього процесу. В реакційних центрах при поглинанні кванта світла з енергією $h\nu$ збуджується молекула хлорофілу P реакційного центру ($P \rightarrow P^*$). Далі відбувається перехід електрона від збудженої молекули хлорофілу P^* на первинний акцептор електрона A_1 , що супроводжується його відновленням:



та окисненням фотоактивного хлорофілу P реакційного центру:



Після цього електрон уходить від акцептора A_1^- , далі в ланцюг переносників і врешті-решт попадає на окиснену молекулу НАДФ $^+$. Окислений реакційний центр фотосистеми $ФСII$, у свою чергу, відновлюється за рахунок електрона, отриманого при розкладі води. Ці етапи відповідають за первинний прямий потік електронів.

Але існує невелика вірогідність зворотного переносу електрона в реакційному центрі від A_1^- до P^* , під час якого здійснюється його рекомбінація з P^* з регенерацією збудженого стану P . Така ситуація має місце при раптовому включенні світла, що подається на фотосинтетичний об'єкт. Внаслідок цього клітини висилають сповільнене світіння з деякою затримкою у часі:



Схему виникнення сповільненої флуоресценції хлорофілу наведено на рис. 32.19. Слід відзначити, що спектри збудження та випромінювання флуоресценції та сповільненої флуоресценції однакові за формою. Однак, якщо звичайна флуоресценція пов'язана з випромінювальним переходом із синглетного рівня на основний, який триває декілька наносекунд після збудження, то процес сповільненої флуоресценції викликається збудженням молекули хлорофілу зворотною реакцією фотосистеми $ФСII$ і може бути зареєстрованим протягом від кількох секунд до годин після збудження. Оскільки значна кількість молекул хлорофілу міститься поблизу поверхні продуктів, реєстрація сповільненої флуоресценції може надати інформацію щодо якості цих продуктів. Під впливом стресових факторів концентрація реакційних центрів у стані $P^+A_1^-$ може змінюватися, що надає можливість використовувати сповільнену флуоресценцію для оцінки цих впливів на продукти, що містять хлорофіл.

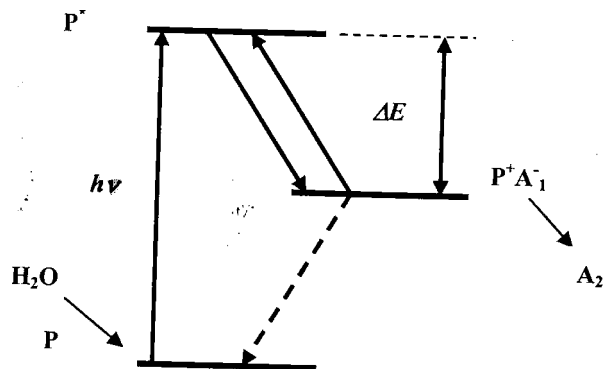


Рис. 32.19. Схema виникнення сповільненої флуоресценції хлорофілу

32.5.2. Прилади для реєстрації сповільненої флуоресценції

Схему приладу для реєстрації сповільненої флуоресценції наведено на рис. 32.20 (Ефремов, Быкова, 2002). Збудження світіння зразка здійснюють світлом від галогенної лампи потужністю 60 Вт, яке пропускають через фільтр із довжиною пропускання більше ніж 650 нм. Тривалість опромінювання становить близько 5 с. Проміжок часу між опромінюванням зразка та реєстрацією сповільненої флуоресценції регулюється за допомогою світлонепроникної камери, обладнаної шторкою, до якої прикріплений зразок. Пересування шторки здійснюється за допомогою електромагніта. Випромінювання сповільненої флуоресценції реєструється фотоприймачем - фотоелектронним помножувачем, який працює в режимі рахування імпульсів. Електричні сигнали з виходу фотоприймача поступають на підсилювач, лічильник імпульсів та систему реєстрації.

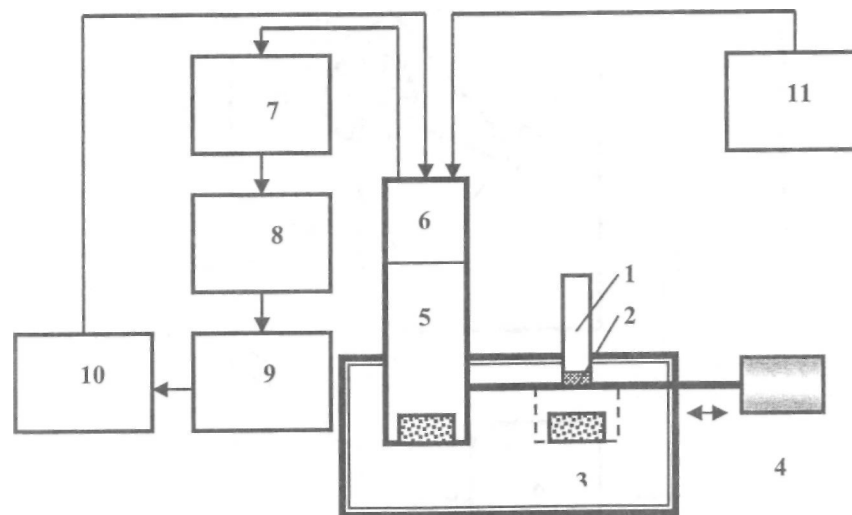


Рис. 32.20. Схema приладу для реєстрації сповільненої флуоресценції:

- 1 – джерело світла; 2 – фільтр КС-14 ($\lambda > 650$ нм); 3 – зразок;
- 4 – блок управління шторкою; 5 – фотоелектронний помножувач;
- 6 – попередній підсилювач; 7 – підсилювач імпульсів; 8 – лічильник імпульсів;
- 9 – цифродрукарський пристрій; 10 – блок живлення високої напруги;
- 11 – блок живлення низької напруги (Ефремов, Быкова, 2002)

Метод підновленої (періодично стимульованої) сповільненої флуоресценції полягає в збудженні хлорофілу монохроматичним (655 нм)

випромінюванням з тим, щоб запобігти тепловим ефектам, які мають місце при використанні білого світла (Abbott and Massie, 1985). Оптичне випромінювання періодично (через кожні 7 мс) переривалося заслінкою, що оберталася (рис. 32.21). Через 0,5 мс реєстрували сповільнену флуоресценцію. Криві загасання інтенсивності флуоресценції будували на основі 1000 вимірювань протягом 15 с

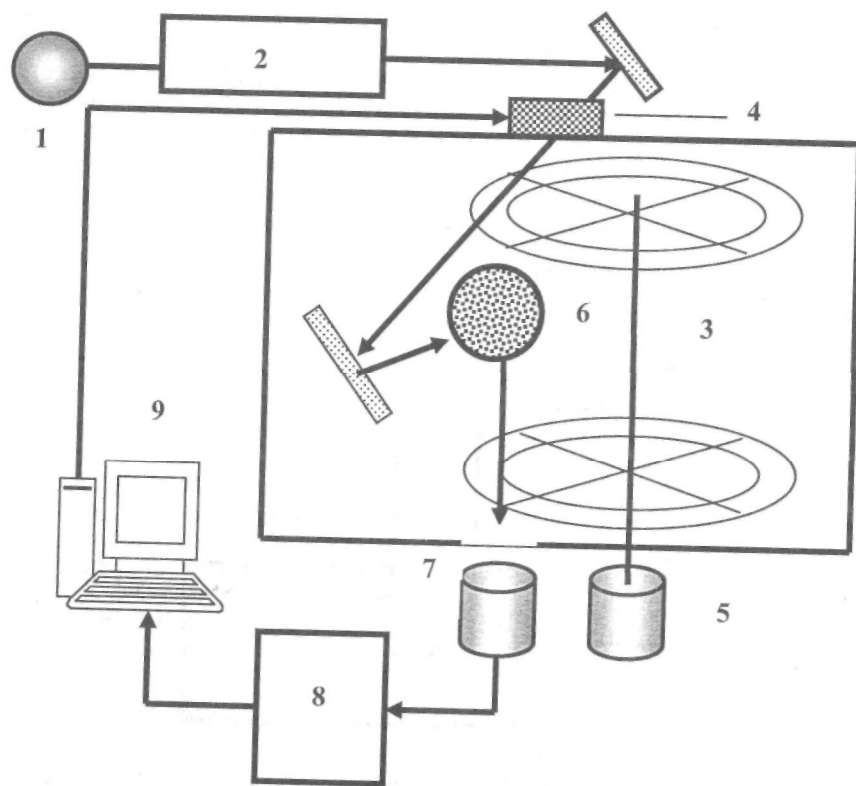


Рис. 32.21. Схема приладу для реєстрації підновленої сповільненої флуоресценції:

1 - джерело світла; 2 - монохроматор; 3 - камера;
4 - заслінка; 5 - двигун; 6 - зразок; 7 - фотоприймач;
8 - підсилювач; 9 - система реєстрації (Abbott and Massie, 1985)

32.5.3. Застосування методу реєстрації сповільненої флуоресценції

Метод реєстрації сповільненої флуоресценції може бути застосований для оцінки якості фруктів, овочів та листя, що містять хлорофіл. Вміст хлорофілу залежить від рівня стиглості продукту або наявності внутрішніх дефектів, а також від впливу зовнішніх факторів - температури, солоності, вологості та атмосферних забруднень. Застосування часового проміжку величиною 5-10 с між опромінюванням та реєстрацією сповільненої флуоресценції дало можливість оцінювати рівень стиглості лимонів (Jacob et al., 1965), динь (Forbus et al., 1992), персиків (Forbus and Dull, 1990) та хурми (Forbus et al., 1991). Інтенсивність сповільненої флуоресценції, вміст хлорофілу та жовтих пігментів, а також твердість продуктів зменшуються з дозріванням продуктів, тоді як вміст твердих речовин збільшується. Метод може бути використаний для оцінки пошкоджень, викликаних дією на фрукти та овочі низьких температур під час їх зберігання у холодильнику або надлишкового нагрівання з метою теплової дезинфекції, для чого застосовують обробку фруктів (манго, папайя, авокадо) нагрітою до 45°C водою протягом 30 хв (Chan and Forbus, 1988). На рис. 32.22 наведено кінетику сповільненої флуоресценції зелених помідорів протягом 24 днів залежно від температурних умов.

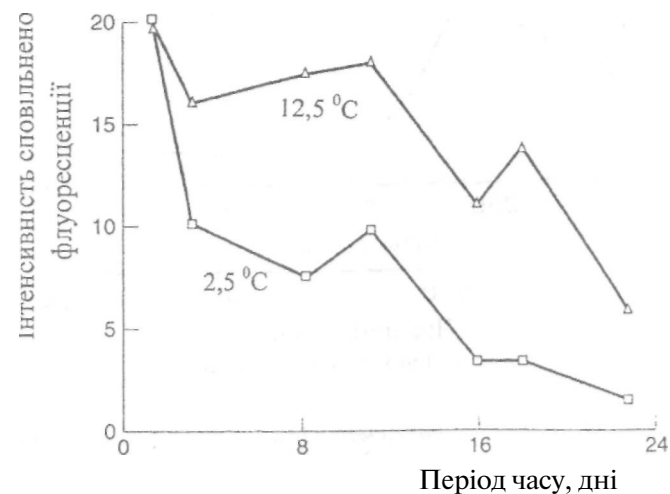


Рис. 32.22. Кінетика сповільненої флуоресценції зелених помідорів протягом 24 днів залежно від температурних умов (Abbott, 1987)

Метод відновленої сповільненої флуоресценції було використано для оцінки пошкоджень огірків та зеленого перцю низькотемпературними факторами (Abbott and Massie, 1985). Було доведено, що продукти, що зберігали при звичайній температурі (12,5°C) демонстрували поступове зростання інтенсивності флуоресценції до максимальної величини протягом перших 7,5 с з подальшим її зменшенням; продукти, що зберігали при низькій температурі (2,5°C) протягом 36 г відзначалися швидким (протягом 0,75 с) зростанням інтенсивності, яка досягала близько 50% величини інтенсивності сповільненої флуоресценції непошкоджених продуктів (рис. 32.23).

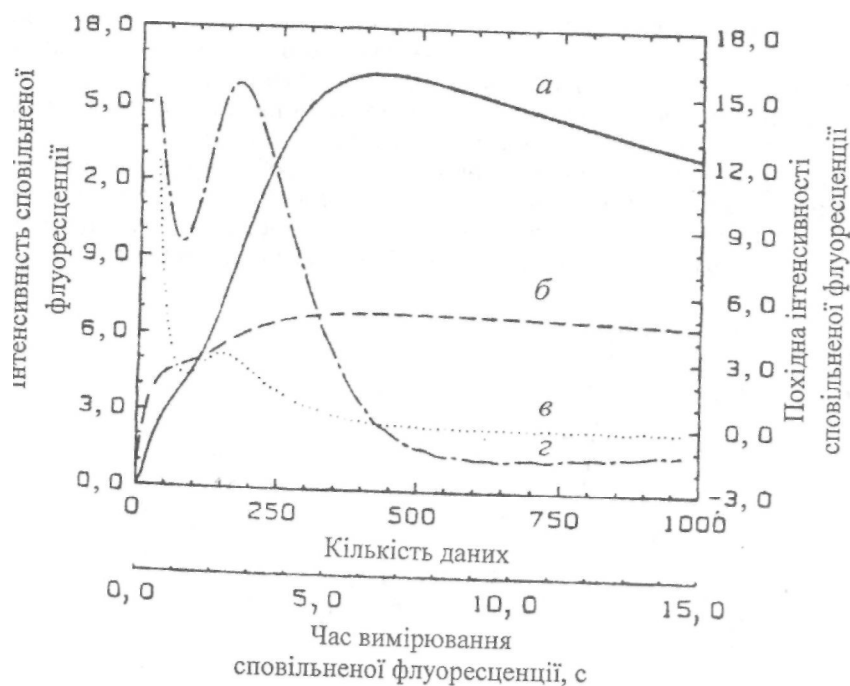


Рис. 32.23. Використання методу відновленої сповільненої флуоресценції для оцінки пошкоджень огірків низькотемпературними факторами: а - спектр ВСФ при 12,5°C; б - спектр ВСФ при 2,5°C; в - похідна спектра ВСФ при 12,5°C; г - похідна спектра ВСФ при 2,5°C (Abbott and Massie, 1985)

32.5.4. Переваги та недоліки методу реєстрації сповільненої флуоресценції

Перевагами методу реєстрації сповільненої флуоресценції є його неруйнівність, висока чутливість, можливість отримувати відомості щодо негативних змін у продуктах на ранніх стадіях, коли вони ще не набули необоротного характеру.

Недоліками методу реєстрації сповільненої флуоресценції є необхідність попередньої темнотної адаптації зразків, залежність сигналу, що реєструється, від часу та інтенсивності збудження, площі поверхні та температури продукту, обробки його шкірки та умов зберігання.



33. МЕТОД ЯДЕРНОГО МАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ

33.1. ТЕХНІКА ЯДЕРНОГО МАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ

В основі техніки *ядерного магнітного резонансу (ЯМР)* лежить селективне поглинання електромагнітної енергії речовиною, обумовлене квантовими переходами атомних ядер між енергетичними станами з різними орієнтаціями *спіну* I (власного моменту імпульсу) атомного ядра. Спостерігається ЯМР, коли на зразок діють взаємно перпендикулярні магнітні поля: інтенсивне B_0 та слабе радіочастотне B_1 ($10^6 - 10^7$ Гц). Відомо, що ядра всіх елементів мають електричний заряд, який додатний і дорівнює за абсолютною величиною сумі зарядів атомних електронів. Завдяки спіну ядро під час обертання діє як елементарний магніт (рис. 33.1). Отже, ядро характеризується магнітним моментом, величина якого залежить від природи ядра. Ядра з парним числом протонів і парним числом нейтронів не мають спіну і магнітного моменту; тоді як ядра з парним числом протонів і непарним числом нейтронів мають спін і дипольний магнітний момент μ . Магнітний момент характеризується величиною $\gamma \hbar$ (де γ - гіромагнітне відношення або відношення магнітного моменту ядра до його моменту імпульсу; \hbar - стала Планка) та напрямком (рис. 33.2, а). Якщо зразок розмістити в інтенсивному однорідному магнітному полі B_0 , всі диполі починають прецесувати навколо напрямку магнітного поля (рис. 33.2, б) з *ларморівською* частотою, яка визначається так:

$$\omega_0 = -\gamma B_0. \quad (33.1)$$

Причому, одна група диполів демонструє сумарну орієнтацію вздовж магнітного поля, тоді як друга - проти поля (рис. 33.3). Слід відзначити, що у стані рівноваги кількість диполів, що орієнтуються вздовж поля, перевищує кількість протилежно орієнтованих диполів. Це можна пояснити тим, що в основному енергетичному стані, коли магнітні диполі орієнтуються вздовж магнітного поля, енергія ядра менша, ніж у збудженому, для якого притаманна орієнтація, протилежна магнітному полю.

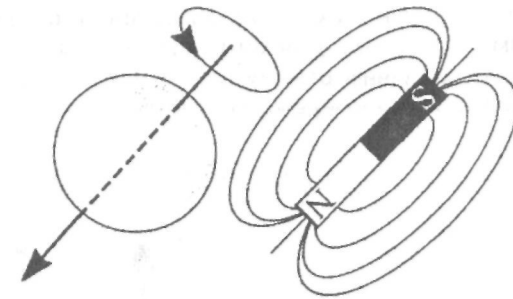


Рис. 33.1. Спін ядра як елементарний магніт під час обертання

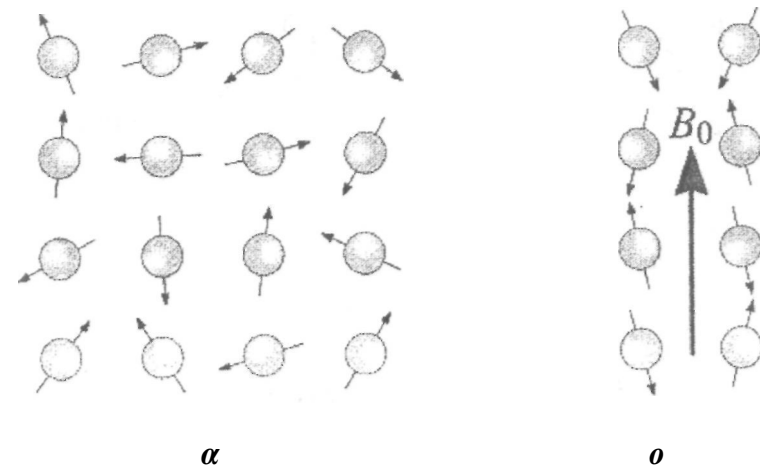


Рис. 33.2. Поведінка магнітних моментів ядер:
а - у відсутності зовнішнього магнітного поля;
б - при наявності зовнішнього магнітного поля B_0

Завдяки прецесії утворюється змінний магнітний момент $\mu \sin \theta$ (рис. 33.4), який обертається у площині, перпендикулярній B_0 . Поле B_0 , що обертається у тій же площині з частотою ω , взаємодіє з моментом μ , ця взаємодія становиться помітною, якщо $\omega \sim \omega_0$, а напрямки обертання μ та B_1 однакові. Правила добору визначають лише певну орієнтацію магнітного моменту відносно напрямку магнітного поля B_0 : для спіну /

можливі $2I + 1$ дозволених орієнтацій, а саме $I, (I - 1), \dots, -(I - 1), -I$. Так, для ізотопів ^1H та ^{13}C , спін яких $I = 1/2$, дозвалені орієнтації, що відповідають значенням $+1/2$ та $-1/2$. Для ізотопів, спін яких $I = 2$, кількість дозволених енергетичних рівнів становить $2I + 1 = 5$. Різниця енергій ΔE між відповідними рівнями пропорційна магнітній індукції (рис. 33.5):

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0. \quad (33.2)$$

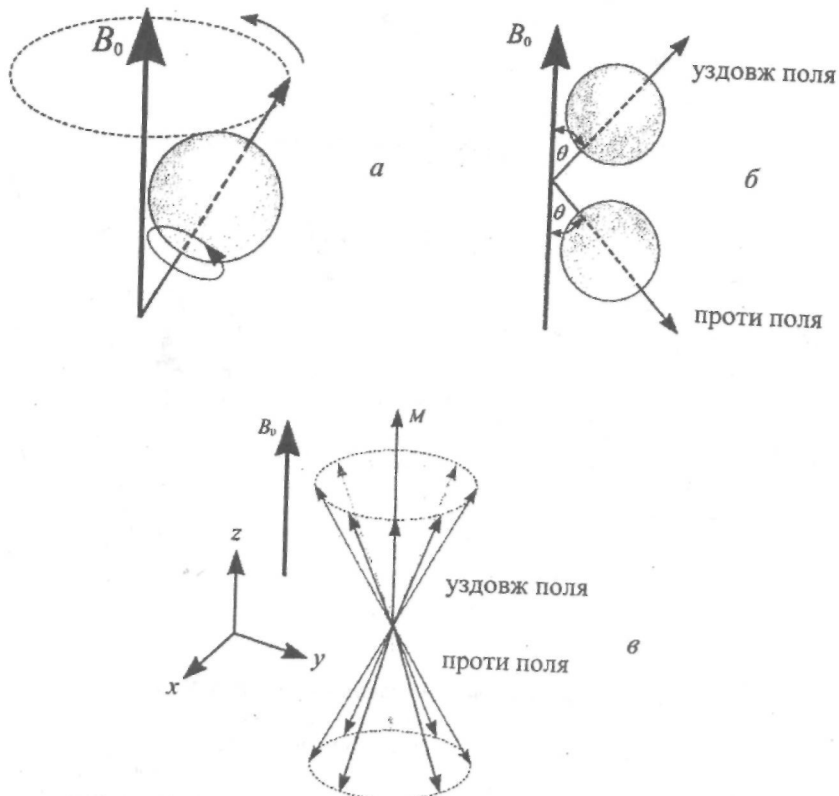


Рис. 33.3. Орієнтація дипольних магнітних моментів ядер у зовнішньому магнітному полі: а - прецесія окремого магнітного моменту навколо зовнішнього магнітного поля з ларморівською частотою; б - можливі орієнтації окремих магнітних моментів відносно зовнішнього магнітного поля; в - сумарна орієнтація однієї групи диполів вздовж магнітного поля та другої - проти поля

Різниця заселеностей основного та збудженого рівнів визначається за виразом:

$$\frac{N_{36}}{N_0} = e^{-\Delta E/kT}, \quad (33.3)$$

де N_{36} та N_0 - заселеності збудженого та основного рівнів відповідно; T - температура.

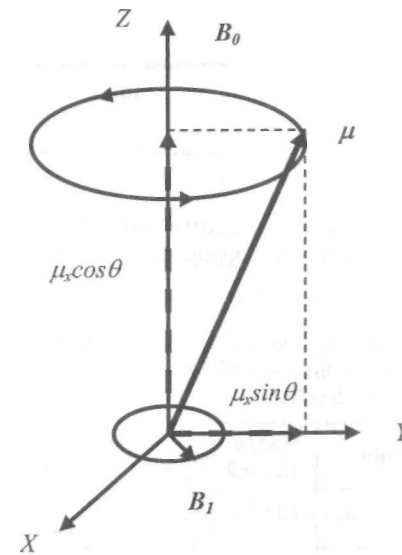


Рис. 33.4. Утворення завдяки прецесії змінного магнітного моменту $\mu \sin \theta$, який обертається у площині, перпендикулярній B_0

Чутливість, з якою сприймається ЯМР-сигнал, залежить від природи ізотопу та різниці заселеностей основного та збудженого рівнів. Так, наприклад, спін таких поширених ізотопів як ^1C та ^1O дорівнює нулю, через що вони неактивні з точки зору ЯМР, чого не можна сказати про менш поширені ізотопи ^{13}C та ^{17}O . В табл. 33.1 наведено величини спінів, резонансні частоти та чутливість ядер, що використовуються в ЯМР-спектроскопії сільськогосподарських та харчових продуктів.

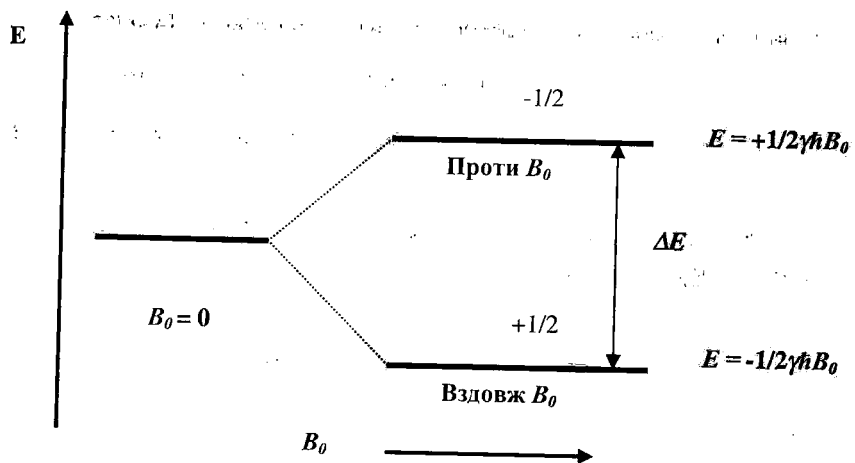


Рис. 33.5. Енергетична діаграма ядерного спіну: різниця енергій ΔE між рівнями пропорційна магнітній індукції

Таблиця 33.1
Величини спінів, резонансні частоти та чутливість ядер, що використовуються в ЯМР-спектроскопії сільськогосподарських та харчових продуктів (Colquhoun and Goodfellow, 1994)

Ізотоп	Спін	Частота, МГц ($B_0 = 2,35$ Тл)	Поширеність у природі, %	Відносна чутливість
Водень	$\frac{1}{2}$	100,00	99,98	1,0
Дейтерій	1	15,35	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$
^{13}C	$\frac{1}{2}$	25,14	1,11	$1,76 \cdot 10^{-4}$
^{14}N	1	7,22	99,63	$1,01 \cdot 10^{-3}$
^{15}N	$\frac{1}{2}$	10,13	0,37	$3,85 \cdot 10^{-6}$
^{17}O	$\frac{5}{2}$	13,56	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$
^{31}P	$\frac{1}{2}$	40,48	100	$6,63 \cdot 10^{-2}$

Приклад. Визначити ларморівську частоту протона у магнітному полі, різницю енергій між збудженим та основним рівнями та відносну різницю населеностей, якщо магнітна індукція зовнішнього поля становить $B_0 = 2$ Тл, гіромагнітне відношення протона $\gamma = 42,6$ МГц/Тл, а температура $T = 300$ К.

Розв'язання. Ларморівську частоту можна визначити за виразом (33.1):

$$\omega_0 = -\gamma B_0 = -(42,6 \text{ МГц/Тл}) \cdot 2 \text{ Тл} = (26,75 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}/\text{Тл}) \cdot 2 \text{ Тл} = 5,35 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}.$$

Різницю енергій між збудженим та основним рівнями визначимо за виразом (33.2):

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 = 5,35 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1} \cdot 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} = 5,6 \cdot 10^{-26} \text{ Дж}.$$

Відносну різницю заселеностей визначимо так:

$$\frac{N_{\pm 1/2}}{N_0} = e^{-\Delta E/kT} = \exp(-5,6 \cdot 10^{-26} \text{ Дж} / 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 300 \text{ К}) = 0,99999865.$$

33.2. НАМАГНІЧЕНІСТЬ

За рахунок різниці заселеностей основного та збудженого рівнів магнітних диполів утворюється сумарна намагніченість M_z , паралельна напрямку z постійного магнітного поля. Розглянемо поведінку вектора сумарної намагніченості M_z залежно від напрямку радіочастотного поля B_1 . У відсутності поля B_1 вектор M_z , який існує за рахунок різниці заселеностей основного та збудженого рівнів магнітних диполів, направлений паралельно вектору B_0 (рис. 33.6, а). Поперечна намагніченість відсутня ($M_x = M_y = 0$). Якщо прикласти до зразка за допомогою котушок з електричним струмом зовнішнє радіочастотне магнітне поле B_1 , направлене перпендикулярно, то воно буде взаємодіяти з магнітним моментом ядра μ ; при $\omega = \omega_0$ відбувається *резонанс*. Якщо радіочастотне магнітне поле вмикать на кінцевий проміжок часу t , то вектор намагніченості M_z повернеться навколо B_1 на кут $\theta = \gamma B_1 t$. Можна підібрати таку тривалість радіочастотного магнітного поля ($\pi/2$ -імпульс), що вектор M_z обернеться на 90° відносно осі z ; в цьому разі вектор M_z займе положення M_{xy} (рис. 33.6, б). Якщо прикласти до зразка (π -імпульс), вектор M_z обернеться на 180° відносно осі z ; в цій ситуації $M_z = -M_z$. Після вимкнення радіочастотного магнітного поля B_1 вектор намагніченості M_{xy} демонструє вільну прецесію навколо осі z , що індукується в котушках індуктивності, вісь яких перпендикулярна напрямку зовнішнього магнітного поля B_0 . Форму сигналу, що реєструється, наведено на рис. 33.7, а. Тут же представлені результати Фур'є перетворення ЯМР-сигналу з часового до частотного масштабу (рис. 33.7, б).

33.3. РЕЛАКСАЦІЯ

Величини компонент вектора намагніченості M_z та M_{xy} після вимкнення радіочастотного імпульсу змінюються з часом (рис.33.8): M_z зростає з часом по експоненціальному закону за виразом:

$$M_z(t) = M_0 [1 - 2\exp(-t/T_1)], \quad (33.4)$$

тоді як M_{xy} затухає по експоненціальному закону:

$$M_{xy}(t) = M_0 \exp(-t/T_2), \quad (33.5)$$

де T_1 – час поздовжньої (спін-гратової) релаксації; T_2 – час поперечної (спін-спінової) релаксації, вимірювання яких є важливим діагностичним методом оцінки стану зразка; τ – час релаксації, що характеризує зменшення намагніченості від рівноважних значень у e разів.

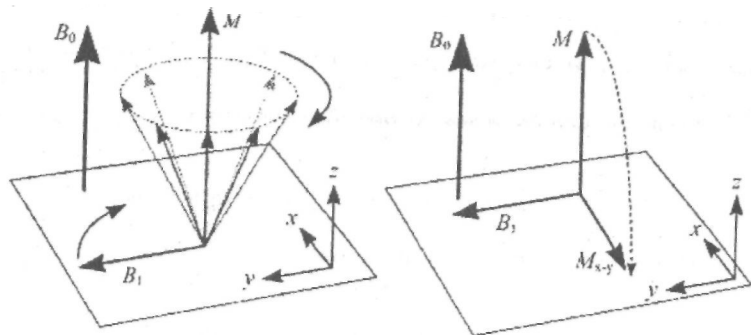


Рис. 33.6. Поведінка вектора M_z , який існує за рахунок різниці заселеностей основного та збудженого рівнів магнітних диполів: а – орієнтація вектора M_z паралельно вектору B_0 у відсутності радіочастотного поля B_1 ; б – обертання вектора M_z на 90° відносно осі z внаслідок дії $\pi/2$ -імпульсу радіочастотного магнітного поля

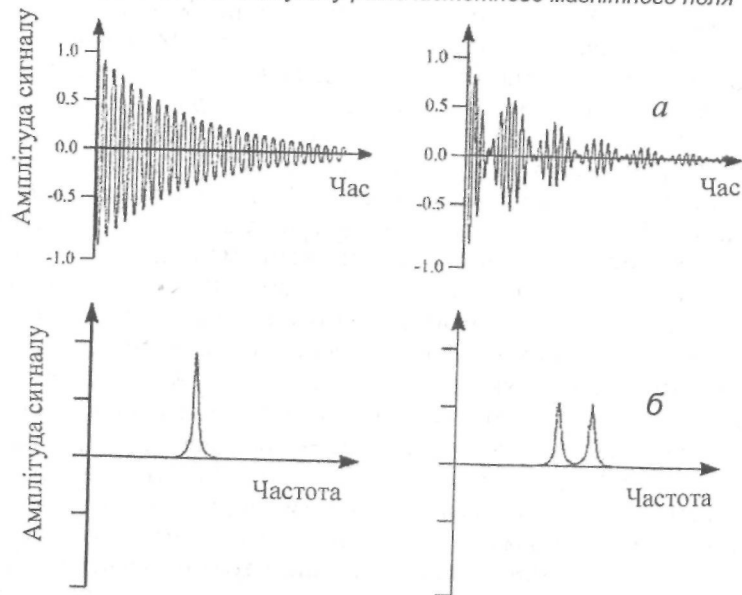


Рис. 33.7. Форма сигналу, що реєструється після вимкнення радіочастотного магнітного поля B_1 : а - у часовому; б - частотному масштабах

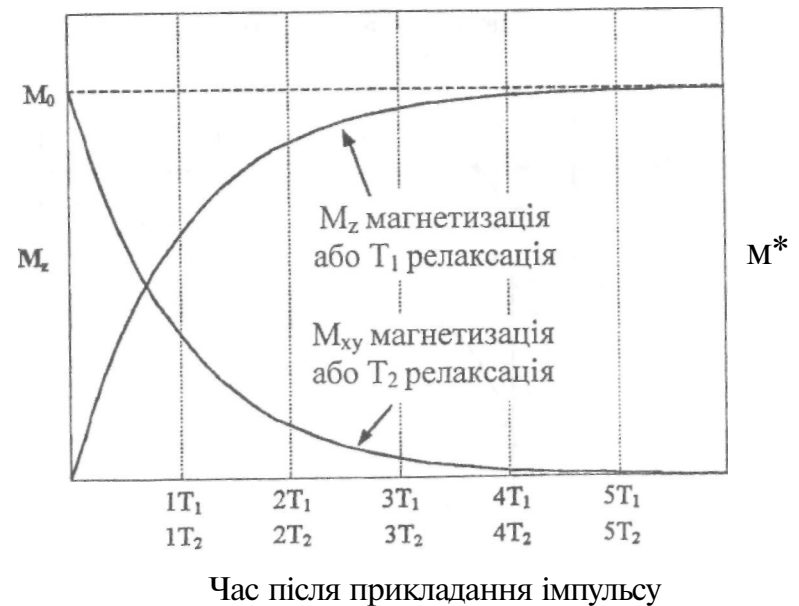


Рис. 33.8. Зміна з часом величини компонентів вектора намагніченості M_z та M_{xy} після вимкнення радіочастотного імпульсу

Час позовжньої релаксації T_1 характеризує вплив ґратки – оточення ядра, яке складають решта молекули та молекули розчинника; час поперечної релаксації T_2 описує процес обміну енергією між сусідніми ядерними моментами без обміну енергією з ґраткою.

Для вимірювання T_1 застосовують послідовність радіочастотних імпульсів: спочатку на зразок діють π -імпульсом, який інвертує вектор намагніченості (тобто забезпечує перехід $M_z \rightarrow -M_z$). Далі подають π -імпульси через проміжки часу, що дорівнюють τ , доки вектор намагніченості не займе своє первинне положення M_z . Графік залежності величини M_z від часу дає можливість визначити час позовжньої релаксації T_1 (рис. 33.9).

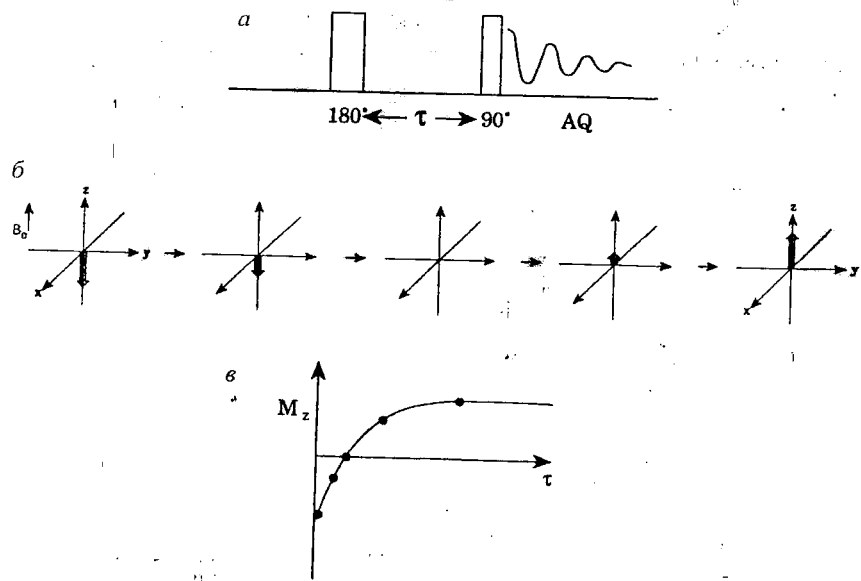


Рис. 33.9. Процедура визначення часу позовжньої релаксації T_1 .
 а - дія послідовності радіочастотних імпульсів на зразок;
 б - повертання вектора намагніченості M_z в рівноважний стан після прикладання до зразка 180° імпульсу; в - графік залежності величини M_z від часу, який дає можливість визначити час позовжньої релаксації T_1

Вимірювання T_2 проводиться на основі явища *спінової луни*. Для цього на зразок діють певною послідовністю радіочастотних імпульсів: спочатку $\pi/2$ -імпульсом, а через проміжок часу τ – π -імпульсом. Спочатку всі спіни орієнтовані вздовж напрямку поля B_0 (вісь z на рис. 33.10, а). Після прикладання до зразка $\pi/2$ -імпульса всі спіни орієнтуються вздовж осі y , утворюючи вектор намагніченості M_{xy} (рис. 33.10, б), який спадає завдяки релаксації (рис. 33.10, в). Причому час релаксації не дорівнює строго T_2 через неоднорідність магнітного поля у зразку: сигнал зникає скоріше, ніж це визначається часом T_2 . Далі, через проміжок часу τ подають π -імпульс, який викликає зміну орієнтації спінів на протилежну (вісь $-y$ на рис. 33.10, г). Через проміжок часу 2τ всі спіни знаходяться у фазі τ (рис. 33.10, д), після чого знову утрачають свою фазову когерентність (рис. 33.10, е). Процес відновлення синфазності спінів відбувається з такою ж швидкістю, з якою вона порушувалася.

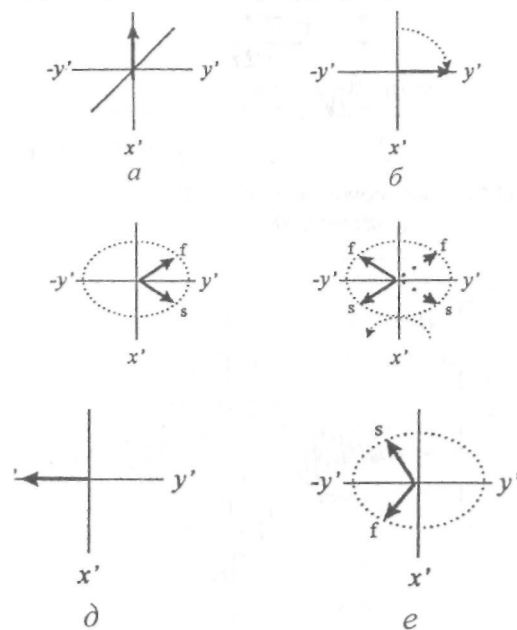


Рис. 33.10. Вимірювання T_2 на основі явища спінової луни в режимі 90° - π - 180° (пояснення в тексті)

Внаслідок цього через проміжок часу 2τ після першого $\pi/2$ -імпульсу сигнал ЯМР поновлюється (рис. 33.11); цей сигнал називають спіною луною. Сигнал спінової луни має форму *спаду вільної індукції* по обидві сторони від максимуму (рис. 33.12); цей спад характеризується власним часом релаксації T_2 . Слід відмітити, що дефазуючі процеси виникають не лише через неоднорідність магнітного поля у зразку, але й завдяки природній поперечній релаксації. Якщо продовжувати діяти π -імпульсами на зразок, амплітуда спінової луни буде зменшуватися з часом релаксації T_2 (рис. 33.13), який можна виміряти.

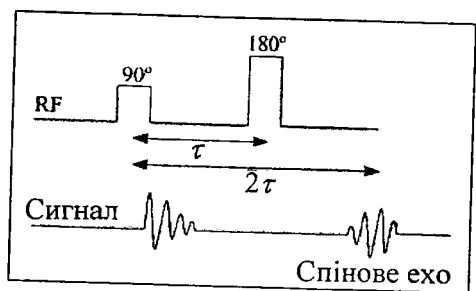


Рис. 33.11. Поновлення сигналу ЯМР через проміжок часу 2τ після 90° імпульсу

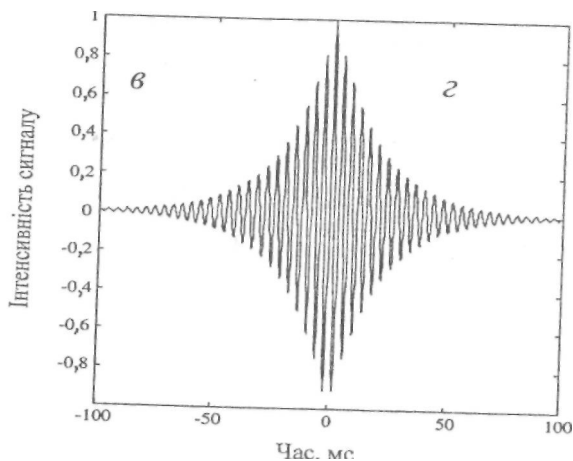


Рис. 33.12. Сигнал спінової луни, що характеризується спадом вільної індукції по обидві сторони від максимуму та власним часом релаксації T_2

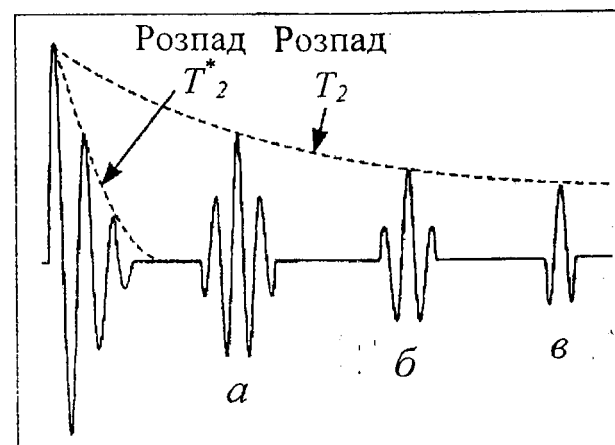


Рис. 33.13. Послідовність сигналів спінової луни, зареєстрованих через проміжки часу 2τ , 4τ , 6τ тощо; огинаюча амплітуда сигналів надає можливість вимірювати час релаксації T_2 . Тут: а - перша, б - друга та в - третя спінова луна

33.4. ПРИНЦИПИ ЯМР-СПЕКТРОСКОПІЇ

Дослідження квантових переходів атомних ядер між енергетичними станами з різними орієнтаціями спіну в присутності зовнішнього магнітного поля становить суть *ЯМР-спектроскопії*. Схему ЯМР-спектрометра наведено на рис. 33.14. Він складається з джерел статичного та радіочастотного магнітних полів, котушок індуктивності, вимірювальних приладів та зразка. Зразок розміщують як осердя в котушку $K_{рч}$, що поєднана з джерелом радіочастотного поля V_1 , яке направлене перпендикулярно інтенсивному магнітному полю V_0 . Внаслідок прикладання поля V_1 до орієнтованих ядер останні переходять на збуджений стан. Якщо вимкнути джерело поля V_1 , ядра повертаються в основний стан, що супроводжується звільненням енергії та утворенням радіочастотного сигналу в котушці $K_{рч}$. Цей сигнал детектують, підсилюють та реєструють. Спектрометр обладнаний також додатковими котушками K_δ , необхідними для корекції неоднорідності інтенсивного магнітного поля.

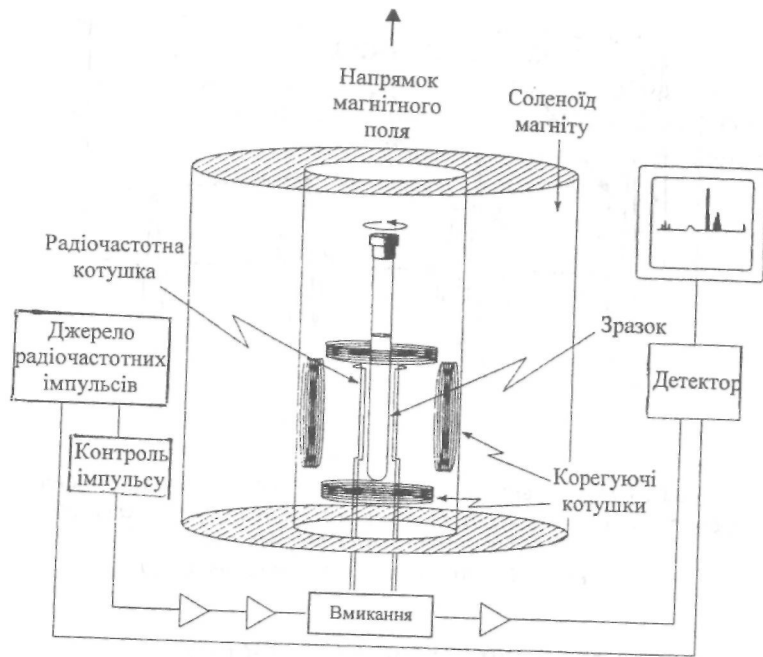


Рис. 33.14. Схема ЯМР-спектрометра

33.5. МАГНІТОРЕЗОНАНСНІ ЗОБРАЖЕННЯ

Згадаємо, що ларморівська частота залежить від магнітної індукції згідно рівнянню (33.1). Якщо три циліндри, заповнені водою, розмістити між полюсами магніту, що утворює однорідне магнітне поле (для цього відстань між полюсами повинна бути постійною), то для цих трьох зразків буде спостерігатися одна ларморівська частота та один максимум у ЯМР-спектрі, отриманий внаслідок Фур'є перетворення ЯМР-сигналу з часового до частотного масштабу (рис. 33.15, а). Якщо ж створити лінійний градієнт магнітного поля (за рахунок поступової зміни відстані між полюсами магніту), то величина магнітної індукції для першого зразка, другого і третього зразків буде відрізнятися, через що будуть спостерігатися два максимуми в ЯМР-спектрі (рис. 33.15, б). В цьому разі ларморівська частота буде визначатися за виразом:

$$\omega = \gamma(B_0 + xG_x) = \gamma B_0 + \gamma x G_x, \quad (33.6)$$

де G_x – градієнт магнітного поля вздовж осі x .

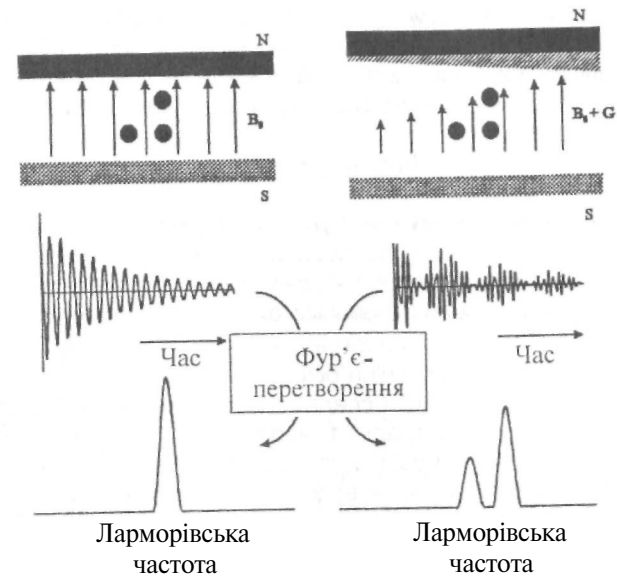


Рис. 33.15. Застосування градієнта магнітного поля для просторового кодування сигналів, зареєстрованих із різних положень зразків (пояснення в тексті)

Звідси можна знайти положення x зразка вздовж осі x :

$$x = \frac{\omega - \omega_0}{\gamma G_x}. \quad (33.7)$$

Таким чином, можна казати про просторове кодування частоти. Магнітні градієнти можливо утворювати у всіх трьох напрямках; тоді до рівняння (33.6) додаються такі:

$$\omega = \gamma(B_0 + xG_y), \quad (33.8)$$

$$\omega = \gamma(B_0 + xG_z). \quad (33.9)$$

Рівняння (33.6), (33.8) та (33.9) лежать в основі методів отримання магніторезонансних зображень.

Якщо однорідне магнітне поле прикладають до достатньо великого зразка, частоти прецесії виникають у всіх його частинах. Величина ЯМР-

33.6. ЗАСТОСУВАННЯ ТЕХНІКИ ЯМР ДО ОЦІНКИ ЯКОСТІ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКОЇ ПРОДУКЦІЇ

33.6.1. Можливості методу ЯМР

Інтенсивність ЯМР сигналу залежить від густини ядер речовини, на яку впливають вміст води або жиру в цій речовині. Застосування техніки побудови та спостереження ядерних магнітних зображень дає можливість аналізувати розподіл води та жиру в продуктах, а вимірювання релаксаційних параметрів T_1 та T_2 дозволяє оцінити молекулярну рухливість у продуктах. На релаксаційні параметри істотно впливають такі фактори, як взаємодія між рідкою та твердою компонентами продукту, його внутрішній склад та структура, розмір частинок, температура та загальний стан продукту.

Вода присутня майже у всіх продуктах і в значній мірі впливає на структуру, текстуру та стабільність продукту. Вода взаємодіє з іншими компонентами продукту - дрібними молекулами, біополімерами та структурами, які вони утворюють. Активність води в рослинних продуктах обумовлюється тим, наскільки швидко молекули води беруть участь у хімічних реакціях або як легко молекули води дифундують у місця, де відбуваються ці реакції. Саме завдяки застосуванню техніки ЯМР стає можливим оцінити рухливість води в складних системах. Швидкі молекули води характеризуються довгим часом, протягом якого досягається стан рівноваги, або великими значеннями часів релаксації T_1 або T_2 . У той же час, додавання у воду розчинника зменшує час релаксації. У біологічних молекулах час поперечної релаксації T_2 залежить від можливих конформаційних змін молекули води, взаємодії води з мембранами, впливу процесів гідратації на білки. Отже, час поперечної релаксації протонів у клітинах може бути індикатором взаємодії клітинної води з мембранами або макромолекулами. Вимірювання цього параметру є ефективним неруйнівним методом оцінки фізіологічного статусу води в клітинах. Застосування техніки побудови ядерних магнітних зображень дає можливість досліджувати транспорт води та її розподіл у продуктах.

Методи ЯМР є перспективними з точки зору дослідження складних структур, які утворюються рослинними полісахаридами, вивчення їх харчових, фізіологічних та функціональних властивостей, а також процесів рухливості та кристалізації. Знайшли своє застосування методи ЯМР й для аналізу білків злакових, які присутні у багатьох продуктах.

Перевагами методу ядерного магнітного резонансу є його неруйнівність, можливість застосування до речовин, що знаходяться у різних фізичних станах, у тому числі гетерогенних (різномірних) за своїм складом, а також високий рівень селективності та чутливості. Застосування методів побудови ядерних магнітних зображень у дво- та тривимірному просторі дає корисну інформацію щодо внутрішньої структури та властивостей продуктів.

сигналу буде залежати від густини спінів. Для того, щоб локалізувати сигнал у певній точці простору, необхідно прикласти неоднорідне магнітне поле. Розглянемо випадок, коли цей магнітний градієнт направлений вздовж осі z ; тоді величина магнітного поля визначиться за виразом:

$$B(z) = B_0 + G_z(z). \quad (33.10)$$

Частота прецесії в цьому разі буде залежати від положення на осі z . Застосування однієї частоти або вузької смуги частот $\Delta\omega$ викликає збудження лише тих спінів, які знаходяться в межах вузького шару зразка та для яких виконуються умови резонансу (рис. 33.16). Товщина такого шару дорівнює $\Delta z = \gamma G_z \Delta\omega$. Магнітний z -градієнт прикладають одночасно з $\pi/2$ -імпульсом, завдяки якому всі спіни орієнтуються вздовж осі z , утворюючи вектор намагніченості M_z , який спадає завдяки релаксації. Вздовж осі z також утворюють магнітний градієнт, через що збуджуються спіни в певній смугі, перпендикулярній осі z , для яких виконуються умови резонансу. Причому, зміну магнітного поля вздовж осі z здійснюють поступово, з дискретним інтервалом, крок якого n дорівнює 128 або 256. Далі подають π -імпульс для створення спінової луни. Завдяки x -градієнту отримуються дискретні максимуми спінової луни. Застосування подальшого Фур'є-перетворення дає можливість отримати чорно-біле або кольорове зображення у двовимірному просторі, яке відповідає розподілу густини спінів по цьому простору, тобто магніторезонансне зображення.

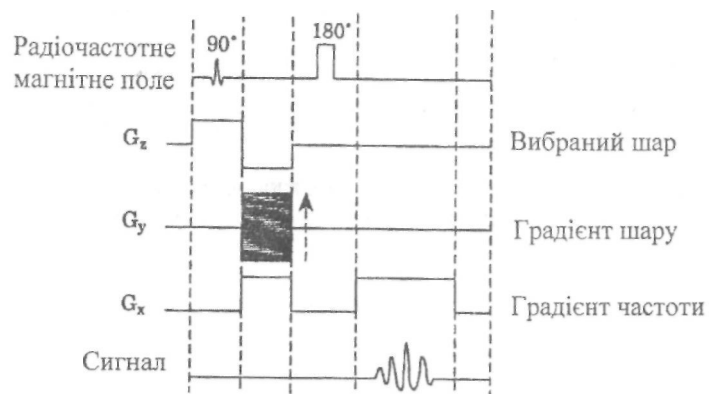


Рис. 33.16. Побудова послідовності двовимірних ЯМР-зображень (пояснення в тексті)

33.6.2. Оцінка якості продуктів

Рослинні продукти. Водень, який є важливим компонентом води, цукрів та олії, присутніх у фруктах та овочах, демонструє інтенсивний ЯМР-сигнал. Техніка ^1H магнітного резонансу була застосована до яблука сорту "Delicious": зміни інтенсивності ЯМР-сигналу по перерізу яблука дозволило вивчити внутрішню структуру яблука, зокрема пучки, ендокарпії, зовнішній контур та дорсальний пучок плодолистика, серцевину з насінням (Wang et al., 1988). Ділянки, що мають водні порожнини, утворюють більш інтенсивний ЯМР-сигнал, оскільки в них присутня вільна вода. Руйнування серцевини фруктів супроводжується збільшенням вільної води та більш яскравими ЯМР-сигналами, тоді як утворення повітряних порожнин характеризується темними плямами в зображеннях завдяки відсутності іонів водню. Вміст рослинного продукту також впливає на інтенсивність ЯМР-сигналу: на рис. 33.17 наведено резонансні максимуми води та олії, присутніх в плодах авокадо, а на рис. 33.18 - максимуми цукру та води в плодах сливи (Chen, 1996). Метод ЯМР-спектрометрії є перспективним під час визначення вмісту цукрів у фруктах та ягодах з тонкою оболонкою, таких як яблука, персики, сливи та вишні; рівень цукру, в свою чергу, корелює з рівнем стиглості продуктів (Singhai et al., 1997).

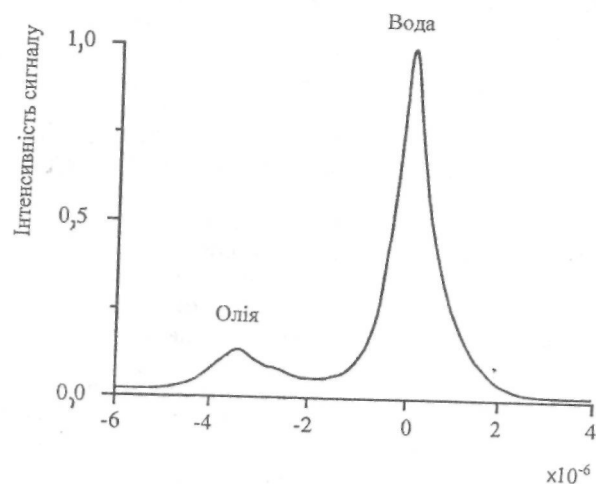


Рис. 33.17. Резонансні максимуми води та олії, присутніх в плодах авокадо (Chen, 1996)

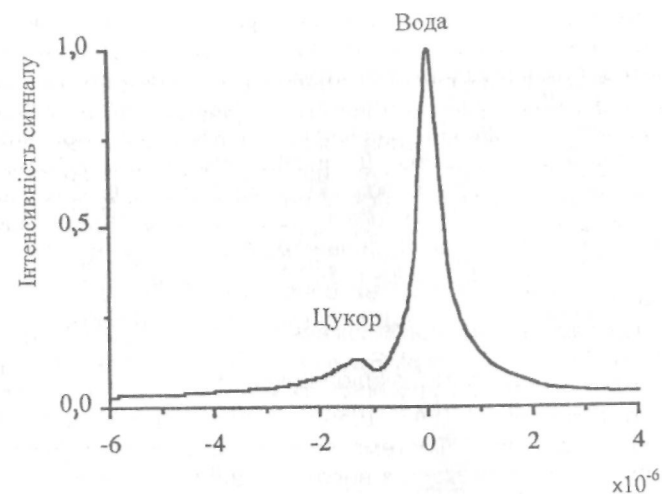


Рис. 33.18. Резонансні максимуми цукру та води в плодах сливи (Chen, 1996)

Вимірювання часу релаксації рослинних продуктів показало, що існує кореляція між часом поздовжньої релаксації T_1 та твердістю і кислотністю зразків груші (Heil et al., 1992), вмістом цукрів у сітчастій дині (Cho et al., 1991). Час поперечної релаксації T_2 корелює з вмістом цукрів у зразках груші (Heil et al., 1992), вишні, винограду, плодах авокадо та апельсинів (Stroshine et al., 1991). Як T_1 , так і T_2 залежать від рівня стиглості помідорів (Kit et al., 1994) та пошкодження цукіні, що викликаються низькими температурами (Wang and Wang, 1992).

Інформативним є такий параметр як спад вільної індукції під час реєстрації спінової луни. ЯМР-спектрометр із робочою частотою 25,7 МГц був застосований для визначення вм'ятин на поверхні ягід вишні діаметром до 16 мм, які зменшували амплітуду та змінювали форму спаду вільної індукції (Tollner, 1990). Амплітуда максимумів спінової луни корелює з вмістом цукрів вишні (Ray et al., 1993), рівнем води, цукрів та олії в авокадо (Chen et al., 1993).

Багато уваги приділяється отриманню ядерних магнітних зображень фруктів та овочів. ЯМР-зображення є більш чіткі та контрастні порівняно з звичайними фотографіями продуктів (рис. 33.19); цілком можлива візуалізація внутрішньої структури продукту та появи в ньому вм'ятин різного розміру (рис. 33.20). Епідермальні області цукіні, що зазнали впливу низьких температур, демонструють більш інтенсивні ЯМР-сигнали порівняно з контрольними зразками (рис. 33.21), що можна пояснити

збільшенням рухливості води та інтенсифікацією дифузійних процесів при охолодженні (Wang and Wang, 1989). За допомогою ЯМР-спектрометра з надпровідним магнітом із робочою частотою 85,53 МГц було отримано ЯМР-зображення яблук, персиків, груш, цибулі, олив, слив, апельсинів, помідорів, ананасів, авокадо та огірків (Chen et al., 1989). Ці зображення надають цінну інформацію щодо розташування насіння та пор, наявності порожнин, пошкоджень із боку шкідників, вм'ятин та сухих ділянок. Крім того, можна було оцінити збільшення рівня вільної води в помідорах та ананасах, а також олії в авокадо протягом дозрівання продуктів. Типове ЯМР-зображення дині наведено на кольоровій вкладці.

Багато дослідників вивчали можливість застосування техніки ^1H магнітного резонансу на конвеєрі. Було розроблено систему, яка поєднала конвеєр з ЯМР-спектрометром, між магнітними полюсами якого проходили фрукти (Chen et al., 1995). Швидкість руху фруктів могла змінюватися від 50 до 250 мм/с. Система давала можливість оцінювати вміст води та олії в плодах авокадо з високим рівнем достовірності. Слід зауважити, що на ЯМР-системи, що працюють у поточному режимі, впливають на розташовані поруч метали та матеріали, що містять водень; на результати оцінки якості впливає вільна вода на поверхні фруктів; приймальна котушка повинна бути ретельно заекранована від зовнішніх магнітних полів; зразок необхідно перед вимірюваннями намагнітити протягом декількох секунд.

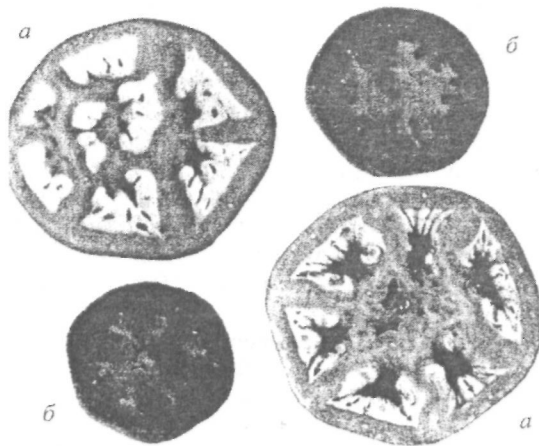


Рис. 33.19. Порівняння ЯМР-зображень продуктів (а) з їх звичайними фотографіями (б)

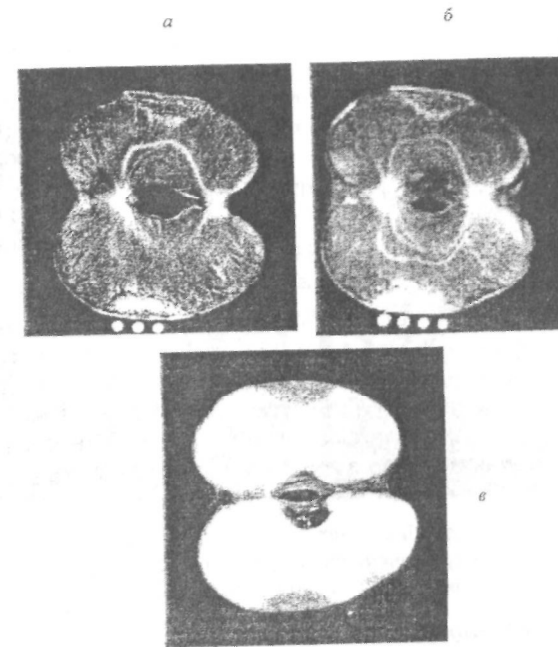


Рис. 33.20. Візуалізація внутрішньої структури продукту та появи в ньому вм'ятин різного розміру:
а - кількість пікселів 512x512; б - кількість пікселів 128x128;
в - звичайна фотографія (Chen et al., 1989)

М'ясо та м'ясні продукти. В результаті фосфорилювання (ферментативного утворення фосфорнокислих органічних ефірів) м'ясо містить сполуки, які можуть бути благодатними об'єктами для техніки реєстрації ^{31}P ЯМР-сигналів. Багато робіт (Spectroscopic Techniques..., 1994) у цьому напрямі сконцентровані на дослідженнях змін, що відбуваються у м'ясі протягом післязабойного періоду внаслідок зростання та розпаду фосфатних сполук разом зі змінами рівня рН у міжклітинному просторі. Кількісні оцінки цього процесу, отримані за допомогою техніки ЯМР та в результаті ферментативного аналізу, демонструють високий рівень кореляції. Застосування ^{31}P ЯМР-спектроскопії дало можливість оцінити наявність фрагментів кісток у м'ясі (Bellmer and Morgan, 1995). Як видно з рис. 33.22, ЯМР-спектри кісток та курячого м'яса відрізняються істотно амплітудою та напівшириною спектральних смуг.

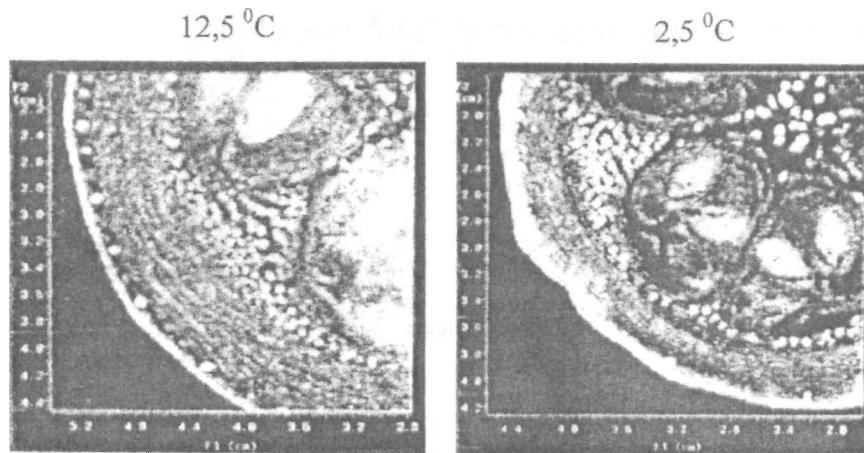


Рис. 33.21. Наявність більш інтенсивних ЯМР-сигналів цукні, що зазнали впливу низьких температур (2.50), порівняно з контрольними зразками (12,5°C)

Результати ЯМР-дослідження м'яса, замороженого негайно після забою, довели, що метаболічні зміни відбуваються у м'ясі в десять разів повільніше порівняно зі зразками свіжого м'яса. Техніка реєстрації ^{13}C ЯМР-сигналів була застосована для вимірювання лактату та креатину, а ^{35}Cl сигналів - для вивчення взаємодії іонів хлору з м'ясом у присутності триполіфосфату.

Відомо, що сіль NaCl широко застосовується для підвищення якості м'яса, зокрема його водозв'язувальної здатності; крім того, сіль запобігає росту мікрофлори в м'ясних продуктах. Але надлишок солі небезпечний для здоров'я споживачів. Через це проблема точного визначення іонів Li^+ та Cl^- у тканині є вкрай важливою. Техніка ^{23}Na та ^{35}Cl ЯМР-спектроскопії дозволила отримати інформацію щодо розподілу цих іонів у тканинах засоленних продуктів - свинини та копченого лосося (Renou et al., 2003).

Молоко. Вивчення складу молока за допомогою техніки ЯМР в основному проводили за допомогою аналізу спектрів ядер ^{31}P , ^{43}Ca та ^{113}Cd , оскільки застосуванню ядер ^1H заважала присутня у молоці вода. Експерименти з ^{31}P проводили з метою ідентифікації мобільних фосфорильованих компонентів - таких як фосфосеринові залишки казеїну, фосфати цукру, гліцеролфосфорилхолін та фосфокреатин, а також вивчення впливу нагрівання та рівня рН на спектри ЯМР. Хімічні зсуви спектральних ліній ЯМР дуже чутливі до концентрації цих компонентів.

Застосування ^{43}Ca дозволило досліджувати вільні та зв'язані іони Ca^{2+} у нагрітих розчинах молока шляхом вимірювання ширини спектральних ліній, хімічних зсувів та інтенсивності ЯМР-сигналів. Ядра ^{113}Cd є перспективними заміниками ^{43}Ca завдяки спіну $I = 1/2$ та більш високій порівняно з ^{43}Ca ($I = 7/2$) сприйнятливості (SpectroscopicTechniques..., 1994).

Інфрачервоні аналізатори, що використовуються для визначення основних компонентів молока, неспроможні відрізнити міцели казеїну від розчинних білків. Застосування ЯМР-релаксометрії молока показало, що релаксаційні параметри таких компонентів молока як розчинні білки, міцели казеїну, жири та вода відрізняються, що дає можливість визначити концентрацію казеїну - параметра, важливого при виробництві молочних продуктів.

ЯМР-техніка є перспективною з точки зору вивчення механізмів та характеру молекулярних змін, які супроводжують процеси охолодження, висушування та старіння молочних продуктів; крім того, є можливим детектування фальсифікованих сироваткових білків при виготовленні молочної пудри.

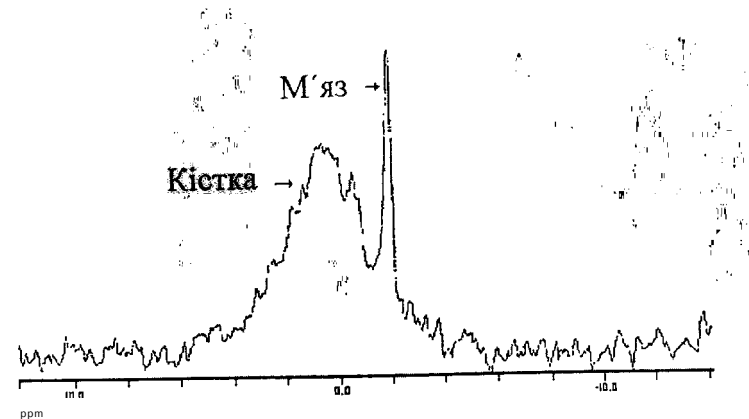


Рис. 33.22. ЯМР-спектри кісток та курячого м'яса

Яйця. Техніка отримання ядерних магнітних зображень може надати наочну інформацію щодо таких об'єктів, які знаходяться у пластикових, металевих або природних твердих упаковках. Досліджено характер зміни інтенсивності ЯМР-сигналу курячого яйця в залежності від нагрівання: доведено, що процес варіння призводить до послаблення ЯМР-сигналу, що можна пов'язати з утворенням більш густої внутрішньої структури та з більш інтенсивним зв'язуванням води через теплову де-

натурацію білків яйця (Ruan and Chen, 2001). Метод ЯМР-спектроскопії дозволяє проводити локальні дослідження білка, жовтка та латєбри, не розбиваючи яйця (рис. 33.23). На рис. 33.24 наведено ЯМР-спектри цих компонентів яйця. Видно, що жовток містить багато жирів (ліпідів), але мало води, чого не можна сказати про білок та латєбру; втім, форми спектральних ліній води у спектрах білка та латєбри відрізняються.

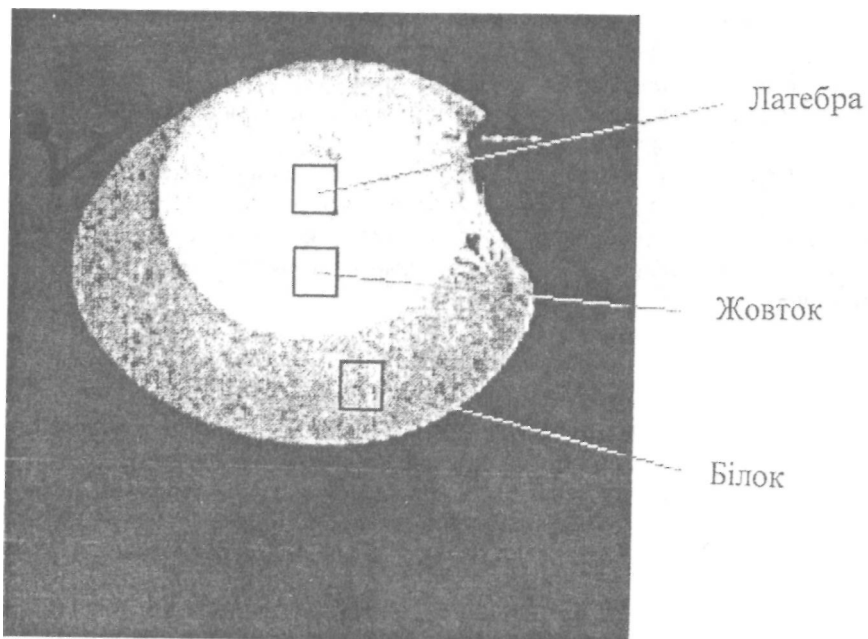


Рис. 33.23. ЯМР-спектрометрія білка, жовтка та латєбри в непошкодженому яйці

Декілька слів щодо вартості ЯМР-обладнання. В цілому, сучасні ЯМР-спектрометри, що застосовуються в лабораторних умовах для аналізу зразків розміром до 30 мм, коштують близько 50000 доларів. Вартість систем отримання ЯМР-зображень варіює від 250000 до 500000 доларів.

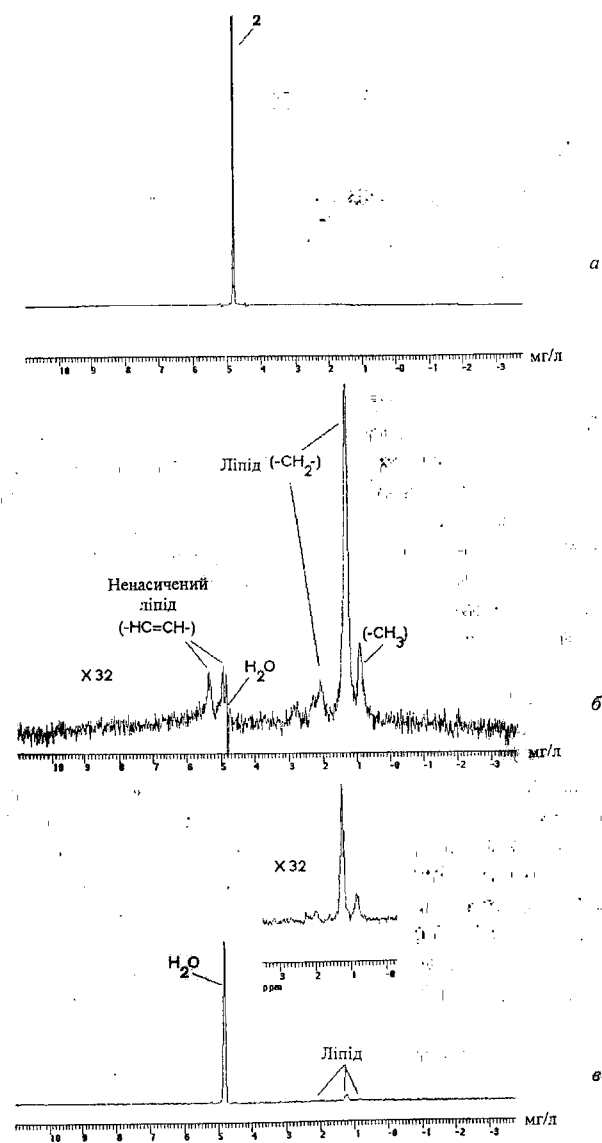


Рис. 33.24. Співставлення спектрів ЯМР: а - білка; б - жовтка; в - латєбри



34. РЕНТГЕНІВСЬКІ МЕТОДИ

34.1. РЕНТГЕНІВСЬКЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ

Рентгенівське випромінювання - це електромагнітне іонізуюче випромінювання, що займає спектральну область між гама- та ультрафіолетовим випромінюванням у межах довжин хвиль від 10^{-14} м до 10^{-7} м.

Властивості рентгенівського випромінювання. Рентгенівське випромінювання підпорядковується законам електромагнітного випромінювання, а саме: швидкість його поширення становить $3 \cdot 10^8$ м/с у вакуумі; йому притаманні явища заломлення, дифракції, відбивання та поляризації; воно характеризується такими ж співвідношеннями між частотою, довжиною хвилі та енергією, як і випромінювання інших спектральних областей; слід відмітити, що завдяки своїй високій енергії рентгенівське випромінювання може взаємодіяти з речовиною та вилучати з атомів електрони, утворюючи іони (через це воно є іонізуючим), а також здатне руйнувати живі клітини завдяки біологічним реакціям, внаслідок яких розриваються ковалентні зв'язки.

Джерела рентгенівського випромінювання. Найбільш поширеним джерелом рентгенівського випромінювання є *рентгенівська трубка*, яка є скляним балоном з двома електродами, заповненим газом при невисокому тиску (рис. 34.1). До електродів прикладена висока (50-250 кВ) напруга, завдяки якій газ у трубці іонізується, а електрони, що утворюються через іонізацію, прискорюються та бомбардують металевий анод (мішень), який висилає рентгенівське випромінювання. Ефективність утворення рентгенівського випромінювання підвищується із збільшенням атомного номера Z мішені; саме тому поширеним матеріалом для анода є вольфрам ($Z = 74$). Якщо до електродів прикладена різниця потенціалів U , то енергія електронів в трубці дорівнює $E = eU$, де e -заряд електрона. Одиниця вимірювання енергії електронів - eV ($1 eV = 1,60201 \cdot 10^{-19}$ Дж).

Взаємодія рентгенівського випромінювання з речовиною. Під час проходження рентгенівського випромінювання через шар речовини товщиною χ його початкова інтенсивність I_0 зменшується за рахунок поглинання та розсіювання до величини $I = I_0 e^{-\mu \chi}$, де μ - коефіцієнт ослаблення. В довгохвильовій області переважає поглинання рентгенівського випромінювання, тоді як в короткохвильовій - його розсіювання.

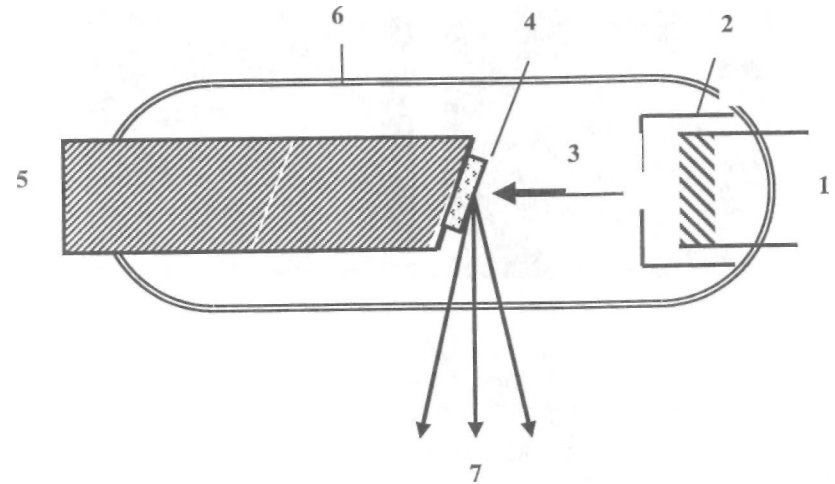


Рис. 34.1. Рентгенівська трубка, яка є скляним балоном з двома електродами, заповнений газом при невисокому тиску: 1 - катод; 2 - фокусуючий циліндр; 3 - потік електронів; 4 - мішень; 5 - анод; 6 - скляний балон; 7 - рентгенівське випромінювання

34.2. РЕНТГЕНІВСЬКІ МЕТОДИ ОЦІНКИ ЯКОСТІ ПРОДУКТІВ

Найбільш доцільно використовувати рентгенівське випромінювання для дослідження та оцінки внутрішньої структури сільськогосподарських продуктів. Інтенсивність випромінювання, яке пройшло через продукт, залежить від інтенсивності I_0 випромінювання, що падає на продукт, від густини та розмірів продукту. Домінуючим компонентом, що визначає поглинання рентгенівського випромінювання продуктом, є вода. Анатомічні та фізіологічні зміни тканини продуктів впливають на їх якість, причому такі зміни як руйнування клітин, гідратація, дегідратація, хімічні перетворення, внутрішній розпад, пом'якшення та пошкодження з боку шкідників погіршують якість продуктів. Зміни густини продуктів пов'язані з внутрішніми дефектами продуктів.

Для оцінки якості продуктів застосовують два рентгенівських методи. Перший базується на реєстрації інтенсивності рентгенівського випромінювання, що проходить через продукт та поглинається його тканиною. Довжина шляху, що пройдена випромінюванням, збільшується від краю до середини продукту, де інтенсивність випромінювання найменша. Типове рентгенівське зображення продуктів (цибулі) наведено на рис. 34.2.

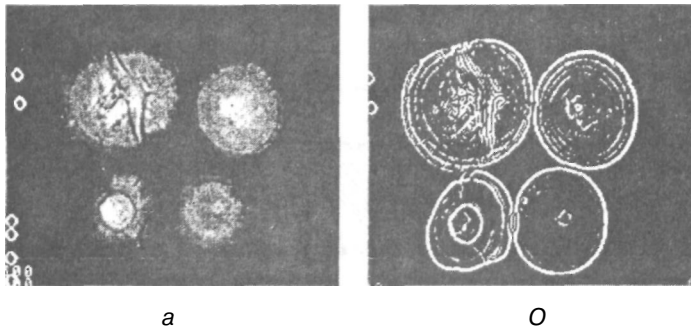


Рис. 34.2. Типове рентгенівське зображення цибулі:
а - звичайне зображення; б - зображення, отримане
із застосуванням фільтрів для підкреслення деталей

Другий метод передбачає реалізацію рентгенівської комп'ютерної томографії (КТ). Основна ідея томографії (від *tomos* - шар) полягає в круговому просвічуванні об'єкта рентгенівським випромінюванням із подальшою побудовою пошарового зображення цього об'єкта за допомогою комп'ютера. Сучасний рентгенівський томограф складається з джерела рентгенівського випромінювання та набору детекторів, розташованих по колу навколо об'єкта, причому передбачається можливість обертання джерела випромінювання навколо об'єкта (рис. 34.3). Коли рентгенівське випромінювання проходить через речовину, воно частково поглинається, а його інтенсивність зменшується завдяки коефіцієнту ослаблення μ , який залежить від складу та густини речовини. Комп'ютер використовують для побудови зображення поперечного перерізу об'єкта, яке є розподілом μ по цьому перерізу. Ослаблення μ рентгенівського випромінювання продуктом залежить від наявності твердої речовини ($\mu_{тр}$) та води ($\mu_{в}$), а також від енергії випромінювання: для невеликих продуктів достатньо енергії 5-15 кВ, тоді як для великих необхідно використовувати випромінювання з енергією до 120 кВ.

Як приклади можливих застосувань рентгенівських методів можна навести можливість оцінки рівня стиглості помідорів та латуку, детектування наявності порожнин у картоплі, вм'ятини в яблуках, поглиблень у персиках, пошкоджень від заморожування в цитрусових, кільцеподібної гнилі в цибулі, грануляцію в апельсинах, осередків зараження комахами в горіхах (Abbott, 1997, Gunasekaran, 2001). Типове зображення продуктів (яблук), отримане за допомогою рентгенівської комп'ютерної томографії, наведено на рис. 34.4. Крім того, рентгенівські методи дають можливість детектувати наявність у продуктах фунгових грудок, каміння, металевих предметів тощо.

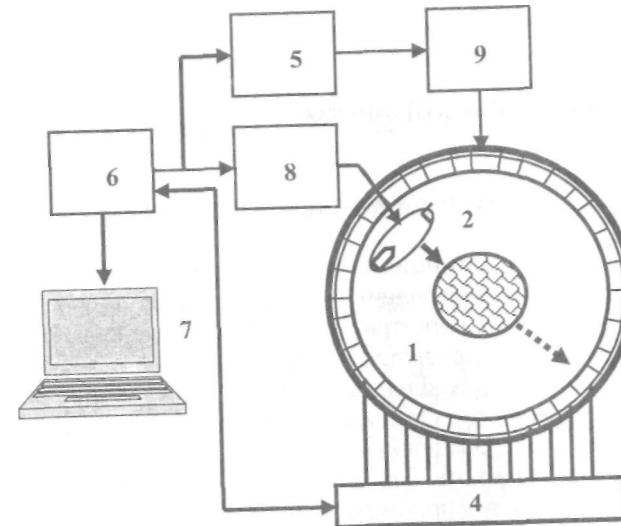


Рис 34.3 Сучасний рентгенівський томограф:
1 - продукт; 2 - рентгенівська трубка; 3 - детектори; 4 - сканер
детекторів; 5 - блок контролю живлення; 6 - блок синхронізації,
7 комп'ютер; 8 - блок управління положенням трубки,
9 - блок живлення



Рис 34.4 Типове зображення яблук, отримане за допомогою
рентгенівської комп'ютерної томографії

-Застосування рентгенівського сканування на конвеєрі забезпечує неруйніне детектування залишків кісток діаметром до 0,5 мм у тіл, риби (Botta, 1995).



35. ВИМІРЮВАННЯ АРОМАТУ

35.1. МЕТОДИ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ

35.1.1. Принципи мас-спектрометрії

Техніка розділення іонізованих молекул і атомів згідно їх мас, яка базується на дії магнітних і електричних полів на пучки іонів, що летять у вакуумі, називається *мас-спектрометриєю*. Сукупність значень мас m іонів, що аналізуються, та їх відношень до величини заряду z , тобто m/z , називається *мас-спектром*. Отримання мас-спектра пов'язано з такими процесами як іонізація, розділення іонів та їх детектування. Наявність іонів у мас-спектрі оцінюють шляхом порівняння з інтенсивністю найбільш поширеного іона, яку приймають за 100%.

Нагадаємо, що *ізотопи* – це різновиди даного хімічного елемента, що мають однаковий електричний заряд ядра, але відрізняються масами ядер (тобто числом нейтронів). Багатоізотопні елементи, такі як Cl , Br , S характеризуються розподілом ізотопів по мас-спектру. Наприклад, мас-спектр HCl містить 100% іонів $[^{35}Cl]^-$ та 32% іонів $[^{37}Cl]^-$.

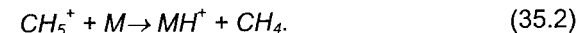
Прилад, призначений для розділення іонів відповідно їх відношенню m/z , називається *мас-спектрометром*. Основними елементами мас-спектрометрів є джерело іонів, аналізатор мас і детектор. Є два класи мас-спектрометрів. Перший – *статичний* мас-спектрограф – це прилад, який здатний розділяти іони у газовій фазі відповідно їх масам або відношенню маси до заряду (m/z). Другий – *динамічний* мас-спектрометр – здійснює детектування наявності іонів певного відношення m/z за допомогою резонансної техніки без їх розділення.

Відрізняють два основних типи іонізації молекул речовини, що аналізуються.

Електронна іонізація (EI) передбачає введення пари зразка в іонізаційну камеру, в якій створюється вакуум близько 10^{-6} мм рт. ст., бомбардування молекули M зразка електроном e^- , що утворюється нагрітою ниткою та прискорюється електричним полем. Цей процес супроводжується реакцією утворення іона M^+ :



Хімічна іонізація (CI) базується на випаровуванні зразка в іонній плазмі, що утворюється внаслідок бомбардування електронами певного газу (метану чи аміаку) при тиску 0,1-1 мм рт. ст. Плазма містить такі іони як CH_5^+ , $C_2H_5^+$ та NH_4^+ . Ці іони взаємодіють із молекулою зразка з утворенням іонів:



35.1.2. Статичний мас-спектрометр

Статичний мас-спектрометр складається з системи підготовки речовини, в якій вона перетворюється в газ; пристрою для іонізації молекул газу; засобу виділення іонів певного знаку з плазми та їх прискорення в даному напрямку; дисперсійного елемента, здатного розділити у просторі або у часі іони певного відношення m/z ; детектора, який спроможний кількісно оцінювати іони даного масового числа (сумарної кількості нейтронів і протонів), які проходять крізь вхідну апертуру; вакуумної установки; системи обробки, аналізу та реєстрації інформації.

Відомо, що якщо частинка з зарядом z проходить крізь однорідне поле, то на неї діє сила Лоренца, під впливом якої частинка буде рухатися по криволінійній траєкторії. Баланс сил описується рівнянням:

$$\frac{mV^2}{r} = zVB, \quad (35.3)$$

де m – маса частинки; z – її заряд; V – швидкість руху частинки; r – радіус кривизни траєкторії; B – магнітна індукція.

З останнього рівняння можна отримати вираз:

$$\frac{m}{z} = r \frac{B}{V} \quad (35.4)$$

Радіус r задається конфігурацією магніту. Для спостереження іонів із певним відношенням m/q треба змінювати або швидкість руху V частинки, яка залежить від прискорюючого потенціалу, або магнітну індукцію B , яка визначається електричним струмом, що пропускається крізь обмотку магніту. Типові конструкції магнітної системи мас-спектрометра наведено на рис. 35.1.

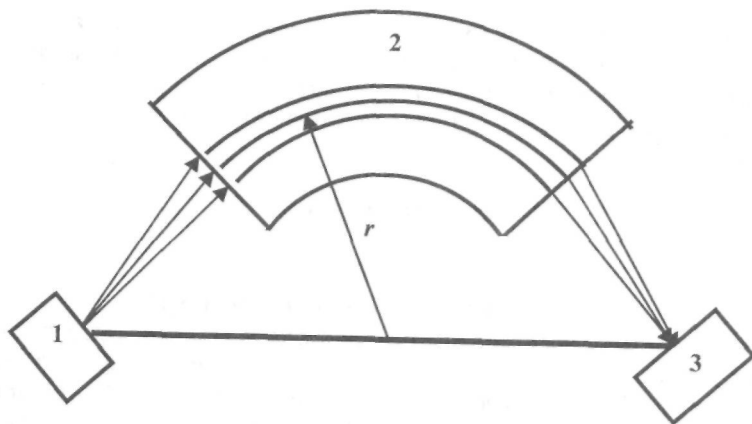


Рис. 35.1. Типова конструкція магнітної системи мас-спектрометра: 1 - джерело іонів; 2 - магнітна система; 3 - колектор

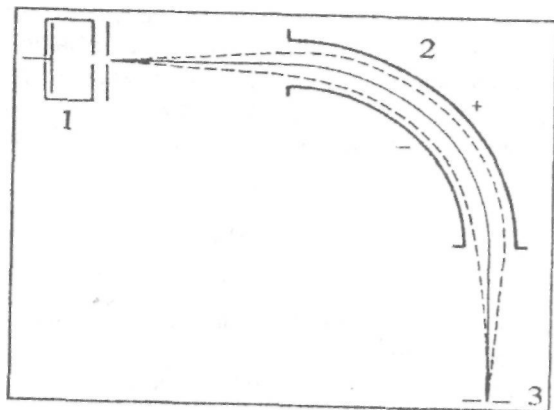


Рис. 35.2. Електричний дискримінатор:

1 - джерело іонів; 2 - конденсатор із криволінійною конфігурацією; 3 - щілина

Електричний дискримінатор складається з конденсатора, пластини якого мають криволінійну конфігурацію (рис. 35.2). Розділення заряджених частинок описується рівнянням:

$$\frac{mV^2}{r} = zE, \quad (35.5)$$

де E - напруженість електричного поля.

Звідси:

$$\frac{m}{z} = r \frac{E}{V^2}. \quad (35.6)$$

Таким чином, іони, які проходять послідовно крізь системи магнітного й електричного відхилення, розділяються у просторі відповідно величинам відношення m/z .

35.1.3. Динамічний мас-спектрометр

У мас-спектрометрах цього класу для розділення іонів з різними m/z використовують різні часи прольоту іонами певної відстані і дію на іони імпульсних або радіочастотних електричних полів із періодом меншим або рівним часу прольоту іонів крізь аналізатор. Типовим прикладом динамічного приладу є *квадрупольний мас-аналізатор* (рис. 35.3), який складається з чотирьох паралельних металевих стержнів, що утворюють квадрупольний конденсатор. Між парами цих стержнів прикладені постійна і радіочастотна напруги. Пучок іонів вводиться в вакуумну камеру вздовж осі квадруполя. При фіксованих значеннях частоти ω і амплітуди U_0 напруги змінного поля тільки іони з певними значеннями m/z мають амплітуду коливань, яка не перевищує у поперечному напрямку відстані $2r$ між стержнями. Саме ці іони за рахунок початкової швидкості проходять крізь мас-аналізатор і реєструються на його виході.

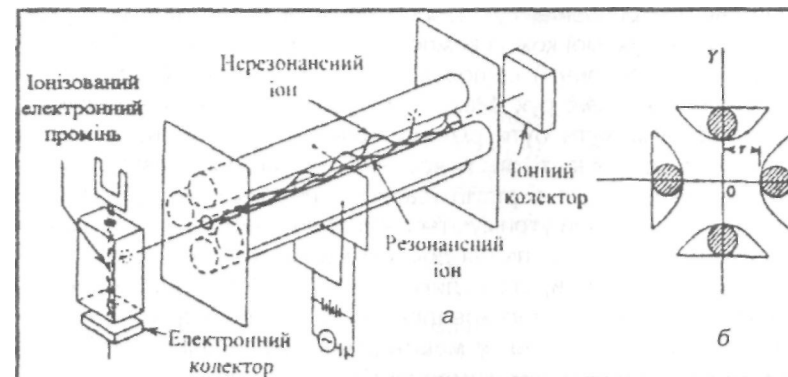


Рис. 35.3. Квадрупольний мас-аналізатор:

а - конструкція; б - геометричне розташування стержнів у квадруполі

Рівняння руху цих іонів має вигляд:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \left[\left(\frac{2z}{mr^2} \right) \cdot (U_{cm} + U_{pc} \cdot \cos\omega t) \right] x = 0. \quad (35.7)$$

Тут U_{cm} і U_{pc} – напруги сталого і радіочастотного полів відповідно. Крізь квадруполь проходять іони, які задовольняють умові:

$$m = \frac{aU_{cm}}{\omega^2}, \quad (35.8)$$

де a – стала приладу; ω – частота радіочастотного поля.

35.2. МЕТОДИ ХРОМАТОГРАФІЇ

35.2.1. Принципи хроматографії

Хроматографія - це метод розділення, знаходження і визначення речовин, оснований на неоднаковості їх поведінки в системі із двох фаз, які не змішуються, - *рухомій* і *нерухомій*. Рухомою фазою може бути рідина (розчин суміші речовин, що аналізуються) або газ (суміш газів), нерухомою (або стаціонарною) - тверда речовина або рідина, адсорбована на твердій речовині, що називають *носієм*. Під час руху рухомої фази вздовж нерухомої кожна компонента суміші осідає (сорбується) на нерухомій фазі (сорбенті) відповідно до матеріалу сорбенту, затримується і сповільнює свій рух. Механізми осідання компонентів суміші на нерухомій фазі можуть бути різними (рис. 35.4): розчинена речовина адсорбується (поглинається) поверхнею нерухомої фази; розчинена речовина розчинюється в рідкій фазі, що покриває поверхню твердої речовини; рухомі аніони утримуються катіонами, що ковалентно з'єднані з нерухомою фазою; відділення дрібних молекул, які проникають через пори частинок речовини, від великих; спорідненість одних молекул суміші другим молекулам, що ковалентно зв'язані з нерухомою фазою. Через те, що різні компоненти мають різну спорідненість, відбувається просторове розділення цих компонентів - деякі компоненти затримуються на початку шляху, інші просуваються уперед тощо. Перше таке розділення хлорофілу на компоненти спостерігав у 1903 році М.С. Цвет. Оскільки різні компоненти відрізнялись кольором, метод був названий *хроматографією*.

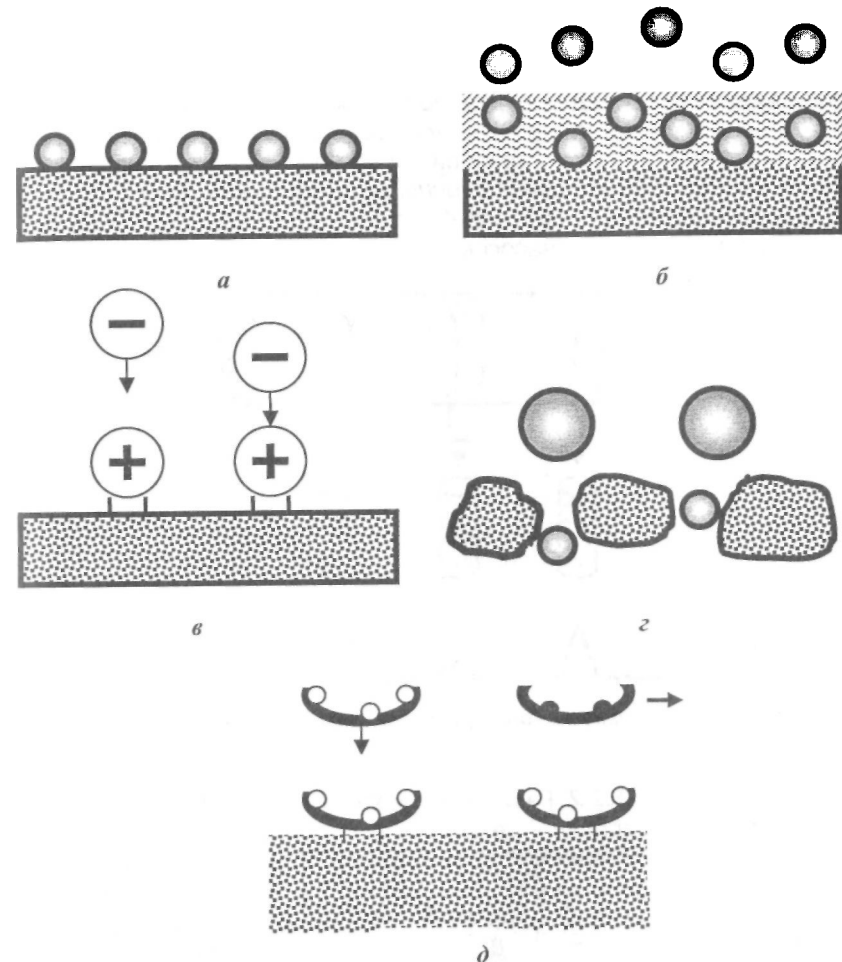


Рис. 35.4. Механізми осідання компонентів суміші на нерухомій фазі: а - розчинена речовина адсорбується (поглинається) поверхнею нерухомої фази; б - розчинена речовина розчинюється в рідкій фазі, що покриває поверхню твердої речовини; в - рухомі аніони утримуються катіонами, що ковалентно з'єднані з нерухомою фазою; г - відділення дрібних молекул, які проникають через пори частинок речовини, від великих; д - спорідненість одних молекул суміші другим молекулам, що ковалентно зв'язані з нерухомою фазою

У процесі *колонкової хроматографії* речовина, що аналізується, залучається потоком рідини (*елюенту*) через колонку, заповнену порошком сорбенту. Окремі компоненти затримуються на різних ділянках колонки і можуть бути виділені для подальшого хімічного аналізу (рис. 35.5). У процесі хроматографії рухомою фазою служить органічний розчинник, нерухомою - вода, адсорбована на носії. Одним із перспективних є метод *високоєфективної рідинної хроматографії*, який базується на прискоренні процесу хроматографування під впливом тиску. Для цього рідинна фаза вводиться насосом.

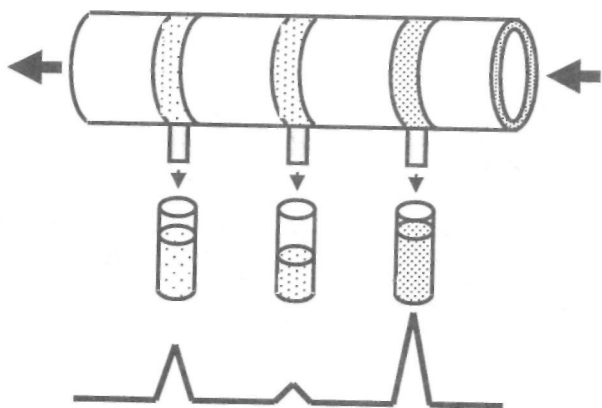


Рис. 35.5. Принцип колонкової хроматографії (пояснення в тексті)

35.2.2. Газова хроматографія

Газова хроматографія - це аналітична техніка розділення речовини на компоненти, в основному леткі речовини. Схему типового газового хроматографа наведено на рис. 35.6. Зразок 1 у газовій фазі подається в колонку через інжектор 2 - порожній скляний циліндр, у якому підтримується певна температура. Довжина інжектора становить близько 10 см, а внутрішній діаметр - 4 мм. Як рухома фаза використовується інертний газ - гелій, водень або азот. Компоненти розділяються між стаціонарною (твердою чи рідкою) фазою та рухомою фазою (газом). Основною частиною газового хроматографа є спіральна або капілярна колонка 3, внутрішня поверхня якої може бути покрита носієм - полізілоксаном, поліетилен гліколем або поліефірними полімерами. Спіральна колонка має довжину 1,8-3,6 м та внутрішній діаметр 2,2 мм. Виконуються вони з металу або скла; заповнюються твердим порошком. Леткі компоненти 4 рухаються в хроматографі як гази завдяки тому, що

вони є дійсно газами або через нагрівання та випаровування речовини в інших станах; з цією метою використовують піч 5. Колонка може бути й непокрита; вважається, що роздільна здатність R такої колонки (через малий внутрішній діаметр такі колонки є капілярними) покращується, оскільки вона залежить від довжини колонки ($R = \text{корінь з } L$). Капілярні колонки виконують із вапняно-натрієвого скла, боросилікату або плавленого кварцу (останній матеріал став особливо поширеним протягом останніх років). Величина внутрішнього діаметру таких колонок дорівнює 0,10 мм; 0,25; 0,35; 0,53 або 0,75 мм, а довжина відповідає стандартним значенням: 10 м, 25, 30, 50 та 60 м. Основними критеріями селективного розділення компонентів є полярність речовини, що аналізується; полярність стаціонарної фази; селективність стаціонарної фази відповідно до певних типів молекул речовини; стабільність стаціонарної фази. Товщина плівки стаціонарної фази впливає на її здатність утримувати зразок, ефективність відбору компонентів, роздільну здатність, поверхневу інертність та затримання компонентів. Плівки можуть бути тонкими (0,1-0,2 мкм), середніми (0,5-1,5 мкм) та товстими (3-5 мкм). Тонкі плівки найкращі з точки зору отримання високої роздільної здатності, тоді як товсті бажано використовувати із компонентами, що мають низьку температуру кипіння, характеризуються полярністю та високою поглинальною здатністю. Аналіз компонентів відбувається завдяки детектору 6 та системі реєстрації 7.

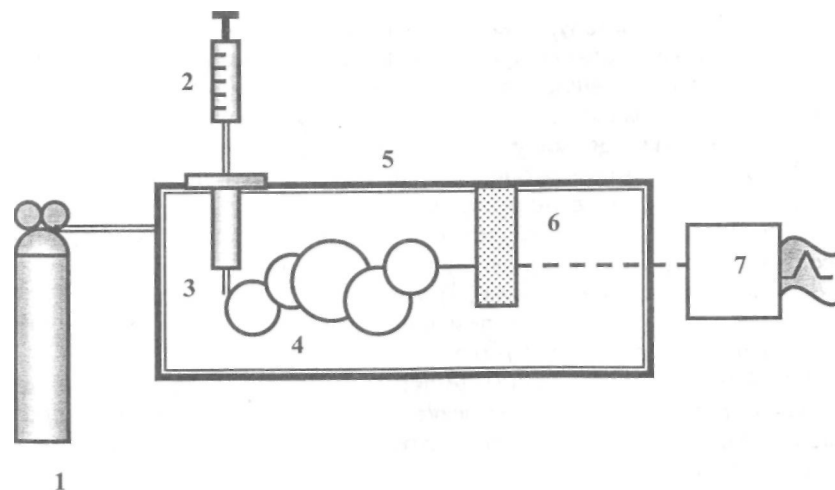


Рис. 35.6. Схема типового газового хроматографа (пояснення в тексті)

Важливим параметром колонки є час утримання, який визначається за формулою (Farwell, 1997):

$$t_{\text{упр}} = \frac{L}{\bar{\mu}} (1 + k_z), \quad (35.9)$$

де L – довжина колонки; $\bar{\mu}$ – середня швидкість газу, що є носієм; k_z – здатність виділення останнього компонента.

Колонка розміщена у печі, в якій досягається температура від кімнатної до 440°C ; можливе використання низьких температур. Після проходження колонки всі компоненти досягають детектора, який внаслідок взаємодії з компонентом генерує сигнал. Амплітуда сигналу залежить від кількості певного компонента. Чутливість компонентів варіює від 10^{-15} до 10^{-6} г окремого компонента. Сигнал із виходу детектора записується системою реєстрації як хроматограма – залежність амплітуди сигналу від часу.

35.2.3. Надкритична рідинна хроматографія

Розглянемо газ, що заповнює певний об'єм. Нагріємо цей газ до температури, що перевищує температуру його кипіння, та відрегулюємо об'єм так, щоб тиск став рівним 1 атм. Далі, якщо ізотермічно (при сталій температурі) стискувати газ, то тиск буде зростати доти, доки не почнеться конденсація газу. Тиск газу при цьому стане рівним тиску пари рідини. Цей момент ознаменується появою двох фаз речовини: пари та рідини. Подальше зменшення об'єму призведе до зменшення маси пари та збільшення маси рідини. Тиск вже не буде змінюватися, оскільки пара та рідина знаходяться у стані рівноваги при сталій температурі.

Якщо провести цей процес при трошки більшій температурі, тиск, при якому досягається стан рівноваги, буде дещо більшим. Але, врешті-решт, можна досягнути такої ситуації, коли відмінності у фізичних властивостях між парою та рідиною зникають; густина насиченої пари та рідини становляться однаковими, границя між ними зникає (рис. 35.7). Найбільша температура, при якій пара та рідина співіснують, називається *критичною температурою*.

При більшій, ніж критична, температурі речовина існує у стані *надкритичної рідини*. Подальше стискування цієї рідини приведе до збільшення її густини; вона буде більш схожою на рідину, хоча деякі властивості газів залишаються.

Деякі фізичні та хімічні властивості надкритичних рідин привертають до них інтерес як до можливих рухомих фаз у хроматографії. До таких

речовин можна віднести ксенон, двоокис вуглецю, закис азоту, гексафторид сірки, аміак, двоокис сірки, воду, л-пентан, метанол (Chester, 1997). Серед них найбільшу популярність набув двоокис вуглецю.

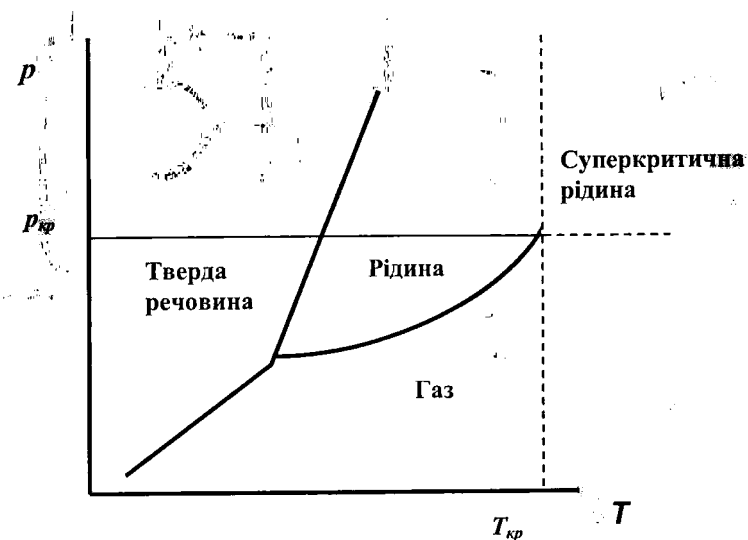


Рис. 35.7. Критична точка двофазової рівноваги рідина-газ як кінцева точка на кривій випаровування, що характеризується критичними значеннями тиску $p_{кр}$ та температури $T_{кр}$

Здатність надкритичних рідин розчинювати речовини залежить від густини, яка у свою чергу визначається температурою та тиском. Під час використання надкритичних рідин як рухомих фаз використовують програмувану на комп'ютері зміну тиску в часі при постійній температурі, що дає можливість варіювати виділення того чи іншого компонента речовини, що аналізується.

Схему типового капілярного хроматографа на основі надкритичної рідини наведено на рис. 35.8. Комп'ютер 1 забезпечує програму зміни тиску, що утворюється помпою 2. Речовину, що аналізують, подають у розподільник 3, у який подають надкритичну рідину через інжектор 4. Компоненти зразка розділяються у кварцовому капілярі 5, розміщеному у пічці 6. Вихід капілярної колонки поєднаний із детектором 7.

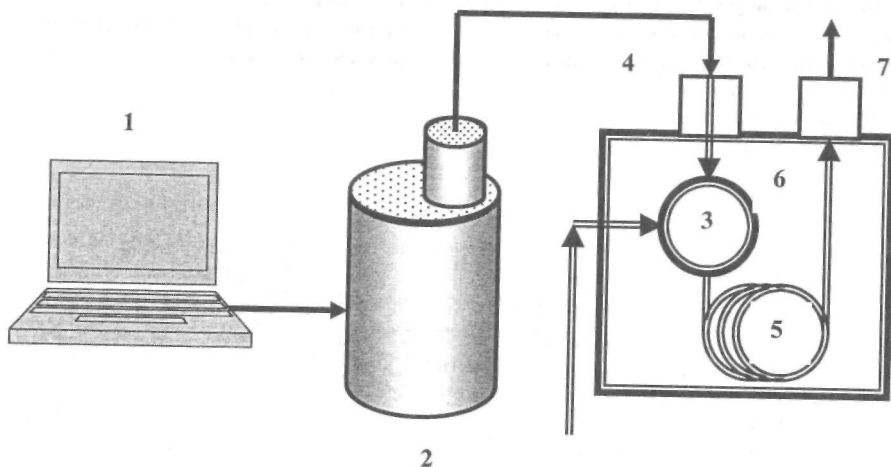


Рис. 35.8. Схема типового капілярного хроматографа на основі надкритичної рідини (пояснення в тексті)

35.3. КОМБІНАЦІЯ ХРОМАТОГРАФІЧНИХ ТА МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНИХ МЕТОДІВ

35.3.1. Комбінація методів хроматографії та мас-спектрометрії

Комбінація методів хроматографії (ХГ) та мас-спектрометрії (МС) дозволяє поєднати хроматографічне розділення компонентів суміші з мас-спектрометричною ідентифікацією окремих компонентів.

Поєднання газової хроматографії з мас-спектрометрією дає можливість реалізувати інжекцію газової суміші, що аналізується, в колонку газового хроматографа, де компоненти розділяються внаслідок взаємодії з колонкою. Розділені компоненти подаються на вхід мас-спектрометра, який реєструє мас-спектр кожного компонента. Основна проблема, яка виникає при цьому, пов'язана з тим, що мас-спектрометр працює при високому вакуумі, тоді як хроматограф використовує гелій як носій при атмосферному тиску. Цей газ впливає на процес іонізації та переважує вакуумні насоси. Подолати ці труднощі можна за рахунок використання капілярних колонок або детекторів, нечутливих до газів із малою молекулярною вагою.

Поєднання рідинної хроматографії з мас-спектрометрією є більш складною задачею. Схему типової ХГ-МС системи наведено на рис. 35.9. Через отвір 1 на поверхні стрічки 2, що виконується з нержавіючої сталі або інертного полімера, відкладається *елюат* - екстракт з адсорбенту

(див. рис. 35.4). Він рухається зі швидкістю 1 мл/хв і досягає нагрівача 3, де відбувається випаровування елюату, після чого пара розчинника відкачується за допомогою насосів 4. Далі молекули розчиненої речовини досягають нагрівача 5, після чого вони дифундують в іонну камеру мас-спектрометра. Нагрівач 6 дозволяє вилучити залишкову речовину; стрічка готова для прийому подальшої порції елюату.

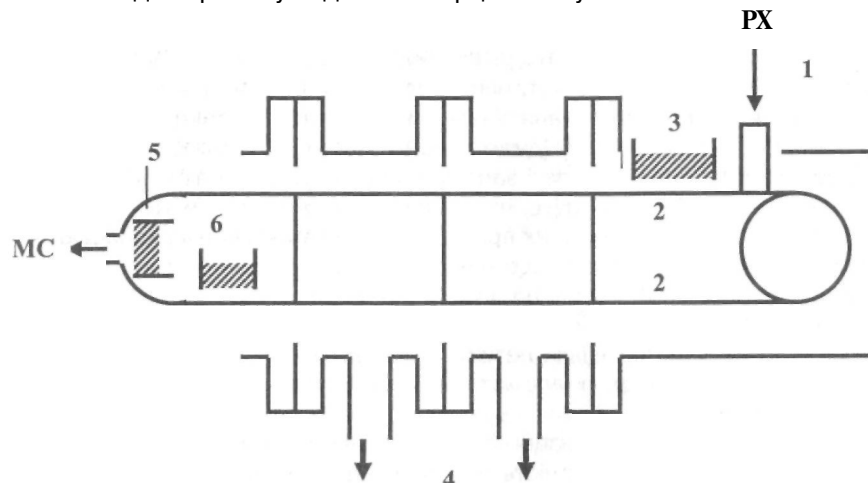


Рис. 35.9. Схема типової ХГ-МС системи (пояснення в тексті)

35.3.2. Мас-спектрометрія та ольфактометрія

Аромат продукту складається зі смаку та запаху. Леткі речовини, що утворюють певний аромат, потрапляють у наш ніс через ніздрі перед їжею; під час розжовування їжі леткі речовини змішуються з повітрям, що поступає з легень, і потрапляє на рецептори запаху через ретроназальний (розміщений у носоглотковій порожнині) шлях. З кожним подихом, який триває 5 с, леткі речовини у газовій фазі переносяться з ротової порожнини в носову, набуваючи розбавлення в 10-1000 разів.

Ольфактометрія - це метод вимірювання гостроти нюху. Ця техніка може застосовуватися з метою визначення порогу нюху, рівня нюхової адаптації та відновлення нюхової функції (*кількісна ольфактометрія*), а також для визначення здатності людини сприймати і розрізнати запахи (*якісна ольфактометрія*). Для практичної реалізації ольфактометрії використовують *дегустаторів запахів* - людей, які відзначаються підвищеною чутливістю до запахів (число таких серед звичайного населення становить близько 10%). Ці дегустатори тренуються визна-

чати різні запахи; в кожній оцінці запаху беруть участь від 6 до 12 експертів, після чого результати оцінки усереднюються. Під час процедури визначаються пороговий рівень, інтенсивність, стійкість, гедонічний тон та характерні ознаки запаху. Пороговий рівень запаху визначається шляхом поступового збільшення концентрації пахучої речовини, доки дегустатор не зреагує на неї. Інтенсивність запаху вимірюється шляхом порівняння запаху, що оцінюється, з опорним запахом (звичайно, л-бутанола), зразки якого містять різні концентрації газу. Слід відмітити, що деякі дегустатори мають чутливість до л-бутанола на рівні (20-80)·10⁹. Для оцінки інтенсивності запаху використовується 5-бальна система: від 0 (відсутність запаху) до 5 (дуже сильний запах). Стійкість запаху відповідає кореляції інтенсивності запаху з концентрацією пахучої речовини. Гедонічний тон характеризує, як людина сприймає той чи інший запах із точки зору відчуття приємних вражень. Характерні ознаки визначаються шляхом порівняння запаху, що оцінюється, з добре відомими запахами. Чутливість людського носу до запахів знаходиться в межах від мг/л до нг/л (Taylor and Linforth, 2000).

Один з варіантів оцінки летких речовин, що утворюються продуктами та відповідають за їх аромат, полягає в поєднанні нюхового тракту людини із хроматографічної та мас-спектрометричною технікою (метод ГХ-О). Оскільки концентрація летких речовин у видихуваному повітрі незначна, виникає необхідність попереднього накопичення цих речовин. З цією метою використовують *адсорбенти* - штучні тіла, поверхня яких добре поглинає (адсорбує) речовини з газів і розчинів, що оточують ці тіла. Через 20 с після накопичення леткі речовини поступають на вхід ГХ-МС системи (рис. 35.10), де вони ідентифікуються та кількісно оцінюються.

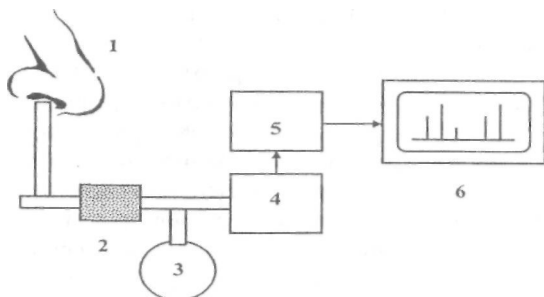


Рис. 35.10. Поєднання нюхового тракту людини з хроматографічної та мас-спектрометричною технікою (метод ГХ-О): 1 - людина, нюховий тракт якої досліджується; 2 - адсорбент; 3 - насос; 4 - газовий хроматограф; 5 - мас-спектрометр; 6 - система реєстрації

Модифікація методу (Soeting and Heidema, 1988) передбачає застосування твердої мембрани між видихуванним повітрям та мас-спектрометром. Чутливість такої системи знаходиться на рівні мг/кг, а час відгуку - менше ніж 1 с

35.3.3. Твердофазна мікроекстракція

Твердофазна мікроекстракція (ТФМЕ) є багатонадійним методом, який може бути застосований для аналізу аромату продуктів. В основі методу лежить використання слини дегустатора з подальшим аналізом летких речовин у ХГ-МС-системі. Перевагами ТФМЕ є придатність до аналізу продуктів у різних станах - твердому, рідкому або газоподібному. На відміну від традиційних, ці методи відзначаються простотою, не потребують розчинників, характеризуються невисокою вартістю, простотою процедури підготовки зразка та швидкодією.

35.3.4. Метод теплової десорбції

В основі методу *теплової десорбції* полягає індукована нагріванням десорбція речовини, що аналізується, тобто видалення адсорбованих речовин із поверхні адсорбенту. Метод реалізується за допомогою системи очищення та уловлювання, принцип дії якої пояснюється на рис. 35.11. Зразок продукту 1 поміщається у тестову трубку 2, де нагрівається до 60°C, після чого розприскується високоочищеним гелієм 3. Леткі речовини уловлюються сухим газом 4 та переносяться у десорбційну трубку 5, заповнену порошком сорбенту 6. Десорбційна трубка пов'язана з газовим хроматографом, у якому аналізуються леткі речовини.

35.3.5. Мас-спектрометрія на основі іонізації при атмосферному тиску

Відрізняють два основних методи іонізації молекул при атмосферному тиску (IAT) для їх подальшого аналізу в мас-спектрометрі (Taylor and Linforth, 2000). Перший метод *іонізації через розпилення* полягає у розпиленні розчину зразка у просторі, до якого прикладена значна кількість кіловольт) різниця потенціалів. Внаслідок взаємодії молекул з електричним полем утворюються іони, які поступають на вхід мас-спектрометра або ХГ-МС-системи. Другий метод *хімічної іонізації при атмосферному тиску* передбачає утворення іонів у коронному розряді в області атмосферного тиску.

Схему IAT-МС-системи наведено на рис. 35.12. Видихуване повітря поступає на вхід 1 системи, де захоплюється потоком газу (азоту), що рухається зі швидкістю 10 л/хв. Суміш повітря та газу 2 проходить через зону 3 коронного розряду, де леткі речовини, присутні у видихуваному повітрі, іонізуються. Іони, що утворюються, подаються через вхідний отвір 4 квадрупольного мас-аналізатора 5, де аналізуються. Чутливість такої IAT-МС-системи може досягати 10 нл/л.

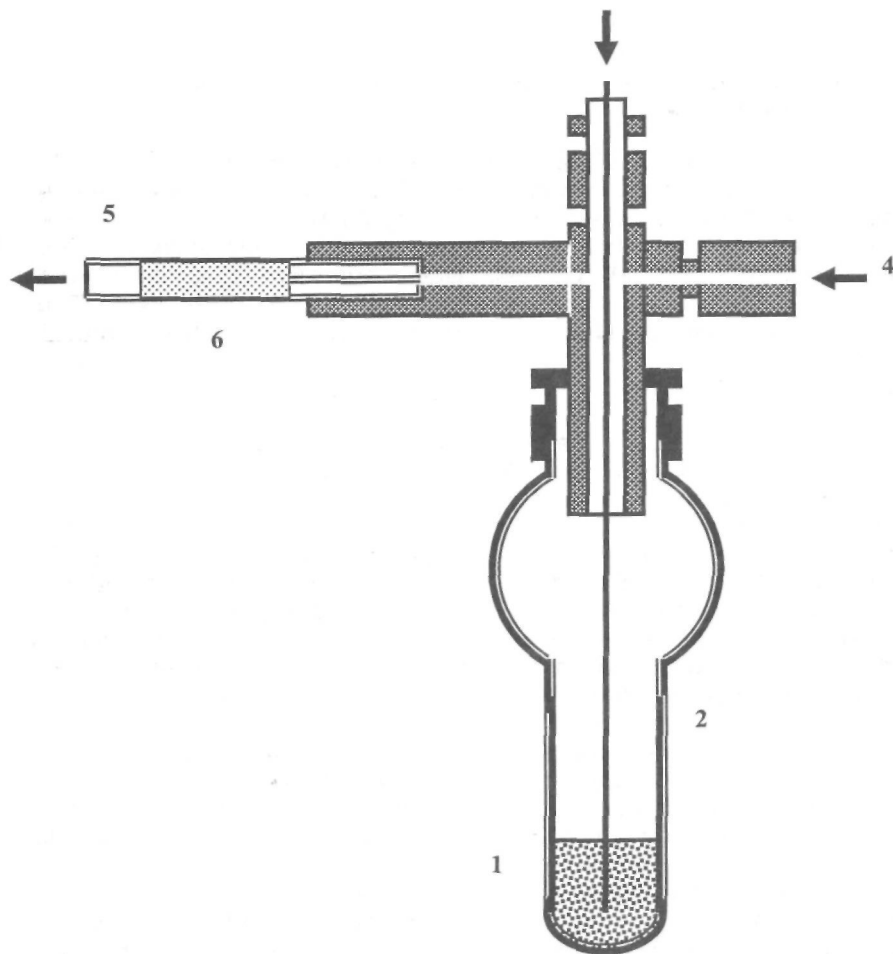


Рис. 35.11. Система очищення та уловлювання, що лежить в основі методу теплової десорбції (пояснення в тексті)

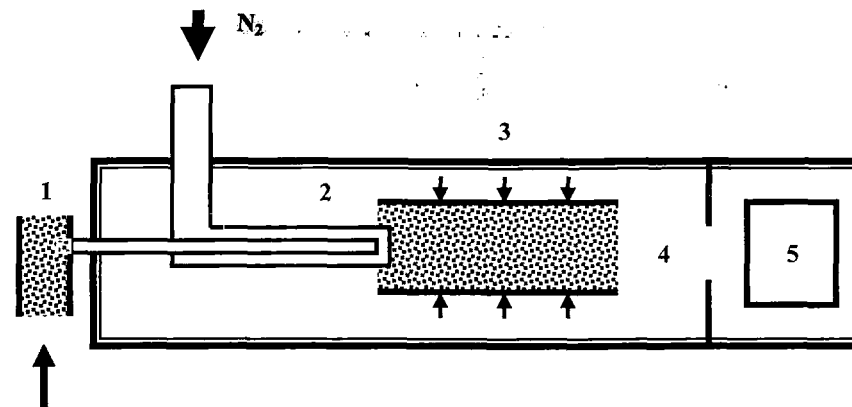


Рис. 35.12. Схема IAT-МС-системи (пояснення в тексті)

35.3.6. Мас-спектрометрія на основі реакцій переносу протона

Ця техніка мас-спектрометрії на основі реакцій переносу протона (РПП-МС) ґрунтується на "м'якій" іонізації, пов'язаній з утворенням молекулярних іонів шляхом додавання або відбирання протону (Taylor and Linforth, 2000; Yeretizian et al., 2000). Більшість молекул (R) іонізуються при додаванні протону ($R + H^+$). В основі реакції переносу протона лежить процес зарядження молекули води, що супроводжується утворенням іону H_3O^+ , з подальшою передачею заряду летким органічним компонентам V , які аналізуються. При цьому відбувається реакція переносу протона:



Схему РПП-МС-системи наведено на рис. 35.13. Водяна пара під тиском 150 Па подається на вхід 1 системи 2 утворення іонів. Близько 98% пари H_2O перетворюється у іони H_3O^+ . Повітря з леткими речовинами V , що аналізуються, подається через вхід 3 у дрейфову камеру 4, куди потрапляють завдяки прикладеному слабкому електричному полю іони H_3O^+ . В дрейфовій камері відбувається реакція переносу протона, що супроводжується утворенням іонів $V\cdot H^+$. Ці іони дрейфують до входу мас-спектрометра 5, де аналізуються. Всі камери системи зв'язані з насосом 6. Чутливість такої РПП-МС-системи становить близько 1 нл/л.

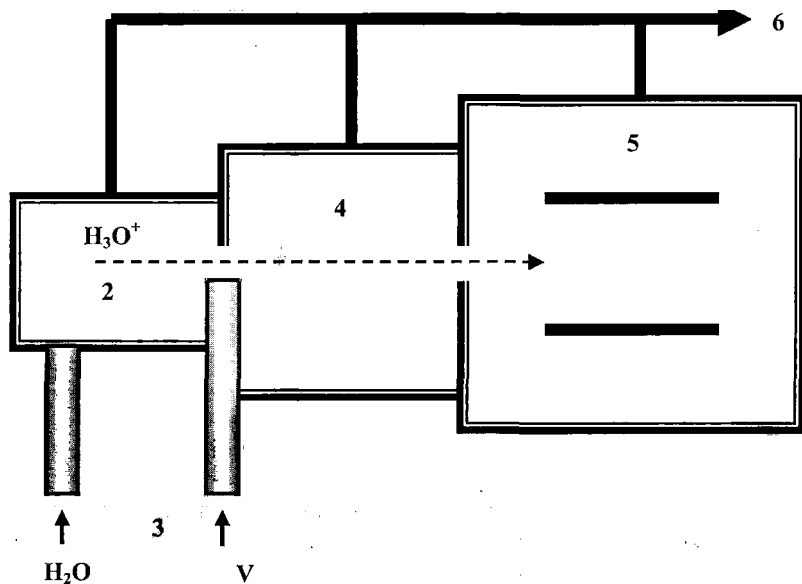


Рис. 35.13. Схема РПП-МС-системи (пояснення в тексті)

35.3.7. Автоматизовані системи типу "електронний ніс"

Автоматизовані системи типу "електронний ніс" позбавлені суб'єктивних підходів до оцінки запахів. Ці системи складаються з набору хімічних сенсорів та комп'ютерного алгоритму розпізнавання аромату, який порівнює отриманий набір вимірювань із структурою аромату відомих речовин. В основі хімічного сенсора лежить полімерна плівка, що виконується з поліпірольних або поліаналінових смол. Коли газ, що оцінюється, проходить через плівку, він викликає згинання або розтяг плівки; ці зміни механічних розмірів викликають відповідні зміни опору, що перетворюються в електричні сигнали, пропорційні рівню деформації плівки і, отже, концентрації газу. Оскільки різні хімічні сполуки викликають різні рівні деформацій плівки, відбувається реакція такого сенсора на кожну сполуку. Автоматизована система такого типу містить набір (20-50) сенсорів, які надають специфічну картину сенсорних відгуків усіх сенсорів, характерну для певного запаху.

Можливе використання як матеріалу для сенсора металевих оксидів, які виконують шляхом наплення тонкої (близько 505 мкм) оксидної плівки на кераміку. Для нормального функціонування плівку нагрівають

до 175-425°C. Електричний опір такої плівки залежить від типу молекул летких речовин, що аналізуються.

В цілому, взаємодія леткої речовини з сенсором визначається зарядом, формою та розмірами молекул цих речовин. Хімічні сенсорні особливо чутливі до органічних молекул, які містять сірку або амінні функціональні групи. Вартість таких сенсорів коливається в межах 30000-50000 доларів.

У сучасних умовах автоматизовані системи "електронний ніс" широко застосовуються для оцінки якості продукції, а саме: аналізу свіжості рибних продуктів, контролю ферментативних процесів, перевірки майонезу на прогірклість, контролю рівня дозрівання сиру, детектування натуральності соків, сортування алкогольних виробів, виготовлення кавових сумішей певних ароматів.

35.3.8. Селективна лазерна іонізація

Лазер завдяки своїй монохроматичності (випромінює на одній довжині хвилі) є перспективним джерелом селективної іонізації окремих летких компонентів. Процедура полягає в швидкому нагріванні зразка та його випаровуванні. Підбираючи довжину хвилі збудження, можна іонізувати конкретні компоненти зразка. Такі дослідження з використанням лазера з довжиною хвилі 266 нм було проведено для аналізу летких речовин, що обумовлюють аромат кави (Zimmerman et al., 1998).

35.4. ЗАСТОСУВАННЯ КОМБІНАЦІЙ ХРОМАТОГРАФІЧНИХ ТА МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНИХ МЕТОДІВ ДО ОЦІНКИ АРОМАТУ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКИХ ТА ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

ХГ-МС-система з капілярною колонкою є потужним інструментом дослідження летких речовин, що відповідають за аромат продуктів. Причому, часто використовується застосування по черзі електронної та хімічної іонізації з тим, щоб зареєструвати мас-спектр як іонів, так й іонних фрагментів молекул.

35.4.1. Аромат рослинних продуктів

Аромат помідора. В роботі (Butrym and Hartman, 1988) повідомляється про розробку приладу для збирання летких речовин, що утворюються живими рослинами або їх частинами. Особливу увагу приділено неруйнівності процесу збирання. З цією метою рослину чи рослинний продукт розміщують у скляній сфері, що складається з двох половин. Сфера, об'єм якої відомий, з'єднана з насосом, системою контролю потоку, адсорбентами та резервуаром для утримання зразка. Система

була апробована на рослинах та плодах помідорів, леткі речовини яких аналізували за допомогою ГХ-МС-системи. Основними серед 30 летких речовин, притаманних помідору, є терпеноїди, швидкість висилання яких у зовнішній простір залежить від віку рослини.

М'яке потирання руками листків помідорів спричиняє появу стійкого та характерного аромату. Візуальний аналіз рослини свідчить про те, що на листках та стебліні розташовані волоски - трихоми. Ці трихоми здатні виділяти краплини олії, яка й містить леткі речовини, що відповідають за аромат. Застосування ХГ-МС-системи з електронною іонізацією дає можливість ідентифікувати присутні в цій олії леткі речовини. Значну частку іонного потоку займають монотерпенові вуглеводні (близько 65% в листку та 91% у стебліні), серед яких домінуючим є β -феландрен. Решту займають сесквітерпени (близько 30% в листку та 1% в стебліні), основним з яких є Е-каріофілен (Flavor Release, 2000).

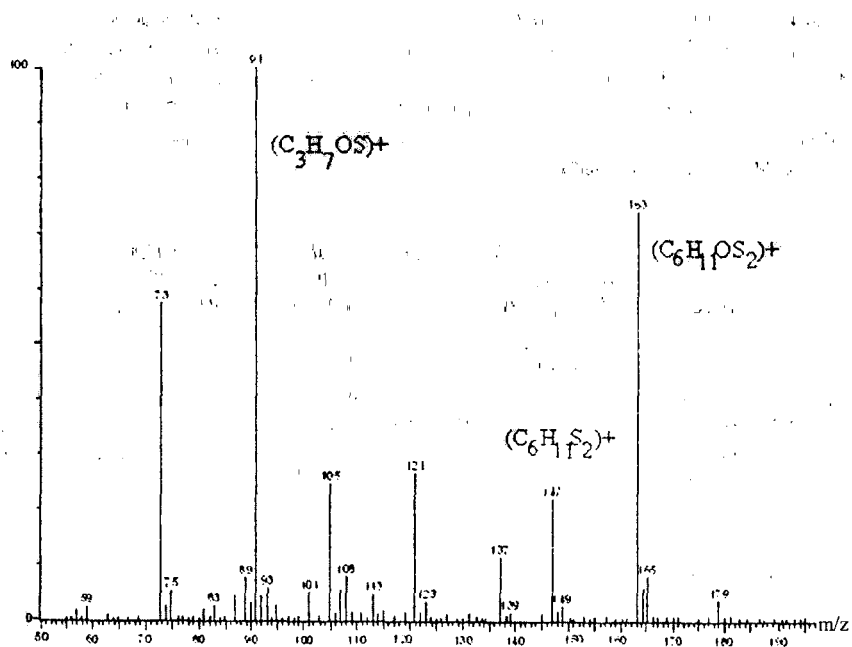


Рис. 35.14. Спектр летких речовин, притаманних часнику, отриманий за допомогою техніки хімічної іонізації молекул при атмосферному тиску з їх подальшим аналізом у мас-спектрометрі

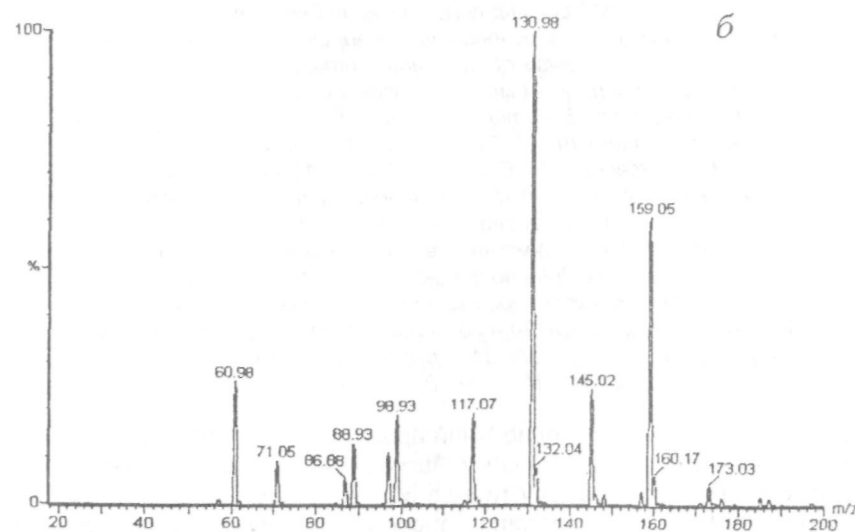
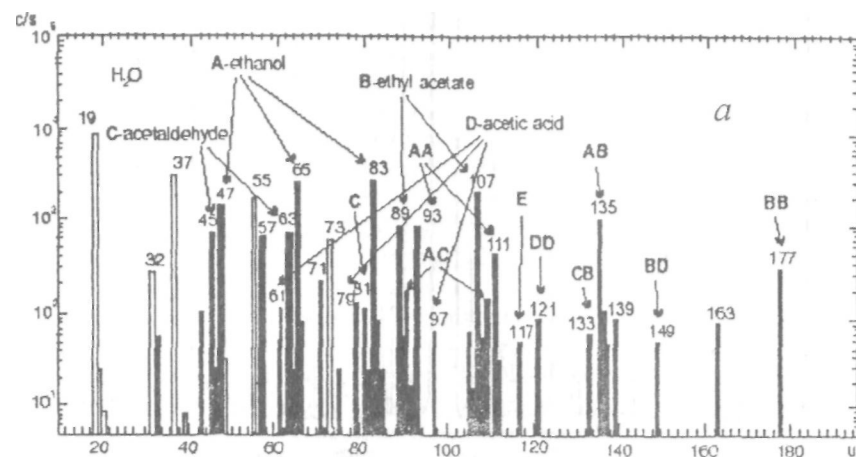


Рис. 35.15. Мас-спектри летких речовин, притаманні банану: а – отримані в РПП-МС-системі; б – отримані в ІАТ-МС-системі

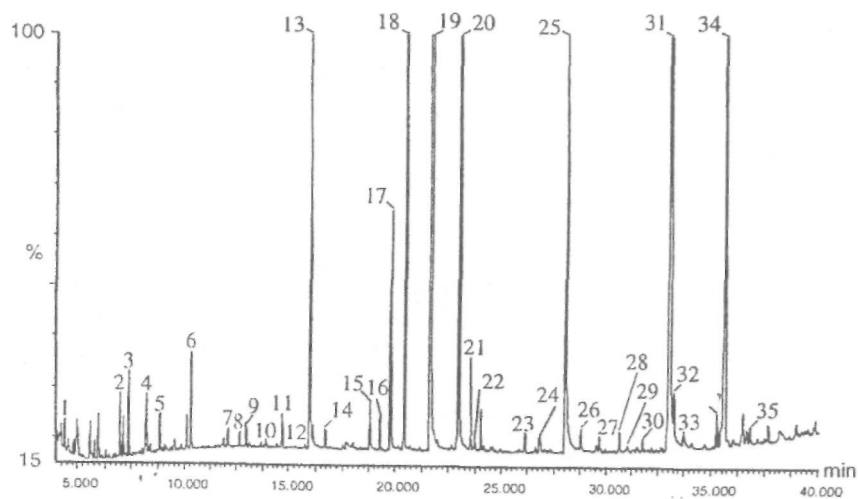


Рис. 35.16. ГХ-МС-спектр полуниці, який демонструє наявність 35 максимумів летких речовин, що утворюють аромат продукту (Analysis of Taste and Aroma, 2001):

- 1 - бутилацетат; 2-4 метил-2-бутанон; 3 - метил гексаноат;
- 4 - E-2-гексаналь; 5 - етил гексаноат; 6 - 3-гідрокси-2-бутанон;
- 7 - E-2-гексеніл ацетат; 8 - E-розеоксид; 9 - гексанол; 10 - Z-2-гексенол;
- 11 - E-2-гексенол; 12 - E-ліналоол оксид; 13 - оцтова кислота;
- 14 - Z-ліналоол оксид; 15 - пропанова кислота; 16 - ліналоол;
- 17 - 2-метил пропіонова кислота; 18-метокси фуранеол;
- 19 - масляна кислота; 20-2-метил масляна кислота; 21 - гама-гексалактон;
- 22 - 4-етил бензальдегід; 23 - дельта-гексалактон; 24 - 4-метил валеріанова кислота;
- 25 - капронова кислота; 26 - бензиловий спирт;
- 27- гама-окталактон; 28- бензотіазол; 29- дельта-окталактон;
- 30 - фуранеол ацетат; 31 - фуранеол; 32 - транс-перолідол;
- 33 - каприлова кислота; 34 - гама-декалактон; 35 - дельта-декалактон

Аромат часнику. Специфічний аромат часнику пов'язаний із леткими речовинами, що містять сірку. Застосування техніки хімічної іонізації молекул при атмосферному тиску з їх подальшим аналізом у мас-спектрометрі (ХІАТ-МС) дозволило зареєструвати спектр летких речовин, притаманних часнику (рис. 35.14). Серед іонів, що утворюються у коронному розряді в області атмосферного тиску, домінуючим є іон $m/z91$, який відповідає $(C_3H_7OS)^+$ (характерно, що цей максимум зникає в спектрі через 3 хв після зрізання цибулинки); крім того, є інші, трохи менші максимуми в спектрі, що належить іонам $m/z163$ та $m/z 147$, які відпові-

дають $(C_6H_{11}OS_2)^+$ та $(C_6H_{11}S_2)^+$. Подальше застосування тандемного мас-аналізатора (МС-МС) дозволило виявити іони $m/z73$ $(C_3H_5S)^+$, $m/z105$ $(CH_2=CH-CH_2SS)^+$ та $m/z121$ $(CH_2=CH-CH_2 SS(O))^+$.

Аромат банана. Основним недоліком РПП-МС-системи є участь молекули води в утворенні іону H_3O^+ , що супроводжується процесом переносу заряду на інші молекули, що аналізуються, та формуванням кластерів – угруповань іонів типу $R(H_3O^+ \cdot H_2O)_n$, які утруднюють інтерпретацію спектрів. Так, на рис. 35.15, а, б порівнюються мас-спектри летких речовин, притаманні банану. Видно, що ці спектри, що отримані в РПП-МС-системі та ІАТ-МС-системі, відрізняються своєю складністю і, отже, можливістю їх інтерпретування.

Аромат полуниці. Яскравим прикладом застосування хроматографічної та мас-спектрометричної техніки є аналіз такого ароматичного продукту як полуниця. На рис. 35.16 наведено ГХ-МС-спектр полуниці, який демонструє наявність 35 максимумів, що належать летким речовинам, що утворюють аромат продукту (Analysis of Taste and Aroma, 2001).

Аромат солодкої картоплі. Цей продукт, *Ipomoea batatas* (L.) Lam., відзначається специфічним ароматом, що складається зі смаку і запаху та який проявляється при готуванні. На смак солодкої картоплі впливають присутні в бульбі цукроза, фруктоза та глюкоза, а також продукти гідролізу крохмалю (мальтоза) внаслідок готування. Саме привабливий аромат солодкої картоплі забезпечує високий попит на цей продукт. Методи ГХ, ГХ-МС та ГХ-О було застосовано для ідентифікації та кількісної оцінки 17 найважливіх летких речовин, що відповідають за аромат солодкої картоплі (Wang and Kays, 2003).

35.4.2. Аромат молочних продуктів

Молоко та молочні продукти є складними сумішами компонентів, що надають їм специфічний аромат, який так приваблює споживачів. Так, застосування ГХ-МС-системи дало можливість визначити понад 400 летких компонентів у молоці, основними серед яких є диметилсульфід, 2-метилбутанол, 4-ціс-гептенал та 2-транс-ноненал (Hoffmann and Heiden, 2000). Типову хроматограму молока жирністю 3,5% наведено на рис. 35.17. Пастерізація, що супроводжується нагріванням молока до $73^{\circ}C$ протягом 12 с, не спричиняє зміну його аромату. Якщо ж нагрівати при більшій температурі, зміна аромату викликається появою сірководню та метилкетонів завдяки тепловому декарбоксілюванню β -кетокислот та лактонів, що утворюються з γ - та δ -жирних оксикислот. Все це викликає зміни у хроматограмі згущеного молока (рис. 30.18), які відрізняються від спектрів звичайного молока більшими кількостями кетонів, лактонів та продуктів реакції Майлларда.

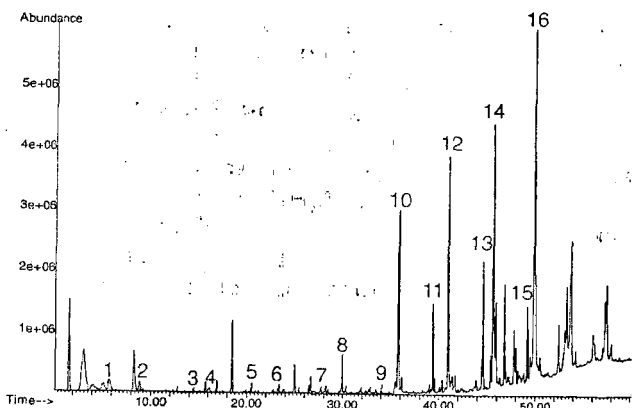


Рис. 35.17. Типова хроматограма молока жирністю 3,5%:
 1 – ацетон; 2 – 2-бутанон; 3 – аміловий спирт; 4 – масляна кислота;
 5 – 2-гептанон; 6 – капронова кислота; 7 – 2-нонанон; 8 – каприлова кислота;
 9 – 2-ундеканон; 10 – капринова кислота; 11 – дельта-декалактон;
 12 – лауринова кислота; 13 – дельта-додекалактон;
 14 – міристинова кислота; 15 – пальмітинова кислота;
 16 – дельта-тетрадекалактон

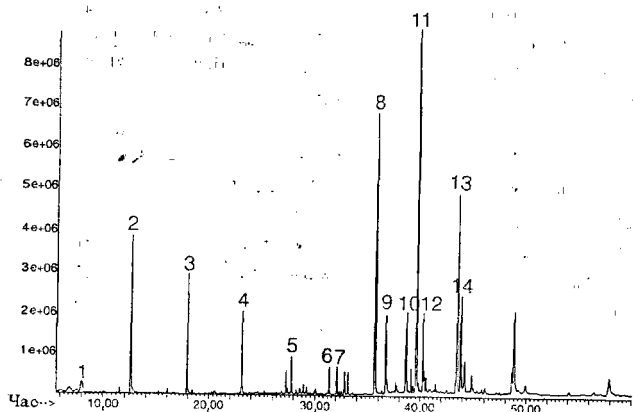


Рис. 35.18. Хроматограма згущеного молока:
 1 - пентанон; 2 - гептанон; 3 - 2-нонанон; 4 - 2-ундеканон;
 5 - 2-тридеканон; 6 - дельта-окталактон; 7 - 2-пентадекал'он;
 8 - дельта-декалактон; 9 - капринова кислота; 10 - гама-додекала'ктон;
 11 - дельта-додекалактон; 12 - лауринова кислота;
 13 - дельта-тетрадекалактон; 14 - міристинова кислота

Спектри сирів також характеризуються великою кількістю максимумів, пов'язаних із леткими речовинами; характер спектра залежить від походження сиру та технології його виготовлення. Використання методу ГХ-О дозволило ідентифікувати близько 60 летких речовин, що відповідають за незрівнянний аромат сиру Пармеджано Редджіано (Qian and Reineccius, 2002).

Дуже цікавим є той факт, що у молоці різних тварин (корови, буйволиці, кози та вівці) основні леткі речовини однакові, але кількісний склад їх різний. Реєстрацію цих кількісних відмін за допомогою хроматографічних методів доцільно використовувати для виявлення фальсифікованих молочних продуктів. Так, завдяки застосуванню методу вискоєфективної рідинної хроматографії можливо виявити присутність коров'ячого молока у сирі, виготовленому з козячого чи овечого молока, з чутливістю 2% (Singhal et al., 1997).

35.4.3. Аромат напоїв

Застосування методу рідинної хроматографії дозволило визначити 34 різних летких компонентів в апельсиновому соку; на основі аналізу 16 летких компонентів методом газової хроматографії стало можливим порівняння властивостей свіжовижатого, пастеризованого, отриманого з концентрату та асептично упакованого соків. Перспективним застосування методів газової та вискоєфективної рідинної хроматографії є з точки зору виявлення фальсифікованих цитрусових соків (Singhal et al., 1997).

Одним із найважливіших компонентів, що використовується у харчовій технології для виготовлення морозива та кондитерських виробів, є ванілін. Його добувають із насіння трьох видів рослини ванілі - *Vanilla planifolia*, *V. Tahitensis* та *V. Pompona*. Ванілін присутній у багатьох фруктах, фруктових соках, винах тощо. Основним біосинтетичним джерелом ваніліну рослинного походження є ферулова кислота, що знаходиться в клітинних стінках рослини. Як приклад застосування інструментальних аналітичних методів (ГХ, ГХ-О та ГХ-МС) можна привести дослідження, основною метою яких було визначення наявності та концентрації ваніліну в цитрусових соках (Goodner et al., 2000).

Можливості інструментальних методів дуже добре розкриваються під час оцінки профілю аромату вин та міцних напоїв - бренді, коньяку, віскі, рому. Крім власного аромату, ці напої набувають небажаний запах та незвичайний смак під час утримання у відкритому стані або збереженні при нестандартних рівнях освітленості та температури. В роботі (Manura et al., 1990) наведено результати ідентифікації компонентів, що відповідають за аромат червоного та бургундського вин, а саме: етилацетату, етилбутирату, етилових ефірів капронової та каприлової кислот. Крім того, метою досліджування була кількісна та якісна оцінка змін, яку набував ароматичний букет вина протягом 6 місяців зберігання. Було доведено, що після 6-місячного утримання у складі обох вин з'являється ацеталь, а у червоному вині також толуен (рис. 35.19). Навіть незважаючи на невеликі кількості ацеталю саме він відповідає за погіршення аромату вина.

35.4.4. Аромат яєць

Процес псування якості яєць та яйцепродуктів супроводжується появою небажаних запахів, що можна пов'язати із збільшенням концентрації етанолу, сірководню, диметилсульфіду, а також мурашиної, оцтової, молочної та бурштинової кислот. Сірководень утворюється, коли білок чи жовток нагріваються вище температури пастеризації або внаслідок зараження бактеріями *Pseudomonas*; рівень сірководню є чудовим кількісним критерієм свіжості яєць та їхньої мікробіологічної якості. В якісних яйцях граничний рівень кислот становить: для молочної кислоти - не більше 50 мг/100 г, а для оцтової кислоти - не більше 65 мг/100 г сухої речовини. Бурштинова кислота утворюється протягом розкладу продукту; кількість її може бути використана як індекс якості продуктів.

35.4.5. Аромат меду

На аромат меду впливають багато факторів - рослини, з яких бджоли беруть нектар, технологія виготовлення меду, час збирання. Інструментальна техніка дозволяє кількісно оцінити букет пахоців меду, наявність небажаних запахів та смаку, присутність забруднювачів. Типові види меду демонструють від 50 до 100 максимумів у хроматограмах, які ідентифікуються завдяки застосуванню методу теплової десорбції та мас-спектрометрії: типові хроматограми зразків меду різного ботанічного походження наведено на рис. 35.20.

Одним із важливих завдань є визначення ботанічного походження меду. Для цього використовують оцінку дегустаційних, фізико-хімічних властивостей меду та результати аналізу пилку - білково-вітамінного корму, необхідного бджолам для вигодовування личинок. Але результати застосування цих методів не можна вважати переконливими. Список летких речовин меду, що згадуються в літературі, містить 113 назв (Venzera et al., 2001). Використання ТФМЕ-ХГ-МС-методу дає можливість установити частку тих летких компонентів меду, що визначають флористичне походження меду.

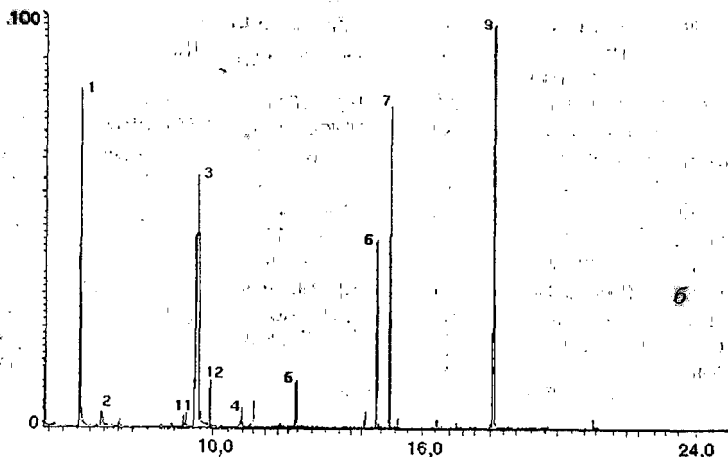
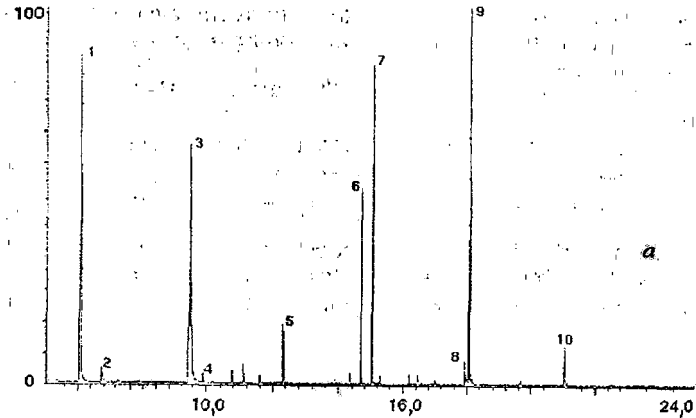


Рис. 35.19. Кількісна та якісна оцінка змін, яку набуває ароматичний букет червоного вина протягом 6 місяців зберігання, за допомогою метода хроматографії:

- а - молоде вино: 1 - оцтово-етилловий ефір; 2 - ізобутиловий спирт; 3 - ізоаміловий спирт; 4 - етил бутират; 5 - ацетат ізоамілового спирту; 6 - етил капроат; 7 - С-14 цимол; 8 - бутил карбітол; 9 - етил каприлат; 10 - етил пеларонат;
- б - вино 6-місячної витримки: 1 - оцтово-етилловий ефір; 2 - ізобутиловий спирт; 3 - ізоаміловий спирт; 4 - етил бутират; 5 - ацетат ізоамілового спирту; 6 - етил капроат; 7 - d-14 цимол; 9 - етил каприлат; 11 - ацеталь; 12 - толуен

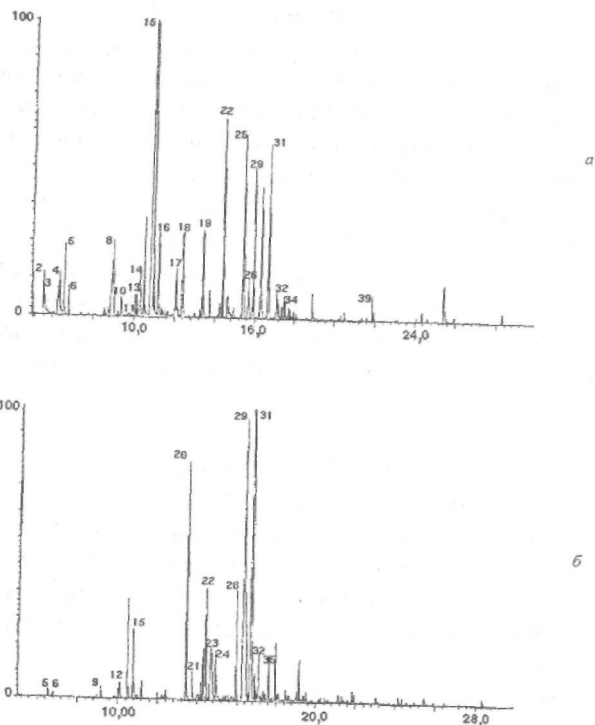


Рис. 35.20. Типові хроматограми зразків меду різного ботанічного походження: а - мед із тьюльпану (Тийра);

- 2 - оцтова кислота; 3 - тетрагідрофуран; 4 - 2-метил- 1-пропанол;
 5 - 3-метилбутанол ізовалеріановий альдегід; 6 - 2-метилбутанол;
 8 - 3-метилбутанол (неочищений); 10- 3-метилпентанол; 11 - октан;
 13 - оцтова кислота; 14 - дигідро-2-метил-3[2H]-фуранон;
 15 - 2-фуранкарбоальдегід; 16- 3-метил-1-пентанол; 17 - циклогексанон;
 18- 1-[2-фураніл]-етанон; 19 - 5-метил-2-фуранкарбоксальдегід;
 22 - d- 14-цимол; 25 - тетрагідро-фурфурил - [2]- спирт; 26 - ліналоол оксид;
 29 - 3,5,5-триметил-2-циклогексанедіон; 30 - 2-циклогексен-1-он;
 32 - 2,2,6-триметил-1,4-циклогексанедіон; 34 - 1-альфа-терпінеол;
 39 - пентадекан; б - мед з оксидендрума деревоподібного (*Oxidendrum arboreum*): 5 - 3-метилбутанал; 6 - 2-метилбутанал; 9 - толуен;
 12 - гексаналь; 15- 2-фуранкарбоальдегід; 20 - бензальдегід;
 21 - октанал; 22 - d- 14-цимол; 23 - 2,2,4,4-тетра-1,3-циклобутанедіон;
 24 - бензенацетальдегід; 28 - нонанал; 29 - 3,5,5-триметил-2-циклогексанедіон; 31 - 2-циклогексан-1он; 32 - 2,2,6-триметил-1,4-циклогексанедіон; 35 - деканал

35.4.6. Визначення фальсифікації продуктів

Фальсифікація продуктів визначається як навмисне, незадеклароване та неозначене додавання у продукт небезпечного для здоров'я людини токсиканту чи руйнівної речовини, які попадають у продукт як харчові добавки або барвники. Спонукальним мотивом фальсифікації продуктів є фінансові міркування.

Фальсифікація таких продуктів як фруктові соки, мед та кленовий сироп, полягає у додаванні в продукти вуглеводів. Вуглеводи, основними з яких є глюкоза, фруктоза та цукроза, складають близько 98% загальної кількості твердих розчинних речовин, присутніх у продуктах.

Розглянемо як приклад, яблучний сік. У його склад входять фруктоза (Ф) та глюкоза (Г), причому у відношенні $\Phi/\Gamma = 2,0$. Суть фальсифікації яблучного соку полягає у додаванні більш дешевого сиропу, який містить такі вуглеводи як інвертований буряковий чи тростинний цукор ($\Phi/\Gamma = 1,0$), багаті на фруктозу кукурудзяний ($\Phi/\Gamma = 1,6$) та інуліновий ($\Phi/\Gamma = 3,0-8,0$) сиропи. Знайти різницю у хімічному складі дійсних та фальсифікованих соків за допомогою традиційного хімічного аналізу дуже важко. Втім, застосування методу капілярної газової хроматографії дає можливість визначити присутність штучно доданих речовин (Low, 1995). На рис. 35.21 наведено порівняння хроматограм чистого яблучного соку з тим, в який додано інвертований буряковий цукор (рис. 35.21, а), кукурудзяний (рис. 35.21, б) та інуліновий (рис. 35.21, в) сиропи.

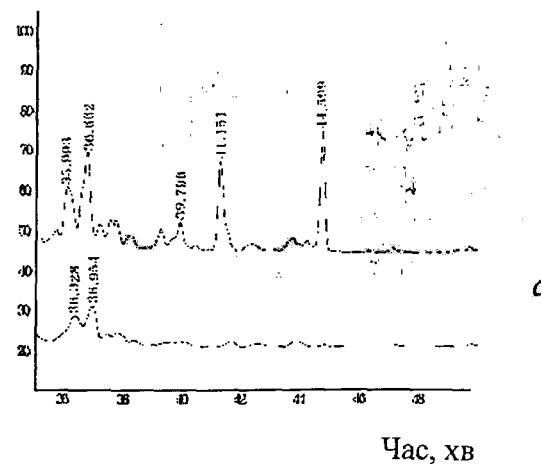
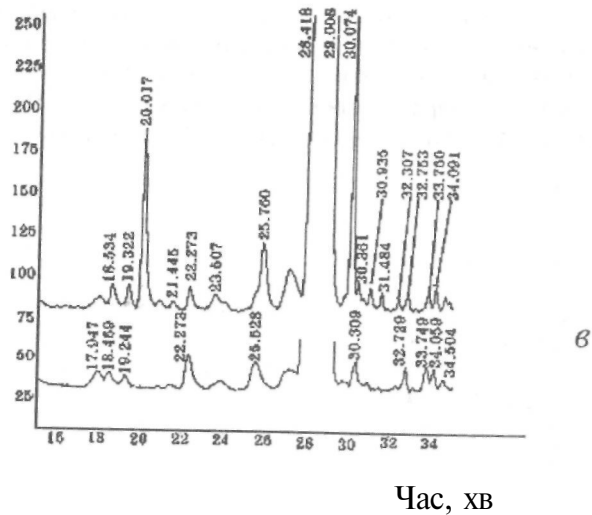
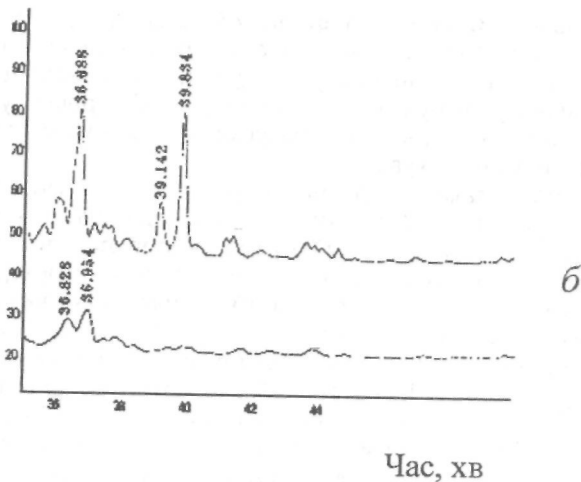


Рис. 35.21. Порівняння хроматограм чистого яблучного соку з тим, у який додано: а - інвертований буряковий цукор; б - кукурудзяний сироп; в - інуліновий сироп (Low, 1995)



Продовження рис. 35.21

Застосування методу газової хроматографії дає можливість проаналізувати кількість жирних кислот у м'ясних продуктах та на основі цього виявити рівень фальсифікації свинини яловичиною на рівні 5% або яловичини свинячим жиром на рівні 10% (Singhal et al., 1997). Різниця у рівні жирних насичених та ненасичених жирних кислот у складі

свинячого сала та жиру інших тварин може оцінюватися методом високоефективної рідинної хроматографії та використовуватися для виявлення фальсифікації м'ясних продуктів свининою.

Можна навести ще один приклад фальсифікації. Йдеться про морські продукти, в яких завдяки мікрофлорі утворюються ферменти (декарбоксилази), які перетворюють амінокислоти у відповідні аміни. Результатом такого процесу бактеріального розкладання може бути виникнення кадаверину та путресцину - токсикантів, небезпечних для здоров'я. Постачальники морської продукції додають перед транспортуванням у продукти вибілювальні речовини або сульфат міді, які позбавляють продукти неприємного запаху, але не поліпшують якість. Застосування ГХ-МС-техніки дозволяє ідентифікувати присутні в морських продуктах токсиканти.

Перспективним є застосування методів газової та високоефективної рідинної хроматографії для виявлення фальсифікації меду (Singhal et al., 1997).

35.4.7. Визначення присутніх у продуктах токсикантів

Природні токсиканти з'являються завдяки бактеріям (ботулотоксини), грибам (афлатоксини), вторинним рослинним метаболітам (глікоалкалоїди). Екзогенні токсиканти включають діоксини, поліароматичні вуглеводні, пестициди та забруднювачі з навколишнього середовища, важкі метали, антиоксиданти, барвники тощо.

Як приклади практичного застосування інструментальної аналітичної техніки для визначення та оцінки різноманітних токсикантів можна навести (Roach): детектування деоксиніваленолу у зерні, який виникає завдяки епідемічній навалі *Fusarium graminearum*; визначення патуліну, що є продуктом діяльності *Penicillium expansum*; ідентифікацію ефедрину, рослинних алколоїдів (наприклад, тих, що містяться у *Symphytum* sp.).

36. МЕТОДИ ПОБУДОВИ КОМП'ЮТЕРНИХ ЗОБРАЖЕНЬ

36.1. ПРИНЦИПИ ПОБУДОВИ КОМП'ЮТЕРНИХ ЗОБРАЖЕНЬ

36.1.1. Завдання техніки побудови комп'ютерних зображень

Побудова комп'ютерних зображень (computer vision, machine vision) передбачає розробку теоретичної та алгоритмічної бази автоматизованого збирання інформації про об'єкт реального світу завдяки виділенню та аналізу окремих зображень, набору або послідовності зображень за допомогою комп'ютера. Основні завдання цієї техніки полягають у детектуванні, сегментації, місцезнаходженні та розпізнаванні об'єктів в образах; реєстрації різних полів зору одного об'єкта; спостереженні об'єкта через послідовність зображень; побудові тривимірних зображень об'єктів. Стосовно оцінки якості продуктів техніка побудови комп'ютерних зображень - це неруйнівний високоточний та швидкодіючий інструмент, який дозволяє оцінити геометричні характеристики продукту (розміри та форму), текстуру, колір, визначити наявність дефектів та пошкоджень, побудувати та проаналізувати об'ємні риси продуктів. Крім оптичних відеосистем слід відзначити системи побудови флуоресцентних, ядерно-магнітно-резонансних, інфрачервоних та рентгенівських зображень.

Завдяки розробці ефективних систем комп'ютерної та електронної обробки отриманої інформації продаж систем побудови комп'ютерних зображень постійно зростає і оцінюється щорічними мільярдами доларів.

36.1.2. Комп'ютерні відеосистеми

Основними елементами комп'ютерної відеосистеми є комп'ютер, сенсор або відеокамера, система освітлення об'єкта та оцифровувач. Розпізнавання корисних рис об'єкта, що досліджується, є непроста задача, яка складається з отримання зображення, його цифрової обробки та інтерпретації.

36.1.3. Отримання зображення

Побудова цифрового зображення об'єкта полягає в утворенні двовимірної залежності інтенсивності / оптичного випромінювання, яка пропорційна енергії, поглинутої об'єктом, від просторових координат (x,y) з подальшим оцифруванням отриманих даних у комп'ютері. Таким чином, зображення є матрицею (x, y) числових даних, кожне з яких відповідає значенню інтенсивності випромінювання, що реєструється сенсо-

ром. Мінімальний елемент зображення, що отримується при цьому на комп'ютерному дисплеї, моніторі або телевізійному екрані, називається *пікселем*. Повне число пікселів визначається розміром камери сенсора. Якщо використовується освітлення білим світлом, інтенсивність оптичного випромінювання, що реєструється сенсором, може варіювати від абсолютно чорного до абсолютно білого. Проміжні значення інтенсивності відповідають сірим відтінкам. Під час побудови кольорових зображень оцінюються тон, насиченість та яскравість випромінювання (див. розділ 25.1).

36.1.4. Освітлення об'єкта

Основне завдання процесу освітлення об'єкта під час побудови комп'ютерних зображень полягає у підборі придатного джерела світла та необхідної конфігурації освітлення, яка б забезпечила отримання високоякісного зображення. Відрізняють системи фронтального та тильного освітлення. Фронтальне освітлення надає можливість підкреслити поверхневі риси об'єкта, тоді як тильне освітлення виправдане для з'ясування його внутрішніх рис. Розглянемо системи освітлення, аналіз переваг та недоліків яких наведено у роботі (Panigrahi and Gunasekaram, 2001).

Дифузне фронтальне освітлення дозволяє отримати позбавлене полисків освітлення, характеризується простотою установки, але дає нечіткі границі зображення (рис. 36.1).

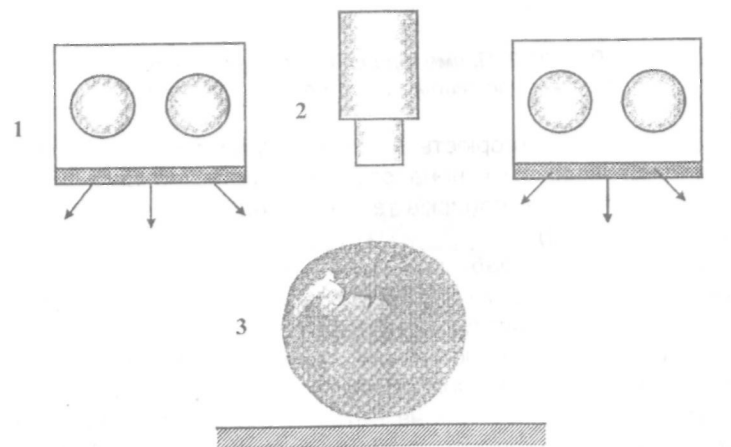


Рис.36.1. Дифузне фронтальне освітлення:
1 - джерела світла; 2 - камера; 3 - продукт

Пряме фронтальне освітлення утворює тіні та не потрапляє безпосередньо у камеру, якщо поверхня об'єкта інтенсивно відбиває. Характеризується простотою установки, але також - появою небажаних тіней та неоднорідністю освітлення (рис. 36.2).

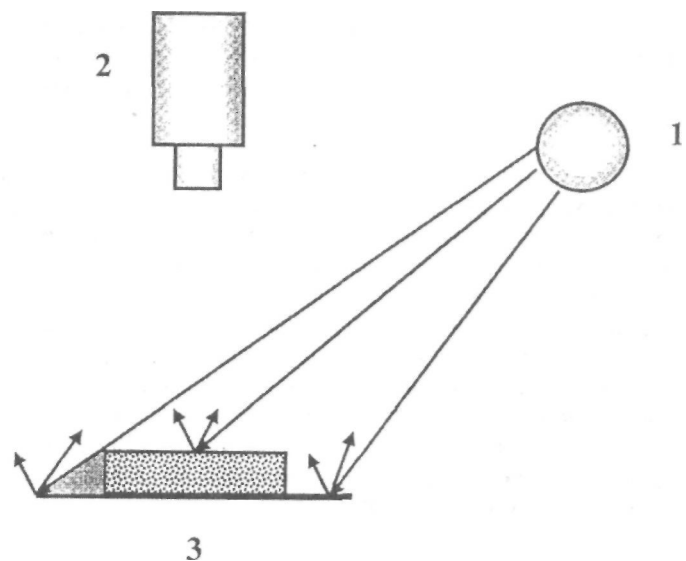


Рис. 36.2. Пряме фронтальне освітлення:
1 - джерело світла; 2 - камера; 3 - продукт

Світлове шатро утворюється завдяки відбитому від сферичної поверхні випромінюванню і є ненаправленим, повністю дифузним освітленням, яке позбавлене полісків та тіней. Недоліком є висока вартість обладнання (рис. 36.3).

Тильне освітлення забезпечується пропусканням випромінювання через лінзу, яка утворює майже паралельний світловий потік із тильної сторони об'єкта. Таке освітлення дає чіткі контури об'єкта, але є настільки яскравим, що вимагає використання нейтральних фільтрів (рис. 36.4).

Освітлення в темному полі обумовлене випромінюванням, яке направлено під кутом до об'єкта і не потрапляє в камеру при відбиванні; зображення об'єкта утворюється лише завдяки розсіяному випромінюванню. Перевагою такого типу освітлення є можливість виявлення дефектів та висока контрастність зображень, до недоліків можна віднести складність освітлення гладких поверхонь (рис. 36.5).

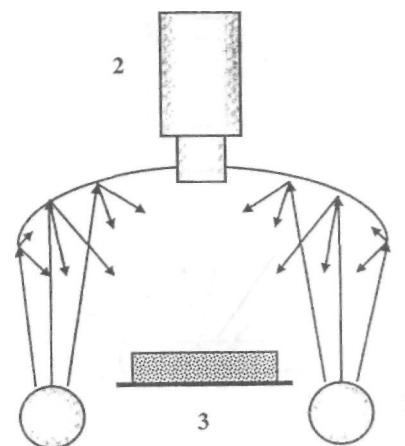


Рис. 36.3. Світлове шатро:
1 - джерело світла; 2 - камера; 3 - продукт; 4 - сферична поверхня

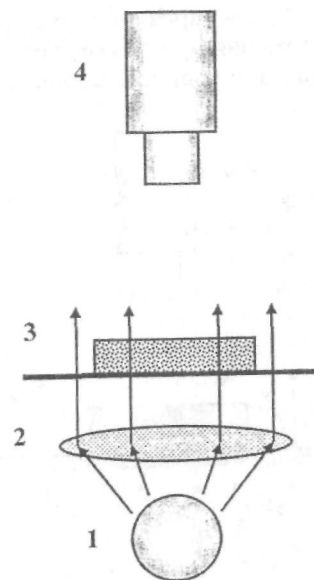


Рис. 36.4. Тильне освітлення:
1 - джерело світла; 2 - лінза; 3 - продукт; 4 - камера

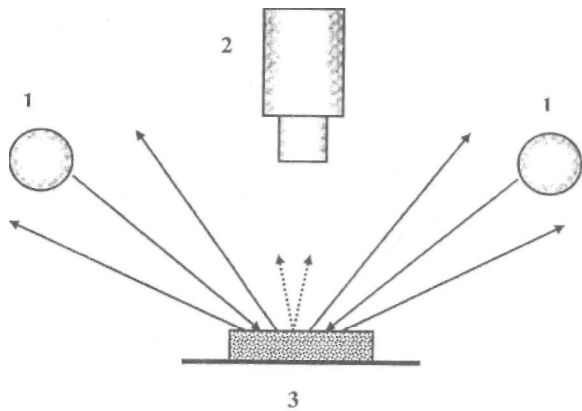


Рис. 36.5. Освітлення в темному полі:
1 - джерела світла; 2 - камера; 3 - продукт

Дифузне тильне освітлення передбачає пропускання випромінювання з тильної сторони об'єкта через пластину, що забезпечує дифузне розсіювання світла. Зображення при такому освітленні характеризуються високою контрастністю, але краї зображень можуть бути розмитими (рис. 36.6).

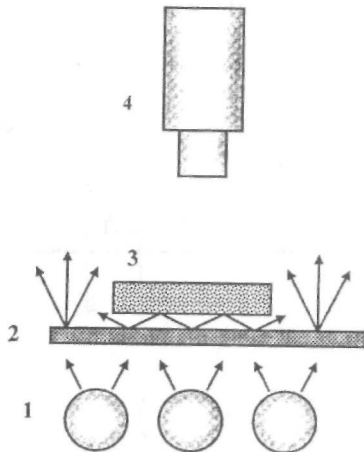


Рис. 36.6. Дифузне тильне освітлення:
1 - джерела світла; 2 - пластину, що забезпечує дифузне розсіювання світла;
3 - продукт; 4 - камера

Паралельне поверхні освітлення дає можливість висвітлити об'ємні дефекти на поверхні об'єкта (рис. 36.7).

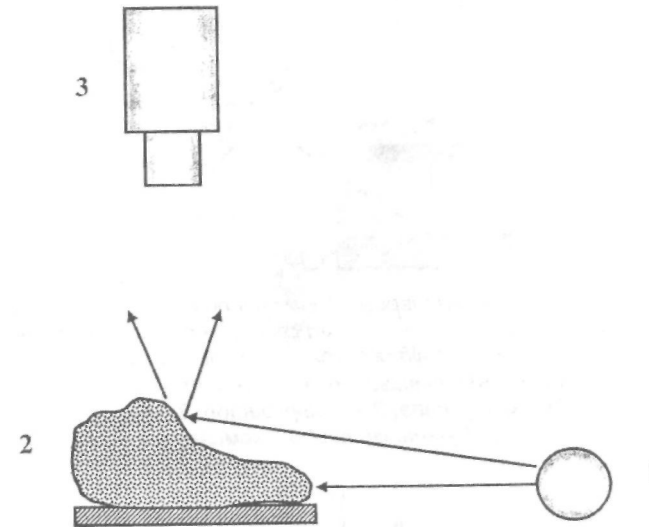


Рис. 36.7. Паралельне поверхні освітлення:
1 - джерело світла; 2 - камера; 3 - продукт

Освітлення поляризованим світлом забезпечується пропусканням падаючого на об'єкт світла через поляризатор та реєстрацією відбитого від об'єкта (рис. 36.8) або пропущеного через об'єкт (рис. 36.9) світла через аналізатор, який орієнтований відносно поляризатора на 90° . Така технологія освітлення позбавлена полисків та дає можливість виявити специфічні риси або дефекти у прозорих об'єктах; недоліком є суттєве зменшення інтенсивності світла поляризаційними елементами.

Структуроване освітлення утворюється плоским світловим сфокусованим або лазерним променем, який пересувається вздовж об'єкта та надає тривимірне зображення його деталей (рис. 36.10). Зображення характеризуються високою контрастністю; персонал повинен дотримуватися правил безпеки під час використання лазерного випромінювання.

Коаксіальне освітлення забезпечує попадання в камеру прямого та відбитого від об'єкта випромінювань, які інтерферують між собою; характер інтерференційної картини залежить від структури поверхні об'єкта (рис. 36.11). Зображення позбавлені тіней, але обладнання характеризується істотною складністю.

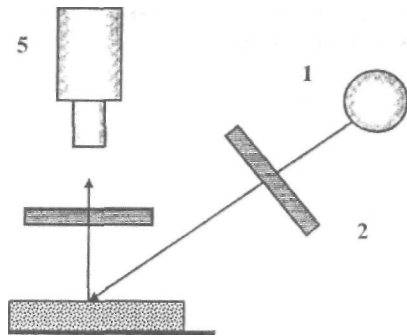


Рис. 36.8. Освітлення поляризованим світлом, що забезпечується пропусканням падаючого на об'єкт світла через поляризатор та реєстрацією відбитого від об'єкта світла через аналізатор, який орієнтований відносно поляризатора на 90° :
 1 - джерело світла; 2 - поляризатор; 3 - продукт;
 4 - аналізатор; 5 - камера

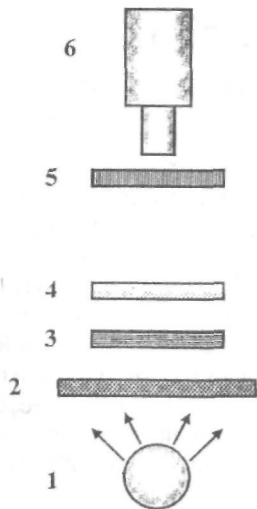


Рис. 36.9. Освітлення поляризованим світлом, що забезпечується пропусканням світла через об'єкт та аналізатор, який орієнтований відносно поляризатора на 90° :
 1 - джерело світла; 2 - пластина, що забезпечує дифузне розсіювання світла;
 3 - поляризатор; 4 - продукт; 5 - аналізатор; 6 - камера

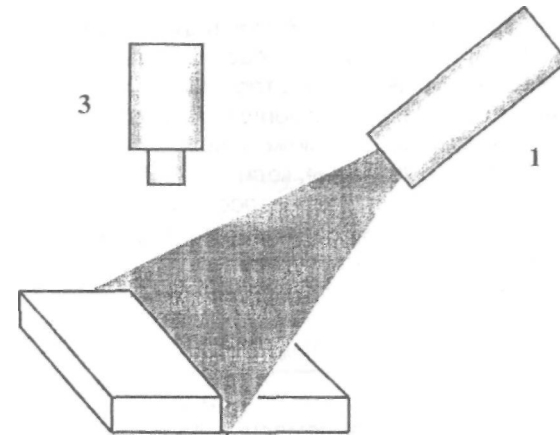


Рис. 36.10. Структуроване освітлення, що утворюється плоским світловим сфокусованим або лазерним променем, який пересувається вздовж об'єкта та надає тривимірне зображення його деталей:
 1 - джерело світла; 2 - продукт; 3 - камера

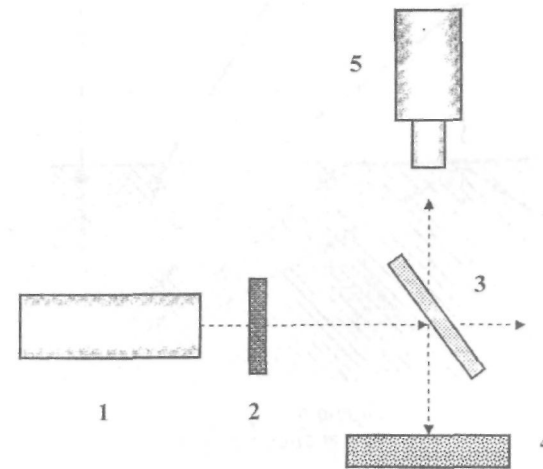


Рис. 36.11. Коаксіальне освітлення, що забезпечує попадання в камеру прямого та відбитого від об'єкта випромінювань, які інтерферують між собою:
 1 - джерело світла; 2 - пластина, що забезпечує дифузне розсіювання світла;
 3 - напівпрозоре дзеркало; 4 - продукт; 5 - камера

36.1.5. Передача освітлення та інформації фіброскопами

В основі функціонування світловоду лежить явище *внутрішнього відбивання*, яке має місце, коли світловий промінь із більш густого середовища падає на межу поділу з менш густим середовищем (рис. 36.12). У залежності від кута падіння може відбуватися або відбивання та заломлення, або *повне відбивання*, коли все світло відбивається в те саме середовище, звідки воно поширювалось. Кут падіння $\sin i_{гр}$, при якому відбувається повне відбивання, називається *граничним кутом* повного відбивання, який визначається з співвідношення:

$$\sin i_{гр} = \frac{1}{n}, \quad (36.1)$$

де n - відносний показник заломлення першого середовища (оптично більш густого) відносно другого.

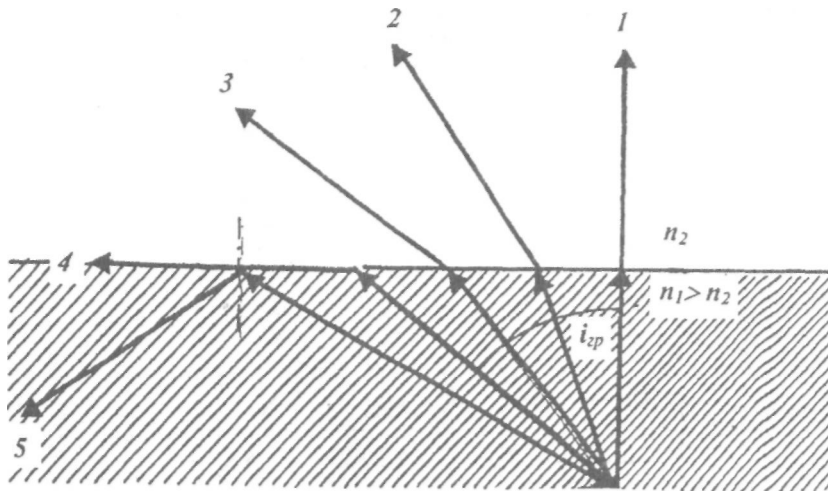


Рис. 36.12. Повне внутрішнє відбивання:
 $i_{гр}$ - граничний кут

Тонкі прозорі нитки, виготовлені зі скла, кварцу або пластмаси, можуть бути використані для направленої передачі (каналізації) світла. Якщо серцевина такої нитки має показник заломлення більший, ніж показник заломлення зовнішньої оболонки, відбувається повне відбивання променів, що поширюються під кутами, достатньо малими відносно осі

нитки (рис. 36.13). Така нитка називається *світловодом*. Комбінація двох світловодів утворює *фіброскоп* - один світловід використовують для освітлення об'єкта, а другий - для передачі зображення цього об'єкта (рис. 36.14).

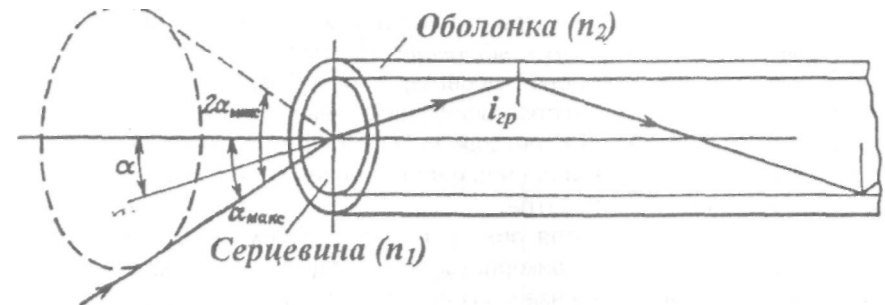


Рис. 36.13. Принцип дії світловоду

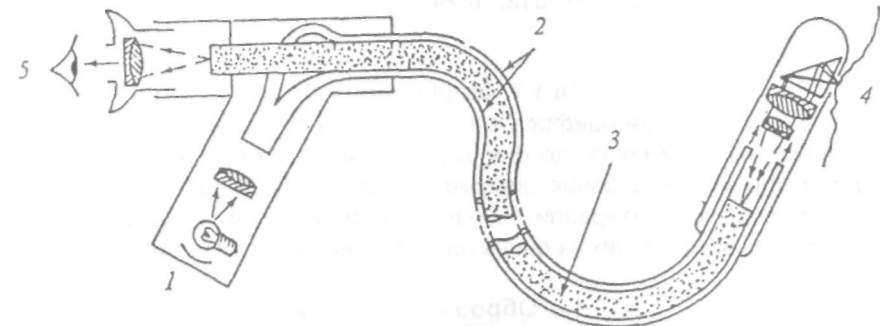


Рис. 36.14. Фіброскоп:
1 - джерело світла; 2 - зовнішній світловід, що забезпечує освітлення об'єкта; 3 - внутрішній світловід, призначений для передачі зображення; 4 - об'єкт; 5 - око спостерігача

Фіброскопи доцільно використовувати в умовах обмеженого простору, коли освітлення необхідно забезпечити через малі отвори або під час роботи з мікрооб'єктами.

36.1.6. Сенсори або відеокамери

Камера є сенсорна частина комп'ютерної системи побудови зображень. Традиційними типами камер є CCD-камери (*charged coupled device*), які були розроблені близько 25 років тому; до сучасних типів можна віднести камери, виготовлені на основі метало-оксидних напівпровідникових технологій. CCD-камера складається з матриці чутливих до світла елементів, кожний із яких відповідає одному пікселю. Такі камери, що призначені для створення двовимірного зображення, характеризуються компактністю, лінійністю, швидкодією, невисокою вартістю. Основна функція CCD-камери - перетворення світла (в діапазоні 400-1000 нм) в електричний заряд, який під час реєстрації перетворюється у напругу, що пропорційна кількості світла.

Відрізняють камери для реєстрації чорно-білих та кольорових зображень: перші доцільно використовувати тоді, коли аналізуються параметри якості, що не пов'язані з кольором - розміри, форма, геометричні ознаки; для побудови якісних кольорових зображень потрібно застосовувати три кольорових камери, через що вартість такої системи досягає від кількох сот до тисяч доларів (Panigrahi and Gunasekaram, 2001). Камери можуть працювати у лінійному режимі, або пропонувати можливість побудови двовимірних зображень. Роздільна здатність сучасних камер становить 128, 256, 512, 1024, 2048, 4096 або 8196 пікселів на лінію.

36.1.7. Оцифровувач

Основна функція оцифровувача полягає у перетворенні зображення, створеного камерою, до форми, доступної для комп'ютера. Зазвичай, ця форма передбачає цифрову обробку інформації, яка реєструється через певні інтервали та накопичується. Схему CCD-камери та відповідних електричних з'єднань наведено на рис. 36.15.

36.1.8. Обробка зображень

Основними етапами процесу обробки зображень є попередня обробка зображення, сегментація та виділення специфічних рис зображення. Всі ці етапи ведуть до розпізнавання та інтерпретації зображення.

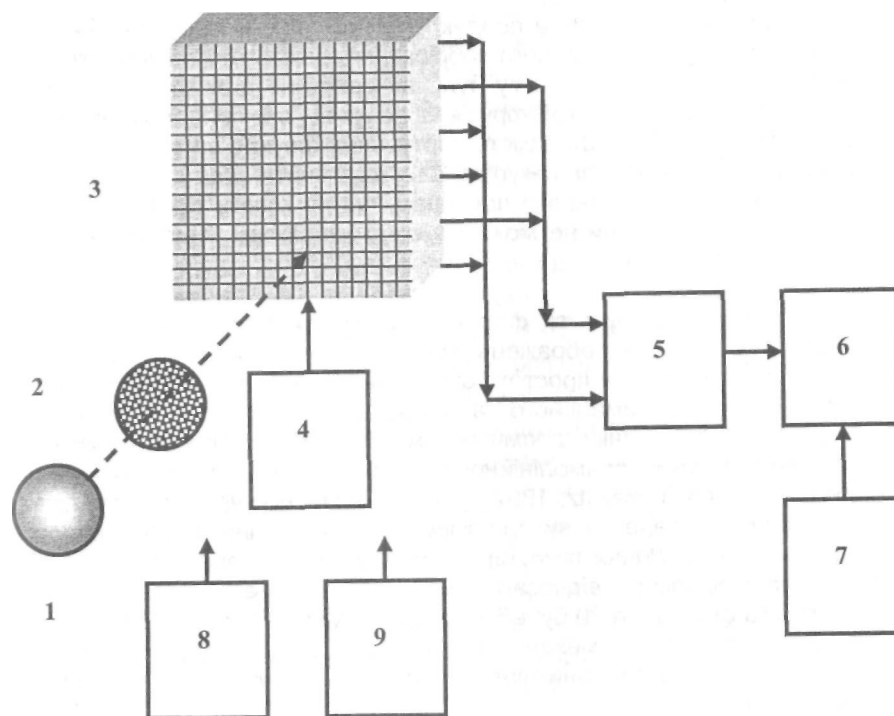


Рис. 36.15. Схема CCD-камери та відповідних електричних з'єднань:
1 - джерело світла; 2 - зразок; 3 - CCD-камера; 4 - блок контролю;
5 - блок пам'яті; 6 - блок генерації видеосигналу; 7 - синхронізатор;
8 - тригер; 9 - часовий синхронізатор

36.2. ЗАСТОСУВАННЯ КОМП'ЮТЕРНИХ ЗОБРАЖЕНЬ ДЛЯ ОЦІНКИ ЯКОСТІ РОСЛИННИХ ПРОДУКТІВ

36.2.1. Густина рослинних продуктів

Йдеться про використання комбінації системи побудови комп'ютерних зображень з автоматизованою системою визначення ваги продукту для оцінки його густини. Вага продукту та його об'єм, який визначають на основі аналізу комп'ютерного зображення, дають можливість визначити його густину. Таку систему було використано для оцінки густини помаранчів, мандаринів, грейпфрутів та яблук під час їх проходження по конвеєру (Abbott, 1997). Швидкість сортування фруктів за густиною може досягати 5-6 фруктів за секунду. Слід відзначити, що густина продукту може змінюватися завдяки причинам, що не мають відношення до якості, через що густину не можна вважати індексом, придатним для оцінки якості продуктів.

36.2.2. Розміри та форма рослинних продуктів

Цифрова обробка зображень при освітленні продуктів пропонує більш високу точність та простоту отримання інформації щодо їх розмірів та форми - максимального та мінімального діаметрів, периметру, кривизни. Так, для оцінки форми спаржи було запропоновано дванадцять індексів форми - прямолінійності, округлення, компактності головки тощо (Ridney and Bruswitz, 1992). Для оцінки іррегулярної форми продуктів (таких як перець) використовують зображення ортогональних площин - двох на кінцях та чотирьох бокових (Wolfe and Swawinathan, 1987). Є повідомлення відносно швидкості комп'ютерного сортування картоплі, яка становила 20 бульб за секунду (Marchant et al., 1988). Крім оптичного застосовують механічне сортування, якщо продукти менших, ніж стандартні, розмірів зникають із поверхні стрічки конвеєра через отвори між роликками.

36.2.3. Стиглість рослинних продуктів

Комп'ютерне сортування продуктів відповідно рівню стиглості можливе завдяки оцінці вмісту хлорофілу. Така система сортування, в основі якої лежить оцінка відбивання оптичного випромінювання на довжині хвилі 550 нм, дозволила оцінювати колір огірків та, відповідно, їх стиглість (Lin, 1993). Але такі системи доцільно застосовувати для продуктів з однорідним забарвленням (цитрусові та яблука). Одним з обмежень цієї технології є вплив розсіяного на внутрішніх порожнинах випромінювання на результати оцінки стиглості.

36.2.4. Поверхневі та внутрішні дефекти рослинних продуктів

Численні літературні дані (див. Abbott, 1997) свідчать про можливість детектування, кількісної оцінки та класифікації відносно невеликих поверхневих аномалій продуктів - вм'ятин, рубців, порізів, луски, червоточин, синців, поверхневої гнилі, пошкоджень, внутрішніх порожнин. Особливо перспективним є кольорове комп'ютерне зондування та побудова зображень продуктів. Типова швидкість сортування продуктів на конвеєрі становить 4-10 продуктів за секунду.

36.3. ДЕТЕКТУВАННЯ ТРІЩИН У ШКАРАЛУПІ ЯЄЦЬ

З урахуванням великої кількості голів птиці на птахівничих фермах проблема автоматизованого контролю якості яєць є вкрай гострою. Після насиджування яйця необхідно зібрати, почистити, відсортувати за якістю та розмірами та упакувати в коробки для продажу. Аналіз якості яєць здійснюється за допомогою овоскопи, яка передбачає освітлення яйця з метою візуального виявлення таких дефектів як тріщини, кров'яні плями, поверхневі забруднення, внутрішніх аномалій. Серед всіх дефектів найбільш часто зустрічаються тріщини у шкаралупі. В цілому, близько 25 тисяч яєць за годину проходить перед очима оператора, що викликає його утому та призводить до того, що 10-20% бракованих яєць проходять поза контролем (Elsterand Goodrum, 1991).

Система побудови комп'ютерних зображень дає можливість реалізувати детектування тріщин, які під час освітлення проявляються як яскраві лінії, та побудувати їх зображення. Для більш повного аналізу поверхні яйця останнє обертається за допомогою роликів з фіксацією зображень через 60° (рис. 36.16). Типове зображення поверхні непошкодженого яйця та шкаралупи з тріщинами наведено на рис. 36.17.

У роботі (Garcia-Alegre et al., 1997) повідомляється про розробку автоматизованої лінії для сортування яєць. Основу комп'ютерної системи становили дві кольорові CCD-камери з роздільною здатністю 752x582 пікселів. Система була спроможна виявити поверхневі дефекти шкаралупи яєць та побудувати кольорові зображення цих дефектів. На аналіз одного яйця витрачали 100 мс; ефективність сортування становила 82-92%.

36.4. СОРТУВАННЯ РИБИ ЗА ДОПОМОГОЮ КОМП'ЮТЕРНИХ ЗОБРАЖЕНЬ

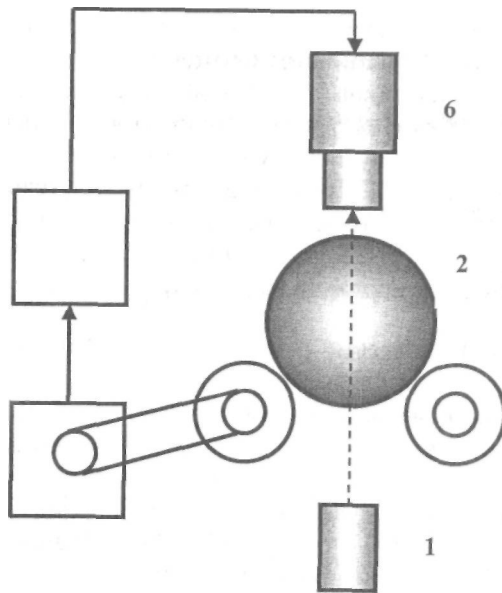


Рис. 36. 16. Система побудови комп'ютерних зображень поверхні яйця:
1 - джерело світла; 2 - яйце; 3 - ролики; 4 - двигун; 5 - комп'ютер;
6 - відеокамера (Worley and Goodrum, 1995)

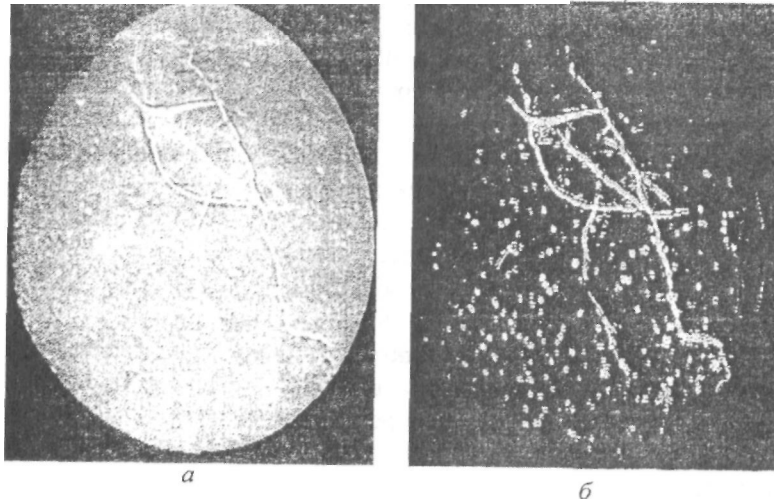


Рис. 36. 17. Типове зображення поверхні яйця (а)
та шкаралупи з тріщинами (б)

У сучасних рибницьких господарствах застосовується одночасне вирощування кількох видів риб в одному водному резервуарі чи ставку. Перевагою такого полікультурального підходу є збільшення швидкості росту риб та продуктивності. Щоб забезпечити оптимальні умови маркетингу, необхідно здійснювати сортування риби за розмірами та видами. Традиційна практика передбачає регулярний збір риби та її сортування – риба більших розмірів даного виду йде на продаж. Цей процес вимагає використання рибальської сітки, вакуумної системи подачі риби на сортувальний стіл, на якому певна кількість працівників здійснює ручне сортування, причому риба, що не підходить до продажу, сковзає по жолобу та падає у ставок із висоти кількох метрів. Тобто, ця процедура відзначається трудомісткістю, високою вартістю та небезпечністю для риби.

Метод класифікації риб за видовою належністю та розмірами на основі побудови та аналізу комп'ютерних зображень дозволив уникнути цих недоліків (Zion et al., 2000). Риби, що підлягали аналізу, були розміщені в акваріумі, обладнаному флуоресцентними лампами та відеокамерою. В момент проходження особини перед камерою утворювалося цифрове зображення. Ідентифікацію риби проводили шляхом порівняння її розмірів (відношення довжини до ширини) або окремих частин (голови, плавців, хвоста). Як класифікаційні індекси було запропоновано

використовувати параметри $\phi_1 = \frac{1}{12} \left(\frac{a}{b} + \frac{b}{a} \right)$, $\phi_2 = \frac{1}{144} \left(\frac{a}{b} - \frac{b}{a} \right)^2$ та

$\Phi_1 = (\phi_1^2 + \phi_2^2)^{1/2}$, де a і b є сторони прямокутника, який охоплює або всю рибу, або її хвіст, або голову (рис. 36.18). Ефективність ідентифікації риб варіювала в межах 91–100% залежно від виду.

Сучасні комерційні автоматизовані системи дозволяють забезпечити сортування риби за розміром з точністю $\pm 0,5$ см та швидкістю 120–150 голів за хвилину; комбінація систем побудови комп'ютерного зображення та визначення ваги дає можливість сортувати креветки за вагою з точністю ± 1 г та швидкістю 450 креветок за хвилину (Votta, 1995).

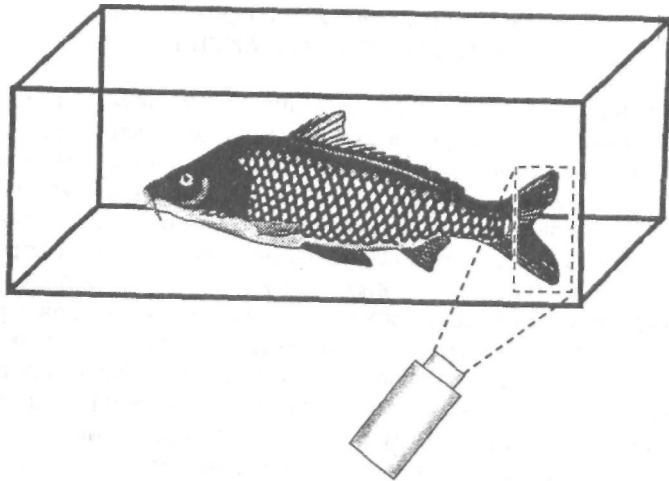


Рис. 36.18. Метод класифікації риб за видовою належністю та розмірами на основі побудови та аналізу комп'ютерних зображень (Zion et al., 2000)

ДОДАТОК

РОЗМІРНОСТІ ТА ОДИНИЦІ ВИМІРЮВАННЯ ВЕЛИЧИН

Деякі фундаментальні сталі

Символ	Величина	Значення
c	Швидкість світла у вакуумі	$2,99792458 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$
g	Прискорення вільного падіння	$9,8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$
G	Гравітаційна стала	$6,67259(85) \cdot 10^{-11} \text{ Н} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-2}$
R	Універсальна газова стала	$8,3145510(70) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
k	Стала Больцмана	$1,380658(12) \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$
e	Елементарний заряд	$1,60217733(49) \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
ϵ_0	Електрична стала	$8,854187817 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$
μ_0	Магнітна стала	$12,5663761410^{-7} \text{ Н} \cdot \text{А}^{-2}$
h	Стала Планка	$6,626075(40) \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$

ОДИНИЦІ СІ

Простір та час

Величина	Символ одиниці СІ (назва)	Додаткові одиниці	Перетворення
Довжина	м (метр)	мкм (мікрометр) нм (нанометр) Å (ангстрем) in (дюйм) ft (фут) mi (міля)	1 мкм = 10^{-6} м 1 нм = 10^{-9} м 1 Å = 10^{-10} м 1 in = 2,54 см 1 ft = 0,3048 м 1 mi = 1,609 км
Площа	м ²	а (ар) га (гектар)	1 а = 100 м ² 1 га = 10000 м ²
Об'єм	м ³	л (літр) gal (галон)	1 л = 1 дм ³ = 1000 мл = = 1000 см ³ 1 gal = 3,785 л
Плоский кут	рад (радіан)	° (градус) ' (хвилина) " (секунда)	1° = (π/180) 1' = 1°/60 1" = 1'/60
Час	с (секунда)	хв (хвилина) г (година) д (доба)	1 хв = 60 с 1 г = 3600 с 1 д = 86 400 с
Швидкість	м/с	км/г	1 км/г = 0,2778 м/с
Частота	Гц (Герц)	1/с	1 Гц = 1/с

Механіка

Величина	Символ одиниці СІ (назва)	Додаткові одиниці	Перетворення
Маса	кг (кілограм)	г (грам) т (тонна) lb (pound) а.о.м. (атомна одиниця маси)	1 г = 10^{-3} кг 1 т = 10^3 кг 1 lb = 454 г 1 а.о.м. = $1,6605402 \cdot 10^{-27}$ кг
Сила	Н (ньютон)		1 Н = 1 кг·м/с ² 1 Н = 10 ⁵ дін 1 lb (фунт) = 4,448 Н 1 дін = 10 ⁻⁵ Н
Тиск	Н/м ²	бар мм рт.ст. (міліметр ртутного стовпчика) атм (атмосфера) psi (pound-force per square inch)	1 атм = $1,01325 \cdot 10^5$ Па = 1013,25 мбар = 760 мм рт. ст.; 1 мбар = 100 Па = 1 гПа = 0,75006 мм рт. ст.; 1 мм рт. ст. = 1 тор = 1,3332 мбар = 133,32 Па; 1 Па = $9,87 \cdot 10^{-6}$ атм = $7,5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.; 1 psi = 1 lbf/in ² = 6894,74 Па.
Енергія, робота	Дж (джоуль)	ерг кал еВ (електронвольт) btu (British thermal unit)	1 Дж = 10 ⁷ ерг 1 Дж = 0,2388 кал 1 кал = 4,186 Дж 1 еВ = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж 1 btu = 252 кал = 1,055 кДж 1 кДж = 0,949 btu
Потужність	Вт (ват)	кінська сила	1 кс = 746 Вт
Густина	Кг/м ³		1 кг/м ³ = 10^{-3} г/см ³
Концентрація	г/л	ppm (part per million)	1 мг/л = 1 ppm
В'язкість	Па·с	пуаз	1 пуаз = 0,1 Па·с

Температура та теплота

Величина	Символ одиниці СІ (назва)	Додаткові одиниці	Перетворення
Температура	К (кельвін)	$^{\circ}\text{C}$ (градус Цельсія) $^{\circ}\text{F}$ (градус Фаренгейта)	$^{\circ}\text{C} = \text{K} - 273,15$; $\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273,15$; $^{\circ}\text{C} = (^{\circ}\text{F} - 32) \cdot 5/9$; $^{\circ}\text{F} = 9/5 \cdot ^{\circ}\text{C} + 32$; $\text{K} = (^{\circ}\text{F} - 32) \cdot 5/9 + 273,15$; $^{\circ}\text{F} = (\text{K} - 273,15) \cdot 9/5 + 32$.
Теплоємність	Дж/К		
Питома теплоємність	Дж/(кг·К)		
Теплопровідність	Вт/(м ² ·К)		

Електрика та магнетизм

Величина	Символ одиниці СІ (назва)	Додаткові одиниці	Перетворення
Ел. струм	А (ампер)		1 А = 1 Кл/с
Ел. заряд	Кл (кулон)		1 Кл = 1 А·с
Ел. напруга	В (вольт)		1 В = 1 Вт/А
Ел. опір	Ом (ом)		1 Ом = 1 В/А
Ел. провідність	Сі (сіменс)		1 Сі = 1/Ом
Ємність	Фа (фарада)		1 Фа = 1 Кл/В
Магнітний потік	Вб (вебер)		1 Вб = 1 В·с = 1 Вт·с/А
Магнітна індукція	Тл (тесла)	Гс (гаус)	1 Тл = 10 ⁴ Гс 1 Тл = 1 Вб/м ²
Індуктивність	Гн (генрі)		1 Гн = 1 Вб/А
Напруженість магнітного поля	А/м	Е (ерстед)	1 Е = 79,5775 А/м

Оптика

Величина	Символ одиниці СІ (назва)	Додаткові одиниці	Перетворення
Довжина світлової хвилі, λ	м	мкм (мікрометр) нм (нанометр) Å (ангстрем)	1 м = 10^6 мкм; 1 мкм = 10^6 нм; 1 м = 10^9 нм; 1 нм = 10^9 м; 1 м = 10^{10} Å; 1 Å = 10^{-10} м
Хвильове число, σ	м ⁻¹	м ⁻¹	1 м ⁻¹ = 10^{-2} см ⁻¹ ; 1 см ⁻¹ = 10^2 м ⁻¹
Сила світла, I_c	кд	IK (international candle) NK (new candle) sb (stilb) asb (apostilb) La (lambert) fla (footlambert)	1 NK = 1,019 cd 1 NK = 1 cd 1 sb = 10^4 cd/m ² 1 asb = $(1/\pi)$ cd/m ² 1 La = $(1/\pi)10^4$ cd/m ² 1 fla = 3,426 cd/m ²

Енергетичні та світлові величини

Енергетична величина	Одиниця вимірювання	Світлова величина	Одиниця вимірювання
Потік випроміню- вання, Φ_e	Ват (Вт)	Світловий потік, Φ_c	Люмен (лм)
Сила випроміню- вання, I_e	Ват на стерadian (Вт·ср ⁻¹)	Сила світла, I_c	Кандела (кд) = (лм·ср ⁻¹)
Енергетична яскравість, L_e	Ват на стерadian квадратний метр	Яскравість, L_c	Кандела на квадратний метр (кд·м ⁻²)
Енергетична освітленість, E_e	(Вт·ср ⁻¹ ·м ⁻²) Ват на квадратний метр (Вт·м ⁻²)	Освітленість, E_c	Люкс (лк)=(лм·м ⁻²)
Енергетична світність, M_e	Ват на квадратний метр (Вт·м ⁻²)	Світність, M_c	Люмен на квадратний метр (лм·м ⁻²)

ЛІТЕРАТУРА

1. Боголюбский С.И. Флюоресценция яиц как признак при отборе. // Труды Пушкинской научно-исследовательской лаборатории разведения с.-х. животных.-Ленинград, 1958.- Вып. 8.
2. Буренин Н.Л., Котова Г.Н. Справочник по пчеловодству.- М.: Агропромиздат, 1985.-286 с.
3. Буртов Ю.З., Голдин Ю.С., Кривошипин И.П. Инкубация яиц. Справочник.- М.: Агропромиздат, 1990.- 239 с.
4. Горбатов А.В. Реология в мясной промышленности. - М.: ЦНИИИТЭИ, 1968.-67 с.
5. Горбатова К.К. Биохимия молока и молочных продуктов.- М.: Агропромиздат, 1986.- 144 с.
6. Гордиенко Т.К., Конончук В.Р., Кучин В.Д., Посудин Ю.И., Супрун А.Д. Воздействие лазерного излучения на растения / Ред. ж. "Биол. науки".- М., 1986.- 9 с. Деп.в ВИНТИ 16.05.86, № 4113-В86.
7. Гордиенко Т.К., Конончук В.Р., Кучин В.Д., Посудин Ю.И., Супрун А.Д. Воздействие лазерного излучения на семена // Биол. науки, 1986.-№9.-С.27-30.
8. Гордієнко Т.К., Конончук В.Р., Кучін В.Д., Посудін Ю.І., Супрун А.Д. Лазерне опромінення сільськогосподарських культур // Вісник сільськогосподарської науки, 1988.- № 3.- С.67-71.
9. Державний Стандарт України ДСТУ 3662-97. Молоко коров'яче незбиране. Вимоги при закупівлі. 1997.- 10 с
10. Ефремов И.В., Быкова П.А. Изучение влияния фосфорорганических гербицидов (на примере глифосата) на культурные и сорные растения. Вестник ОГУ, 2002.- Т.3.- С.90-94.
11. Журавская Н.К., Алехина Л.Т., Отряшенкова Л.М. Исследование и контроль качества мяса и мясопродуктов. - М.: Агропромиздат, 1985.-295 с.
12. Иваницкая С.А., Посудин Ю.И. Лазерная спектрофлуориметрия злаковых культур / Ред. ж. "Биол. науки", 1989.- 7 с. - Деп. в ВИНТИ, № 5351-В89.
13. Иваницкая С.А., Посудин Ю.И. Лазерная спектрофлуориметрия овощных культур / Ред. ж. "Биол. науки", 1989.- 6 с. - Деп. в ВИНТИ, № 5350-В89.
14. Инихов Г.С. Биохимия молока и молочных продуктов.- М.: Пищ. пром-сть, 1970.-317 с.
15. Лобзов К.И., Митрофанов Н.С., Хлебников. Переработка мяса птицы и яиц- 1987.-С. 177-200.
16. Мартиненко І.І., Посудін Ю.І., Шевченко О.І. Інфрачервоний фотометр // Харчова і переробна промисловість, 1996.- № 2.- С.30.
17. Методические рекомендации по инкубации яиц сельскохозяйственной птицы.-Загорск: ВНИТИПБ, 1986.-70 с.
18. Назаров С.С. Охрана пчел от отравления ядохимикатами.- М.: Россельхозиздат, 1967.- 244 с.
19. Овчинников А.И., Горбатова К.К. Биохимия молока и молочных продуктов / Под ред. Н.В. Новотельникова.- Л.: Изд-во ЛГУ, 1974.- 260 с.
20. Поправко С.А. Пчела на цветке.- М.: Агропромиздат, 1989.- 350 с.
21. Посудин Ю.И. Лазерный флуориметр для определения содержания жира в молоке // Изв. ВУЗов. Пищ. технология, 1995.- №3-4.- С.72-73.
22. Посудин Ю.И. Люминесцентные методы контроля состава молока // Изв. ВУЗов. Пищ. технология, 1993.- № 5-6.- С.79-81.
23. Посудин Ю.И. Турбидиметрические методы определения состава молока // Изв. ВУЗов. Пищ. технология, 1993.- № 3-4.- С.85-87.
24. Посудин Ю.И., Костенко В.И. Отражательная спектроскопия молока в ближней ИК области спектра // Изв. ВУЗов. Пищ. технология, 1992.-№3-4.-С.66-69.
25. Посудин Ю.И., Костенко В.И. Метод лазерной спектрофлуориметрии молока и молочных продуктов // С.х. биология, 1991.- №2.- С.191-196.
26. Посудин Ю.И., Костенко В.И. Определения состава молока на основе ИК спектрофотометрии // Изв. ВУЗов. Пищ. технология, 1992.- № 3-4.- С.64-66.
27. Посудин Ю.И., Костенко В.И. Способ определения жирности молока и молочных продуктов // А.С. 1698715,№4673407/25; Заявл, 24.01.89. Опубл. 15.12.91.
28. Посудин Ю.И., Костенко В.И., Гайдай В.В., Давиденко В.И., Зубчук А.Н. Жирность определяет лазер // Агропром Украины, 1989. - № 4.- С.64.
29. Посудин Ю.И., Кучеров А.П. Идентификация компонентов молока на основе расшифровки спектров флуоресценции // Изв. ВУЗов. Пищ. технология, 1994.- № 5-6.- С.75-76.
30. Посудин Ю.И., Кучеров А.П. Способ контроля качества яиц // А.С.1783390, №4887759/25; Заявл.29.10.90. Опубл.23.12.92.

31. Посудин Ю.И., Лепешенков В.Ф. Оптико-спектральные и лазерные методы диагностики продуктов птицеводства // Меж. вуз. сб. научных трудов "Методы повышения продуктивности и качества яиц сельскохозяйственных птиц". - С.-Петербург, 1991. - С.59-64.

32. Посудин Ю.И., Лепешенков В.Ф. Способ определения качества яиц// А.С. 1735766, 473080/13; Заявл. 29.10.90. Опубл.23.12.92.

33. Посудин Ю.И., Полищук В.П., Булавин С.П., Истомина В.А. Спектроскопические методы исследования меда // Вісник аграрної науки, 1995.- №6.- С.78-82.

34. Посудин Ю.И., Царенко П.П., Циганюк О.В. Контроль качества яиц оптико-спектральными и лазерными методами // С.х. биология, 1992.-№4.-С.69-71.

35. Посудин Ю.И., Тимошенко Ю.А. Современные методы определения состава молока // Уч. пособие. - Киев: Изд-во УСХА, 1991. - 69 с.

36. Посудин Ю.И., Кучеров А.П., Ольховская Ж.П. Разложение спектральных контуров как метод диагностики растительных объектов // Биол. науки. Деп.ВИНИТИ, 1991.- № 254.- С.91.

37. Посудин Ю.И. Біофізика.- К.: Урожай, 1995.- 222 с.

38. Посудин Ю.И. Спектроскопичний моніторинг агросфери.- К.: Урожай, 1998.-127 с.

39. Посудин Ю.И., Кожем'яко Я.В. Метод спектроскопичного аналізу рослин у стресових умовах. // Науковий вісник Ужгородського національного університету.- Сер. "Біологія", 2001.- № 10.- С120-123.

40. Посудин Ю.И., Мартиненко І.І., Шевченко О.І. Пристрій для кількісного визначення вмісту компонентів молока. Патент на вихід України 14626 АС №95041858; Замовл. 21.04.95; Опубл. 20.01.97.

41. Правила ветеринарно-санітарної експертизи яєць свійської птиці. № 70 від 07.09.2001.

42. Практикум з ветеринарно-санітарної експертизи з основами технології та стандартизації продуктів тваринництва і рослинництва / Під заг. ред. В.І. Хоменка.- К.: Ветінформ, 1998.-240 с

43. Справочник по инкубации яиц / Ю.З. Буртов, Ю.Н. Владимиров, Ю.С. Голдин и др.; Сост. Г.К. Отрыганьев.- М.: Колос, 1983.- 176 с.

44. Сущинский М.М. Комбинационное рассеяние.- М.: Знание, 1978.-64 с.

45. Федешин Я.І., Демків Т.М., Гембара Т.В. Лабораторний практикум з фізики: Навч. посібник.-Львів: Світ, 2001.-224 с.

46. Хоменко В.І., Ковбасенко В.М., Оксамитний М.К. та ін. Ветеринарно-санітарна експертиза з основами технології і стандартизації продуктів тваринництва. / За ред. В.І. Хоменка.- К.: Видавництво "Сільгоспосвіта", 1995.-716 с

47. Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами.- М.: Изд-во иностр. лит., 1961.-536 с.

48. Царенко П.П. Повышение качества продукции птицеводства: пищевые и инкубационные яйца.- Л.: Агропромиздат, 1988.- 240 с.

49. Цариков Н.Н., Чернова Г.Г., Гришина НА, Осин Н.С. Труды Всесоюзного научно-исследовательского института мясной промышленности- 1975.- Т.19- С.88-93.

50. Abbott J.A. Quality measurement of fruit and vegetable // Postharvest Biology and Technology, 1999.-V.15.- P.207-225.

51. Abbott J.A., Affeldt H.A., Liljedahl L.A. Firmness measurement of stored "Delicious" apples by sensory methods, Magness-Taylor, and sonic transmission//J. Am. Soc. Hort. Sci., 1992.- V.117(4).-P.590-595.

52. Abbott J.A., Bachmann G.S., Childers N.F., Fitzgerald J.V., Matuski F.J. Sonic techniques for measuring texture of fruits and vegetables // Food Technology, 1968.- V.22(5).- P.101-112.

53. Abbott J.A., Lu R., Upchurch B.L., Stroshine R.L Technologies for Nondestructive Quality Evaluation of Fruits and Vegetables // Horticultural Reviews, 1997.- V.20.-P.1-120.

54. Ahvar F., Petersen J., Horst P., Thein H. Veranderungen der Eibeschaffenheit in der LLegeperiode unter dem Einfluss hoher Umwelttemperaturen // Archiv fur Geflugelkunde, 1982.- V.46- P.1-8.

55. Alexander R.McN. Locomotion of Animals. Blackie, Glasgo and London, 1982.-163 p.

56. Analysis of Taste and Aroma, J.F. Jackson and H.F. Linskens, eds. Springer Verlag, 2001.-261 p.

57. Analytical Instrumentation Handbook, Galen Wood Ewing, ed. Marcel Dekker, Inc., New York-Basel, 1997.- 1453 p.

58. Andersen J.R., Borggaard C, Josell A. Early post-mortem optical on-line measurements in the near infrared spectral range for predicting RN-genotype in pigs // 1 Conference Virtual International sobre Qualidade de Carne Suina, 16 Novembro a 16 Dezembro de 2000 - Via Internet.- 13 p.

59. Antonescu C and Mateescu C Environmental Pollution and its Effects on Honey Quality // Roum. Biotechnol. Lett, 2001.- V.6 (5).- P.371-379.

60. Armstrong P., Zapp H.R., Brown G.K. Impulse excitation of acoustic vibrations in apples for firmness determination// Trans. Am. Soc. Agr. Eng., 1990.- V.33- P. 1353-1359.

61. Armstrong P.R., Brown G.K., Timm E.J. Non-destructive firmness measurement of soft fruit for comparative studies and quality control // The

American Society of Agricultural Engineers. Paper No 95-6172, St. Joseph, MI: June 18-23, 1995.

62. Aro E.M., Virgin I., Anderson B. (1993) Photoinhibition of photosystem II. Inactivation, protein damage and turnover. *Biochim Biophys Acta* 1143: 113-134.

63. Bajema R.W., Hyde G.M. Instrumented pendulum for impact characterization of whole fruit and vegetable specimens // *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 1998.- V.41 (5).- P. 1399-1405.

64. Baker N.R. Photoinhibition of photosynthesis. In: *Light as an Energy Source and Information Carrier in Plant Physiology*. Plenum Press, New York and London, 1996.- P.89-97.

65. Ben-Gera I., Norris K. Direct spectrophotometric determination of fat and moisture in meat products // *J. Food Sci.*, 1968.- V.33.- P.64-67.

66. Biggs D.A., Sjaunja L.O. Analysis of Fat, Protein, Lactose and Total Solids by Infra-Red Absorption // *Bull. Int. Dairy Food*, 1987.- N° 208.- P.21-30.

67. Birth G.S. A nondestructive technique for detecting internal discolorations in potatoes // *Am. Potato*, 1960, a.- V.87.- P.53-60.

68. Birth G.S. Measuring smut content of wheat // *Trans. Am. Soc. Agr. Eng.*, 1960, 6.-V.3.-P.19.

69. Birth G.S., Dull G.G., Magee F.B., Chan H.T., Cavaletto C.G. An optical method for estimating papaya maturity // *J. Am. Soc. Hort. Sci.*, 1984.-V.109.-P.62-66.

70. Birth G.S., Dull G.G., Renfroe W.T., Kays S.J. Nondestructive spectrophotometric determination of dry matter in onions // *J. Am. Soc. Hort. Sci.*, 1985.- V.110.- P.297-303.

71. Birth G.S., Norris K.H., Yetman J.N. Nondestructive measurement of internal color of tomatoes by spectral transmission // *Food Technol.*, 1957.-V11.- P.552-557.

72. Bittner D.R., Norris K.H. Optical properties of selected fruits vs maturity. In: J.J. Gaffney, ed. *Quality detection in foods* // *Am. Soc. Agr. Eng.*, St. Joseph, MI, 1976.-P.57-59.

73. Blake R.W. *Fish locomotion*. Cambridge University Press, Cambridge, 1983.-208 p.

74. Bogdanov S. Current status of analytical methods for the detection of residues in bee products//*Apiacta*, 2003.- V.38.- P. 190-197.

75. Bogdanov S., Lblmann C, Martin P. Et al. *Honey Quality and International Regulatory Standards: Review of the Work of the International Honey Commission*// *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.*, 2004.- V.90.- P. 108-125.

76. Borisova M.A. and Oreshkin E.F. On the water condition in pork meat // *Meat Sci.*, 1992.- V. 31 - P.257.

77. Botta J.R. Evaluation of Seafood Freshness Quality // *Wiley-Interscience*, 1995.- 180 p.

78. Bourne M.C. *Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement*. 2-d ed. Academic Press: San Diego, 2002.-445 p.

79. Bower D.R., Rohrbach R.P. Application of vibrational sorting to blueberry firmness separation//*Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 1976.-V.19 (1).-P.185-191.

80. Brant A.W., Norris K.H., Chin G. A spectrophotometric method for detecting blood in white-shell egg // *Poultry Sci.*, 1953.-V.32- P.357.

81. Bryan W.L., Anderson G.J., Miller J.M. Mechanically assisted grading of oranges for processing // *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 1978.-V.21.-P.1226-1231.

82. Buttery R.G. Quantitative and sensory aspects of flavor of tomato and other vegetables and fruits. In: *Flavor science: Sensible principles and techniques*. T.E. Acree, R. Teranishi, eds. Amer. Chem. Soc, Washington, 1993.-P. 259-286.

83. Ceponis M.J., Butterfield J.E. Market losses in Florida cucumbers and bell peppers in metropolitan New York. *Plant Dis. Rep.*- 1974.- V.58.- P.558-560.

84. Ceponis M.J., Butterfield J.E. The nature and extent of retail and consumer losses in apples, oranges, lettuce, peaches, strawberries, and potatoes marketed in greater New York. *USDA Marketing Res. Rep.*, 1973.- V.996.- 23 p.

85. Chan H.T., Forbus W.B. Delayed light emission as a biochemical indicator of papaya heat treatment // *J. Food Sci.*, 1988.- V.53.- P.1490-1492.

86. Chen P. Magnetic Resonance Sensing of Fruit Quality. In: *Nondestructive Quality Evaluation of Horticultural Crops*, Saiwai Shobo, 1996.-P.15-23.

87. Chen P., McCarthy M.J., Kauten R, Sarig Y., Han S. Maturity evaluation of avocados by NMR methods // *J. Agr. Eng. Res.*, 1993.- V.55.- P. 177-187.

88. Chen P., McCarthy M.J., Kauten R. NMR for internal quality evaluation of fruits and vegetables // *Trans. Am. Soc. Agr. Eng.*, 1989.- V.32.-P.1747-1753.

89. Cheng Y., Haugh C.G. detecting hollow heart in potatoes using ultrasound // *Trans.ASAE*, 1994.-V.37.-P.217-222.

90. Chester T.L. Supercritical Fluid Chromatography Instrumentation. In: Analytical Instrumentation Handbook. G.W. Ewing, ed. Marcel Dekker, Inc. New Mexico, 1997.- P.843-881.

91. Cho S.I., Bellon V., Eads T.M., Strohshine R.L., Krutz G.W. Sugar content measurement in fruit tissue using water peak suppression in high resolution ¹H magnetic resonance // J. Food Sci., 1991.- V.56.- P.1091-1094.

92. CIE (Commision internationale de Γ Lélairage). Colorimetry. 2nd Ed. 1986, Publication C.I.E., 1986.- Nº 15.2.

93. Codex Alimentarius Standard for Honey, Ref. Nr. CL 1993/14-SH FAO and WHO, Rome, 1993.

94. Colquhoun I.J., Goodfellow B.J. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. In: Spectroscopic Techniques for Food Analysis, R.H. Wilson, ed.VCH Publishers, Inc. 1994.-87-145 p.

95. Council Directive of 22 July 1974 on the harmonization of the laws of the Member States relating to honey, 74/409/EEC, Official Journal of the European Communities, No L 221/14 1974.

96. Council Directive 2001/110/EC of 20 December 2001 relating to honey, Official Journal of the European Communities, No L 10/47 2002.

97. Crane E. Bee and Beekeeping. Science, Practice and World Resources. Comstock Publishing Associates, Cornell University Press: Ithaca, New York, 1990.- 614 p.

98. Crawley M.J. Herbivory: The Dynamics of Animal-Plant Interactions. Blackwell Scientific Pub., Oxford, England, 1983.-437 p.

99. Davies W.L., Gill E. Investigations of fishy flavor // Chem. Indus.(London), 1936.-V.55- P.1415.

100. Davis CE., Birth C.S., Townsend W.E. Analysis of spectral reflectance for measuring pork quality // J. Anamal Sci., 1978.- V.46.- P.634.

101. Debye P. Polar Molecules / The Chemical Catalog Co., New York, 1929.

102. Decazos E.D., Birth G.S. A maturity index for blueberries using lighttransmittance// J. Am. Soc. Hort. Sci., 1970.- V.95- P.610-614.

103. Delwiche M.J., McDonald T., Bowers S.V. Determination of peach firmness by analysis of impact forces // Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, 1987.- V.30 (1).- P.249-254.

104. Demmig-Adams B., Adams W.W. (1992) Photoprotection and other responses of plants to high light stress. Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology 43: 599-626.

105. Demmig-Adams B., Adams W.W. (1992) Photoprotection and other responses of plants to high light stress. Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology 43: 599-626.

106. Diem M. Introduction to modern vibrational spectroscopy. John Wiley and Sons. New York, 1993.-285 p.

107. Dimick P.S., Hoskin J.C Review of apple flavor- State of the art// CRC Crit.Rev. Food. Sci. And Nutr., 1983.-V.18.- P.387^09.

108. Dooley W.D. Method and apparatus for detecting the presence of blood in an egg // U.S. Patent, 1943.- Nº 2, 321, 899.

109. Doran B.M., Muellar W.J. The development and structure of the viteline membrane and their relationship to yolk mottling // Poultry Sci., 1961.- V.40.-P.474^78.

110. Douglas E. and Walsh T. New type of dry, heavy-medium gravity separator // Papers of the Institution of Mining and Metallurgy, 1966.- P.226-232.

111. Downey G. Non-invasive and non-destructive percutaneous analysis of farmed salmon flesh by near infra-red spectroscopy // Food Chemistry, 1996.- V.55(3).- P.305-311.

112. Drake MA, Truong V.D., Daubert C.R. Rheological and sensory properties of reduced-fat processed cheeses containing lecithin // J. Food Sci., 1999.-V.64 (4).- P.744-747.

113. Dransfield E. Monitoring meat quality. In: Process Engineering in the Food Industry -2. Convenience Foods and Quality Assurance. R/W. Field and J.A. Howell, eds. Elsevier, London.- P.184-195.

114. Dull G.G., Birth D.A., Leffler R.G. Exiting energy distribution in honeydew melon irradiated with a near infrared beam // J. Food Quality, 1989.-V.12.-P.377-381.

115. Dull G.G., Birth DA, Smittle D.A., Leffler R.G. Near-infrared analysis of soluble solids in intact cantaloupe // J. Food Sci., 1989.- V.54.- P.393-395.

116. Egg Science and Technology/W.J. Stadelman, O.J. Cotterill, eds. The Avi Publishing Company: Westport, Connecticut, 1973.- 314 p.

117. Elster R.T., Goodrum J.W. Detection of cracks in eggs using machine vision //Amer. Soc. Agr. Engineers, 1991.-V.34 (1).- P.307-312.

118. Ewing G.W. Mass Spwctrometry. In: Analytical Instrumentation Handbook. G.W. Ewing, ed. Marcel Dekker, Inc. New Mexico, 1997.- P.885-903.

119. Farwell S.O. Modern Gas Chromatographic Instrumentation. In: Analytical Instrumentation Handbook. G.W. Ewing, ed. Marcel Dekker, Inc., New Mexico, 1997.- P.673-744.

120. Feller R., Margolin E., Zacharin A., Pasternak H. Development of a clod separator for potato packing houses // Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, 1985.-V.28 (4).- P. 1019-1023.
121. Feller R., Nahir D., Coble C.G., Separation of soil clods from onions using impact // Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, 1984.- V.27 (2).- P.353-357.
122. Fish Inspection and Quality Control. R. Kreuzer, ed. Fishing News (Books) Ltd., London.- 1971.-290 p.
123. Flavor science: Sensible principles and techniques. T.E. Acree, R. Teranishi, eds. Amer. Chem. Soc, Washington, 1993.
124. Forbus W.R., Dull G.G., Smittle D.A. Nondestructive measurement of canary melon maturity by delayed light emission // J. Food Qual., 1992.-V.15.-P.119-127.
125. Forbus W.R., Payne J.A., Senter S.D. Nondestructive evaluation of Japanese pe. simmon maturity by delayed light emission // J. Food Sci., 1991.-V.56.-P.985-988.
126. Forster R.M., Luning K. Photosynthetic response of *Laminaria digitate* to ultraviolet A and B radiation. In: Underwater light and algal photobiology. F.L. Figueroa, C Jimenez, J.L. Perez-Llorens, F.X. Niell, Eds., Scientia Marina, Malaga, 1996, 60 (Supl. 1).- P.65-67.
127. Free M. Ultrasonic Inspection of Parasitized Whole Fish. In: Fish Inspection and Quality Control. R. Kreuzer, ed. Fishing News (Books) Ltd, London, 1971.-P.256-261.
128. Fucuda H., Kubota T., Suyama T, Nondestructive measurement of chlorophyll watercore and internal browning disorders in apple fruits by light transmission// Bui. Fruit Tree Sta., Iboraki Prefecture, 1979.-V.6.- P.27-54.
129. Fuhrman I. Zur anwendung der nah-infrarotreflexions-spektroskopie in der milchwirtschaft // Lebensmittelindustrie, 1987.- № 4.- P.171-174.
130. Fundamentals of Dairy Chemistry, Third Edition. N.P. Wong, R. Jenness, M. Keeney, E.H. Marth, eds. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1988.-779 p.
131. Gaddis A.M., Hankins O.G., Hiner R.L. Relationship between the amount and composition of press fluid, polatability, and other factors on meat // Food Technol., 1950.- V.4.- P.498.
132. Gaffney J.J. Reflectance properties of citrus fruits. In: J.J. Gaffney, ed. Quality detection in foods // Am. Soc. Agr. Eng., St. Joseph, MI, 1976.-P.60-64.
133. Garcia-Alegre M.C., Enciso J., Ribeiro A., Guinea D. Towards an automated visual inspection of eggshell defects// Proc. Intern. Workshop on Robotics and Automated Machinery for Bio-Productions, Gandia, Spain, 1997.-P.51-56.
134. Gjerde B., Martens H. Predicting carcass composition of rainbow trout by near infrared reflectance spectroscopy // J. Anim. Breed. Genet., 1987.- V. 104.- P. 137-148.
135. Goodner K.L., Jella P., Rouseff R.L. Determination of Vanillin in Orange, Grapefruit, Tangerine, Lemon, and Lime Juices using GC-Olfactometry and GC-MS/MS// J. Agric. Food Chem., 2000.- V.48.- P.2882-2886.
136. Goodrum J.W., Elster R.T. Machine vision for crack detection in rotating eggs // Trans. of the ASAE, 1992.- V.35(4).- P. 1323-1328.
137. Gullett E.A, Rowe D.L., Hines R.J. Sensorial assessment of the eating quality of meat // J. Can. Inst. Food. Sci. Technol., 1984.- V. 17.- P.229.
138. Gunasekaran S., Paulsen M.R., Shove G.C. A laser optical system for detecting corn kernel defects // Trans. Am. Soc. Agr. Eng., 1986.- V.29(1).-P.294-298, 304.
139. Hader D.-P. Effects of enhanced solar UV-B radiation on phytoplankton // Underwater Light Algal Photobiology (Figueroa F.L., Jimenez C, Prez-Llorens and Niell F.X. Scientia Marina, 60 (Supl. 1), Malaga, 1996.- P.59-63.
140. Hamann D.D., Kushman L.J., Ballinger W.E. Sorting blueberries for quality by vibration // Journal of American Society of Horticultural Science, 1973.-V.98(6).- P.572-576.
141. Hamm R. Biochemistry of meat hydration // Adv. Food Res., 1960.-V.10.-P.355.
142. Handbook of Near-Infrared Analysis. Burns D.A., Ciurczak E.W., eds. Marcel Dekker, Inc. New York-Basel-Hong Kong, 1992.-681 p.
143. Harrick N.J. Internal Reflection Spectroscopy. Wiley-Interscience, New York, 1967.
144. Hawk A.L., Kaufmann H.H., Watson C.A. Reflectance characteristics of various grains // American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, MI, 1969.-ASAE Paper No. 69-367.
145. Heil J.R., Chen P., Mitchell F.G., Zion B., McCarthy M.J. Testing of Barlett pear maturity and ripening characteristics using magnetic resonance procedures // Ann. Res. Rpt. California Tree Fruit Agreement, Reedly, CA, 1992.
146. Herbert R.A., Shewan J.M. Roles played by bacterial and autolytic enzymes in the production of volatile sulphides in spoiling North Sea cod (*Gadus morhua*) // J. Sci. Food Agric, 1976.- V.27.- P.89.

147. Hofmann K. Bestimmung der Wasserbindung des Fleisches und ihre Messung // *Fleischwirtschaft*, 1982.-V.62.- P.346.
148. Hogan H. Learning to spot spoiled meat // *Biophotonics*, 2002.- September.- P.61-62.
149. Howarth M.S., Searcy S.W., Birth G.S. Reflectance characteristics of fresh-market carrots // *Trans. Am. Soc. Agr. Eng.*, 1990.- V.33.- P.961-964.
150. Hung Y.-C., McWatters, Prussia S.E. Sorting performance of a nondestructive laser air-puff firmness detector // *Appl. Eng. Agric*, 1998, V.14(5).-P.61-72.
151. Huss H.H. Fresh fish - quality and quality change // *FAO Fisheries Series*, 1988.- №. 29.- 132 p.
152. Hyde G.M., Bajema R.W., Zhang W. Measurement of impact damage thresholds in fruits and vegetables // *Proc. IV Intern. Symp. on Fruit, Nut, and Vegetable Production Engineering*, Valencia-Zaragoza, Spain, March 22-26, 1993.
153. Ingle J.D., Crouch S.R. *Spectrochemical Analysis*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1988.-590 p.
154. Jackman R.L., Stanley D.W. Creep behavior of tomato pericarp tissue as influenced by ambient temperature ripening and chilled storage // *J. Text. Stud.*- 1995.-V.26- P.537-552.
155. Jacob J.P., Miles R.D., Mather F.B. *Egg Quality*//Animal Science Department, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida, 2004.- 16 p.
156. Jacob R.C., Romani R.J., Sprock Fruit sorting by delayed light emission // *Trans. Am. Soc. Agr. Eng.*, 1965.-V.8.- P. 18-19, 24.
157. Jobling M. *Environmental Biology of Fishes*. Chapman & Hall, 1995.-455 p.
158. Johnson R.M. Determining damage in yellow corn // *Cereal Sci. Today*, 1962.-V.7(1).-P.14.
159. Kays S.J. *Postharvest Physiology of Perishable Plant Products*. Exon Press, Athens, 1997.- 532 p.
160. Kim S., McCarthy M.J., Chen P. Feasibility of tomato quality grading and sorting using magnetic resonance // *Am. Soc. Agr. Eng. Paper 94-6519*, 1994.
161. Kint S., Tomomatsu Y. A Raman difference spectroscopic investigation of ovalbumin and S-ovalbumin//*Biopolymers*, 1979.-V. 18.- P. 1073.
162. Kraszewski A., Nelson S.O., You T.-S. Use of a microwave cavity for sensing dielectric properties of arbitrarily shaped biological objects // *IEEE Trans. Microwave Theory Tehcn.*, 1990.-V.38(7).-P.858-863.
163. Krause G.H. Photoinhibition of photosynthesis. An evaluation of damaging and protective mechanisms. *Physiol Plant* 1988.-V.74.- P.566-574.
164. Krause G.H., Weis E. The photosynthetic apparatus and chlorophyll fluorescence. An introduction. In: *Applications of chlorophyll fluorescence in photosynthesis research, stress physiology, hydrobiology and remote sensing* (H.K. Lichtenthaler, éd.), Karlsruhe, 1988.- P.1-11.
165. Kunkel R. Gravity grading of potatoes // *Amer. Potato Jour.*, 1950.-V.27.-P.59-64.
166. Kuo M.I., Wang Y.C., Gunasekaran S. A viscoelasticity index for cheese meltability evaluation // *J. Dairy Sci.*, 1999.-V.83 (3).- P.1-6.
167. Latrassé A. Fruits III. In: *Volatile compounds in foods and beverages*. H. Maarse, éd., Marcel-Dekker, New York, 1991.- P.329-387.
168. Lercker G., Capella P., Conte L.S., Ruini F., Giordani G. Components of royal jelly II. The lipid fraction, hydrocarbons and sterols // *J. of Apicultural Research*, 1982.-V.21-P. 178-184.
169. Lichtenthaler H.K. and Rinderle U. The role of chlorophyll fluorescence in the detection of stress conditions in plants.*CRC Critical Reviews in analytic Chemistry*, 19, S29-S85,1988.
170. Lichtenthaler H.K. In vivo chlorophyll fluorescence as a tool for stress detection in plants.In: *Application of Chlorophyll Fluorescence in Photosynthesis Research, Stress Physiology, Hydrobiology and Remote Sensing* (Lichtenthaler H.K.,ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp.129-142, 1988.
171. Liljedahl L.A., Abbott J.A. Changes in sonic resonance of delicious and golden delicious apples undergoing accelerated ripening // *Trans.ASAE*, 1994.-V.37.-P.907-912.
172. Long J.F., Webb B.K. Correlations of reflectance ratios to maturity of whole peaches //*Trans. Am. Soc. Agr. Eng.*, 1973.- V.16- P.922-925.
173. Lurie S.R., Ronen R., Meier S. Determining chilling injury induction in green pepers using nondestructive pulse amplitude modulated (PAM) fluorometry// *J. Am. Soc. Hort. Sci.*, 1994.-V.119,- P.59-62.
174. Magness F.R., Taylor G.F. An improved type of pressure tester for determination of fruit maturity // *USDA Circular 350*, Washington, 1925.
175. Maligalig L.L., Caul J.F., Tiemeir O.W. Aroma and flavor of farm-raised channel catfish: Effect of pond condition, storage and diet // *Food Prod. Dev.* 1973.- V.7 (4).- P.86.
176. Manura J.J., Overton S.V., Baker C.W., Manos J.N. Short path thermal desorption-design and theory // *The Mass Spec Source*, 1990.- V 3(4).- P.22-28.

177. Mathis P. Photosynthetic reaction centers. In: Light as an Energy Source and Information Carrier in Plant Physiology. Plenum Press, New York and London, 1996.- P.75-88.

178. Mattoo A.K., Hoffman-Falk H., Marder J.B., Edelman M. Regulation of protein metabolism: coupling of photosynthetic electron transport in vivo degradation of the rapidly metabolized 32-kilodalton protein of the chloroplast membranes. Proc Natl Acad Sci USA, 1984.- V.81.- P.1380-1384.

179. Miller B.K., Delwiche M.J. Spectral analysis of peach surface defects // Trans. Am. Soc. Agr. Eng., 1991.- V.34- P.2509-2515.

180. Mizrach A. Determination of avocado and mango fruit properties by ultrasonic technique // Ultrasonics., 2000.- V.38.- P.717-722.

181. Mizrach A., Galili N., Teitel D.C., Rosenhouse G. Ultrasonic evaluation of some ripening parameters of autumn and winter-grown galia melons // Scientia Horticulturæ, 1994.- V.56 (4).- P.291-297.

182. Moini S., OrBrien M. Tomato color measurement versus maturity // Trans. Am. Soc. Agr. Eng., 1978.- V.21.- P.797-800.

183. Muir A.Y., Porteous R.L., Wastie R.L. Experiments in the detections of incipient diseases in potato tubers by optical methods // J. Agr. Eng. Res., 1982.-V.27.-P.131-138.

184. Munsell A.H. The Atlas of the Munsell Color System, Boston, 1915.

185. Muramatsu N., Sakurai T., Yamamoto R., Nevins D.J., Takahara T., Ogata T. Comparison of nondestructive acoustic method with an intrusive method for firmness measurement of kiwifruit // Postharv. Biol. Technol., 1997.- V.12.-P.221-228.

186. Nahir D., Schmilovitch Z., Ronen B. Tomato grading by impact force response // The American Society of Agricultural Engineers. Paper No. 85-3028, St. Joseph, Michigan, 1985.

187. Nelson S. and Lawrence K.C. Evaluation of a crushing-roller conductance instrument for single-kernel moisture measurement // Trans. ASAE, 1989.- V.32 (2).- P.737-743.

188. Nelson S. and Lawrence K.C. Sensing moisture contents in dates by RF impedance measurements // Trans. ASAE, 1992.- V.35.- P.591-596.

189. Nelson S., Forbus W.R., Lawrence K.C. Microwave permittivities of fresh fruits and vegetables from 0.2 to 20 GHz // Trans. ASAE, 1994.- V.37 (1).-P.183-189.

190. Nelson S.O. Dielectric Properties of Agricultural Products // IEEE Trans. Electr. Insul. 1991.-V.26 (5).- P.845-869.

191. Nelson S.O. Nondestructive radio-frequency and microwave quality evaluation techniques for agricultural products and foods // Proc.

Intern. Symp. on Quality Evaluation of Agricultural Products and Foods Using Nondestructive Techniques, Seoul, Korea, November 16, 1996.

192. Nondestructive Food Evaluation Techniques to Analyze Properties and Quality. Gunasekaram S., ed. Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, 2001.-423 p.

193. Nondestructive Quality Evaluation of Horticultural Crops, Saiwai Shobo, 1996.

194. Norris K.H., Rowan J.D. Automatic detection of blood in eggs // Agric. Eng., 1962.-V.43 (3).- P.154.

195. Ohad I., Kyle D.J., Arntzen C.J. (1984) Membrane protein damage and repair. Removal and replacement of inactivated 32-kilodalton polypeptides in chloroplast membranes. J Cell Biol 99: 481-485.

196. Osborne B.G., Fearn T. Near Infrared Spectroscopy in Food Analysis. Longman Scientific & Technical, New York, 1986.- 200 p.

197. Osborne B.G., Fearn T., Hindle P.H. Practical NIR Spectroscopy with Applications in Food and Beverage Analysis. Longman Scientific & Technical, New York, 1993.- 227 p.

198. Ozaki Y. Raman Spectroscopy. In: Spectral Methods in Food Analysis. Instrumentation and Applications. Mossoba M.M., ed. Marcel Dekker, Inc. New Your, Basel, 1999.- P.427-422.

199. Ozaki Y., Cho R., Ikegaya K., Murvaishi S., Kawauchi K. Potential of near-infrared Fourier transform Raman spectroscopy in food analysis // Appl. Spectrosc, 1992.-V.46.- P.1503.

200. Palmer J. Electronic sorting of potatoes, and clods by their reflectance // J. Agr. Eng. Res., 1961.-V.6.-P.104.

201. Panda P.C. Shape and Texture. In: Textbook on egg and poultry technology. 1996.-P.57.

202. Panigrahi S., Gunasekaram S. Computer Vision. In: Nondestructive Food Evaluation. Techniques to Analyze Properties and Quality. S. Gunasekaram ed. Marcel Dekker, Inc. New York-Basel, 2001.- P.29-98.

203. Parks O.W., Allen C Photodegradation of Riboflavin to Lumichrome in Milk Exposed to Sunlight // J. Dairy Sci., 1977.- V.60- P.1038-1041.

204. Peleg K. Development of a commercial fruit firmness sorter // J. Agric. Eng. Res., 1999.-V.72 (1).- P.231-238.

205. Poland D.A. Relationship of body-checked eggs to photoperiod and breaking strength // Poultry Science, 1982,- V.61.-P.2338-2343.

206. Polin D. Biochemical and weight changes of mottled yolks in eggs from hens fed Nicarbazin // Poultry Sci., 1957.-V.36- P.831-835.

207. Powieś S.B. Photoinhibition of photosynthesis induced by visible light. Annu Rev Plant Physiol, 1984.-V.35- P.15-44.

208. Proposal for a directive of the European council relating to honey, EU document 96/0114, 1996.
209. Quality Attributes and Their Measurement in Meat, Poultry and Fish Products. A.M. Pearson and T.R. Dutson, eds. Aspen Publishers, Inc. 1994.-505 p.
210. Raoult F.M. The general law on the freezing of solvents // *Ann. Chem. Phys.*, 1884.-V.2.-P.66-93.
211. Rapparini F., Predieri S. Pear Fruit Volatiles // *Horticultural Reviews*, 2003.- V.28.- P.237-324.
212. Ray J., Strohshine R.L., Krutz G.W., Wai W.K. Quality sorting of sweet cherries using magnetic resonance // *Am. Soc. Agr. Eng. Paper* 93-6598, 1993.
213. Renou J.P., Foucat L, Donnât J.P. Curing of Meat Product: ²³Na ³⁵Cl NMR Studies // *Small Molecule NMR Conference*, September 14*-17% 2003, Verona, Italy.
214. Revised Codex Standard for Honey. Codex Stan 12-1981, Rev. 1 (1987), Rev.2 (2001).
215. Rivlin R.S. Riboflavin. Plenum Press, New York, London. 1975.- 433 p.
216. Ruan R.R., Chen P.L. Nuclear Magnetic Resonance Techniques and Their Application in Food Quality Analysis. In: *Nondestructive Food Evaluation. Techniques to Analyze Properties and Quality*. Gunasekaram S., ed. Marcel Dekker, Inc. New York, Basel. 2001.- P.165-216.
217. Rubinson K.A., Rubinson J.F. *Contemporary Instrumental Analysis*, Prentice Hill, Upper Saddle River, 2000.- 840 p.
218. Sakurai N., Nevins D.J. Evaluation of stress-relaxation in fruit tissue // *Hort. Technol.*- 1992.- V.2.- P.367-373.
219. Sattar A., deMan J.M. Photooxidation of milk and milk products: A review. // *Crit. Rev. Food Sci. And Nutr.* 1975.- V. 40- P. 164.
220. Schlessinger M. *Infrared technology fundamentals*. Marcel Dekker, Inc. New-York, 1995.-462 p.
221. Schreiber U., Schliva U., Bilger W. Continuous recording of photochemical and non-photochemical chlorophyll fluorescence quenching with a new type of modulation fluorometer // *Photosynthetic Research*, 1986.- V.10.-P.51-62.
222. Sedman J., van de Voort, Ismail A.A. Attenuated Total Reflectance Spectroscopy: Principles and Applications in Infrared Analysis of Food. In: *Spectral Methods in Food Analysis. Instrumentation and Applications*. Mossoba M.M., ed. Marcel Dekker, Inc. NewYour, Basel, 1999.- P.397-425.
223. Self G.K., Chan G., Povey M.J.W., Wainwright H. Ultrasonic non-destructive evaluation of the maturity and quality of fresh fruit and vegetables. In: *Ultrasonic International'91 Conference Proceedings*, Oxford: Butterworth-Henemann, 1991.
224. Self G.K., Ordozgoti E., Povey M.J.W., Wainwright H. Ultrasonic evaluation of ripening avocado flesh // *Postharv. Biol. Technol.*, 1994.-V.4.- P.111-116.
225. Short A.L. The temperature coefficient of expansion of raw milk // *J. Dairy Res.*, 1955.-V.22.- P.69-73.
226. Sidhu G.S., Vale G.L., Shipton J., Murray K.E. In: *Marine Pollution and Sea Life*. Fishing News, Books, London. 1970.- 546 p.
227. Sidwell A.P., Birth G.S., Ernest J.V., Golumbic C The use of light transmittance techniques to estimate the chlorophyll content and stage of maturation of Elberta peaches // *Food Technol.*, 1961.-V.15.- P.75-78.
228. Singhai R.S., Kulkarni P.R., Rege D.V. *Handbook of indices of food quality and authenticity*. Woodhead Publishing Ltd, 1997.- 560 p.
229. Skoop D.A., Leary J.J. *Principles of Instrumental Analysis*. 4^h edition. Saunders College Publishing, Harcourt College Publishers, Fort Worth, 1992.-700 p.
230. Slaughter D.C. Nondestructive determination of internal quality in peaches and nectarines // *Trans. Am. Soc. Agr. Eng.*, 1995.-V.38- P.617-623.
231. Smillie R.M., Hetherington S.E., Nott R., Chaplin G.R., Wade N.L Applications of chlorophyll fluorescence to the postharvest physiology and storage of mango and banana fruit and the chilling tolerance of mango cultivars // *ASEAN Food J.*, 1987.- V.3.- P.55-59.
232. Smillie R.M., Nott R. Assay of chilling injury in wild and domestic tomatoes based on photosystem activity of chilled leaves // *Plant Physiol.*, 1979.-V.63.-P.796-801.
233. Smith A.J., Oliver J. Some nutritional problems associated with egg production at high environmental temperatures. 4. The effect of prolonged exposure to high environmental temperatures on the productivity of pullets fed on high-energy diets// *Phodesian J. of Agr. Res.*, 1972.- V.10.- P.43-60.
234. Song J., Deng W.M., Beaudry R.M., Armstrong P.R. Changes in chlorophyll fluorescence of apple fruit during maturation, ripening, and senescence // *Hortscience.*, 1997.- V.32 (5).- P.891-896.
235. *Spectroscopic Techniques for Food Analysis*, R.H. Wilson, ed.VCH Publishers, Inc. 1994.-246 p.
236. Stermer R.A., Schroeder H.W., Hartstack A.W., Kingsolver O.H. A rice photometer for measuring the degree of milling of rice // *Rice J.*, 1962.- V.67 (5).- P.24.
237. Stermer R.A., Watson C.A., Dikeman E. Infrared spectra of milled rice // *American Society of Agricultural Engineers*, St. Joseph, MI, 1976.- ASAE Paper No. 76-3030.

238. Story A.G. Spectral reflectance of light and infrared radiation by potatoes, stones, and soil clods. In: J.J. Gaffney, ed. Quality detection in foods//Am. Soc. Agr. Eng., St. Joseph, MI, 1976.-P.83.

239. Strehler B., Arnold W.A. Light production by green plants// Fed. Am. Soc. Exp. Biol. Fed. Proc, 1951.-V. 10.-P.255.

240. Strohshine R.L., Cho S.I., Wai W.K., Krutz G.W., Baianu I.C. Magnetic resonance sensing of fruit firmness and ripeness // Am. Soc. Agr. Eng. Paper 91-6565, 1991.

241. Studman C.J., Yuwana. Twist tester for measuring fruit firmness // J. Texture Stud. 1992.-V.23.-P.215-227.

242. Styring S., Jegerschild C (1994) In: Photoinhibition of Photosynthesis: from Molecular Mechanisms to the Field (Baker N.R., Bowyer J.R., eds.) pp.51-73, Bios Scientific Publishers, Oxford.

243. Takao H., Ohmori S. Development of device for nondestructive evaluation of fruit firmness //JARQ, 1994.-V.28 (1).-P.36^3.

244. Taylor A.J., Linforth R.S. Techniques for Measuring Volatile Release In Vivo during Consumption of Food. In: Flavor Release. Deborah D. Roberts and Andrew J. Taylor, eds. American Chemical Society, Washington. 2000.-P.8-21.

245. Telfer A., Barber J. (1994) In: Photoinhibition of Photosynthesis: from Molecular Mechanisms to the Field (Baker N.R., Bowyer J.R., eds.) pp.25^t9, Bios Scientific Publishers, Oxford.

246. Telfer A., Barber J. In: Photoinhibition of Photosynthesis: from Molecular Mechanisms to the Field (Baker N.R., Bowyer J.R., eds.), Bios Scientific Publishers, Oxford, 1994.-P.25-49.

247. The Physiology of Fishes. D.H. Evans, ed. CRC Press, Boca Raton-Ann Arbor-London-Tokyo, 1993.-592 p.

248. Timm E.J., Brown G.K., Armstrong P.R., Beaudry R.M. A portable instrument for measuring firmness of cherries and berries // The American Society of Agricultural Engineers. Paper No. 93-6539. St. Joseph, MI: December 14-17, 1993.

249. Toba T., Adachi S., Arai I. Sunlight and Sodium Hypochlorite Induced Color Changes in Milk // J. Dairy Sci., 1979.-V.63.-P. 1796-1801.

250. Toivonen P.M.A. Chlorophyll fluorescence as a nondestructive indicator of freshness in harvested broccoli // Hort. Science., 1992.-V.27.-P.1014-1015.

251. Tollner E.W. Magnetic resonance for non-contact measurement of weight and pit presence in tart cherries // Proc. Food Processing Automation Conf. Publ., Am. Soc. Agr. Eng., St. Joseph, MI, 1990.-P.184-193.

252. Tran V.N., Stuchly S.S., Kraszewski A. Dielectric properties of selected vegetables and fruits at 0.1-10.0 GHz // J. Microwave Power, 1984.-V.19.-P.251-258.

253. Tulloch A.P. Beewax - composition and analysis // Bee World, 1980.-V.61 (2).-P.47-62.

254. Upchurch B.L., Affeldt H.A., Hruschka W.R., Norris K.H., Throop J.A. Spectrophotometric study of bruises on whole Red Delicious apples //Trans. Am. Soc. Agr. Eng., 1990.-V.33-P.585-589.

255. Venzera A., Campisi S., Zappala M., Bonaccorsi I. SPME-GC-MS analysis of honey volatile components for the characterization of different floral origin //Allication Note, 2001, July-P.18-21.

256. Volatile compounds in foods and beverages. H. Maarse, éd., Marcel-Dekker, New York, 1991.

257. Walstra P., Jenness R. Dairy Chemistry and Physics. John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore, 1984.-467 p.

258. Wang C.Y., Wang P.C., Faust M. Non-destructive detection of watercore in apples with nuclear magnetic resonance imaging // Scientia Hort., 1988.-V.35.-P.227-234.

259. Wang C.Y., Wang P.C. Nondestructive detection of core breakdown in "Barlett" pears with nuclear magnetic resonance imaging // HortScience, 1989.-V.24.-P.106-109.

260. Wang Y., Kays S.J. Analytically Directed Flavor Selection in Breeding Food Crops // J. Amer. Soc. Crop. Sci., 2003.-V.128 (5).-P.711-720.

261. Watada A.E., Abbott J.A. Objective method of estimating anthocyanin content for determining color grade of grapes // J. Food Sci., 1975.-V.40.-P.1278-1279.

262. Watson P.D., Tittsler R.P., The density of milk at low temperatures // J. Dairy Sci., 1961.-V.44.-P.416^*24.

263. Wells R.G., Belyavin C.G. Egg Quality - Current Problems and Recent Advances. Butterworths: London, 1987.-302 p.

264. White J.W. Honey. In: The Hive and The Honey Bee. R.A. Grout, ed. 1975.-P.491-530.

265. Woolf A.B., Laing W.A. Avocado fruit skin fluorescence following hot water treatment and pretreatments // J. Am. Soc. Hort., 1996.-V.121-P.147-151.

266. Worthington J.T. A light-transmittance technique for determining tomato ripening rate and quality//Acta Hort., 1974.-V.38-P.193-214.

267. Yeatman J.N., Birth G.S., Ernest J.V., Bender R.W., Sidwell A.P. Spectrophotometric evaluation of anthocyanin pigment development and scald damage in intact red tart cherries // Food Technol., 1961.-V.15.-P.521-525.

268. Yeatman J.N., Norris K.N. Evaluating internal quality of apples with new automatic fruit sorter// Food Technol., 1965.- V.19- P. 123-125.
269. Yeretian C, Jordan A., Brevard H., Lindinger W. Time-Resolved Headspace Analysis by Proton-Transfer-Reaction Mass-Spectrometry. In: Flavor Release. Deborah D. Roberts and Andrew J. Taylor, eds. American Chemical Society, Washington. 2000.- P.58-72.
270. Zaltzman A., Feller R., Mizrach A., Schmilovich Z. Separating potatoes from clods and stones in a fluidized bed medium // Trans. of the ASAE, 1983.- V.26 (4).- P.987-990, 995.
271. Zaltzman A., Verma B.P., Schmilovich Z. Potential of Quality Sorting of Fruits and Vegetables Using Fluidized Bed Medium// Amer. Soc. Agr. Engineering, 1987.- V. 30 (3).- P.823-831.
272. Zinnovev E. Investigation of a fluidized soil bed as a medium for the separation of potato tubers from clods and stone // Tract. I. Seskh. Mash., 1959.-29(12).
273. Zion B., Shklyar A., Karplus I. In-vivo fish sorting by computer /ision //Aquacultural Engineering, 2000.- V.22.- P.165-179.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

Акт безпеки здоров'я суспільства.....	13
Активність діастазна.....	99
Аналізатор нюховий.....	28
Антибіотики.....	76
Аромат	
-рослинних продуктів.....	341
-молочних продуктів.....	345
-напоїв.....	347
-яєць.....	349
-меду.....	349
-молока.....	70
-м'яса.....	49
-м'яса риби.....	60
Ауксини.....	21
Безпека	
-меду.....	104
-молока.....	75
-морських продуктів.....	61
-м'яса риби.....	61
-м'яса.....	50
-рослинних продуктів.....	30
-яєць.....	91
Беталаїни.....	25
Білки.....	20,64
Біфеніли багатохлористі.....	75
Бора постулати.....	179
В'язкість.....	24
В'язкість молока.....	65
В'язкопружність.....	159
Вади яєць.....	90
Вимірювання аромату.....	324
Вимірювання густини	
-м'яса і м'ясних продуктів.....	112
-меду.....	118
-молока і молочних продуктів.....	113
-рослинних продуктів.....	109
-яєць.....	116
Вимірювання кольору.....	200

Вимірювання кольору м'яса.....	207
Вимірювання повзучості.....	162
Вимірювання прямого пропускання.....	187, 189
Вимірювання релаксацій.....	162
Вимірювання соковитості м'яса.....	168
Вимірювання спектральних характеристик.....	196, 197, 198
Вимірювання дифузного відбивання.....	188, 189
Вимірювання дифузного пропускання.....	188, 191
Випромінювання іонізуюче.....	39
Випромінювання оптичне.....	80
Відбивання інфрачервоного випромінювання.....	228
Відгук на удар.....	140
Відскік при ударі.....	145
Відтінки кольорові.....	95
Вік тварини.....	52
Віск.....	107
Вітаміни.....	21, 64
Включення	
-кров'яні.....	95
-м'ясні.....	95
Властивості діелектричні.....	169
Вміст	
-гідроксиметилфурфуролу.....	98
-цукрів.....	99
Внутрішній склад.....	17
Внутрішній склад м'яса.....	44
Вологість повітря.....	48, 93
Воски.....	20
Втрати діелектричні.....	170
Вуглеводи.....	17, 64
Вуглеводні.....	61
Гібереліни.....	21
Гігроскопічність меду.....	98
Гліколіпіди.....	20
Граденти температурні.....	53
Густина	
-відносна.....	22
-молока.....	64
-м'яса.....	45
-м'яса риби.....	58
-рослинного продукту.....	22
-яйця.....	84

Двоокис вуглецю.....	40
Деоксимоглобін.....	46
Детектування тріщин у шкаралупі.....	367
Детергенти.....	75
Дефекти.....	25
Дефіцит елементів.....	42
Дисахариди.....	17
Діаграма енергетична.....	181
Діелектрики.....	169
Еквівалент.....	19
Електроємність продуктів.....	178
Електропровідність	
-меду.....	99
-молока.....	71
-продуктів.....	178
Електрофорез.....	176
Етилен.....	21, 40
Ефект Тіндаля.....	229
Жир.....	63
Жири.....	20
Жирність.....	54
Забрудненість патогенною флорою.....	56
Забруднення	
-меду.....	104
-молока.....	75
-навколишнього середовища.....	56
Забруднювачі	
-м'яса риби.....	61
-повітряні.....	41
Закон України "Про ветеринарну медицину".....	13
Закон Бугера-Ламберта-Бера.....	187
Залишок сухий знежирений.....	64
Запах.....	27
Запах неприємний.....	95
Зараження	
-мікробіологічне яєць.....	91
-м'яса.....	50
-рослинних продуктів.....	30
Засолення м'яса.....	57
Збільшення тонкого шару.....	95
Збурення механічні.....	33

Здатність			
-адгезіна	24		
-водозв'язувальна м'яса	165		
-жувальна	24		
-когезійна	24		
Зменшення маси шкаралупи	94		
Зміна забарвлення	95		
Зміна текстури жовтка	95		
Зображення магніторезонансні	308		
Зольність меду	98		
IAT-МС система	337		
Імпульсна модуляційна флуориметрія	285		
Інтерферометр Майкельсона	242		
Каротини	25		
Каротиноїди	25		
Кисень	40		
Кислота абсцизова	21		
Кислоти органічні	18		
Кислотність меду	98		
Клейкість	24		
Коливання			
-звукові	149		
-ультразвукові	149		
Колір	200		
-молока	68, 81		
-м'яса	45		
-м'яса риби	58		
-рослинного продукту	24		
-шкаралупи	87		
Колориметр з сферичною геометрією	207		
Колориметрія	201		
Колориметрія трихроматична	202		
Комбінації хроматографії та мас-спектрометрії	334		
Кондиція	25		
Конфігурація	23		
Копчення м'яса	57		
Крапчастість шкаралупи	94		
Кристалізація меду	106		
Крихкість	24		
Крохмаль	18		
Ксантофіли	25		
Ліпіди	20		
М'язи риби			
-білі	59		
-червоні	59		
Маринування м'яса	57		
Мас-спектрометр			
-динамічний	327		
-статичний	325		
Мас-спектрометрія	324		
Мед	96		
Медикаменти	50		
Метаболізм			
-аеробний	45		
-анаеробний	45		
Метали важкі	61, 76		
Метміоглобін	46		
Метод Вестфалю	114		
Метод вигину	132		
Метод			
-вимірювання лінійної відстані	133		
-вимірювання площі та об'єму	134		
-гідрометрії	114		
-гідростатичного зважування	114		
-дотику	135		
-зсуву	129		
-капілярний об'ємний	166		
-кручення	131		
-підометри	113		
-подрібнення	130		
-пресування	166		
-проникнення	122		
-розтягування	130		
-стискування-виштовхування	127		
-теплової десорбції	337		
-ультрацентрифугування	146		
-усмокування	167		
-флотаційний	109		
-флуїдизованої ванни	110		
-ядерного магнітного резонансу	296		
Методи			
-акустичні	149		
-акустичні	16		
-вимірювання кольору	206		

-віскозиметричні.....	157
-гідродинамічні.....	157
-деформаційні.....	136
-динамічні.....	163
-електрофізичні.....	169
-електрофоретичні.....	176
-звукові.....	150
-інструментальні.....	15
-механічні.....	119
-механічні.....	16
-мікробіологічні.....	15
-неруйнівні.....	135
-оптичні.....	16
-органолептичні.....	15
-оцінки якості.....	109
-побудови комп'ютерних зображень.....	16
-реєстрації сповільненої флуоресценції.....	289
-рентгенівські.....	16,
-сенсорні.....	15
-спектроскопічні.....	16
-спектроскопічні.....	187
-теплові.....	167
-ультразвукові.....	154
-фізичні.....	15
-флуоресцентної спектроскопії.....	269
-хімічні.....	15
-хроматографії.....	328
-ядерного магнітного резонансу.....	16
Механізми нюху.....	28
Мікотоксини.....	76
Мікроекстракція твердофазна.....	337
Мікроорганізми патогенні.....	43
Міліеквівалент.....	19
Міоглобін.....	46
Модель	
-Бюргерса.....	160
-Кельвіна.....	160
-Максвелла.....	160
-Фойгта.....	160
Молочко маточне.....	107
Моносахариди.....	17
Моціон.....	52
Нагрівання меду.....	106
Найпростіші.....	50
Належність видова.....	52
Намагніченість.....	301
Наповнювачі.....	51
Насиченість.....	200
Натяг поверхневий.....	70
Низькочастотні коливання в продуктах.....	146
Ніжність м'яса.....	48
"Ніс електронний".....	340
Нітрати.....	75
Нітриди.....	53, 75
Область дисперсії.....	171
Окиснення.....	52
Оксиміоглобін.....	46
Олігосахариди.....	17
Ольфактометрія.....	335
Освітлення.....	56
Осцилятор ангармонічний.....	223
Оцінка	14
-неруйнівна якості.....	14
-ніжності м'яса.....	125
-стікання.....	165
Паразити.....	50
Параметри	
-теплофізичні молока.....	72
-якості.....	44
-якості меду.....	96
-якості молока.....	63
-якості продуктів бджільництва.....	107
-якості яєць.....	83
Пенетрометр Магнесса-Тейлора.....	122
Перехідні методи.....	162
Пестициди.....	75
Питома теплоємність речовини.....	72
Пігменти.....	25
Пластифікатори.....	75
Побудова комп'ютерних зображень.....	354
Повзучість матеріалу.....	159

Позеленіння білка.....	95
Показник заломлення молока.....	73
Показники якості молока.....	74
Поліпептиди.....	20
Полісахариди.....	17
Поляризація середовища.....	169
Поранення механічні.....	33
Порушення	
-фізіологічні.....	32
-форми шкаралупи.....	94
Препарати	
-агрохімічні.....	41
-хімічні.....	50
Прогірклість окисна.....	56
Проникність діелектрична.....	169
Прополіс.....	107
Пружність.....	24
Радіоактивність.....	39
Радіонукліди.....	76
Раціон кормовий.....	56
Реєстрація індукції флуоресценції.....	281
Режим	
-годівлі.....	54
-нагрівання.....	53
Рейнольдса число.....	158
Релаксація.....	303
Релаксація напружень.....	159
Речовина суха.....	64
Речовини	
-дезінфекційні.....	75
-пектинові.....	18
-тверді нерозчинені.....	99
Рівняння	
-Ньютона.....	66
-сумішей.....	173
Рідина	
-вижата.....	48
-ньютонівська.....	67
Ріст бактерій.....	52
Розмір.....	23
Розсіювання	
-Дебая.....	253

-Мі.....	253
-Релея.....	252
РПП-МС система.....	339
Рухливість електрофоретична.....	176
Світність.....	200
Системи дисперсні.....	176
Склад	
-меду.....	96
-пігментний.....	52
Скорочення м'язів.....	55
Смак.....	26
Соковитість м'яса.....	47
Сортування	
-матеріалів.....	111
-риби за кольором.....	209
Сортування риби.....	369
Спектри	
-атомів.....	179
-молекул.....	180
Спектроскопія	
-відбивання.....	179, 218
-дифузного пропускання.....	251
-інфрачервона.....	211
-комбінаційного розсіювання.....	259
-на основі Фур'є перетворення.....	240
-ослабленого повного внутрішнього відбивання.....	246
-поглинання.....	179
-пропускання.....	179
-пружного розсіювання.....	252
-розсіювання світла.....	252
-флуоресцентна.....	269
Спектрофлуориметрія продуктів.....	270
Спектрофотометр з 0°/45° геометрією.....	206
Спектрофотометри.....	215
Спектрофотометрія молока.....	212
Спотворення форми жовтка.....	95
Сприйнятливості діелектрична.....	169
Стандарти якості меду.....	97, 100, 102,
Стать тварини.....	56
Стимуляція електрична.....	52
Стреси.....	55

Стреси			
-іонні.....	41		
-сольові.....	41		
Стресори.....	32		
Структура внутрішня м'яса риби.....	58		
Тварини травоядні.....	42		
Твердість.....	24		
Текстура.....	23		
Текстура шкаралупи яйця.....	86		
Текстурометр.....	126		
Температура			
-замерзання молока.....	71		
-кінцева.....	48		
Теорія Кубелка-Мунка.....	229		
Теплоємність тіла.....	72		
Теплопровідність.....	73		
Термін зберігання м'яса.....	53		
Терміни спектроскопічні.....	184		
Техніка кількарязового удару.....	143		
Типи молекулярних коливань.....	225		
Тиск			
-клітинної оболонки.....	36		
-осмотичний.....	57		
-тургорний.....	36		
Тканини сполучні.....	54		
Токсиканти.....	353		
Тон кольоровий.....	200		
Умови утримання птиці.....	94		
Утрати на нагрівання.....	167		
Фактори стресові.....	32		
-біологічні.....	42		
-водні.....	35		
-іонізаційні.....	39		
-механічні.....	32		
-світлові.....	36		
-температурні.....	34		
-ультрафіолетові.....	38		
-хімічні.....	40		
Фальсифікація.....	14		
-меду.....	105		
-молока.....	77		
-м'яса.....	50		
-продуктів.....	351		
-рослинних продуктів.....	30		
-яєць.....	92		
Фарбники штучні.....	50		
Фітогормони.....	21		
Флавоноїди.....	25		
Флуоресценція сповільнена.....	289		
Форма.....	23		
Форма яйця.....	86		
Формула Дебая.....	170		
Фосфоліпиди.....	20		
Фотодеградація.....	80		
Фотоінгібування.....	36		
Фотоперіод.....	94		
Характеристики			
-геометричні.....	24		
-механічні.....	24		
Хлорофіли.....	25		
Хроматографія			
-газова.....	320		
-надкритична рідинна.....	332		
Целюлоза.....	18		
Цикл ксантофіловий.....	38		
Цитокініни.....	21		
Цілісність шкаралупи.....	87		
Чистота шкаралупи.....	85		
Швидкість нагрівання.....	53		
Шкала Брікса.....	18		
Шкаралупа тонка пориста.....	94		
Ядерний магнітний резонанс.....	296		
Якість.....	14		
-білка.....	87		
-внутрішнього вмісту яйця.....	87		
-жовтка.....	89		
-зовнішньої поверхні яйця.....	85		
-морських продуктів.....	60		
-рослинних продуктів.....	17		
ЯМР-спектроскопія.....	307		
Яскравість.....	200		

Навчальне видання

ПОСУДІН Юрій Іванович

**МЕТОДИ НЕРУЙНІВНОЇ ОЦІНКИ
ЯКОСТІ ТА БЕЗПЕКИ
СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКИХ
І ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ**

Дизайн і
комп'ютерна верстка Жилінський О.С.,
Василенко О.В.
коректура Мачужак Н.В.

Підписано до друку 17.06.2005 р.
Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Друк офсетний. Гарнітура Arial.
Ум. друк. арк. 23,71. Обл.-вид. арк. 24,23.
Зам. №608

Видавництво "Арістей"

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до
Державного реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів
видавничої продукції ДК №1066 від 27.09.2002 р.

02105, м. Київ, вул. Тампере, 13 Б
т/ф (+38 044) 451-44-60 (багатоканальний)

aristev@optima.com.ua (комерційний відділ)
aristey1@optima.com.ua (видавничий відділ)
www.aristey.kiev.ua