



*Филиал федерального государственного
бюджетного образовательного учрежде-
ния высшего образования «Астраханский
государственный технический универси-
тет» в Ташкентской области Республики
Узбекистан*

Факультет высшего образования

Кафедра «Водные биоресурсы и технологии»

**Методы исследования свойств основного и дополнительного
сырья, и готовой продукции**

**Лабораторный практикум по дисциплине «Методы исследова-
ния свойств основного и дополнительного сырья, и готовой про-
дукции»**

для обучающихся по направлению

19.04.03 Продукты питания животного происхождения

Направленность «Технология продуктов из сырья животного проис-
хождения»

Ташкентская область, Кибрайский район – 2025

Составитель: Цибизова М.Е., д.т.н., проф. кафедры «ВБиТ»

Рецензент:

Бредихина О.В., д.т.н., проф. кафедры «ВБиТ»

Лабораторный практикум «Методы исследования свойств основного и дополнительного сырья, и готовой продукции» по дисциплине «Методы исследования свойств основного и дополнительного сырья, и готовой продукции» для обучающихся по направлению 19.04.03 Продукты питания животного происхождения

Лабораторный практикум рассмотрен и утвержден на заседании кафедры «ВБиТ»: протокол заседания кафедры от «21» февраля 2025 г., № 7.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
1 ПОРЯДОК ДОПУСКА К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ	5
2. ПРАВИЛА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА	6
3. РУКОВОДСТВО ПО ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТОВ	6
4. ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОСТИ В ЛАБОРАТОРИИ	7
5. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ	
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1 Методы количественного определения влаги в сырье животного происхождения, водных биоресурсах и объектах аквакультуры	8
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2 Алгоритм обработки пря- мых, многократных, равноточных измерений	19
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3 Классификация методов ис- следования. Проведение органолептической оценки. Общий химический состав.	24
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4 Химический состав, содержа- ние азотистых веществ.	45
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 Методы выделения и анализа липидов пищевых продуктов.	62
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6 Совместное определение мас- совой доли азота, фосфора, железа.	76
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7 Методы определения массо- вой доли поваренной соли	77
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8 Определение сорбиновой кис- лоты, бензойнокислого натрия, нитрата натрия.	84
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9 Реологические свойства сырья и полуфабрикатов.	94
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10 Математическая обработка результатов исследований	140
Рекомендуемая литература	147

ВВЕДЕНИЕ

Цель освоения дисциплины подготовки магистров по направлению 19.04.03 Продукты питания животного происхождения заключается в формировании представления о взаимосвязи качества сырья, его функционально-технологических свойств с качественной характеристикой проектируемой готовой продукции, о прогнозировании изменения свойств сырья и полуфабрикатов в процессе технологической обработки.

Практическое значение данной дисциплины обусловлено тем, что современное производство пищевой продукции из сырья животного происхождения, водных биоресурсов и объектов аквакультуры, включающее в себя проведение множества различных технологических процессов, требуют использования инструментальных методов измерения свойств сырья на этапах его поступления и переработки с целью контроля, регулирования и управления качеством готовой продукции. Это предопределяет необходимость высокого уровня подготовки будущих специалистов с учетом последних достижений в науке, технике и технологии.

В результате освоения дисциплины студент должен:

Знать:

✓ методы исследования свойств сырья, полуфабрикатов и готовой продукции, методы комплексной оценки качества, пищевой ценности и свойств сырья, полуфабрикатов и готовых продуктов; факторы, формирующие качество продукции на этапах производства, хранения, реализации.

Уметь

✓ выполнять исследования для решения научно-исследовательских и производственных задач с использованием современной аппаратуры; давать комплексную оценку сырью и продуктам в производственно-технологической и научно-исследовательской деятельности; использовать приемы системного анализа при оценке качества сырья и продукции с целью прогнозирования изменений свойств в процессе переработки и хранения продук-

тов; эксплуатировать оборудование и приборы, предназначенные для исследования и контроля качества продукции из сырья животного происхождения, водных биоресурсов и объектов аквакультуры; выбирать методы экспериментальной работы.

Владеть навыками

✓ применения методов исследования свойств сырья, полуфабрикатов и готовой продукции при выполнении исследований в области разработки технологии продуктов; применения методов стандартных испытаний по определению химического и элементарного состава пищевого сырья, полуфабрикатов и готовой продукции; методами определения макро- и микронутриентов и воды в пищевых продуктах; современными экспресс-методами анализа сырья животного происхождения, водных биоресурсов, объектов аквакультуры и продуктов на их основе.

1. ПОРЯДОК ДОПУСКА К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

К выполнению очередной лабораторной работы допускаются обучающиеся, подготовленные к ее выполнению. При подготовке к работе необходимо:

- Подготовить теоретические вопросы по теме работы
- Разобрать химизм изучаемых методов исследования и освоить все расчеты, относящиеся к анализам
- Составить план выполнения работы с четкими указаниями этапов проведения исследования.

Степень подготовки студентов к выполнению очередной лабораторной работа проверяется преподавателем в процессе краткого собеседования. В случае недостаточной подготовленности студента к работе (не смог ответить на контрольные вопросы, не сдал отчета по предыдущей работе), он к работе не допускается. Но это не дает право студенту покинуть лабораторию. Все время, предназначенное для выполнения лабораторной работы, он обязан использовать на оформление отсутствующего отчета или на теоретическую подготовку к отчету по лабораторной работе.

2. ПРАВИЛА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Лабораторные работы студент выполняет индивидуально или бригадами, состав которых определяется преподавателем.

Студенты начинают выполнение лабораторной работы после разрешения преподавателя.

Прежде всего, студент должен проверить наличие на данном рабочем месте и в лаборатории посуды, аппаратуры; ознакомиться с их устройством и порядком измерений.

После каждого определения, предусмотренного программой, студент показывает преподавателю результаты анализа. Полученные данные фиксируются студентами в тетради в соответствии с рекомендуемой формой протоколирования результатов.

При выполнении задания отсчеты показаний по приборам следует производить внимательно

Во время лабораторной работы запрещается отлучаться из лаборатории без разрешения преподавателя.

Работа считается выполненной, если студент:

- предъявил преподавателю отчет с результатами проведенных опытов;
- привел в порядок рабочее место.

3. РУКОВОДСТВО ПО ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТОВ

Отчет оформляется в тетради. При оформлении необходимо указать:

- 3.1 Название работы
- 3.2 Цель работы
- 3.3 Задание
- 3.4 Порядок выполнения исследования
- 3.5 Результаты опытов
- 3.6 Обработку результатов опыта
- 3.7 Выводы

4. ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОСТИ В ЛАБОРАТОРИИ

Для обеспечения безопасной работы в лаборатории необходимо соблюдать следующие условия:

4.1. Работать с едкими и ядовитыми веществами необходимо только в вытяжном шкафу, оборудованном приточно-вытяжной вентиляцией.

4.2. Запрещается нагревать сосуды с находящимися в них низки кипящими огнеопасными жидкостями на открытом огне на всех электронагревательных приборах.

4.3. Не допускается сливать в канализацию через раковину крепкие растворы кислот, щелочей, растворы ртутных солей, эфир, хлороформ и другие горючие жидкости,

4.4. Запрещается нюхать неизвестные вещества, наклонившись над ними и сильно вдыхать их.

4.5. Запрещается пользоваться разбитой и треснутой стеклянной посудой, ставить стеклянную посуду непосредственно на огонь и горячую посуду - на стол.

4.6. Не допускается ставить кислоты рядом с органическими веществами.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Методы количественного определения влаги в сырье животного происхождения, водных биоресурсах и объектах аквакультуры

Теоретическая часть

Пищевое сырье растительного и животного происхождения характеризуется химическим составом, который можно классифицировать как неорганический и органический, а также молекулярный и элементарный. К неорганическим составляющим относят минеральные вещества и воду, к органическим – содержание белков, жиров, углеводов, витаминов, ферментов и т.д. Элементарный состав характеризуется присутствием в сырье и продуктах отдельных химических элементов, таких как кислород, углерод, водород, кальций, фосфор, калий, натрий, хлор, медь, бром, йод, железо и др.

Под молекулярным химическим составом подразумевают содержание в теле различных химических соединений: воды, белков, жиров, углеводов, витаминов, гормонов, ферментов и т.д.

Молекулярный химический состав показывает содержание в сырье отдельных химических соединений, имеющих пищевое, кормовое или техническое значение, а также характеризующих степень его свежести.

Сырье животного происхождения отличается высоким содержанием белков и жиров, растительное - отличается высоким содержанием углеводов (табл.). Химический состав тканей сырья определяет ее пищевую ценность.

Азотистые вещества мяса (животного происхождения) представлены белковыми и небелковыми (экстрактивными) азотистыми веществами. Белки – важнейшая составляющая часть мяса. Например, по содержанию белков рыбы делятся на низкобелковые (менее 16%), белковые (16 – 20%) и высокобелковые (свыше 20%). Азотистые экстрактивные вещества (АЭВ) – продукты промежуточного и полного распада белков, образующихся при жизни и после смерти рыб и сырья животного происхождения. По количественному и качественному составу АЭВ можно судить о специфике вкуса и аромата рыбы, степени развития посмертных

изменений и степени порчи, происходящих в рыбном сырье и в сырье животного происхождения.

Таблица - Средний химический состав сырья животного и растительного происхождения

Сырье и пищевые продукты	Массовый состав, %				
	Белок	Жир	Вода	Углеводы (молочный сахар, клетчатка)	Минеральные вещества
Злаковые	5,0 – 28,7	0,7-17,0	10,0 - 12,5	42,5-69,2	2,5-5,0
Ягоды	0,4-2,0	0,5 – 1,5	70,0-95,0	0,5- 20,0	0,2-2,0
Мясное сырье	10,3- 13,2	2,6 - 17,4	60,4 – 70,8	-	1,5- 2,5
Овощи	0,2 – 4,3	-	80,0 – 95,5	1,4-16,0	10,0-13,0
Молоко	2,8 – 4,0	2,9 – 6,0	85,0– 89,0	4,0–4,7	0,7-1,0
Нерыбные объекты	15, 3— 22,7	0,3-2,5	71,5-75,6	2,0 -3,5	2,0 -4,0
Макаронные изделия	9,0-13,0	1,0 – 1,2	14,0	70,0-79,0 /0,1-0,6	0,5-0,9
Рыбные объекты	12,0-24,0	0,1-34,0	58,0-86,0	0,1- 1,3	0,4- 22,0

По содержанию липидов можно судить о нежности мяса, его питательности и склонности продукта к окислению. Вода в сырье является растворителем. В воде растворены минеральные вещества, витамины, экстрактивные вещества и др. Вода участвует в автолитических, тепловых и диффузионных процессах, протекающих при обработке рыбы. Технологию необходимо знать не только количество воды, но и форму связи ее с белком. Форма связи белка с водой меняется при замораживании и воздействии тепла и других факторов. Изменение формы связи воды с белком сопровождается изменением структуры и структурно – механических свойств рыбного сырья и в сырье животного происхождения.

Связанная влага — это ассоциированная вода, прочно связанная с различными компонентами — белками, липидами и углеводами за счет химических и физических связей.

Свободная влага — это влага, не связанная полимером и доступная для протекания биохимических, химических и микробиологических реакций.

«Связывание воды» и «гидратация» — определения, характеризующие способность воды к ассоциации с различной степенью прочности с гидрофильными веществами. Размер и сила связывания воды или гидратации зависит от таких факторов, как природа неводного компонента, состав соли, pH, температура.

Причины связывания влаги в сложных системах различны. Наиболее прочно связанной является так называемая *органически связанная вода*. Она представляет собой очень малую часть воды в высоковлажных пищевых продуктах и находится, например, в щелевых областях белка или в составе химических гидратов. Другой весьма прочно связанной водой является *близлежащая влага*, представляющая собой монослой при большинстве гидрофильных групп неводного компонента. Вода, ассоциированная таким образом с ионами и ионными группами, является наиболее прочно связанным типом близлежащей воды. К монослою примыкает *мультислойная вода* (вода полимолекулярной адсорбции), образующая несколько слоев за близлежащей водой. Хотя мультислой — это менее прочно связанная влага, чем близлежащая влага, она все же еще достаточно тесно связана с неводным компонентом, и потому ее свойства существенно отличаются от чистой воды. Таким образом, **связанная влага состоит из «органической», близлежащей и почти всей воды мультислоя.**

В пищевых продуктах имеется также вода, удерживаемая макромолекулярной матрицей. Вода, взаимодействующая с ионами и ионными группами, является наиболее прочно связанной в пищевых продуктах. Нормальная структура чистой воды (основанная на водородных связях тетраэдрическая конфигурация) нарушается при добавлении диссоциирующих веществ. Для простых неорганических ионов, которые не обладают донорными или акцепторными местами для образования водородных связей, связь просто полярна. Простей-

ший пример — гидратированные ионы хлорида натрия. Вода в мультислойное существует в структурно разрушенном состоянии из-за конкурирующего влияния, с одной стороны, монослоя, с другой — внешней массы воды.

Давно известно, что существует взаимосвязь (хотя и далеко не совершенная) между влагосодержанием пищевых продуктов и их сохранностью (или порчей). Поэтому основным методом удлинения сроков хранения пищевых продуктов всегда было уменьшение содержания влаги путем концентрирования или дегидратации.

Однако часто различные пищевые продукты с одним и тем же содержанием влаги портятся по-разному. В частности, было установлено, что при этом имеет значение, насколько вода ассоциирована с неводными компонентами: вода, сильнее связанная, меньше способна поддерживать процессы, разрушающие (портящие) пищевые продукты, такие как рост микроорганизмов и гидролитические химические реакции.

Чтобы учесть эти факторы, был введен термин «активность воды». Этот термин, безусловно, лучше характеризует влияние влаги на порчу продукта, чем просто содержание влаги. Естественно, существуют и другие факторы (такие как концентрация O_2 , pH, подвижность воды, тип растворенного вещества), которые в ряде случаев могут сильнее влиять на разрушение продукта. Тем не менее, водная активность хорошо коррелирует со скоростью многих разрушительных реакций, она может быть измерена и использована для оценки состояния воды в пищевых продуктах и ее причастности к химическим и биологическим изменениям. *Активность воды* (a_j) — это отношение давления паров воды над данным продуктом к давлению паров над чистой водой при той же температуре. Это отношение входит в основную термодинамическую формулу определения энергии связи влаги с материалом (уравнение Ребиндера):

$$\Delta F = L = RT \times \ln \frac{P_o}{P_w} = -RT \times \ln a_w,$$

где ΔF — уменьшение свободной энергии (при постоянной температуре);

L — работа отрыва 1 моля воды от сухого скелета материала

(без изменения состава)

R — универсальная газовая постоянная;

P_o — давление пара чистой воды;

P_w — давление водяного пара в системе пищевого продукта

POB — относительная влажность в состоянии равновесия, при которой продукт не впитывает влагу и не теряет ее в атмосферу, %.

$$a_w = \frac{P}{P_o} = \frac{POB}{100};$$

Активность воды и стабильность пищевых продуктов

В продуктах с низкой влажностью могут происходить окисление жиров, неферментативное потемнение, потеря водорастворимых веществ (витаминов), порча, вызванная ферментами. Активность микроорганизмов здесь подавлена. В продуктах с промежуточной влажностью могут протекать разные процессы, в том числе с участием микроорганизмов. В процессах, протекающих при высокой влажности, микроорганизмам принадлежит решающая роль.

Методы определения свободной и связанной влаги

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Если образец охладить до температуры меньше 0°C , то свободная влага замерзнет, связанная — нет. При нагревании замороженного образца в калориметре можно измерить тепло, потребляемое при таянии льда. Незамерзающая вода определяется как разница между общей и замерзающей водой.

Термогравиметрический метод. Метод основан на определении скорости высушивания. В контролируемых условиях граница между областью постоянной скорости высушивания и областью, где эта скорость снижается, характеризует связанную влагу.

Диэлектрические измерения. Метод основан на том, что при 0°C значения диэлектрической проницаемости воды и льда примерно равны. Но если часть влаги связана, то ее диэлектрические свойства должны сильно отличаться от диэлектрических свойств объемной воды и льда.

Измерение теплоемкости. Теплоемкость воды больше, чем теплоемкость льда, т.к. с повышением температуры в воде происходит разрыв водородных связей. Это свойство используют для изуче-

ния подвижности молекул воды. Значение теплоемкости воды в зависимости от ее содержания в полимерах дает сведения о количестве связанной воды. Если при низких концентрациях вода специфически связана, то ее вклад в теплоемкость мал. В области высоких значений влажности ее в основном определяет свободная влага, вклад которой в теплоемкость примерно в 2 раза больше, чем льда.

ЯМР (ядерно-магнитный резонанс). Метод заключается в изучении подвижности воды в неподвижной матрице. При наличии свободной и связанной влаги получают две линии в спектре ЯМР вместо одной для объемной воды.

Цель: овладение методами количественного определения влаги и проведение сравнительного анализа полученных данных

Задание:

1. Определить содержание влаги в представленных образцах сырья, полуфабрикатах и пищевых продуктах различными методами количественного определения влаги.
2. Провести математическую обработку полученных данных, определив коэффициент аппроксимации.
3. Провести сравнительный анализ полученных данных, представленных в виде сводной таблицы.
4. Сделать заключение о проделанной работе.

Объекты исследований (на 1 студента): 100 г мяса рыбы, 100 г мяса курицы/индейки, 100 г говядины (мякоть)/свинины, 100 г рыбы горячего копчения, 100 г котлетной массы, 100 г вяленой рыбы/балычных изделий, 100 г сельди соленой/пресервов из кильки.

5. Порядок выполнения работы

Методы количественного определения влаги

- Метод Чинова
- Сушка при температуре 100-105°C
- Сушка при температуре 130°C
- Инфракрасная сушка

5.1. Порядок определения содержания влаги в продукте экспресс-методом на приборе Чижовой

Прибор Чижовой (прибор ВЧ) состоит из двух металлических плит, соединенных между собой. В рабочем положении между плитами устанавливается зазор 2-3 мм. Плиты нагреваются вмонтированными в них электронагревателями. Температура плит контролируется и регулируется электроконтактным термометром. Колебания температуры плиты не превышают заданных параметров.

Для высушивания подготавливают бумажные пакеты, по качеству отвечающей газетной, размером 10 х 7 см. Для этого бумажный прямоугольник складывают пополам и открытые с трех сторон края загибают на 1 см. В пакет помещают соответствующих размеров вкладыш из фильтровальной бумаги, сложенный в два слоя. Пометки (маркировку) на пакетах можно делать графитовым (простым) карандашом.

Подготовленные пакеты высушивают в приборе Чижовой 3 минуты при температуре сушки продукта. Затем их помещают в эксикатор на 20 – 30 минут и после охлаждения взвешивают на аналитических весах. Взвешивание необходимо производить быстро, чтобы исключить увлажнение пакетов за счет водяных паров, присутствующих в воздухе помещения. По этой причине пакеты необходимо хранить в эксикаторе. Заготовленные заранее и высушенные пакеты не должны находиться в эксикаторе более двух часов.

Навеску продукта (от 2 - до 5 грамм) равномерно распределяют на нижней стороне вкладыша, края пакета загибают и после этого взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,001 грамма.

Пакеты с навеской помещают между рабочими поверхностями плит, нагретыми предварительно до заданной температуры сушки (150-165°C). Верхнюю плиту прибора при загрузке приподнимают под углом не более 45°.

Продукт сушат 3-5 минут (при температуре 150-165°C). Затем пакет помещают в эксикатор для охлаждения на 20 -30 минут и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,001 г.

Массовую долю влаги (X) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m)} \times 100, \%$$

где m_1 - масса пакета с навеской продукта до высушивания, г;
 m_2 - масса пакета с навеской продукта после высушивания, г;
 m - масса пустого пакета, г.

5.2. Сушка при температуре 100-105°C (арбитражный метод)

Сущность метода: Метод основан на выделении (испарении) воды из продукта при тепловой обработке и определении изменения массы его взвешиванием.

Метод применяется для анализа рыбы, мяса, морских млекопитающих, морских беспозвоночных и продуктов их переработки.

Проведение анализа

Навеску анализируемой пробы от 1,5 до 2 г (3—4 г для белковой икры), взвешенную с абсолютной погрешностью не более 0,001 г, помещают в чистую высушенную и тарированную бюксу со стеклянной палочкой, при помощи которой распределяют навеску продукта в бюксе ровным тонким слоем. Навеска исследуемого продукта может быть увеличена до 5 г при использовании ее после высушивания для определения содержания жира. Бюксу закрывают притертой крышкой, взвешивают на аналитических весах и высушивают в сушильном шкафу при 100—105 °C до постоянной массы.

Навески продуктов, за исключением сушеных, вяленых и обработанных холодным копчением, первые 2 ч сушат при 60-80°C. Навески продуктов с массовой долей жира более 20 % необходимо первые 2 ч сушить при температуре 60—65 °C, а с массовой долей жира более 40 % (печень тресковых рыб и т.д.) - 2 ч при 60-65°C в токе инертного газа.

Первое взвешивание проводят через 3 ч после начала сушки, последующие - через 30-40 мин.

Постоянная масса считается достигнутой, если разница между двумя взвешиваниями не превышает 0,001 г.

Перед каждым взвешиванием бюксу с пробой закрывают крышкой, охлаждают 30 мин в эксикаторе.

Для рыбы и других продуктов, способных при высушивании

спекаться в плотную массу, в бюксу предварительно вносят 5-10 г песка и навеску продукта тщательно перемешивают. Кварцевый песок предварительно очищают следующим образом: промывают водопроводной чистой водой, заливают раствором соляной кислоты (1:1) на сутки, тщательно промывают водопроводной, а затем дистиллированной водой до исчезновения кислой реакции на лакмус, высушивают, прокаливают и просеивают.

Очистку песка описанным выше способом проводят во всех случаях, где требуется использование песка.

Обработка результата

Массовую долю воды (X_3) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{(m_1 - m_2) 100}{(m_1 - m)},$$

где m — масса бюксы с песком, г.

m_1 — масса бюксы с навеской и песком до высушивания, г;

m_2 — масса бюксы с навеской и песком после высушивания, г.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,5%.

Вычисление проводят до первого десятичного знака.

5.3. Определение массовой доли воды высушиванием при 130 °С (рыба соленая, вяленая, холодного копчения, продукты с содержанием влаги не более 40%) (стандартный метод)

Проведение анализа

Навеску объекта исследования подсушивают в течение 30 мин при 60—80 °С, затем окончательно высушивают в течение 1 ч при температуре 130 °С. Навеску жирных видов рыб берут с песком.

По истечении указанного времени бюксу вынимают, охлаждают 30 мин в эксикаторе и взвешивают с абсолютной погрешностью не более 0,001 г.

Обработка результатов — по п. 5.2

5.4 Инфракрасная сушка

Сущность метода: Инфракрасные лучи при поглощении их раз-

личными материалами вызывают повышение температуры, причем тепловой эффект зависит от свойств материалов. Вода сильно поглощает инфракрасные лучи, благодаря чему быстро нагревается и испаряется.

Проведение анализа: в заранее высушенную до постоянной массы бюксу с песком и стеклянной палочкой отбирают 1,5-2,0 г хорошо измельченного фарша испытуемого образца. Навеску тщательно перемешивают до получения рыхлой однородной массы. Инфракрасную лампу мощностью 500 Вт, включают за 30 мин до сушки, при этом напряжение должно быть 110-120 Вт. Бюксу с навеской помещают под лампу, включают электродвигатель, который вращает стол. Сушка продолжается 15 мин при температуре 150-160°C, после чего бюксу закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах.

Содержание влаги (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} 100, \%$$

где m_1 – масса бюксы с навеской до сушки, г;

m_2 – масса бюксы с навеской после сушки, г;

m – навеска образца, г;

100 – пересчет в проценты.

Полученные данные оформляют в виде сводной таблицы, делают заключение о проделанной работе.

6. Контрольные вопросы:

1. Дайте классификацию форм связи воды с материалом?
2. Раскройте роль воды при формировании пищевых дисперсных систем. Абсорбция и адсорбция воды в пищевых дисперсных системах (ПДС).
3. Охарактеризуйте причины связывания влаги в сложных системах (влагосвязывающая (ВСС) и влагоудерживающая способность сырья и пищевых продуктов).
4. Раскройте связь активности воды со стабильностью пищевых продуктов.

5.Покажите взаимосвязь активности воды и микробиологической стабильности пищевых продуктов.

6.Раскройте влияние активности воды на скорость реакций в пищевых продуктах.

7.Какова роль льда в обеспечении стабильности пищевых продуктов?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Алгоритм обработки прямых, многократных, равноточных измерений

При статистической обработке ряда измерений следует выполнить следующие операции:

- исключить известные систематические погрешности из результатов наблюдений;

Примечание. Если во всех результатах наблюдений содержится постоянная систематическая погрешность, допускается исключать ее после вычисления среднего арифметического неисправленных результатов измерений.

- вычислить среднее арифметическое исправленных результатов, принимаемое за результат измерения

$$\bar{x} = 1/n \sum_{i=1}^n x_i \quad (1)$$

- вычислить абсолютные погрешности i -го результата измерения

$$\Delta x_i = x_i - \bar{x} \quad (2)$$

- вычислить оценку средней квадратической погрешности единичного измерения

$$S_x = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \Delta x_i^2 / (n-1)} \quad (3)$$

- проверить гипотезу о том, что результаты ряда измерений принадлежат нормальному распределению.

Примечание. При числе результатов многократных измерений $n \leq 15$ принадлежность их к нормальному распределению не проверяют. Если нет предварительных сведений об отклонении от нормального распределения, то закон их изменения принимается нормальным.

При числе результатов измерений $15 < n < 50$ для проверки принадлежности их к нормальному распределению предпочтительным является составной критерий.

При числе результатов повторных измерений $n > 50$ для проверки принадлежности их к нормальному распределению предпочтительным является один из критериев: χ^2 Пирсона или w^2 Мизеса-Смирнова (ГОСТ Р ИСО 3534-2-2019).

Проверку гипотезы о том, что результаты ряда измерений принадлежат нормальному распределению, следует проводить с уровнем значимости « q » от 10 до 2 % (обычно 5%). Конкретные значения уровней значимости должны быть указаны в используемой методике выполнения измерений.

- исключить из ряда измерений грубые погрешности или промахи.

Способы обнаружения грубых погрешностей (промахов) должны быть указаны в методике выполнения измерений.

Если результаты измерений можно считать принадлежащими к нормальному распределению, грубые погрешности исключают.

Проверить «подозрительные» результаты измерений на наличие промахов можно по критерию максимального отклонения ($r_{\max}$). Для этого для максимального (по абсолютной величине) Δx_i рассчитывают « r » по формуле:

$$r = \frac{\max_i \Delta x_i}{S_x} \cdot \sqrt{\frac{n}{n-1}} \quad (4)$$

Справочное значение критерия максимального отклонения ($r_{\max}$) определяется из таблицы приложения 2 в зависимости от принятой доверительной вероятности « p » (обычно в технических расчетах $p = 0,95$) и числа повторных измерений « n ».

Если $r > r_{\max}$, то результат измерения, давший максимальную погрешность, является промахом и исключается из дальнейшего рассмотрения.

Если $r \leq r_{\max}$, - “подозрительный” результат измерения не является промахом.

В случае исключения из ряда измерений промахов следует считать новые значения x и S_x .

Для обнаружения и исключения грубых погрешностей (промахов) могут использоваться и другие способы, например приведенные

в приложении 3.

- вычислить оценку средней квадратической погрешности результата измерения (среднего арифметического)

$$S_x = S_x / \sqrt{n} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n \cdot (n-1)} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \Delta x_i^2 / n \cdot (n-1)} \quad (5)$$

- вычислить доверительные границы случайной погрешности (случайной составляющей погрешности) результата измерения (ε).

Доверительные границы « ε » (без учета знака) случайной погрешности результата измерения находят по формуле

$$\varepsilon = t(p; n) \cdot S_x \quad (6)$$

Коэффициент (критерий) Стьюдента находят в таблице приложения 4 в зависимости от принятой доверительной вероятности (обычно 0,95) и числа степеней свободы $f = n - 1$.

- вычислить границы неисклученной систематической погрешности (неисклученных остатков систематической погрешности) результата измерения (Θ);

Границы неисклученной систематической погрешности результата измерения вычисляют путем построения композиции неисклученных систематических погрешностей средств измерений, метода и погрешностей, вызванных другими источниками. При равномерном распределении неисклученных систематических погрешностей эти границы (без учета знака) вычисляют по формуле

$$\Theta = k \sqrt{\sum_{i=1}^m \theta_i^2} \quad (7)$$

где θ_i – граница i -ой неисклученной систематической погрешности;
 k – коэффициент, определяемый принятой доверительной вероятностью. Коэффициент k принимают равным 1,1 при доверительной вероятности $p=0,95$;
 m – число неисклученных систематических погрешностей.

- определить (или вычислить) погрешность результата измерения (D);

В случае, если $\Theta/S_x < 0,8$, то неисключенными систематическими погрешностями по сравнению со случайными пренебрегают и принимают, что границы погрешности результата $D = \varepsilon$.

Если $\Theta/S_x > 0,8$, то случайной погрешностью по сравнению с неисключенной систематической пренебрегают и принимают, что граница погрешности результата $D = \Theta$.

Если $0,8 \leq \Theta/S_x \leq 8$, границы погрешности результата измерения находят путем построения композиции распределения случайной и неисключенных систематических погрешностей, рассматриваемых как случайные величины.

В рассматриваемом варианте обработке результатов измерений допускается границы погрешности результата измерения D (без учета знака) определять по формуле

$$D = K \cdot S_S \quad (8)$$

где K – коэффициент, зависящий от соотношения случайной и неисключенной систематической погрешностей;

S_S - оценка суммарной средней квадратической погрешности результата измерения.

Оценка S_S и коэффициент K вычисляются по формулам:

$$S_S = \sqrt{\sum_{i=1}^m S_{\Theta_i}^2 / 3 + S_x^2} \quad (9)$$

$$K = \frac{\varepsilon + \Theta}{S_x + \sqrt{\sum_{i=1}^m S_{\Theta_i}^2 / 3}} \quad (10)$$

- оформить результаты измерения.

При симметричной доверительной погрешности результат измерения представляют в форме

—

$$x \pm D, p \quad (11)$$

Числовое значение результата измерения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение погрешности D .

При отсутствии данных о виде функций распределений составляющих погрешности результат измерения представляют в форме

$$\bar{x}; S_x; n; \Theta; p \quad (12)$$

Примечание. Оценка S_x и Θ могут быть выражены в абсолютной и относительной формах.

Контрольные вопросы

1. Порядок обработки результатов наблюдений при многократных измерениях.
2. Как определить доверительный интервал случайной погрешности.
3. Как определить границы неисключенной систематической погрешности результата измерений.
4. В чем заключается алгоритм формирования результата измерений при равноточных измерениях.
5. Дать определение равноточных измерений.
6. Дать определение неравноточных измерений.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

Классификация методов исследования. Проведение органолептической оценки. Общий химический состав

Цель: овладение методами исследования и проведение сравнительного анализа полученных данных

1. Задание:

1. Провести органолептическую оценку объектов исследования.
2. Определить общий химический состав объектов исследования.
3. Провести сравнительный анализ полученных данных, представленных в виде сводной таблицы.
4. Сделать заключение о проделанной работе.

Объекты исследований (на 1 студента): 100 г мяса рыбы, 100 г мяса курицы/индейки, 100 г говядины (мякоть)/свинины, 100 г рыбы горячего копчения, 100 г котлетной массы, 100 г вяленой рыбы/балычных изделий, 100 г сельди соленой/пресервов из кильки.

Теоретическая часть

Для определения показателей качества как предусмотренных, так и не предусмотренных ГОСТ, применяются следующие методы:

1. Органолептический (сенсорный) метод - определение численных значений показателей качества продукции на основе анализа восприятий органов чувств: зрения, обоняния, слуха, осязания, вкуса. Этот метод позволяет быстро определить качество продукции, является наиболее распространенным в рыбной отрасли, а также и в других отраслях при оценке качества пищевых продуктов. Органолептический метод позволяет установить внешний вид, форму, цвет, запах, консистенцию, вкус. Однако точность органолептического метода зависит от квалификации, порога чувствительности, степени заинтересованности в результатах анализа лиц, оценивающих качество. Чтобы субъективность анализа свести до минимума, необходимо овладеть техникой органолептического

анализа и соблюдать условия, необходимые при его проведении. Работа органолептика должна выглядеть внушительно, быть методичной и разумной по техническим приемам.

Непременным условием объективной и производительной работы органолептика является специально оборудованное помещение, изолированное от шумов, посторонних запахов, освещение должно быть естественным или люминесцентным.

2. Экспериментальный метод - определение численных значений показателей качества путем проведения эксперимента. Включает в себя большую группу методов:

1) физические методы позволяют вести наблюдение за правильностью режимов технологической обработки рыбы и включают контроль температуры среды, влажности и скорости движения воздуха, плотности растворов.

Определяют качественные показатели сырья, полуфабрикатов, готовой продукции по их физическим показателям (цвет, размер, масса, плотность, температура плавления, температура застывания).

Физические методы контроля позволяют провести анализ с достаточной быстротой и получить точные результаты.

2) химические методы применяются при исследовании химического состава (определение массовой доли влаги, белковых веществ, жира, хлористого натрия, витаминов, консервантов, антиокислителей и т.д.), а также при оценке качества рыбы-сырца, готовой продукции и вспомогательных материалов. Метод наиболее объективен. Почти на все указанные методы определения хим.состава рыбы имеются стандарты, в которых даны методика и порядок проведения анализа.

Однако недостатком большинства химических анализов является длительность их выполнения, что часто не удовлетворяет производство (задерживает приемку рыбы, оформления сертификатов на готовую продукцию и т.п.). В таких случаях не исключено применение ускоренных методов анализа (экспресс-методов), дающих результаты близкие к результатам, полученным стандартными методами;

3) физико-химические методы получили самое широкое распространение в производственных и научно-исследовательских лабораториях при определении показателей качества рыбного сырья и гото-

вой продукции.

Этот метод обладает большей чувствительностью по сравнению с химическими и значительно ускоряет проведение анализа. Он включает в себя оптические (фотоколориметрия, спектрофотометрия, флюоресценция, абсорбционная спектроскопия, поляриметрия, рефрактометрия и др.), электрохимические (кондуктометрия, потенциометрия, полярография, высокочастотное титрование и др.), радиометрические, хроматографические и др. методы.

4) микробиологические применяются для установления в сырье, полуфабрикатах, вспомогательных материалах и готовой продукции степени обсемененности и природы микроорганизмов (состав микрофлоры, наличие кишечной палочки), чтобы не допустить выпуск продукции, которая может вызвать пищевое отравление или заболевание человека. Эти методы широко используются для контроля санитарного режима производства (санитарное состояние производственных помещений, оборудование, инвентаря), а также личной гигиены работающих.

5) биологический применяется при определении перевариваемости пищевых продуктов ферментами желудочно-кишечного тракта, установлении безвредности, усвояемости отдельных компонентов рыбы.

3. Экспертный - метод определения численных значений показателей качества продукции на основе решения, принимаемого группой специалистов-экспертов. Экспертный метод используется в том случае, когда применение других объективных методов нецелесообразно и затруднительно (созревающие рыбные пасты, структурированные продукты, колбасные изделия, гидролизаты по типу соусов и т.п.), а также при определении коэффициентов весомости комплексных показателей качества и т.д.

Оценка качества продукции экспертным методом включает следующие этапы: формирование рабочей группы, формирование экспертной группы, опрос экспертов и обработка экспертных оценок. Одним из самых ответственных моментов является формирование экспертной группы, в нее должны быть включены специалисты, занимающиеся различными вопросами (производственными, научно-исследовательскими, контролем качества, сбытом продукции и т.д.),

всего не менее 7-12 человек.

Точность экспертного метода анализа зависит как от профессиональной подготовленности (наличия знаний в области физиологических основ, методов и техники экспертных оценок, информированности), так и от индивидуальных особенностей эксперта. Наиболее ценными качествами следует считать: неконформизм – способность противостоять мнению большинства; контактность – умение работать с людьми при решении задачи в конфликтной ситуации; мотивированность выносимых оценок.

Для повышения точности результатов анализа опрос экспертов организуется в несколько туров.

4. Социологический - метод определения численных значений показателей качества продукции на основе сбора и анализа мнений потребителей. Сбор мнений потребителей осуществляется путем устных опросов или с помощью распространения специальных анкет - вопросников на конференциях, выставках, дегустациях, совещаниях и т.п.

Вопросы в анкете должны быть конкретными, подразумевающими однозначный ответ. Разработаны математические методы сбора и обработки информации, поступающей от потребителей.

Органолептические методы анализа

Существующие методы оценки качества продукции можно разделить на объективные, к числу которых относятся измерительные, регистрационные, расчетные и субъективные, включающие органолептические, экспертные и социологические методы.

До 1980 г. органолептическая оценка характеризовалась большой субъективностью, отсутствием единой методики ее проведения. Научные исследования, проведенные в ряде отраслей отечественной пищевой промышленности, а также в ГДР, ПНР, НРБ, США, Англии, Норвегии и др. странах показали, что можно получить довольно точные результаты сенсорной оценки и по воспроизводимости равноценные результатам аналитических методом. Это возможно при соблюдении определенных условий проведения дегустации и требований к дегустаторам. В отраслевых научно-исследовательских институтах ряда стран были созданы специальные лаборатории по разработке и совершенствованию методов органолептической оценки ка-

чества пищевых продуктов. В нашей стране первая сенсорная лаборатория была создана во ВНИИМП.

В своей работе сенсорные лаборатории пользуются различными методами. Одним из простейших методов органолептической оценки является система предпочтительной оценки или «система приемлемости». Она построена на логическом заключении и применяется в основном для потребительской оценки продукта, которая преследует цель выяснить «нравится» или «не нравится» продукт. Систему предпочтительной оценки применяют в случае отсутствия квалифицированных дегустаторов и в некоторых других случаях. Наибольшее распространение среди органолептических методов исследования нашли следующие методы: парных сопоставлений, треугольных сравнений, разбавления, балльной оценки и профилирования.

Метод парных сравнений используют для того, чтобы установить не ухудшилось ли качество продукта в результате одной из причин: сокращение или удлинение технологического цикла, замены одного вида сырья другим, изменения режима производства, внедрения новой рецептуры, нового вида упаковки и др. Каждому дегустатору при этом предлагается опробовать 2 зашифрованных образца, один из которых приготовлен по измененному технологическому режиму или с применением новой рецептуры, а другой - по прежней технологии или с использованием старой рецептуры. В этом случае результаты оценки подвергают далее математической обработке.

Можно ли распознать различие между двумя пробами и речь может идти как об известных, так и неизвестных различиях, что следует учесть при обработке данных.

Метод треугольных сравнений является более точным, чем метод парных сравнений. Этот метод обычно используют в аналитических целях для установки различий по отдельным показателям качества или при проверке сенсорной чувствительности дегустаторов. Сущность метода треугольных сравнений в том, что каждый дегустатор получает для опробования три зашифрованные пробы: опытный образец и два контрольных, совершенно одинаковых по качеству (б-а-б). Достоверность органолептического анализа при этом методе достигается обработкой дегустационных листов с помощью теории вероятности.

Расчет достоверности определений можно произвести по формулам:

$$T = \frac{(A-50) \cdot \sqrt{N}}{50} \quad (\text{для метода парных сравнений})$$

$$T = \frac{(A-33) \cdot \sqrt{N}}{33} \quad (\text{для метода треугольных сравнений})$$

где:

T - достоверность определений;

N - общее число парных или треугольных сравнений;

A - процент совпадающих оценок.

$$A = \frac{\text{число совпадающих ответов} \cdot x \cdot 100}{N}$$

50 и 33 - экспериментально установленные вероятности случайного определения для методов парных и треугольных сравнений соответственно (т.е. вероятность угадывания правильного ответа в методе треугольного сравнения - 33%, парного сравнения – 50%).

К числу аналитических методов органолептического анализа относят методы разбавления и балльной оценки качества, которые позволяют количественно определить то или иное качество продукта и выразить его в каких-то условных единицах, установить корреляцию между отдельными физико-химическими и органолептическими показателями качества.

Метод показателя разбавления - сенсорный метод количественного определения аромата, запаха и вкуса пищевых продуктов в растворах определенной концентрации. Он позволяет установить наименьшую концентрацию вещества, характеризующего вкус и аромат продукта.

Метод включает определения двух концентраций изучаемого вещества: пороговой концентрации ощущения (индекс ощущения), при которой дегустатор ощущаемый вкус не характеризует, например, как мясной, и пороговой концентрации распознавания (индекс распознавания), при которой дегустатор идентифицирует мясной вкус в определенном разведении.

Дегустаторам предлагают пробы разбавленного продукта, используя метод последовательности, "одного образца", треугольный. При этом дегустаторы работают в строго контролируемых условиях в специально оборудованном помещении - светлом, содержащемся в чистоте и без посторонних запахов.

1. При определении индекса (показателя) разбавления вкуса и аромата методом последовательности в порядке снижающейся концентрации (от 1:60 до 1:500) дегустатор отмечает пробирки, в которых он еще различает аромат и вкус продукта, и пробирки, где он перестает их улавливать.

Разбавление, при котором дегустатор еще ощущает аромат и вкус данного продукта, считают показателем разбавления данного продукта.

2. При определении индекса разбавления методом одного образца дегустаторам выборочно предлагают образцы растворов. Наименьшее разведение, при котором дегустатор обнаруживает специфический аромат и вкус продукта, является индексом разбавления для данного образца пищевого продукта.

Метод показателя разбавления позволяет проследить изменение интенсивности того или иного вкусового импульса, аромата или окраски продукта в зависимости от условий производства (технологических режимов, рецептур и др.) в процессе его хранения и выразить эти изменения абсолютными числами.

3. Метод профилирования позволяет следить за колебаниями вкуса пищевых продуктов, вызванными изменением технологического процесса производства, сырья, рецептуры, упаковки, условий хранения и др. Профилирование вкуса и запаха продукта начинают с эталонного образца, т.е. с самого лучшего по качеству. Техника этого метода такова, что сначала профилируют аромат продукта, а затем - его вкус.

4. Метод балльной оценки и балльные шкалы используют для дифференцированного органолептического анализа качества продуктов, осуществляемого специально отобранными дегустаторами высокой квалификации. Результат оценки дегустатор выражает баллом условной шкалы, которая состоит из балльных оценок отдельных показателей качества. При создании балльных шкал необходимо, преж-

де всего, установить перечень признаков, наиболее полно характеризующих качество продукта. Кроме того, балльные шкалы разрабатывают с учетом значимости отдельных показателей качества. Количество баллов в системе для выражения таких показателей, как вкус и запах, следует оставлять больше, чем для выражения менее существенных показателей качества - цвета, формы, внешнего вида; иначе, например, продукт с неудовлетворительным вкусом, но хорошо оформленный, может получить более высокий балл.

Уровень качества продукта необходимо характеризовать не только величиной балльной оценки, но и сопровождать соответствующим словесным описанием.

Для каждого продукта отбирают наиболее характерные показатели качества и устанавливают свою терминологию. Балльные шкалы на пищевые продукты начали создавать в 1930-40-х годах.

В различных отраслях промышленности применялись 5-ти, 10-, 15-, 20-, 30- и 100-балльные шкалы. Одно время особой популярностью пользовались 100 балльные шкалы (в мясной промышленности).

ВНИИМП на основе анализа существующих шкал и систем оценки органолептических свойств мясных продуктов создал унифицированную 9-ти балльную шкалу.

Каждый показатель шкалы имеет 9 степеней качества с соответствующим числовым определением (баллом). Оптимальный - 9; очень хороший - 8; хороший - 7; выше среднего - 6; среднее - 5; приемлемое - 4 и 3; неприемлемое - 2 и 1.

При ее разработке в качестве главных органолептических характеристик мясопродуктов приняты их внешний вид, цвет на разрезе, аромат, вкус, консистенция (нежность, жесткость), сочность.

При оценке качества рыбных продуктов Кизеветтер предлагает 7-балльную шкалу оценок со следующими степенями качества:

Баллы:	Качество:
7	отлично
6	очень хорошо
5	хорошо
4	выше среднего
3	среднее

2 приемлемое
1 неприемлемое

Разработана 7-ми балльная оценка рыбы горячего копчения и в схему оценок должны быть включены следующие показатели: внешний вид, окраска поверхности, вкус, аромат мяса, консистенция; сочность.

Таблица 1 – Балльная оценка рыбы горячего копчения

Оценка, баллы	Внешний вид, окраска поверхности	Вкус	Аромат	Консистенция	Сочность
7	отличный равномерная коричневая	очень вкусный	очень приятный	очень нежная	очень сочный
6	очень хороший, золотисто-коричневый	вкусный	приятный	нежная	сочное
3	средний, неравномерная, бледная	недостаточно вкусная	недостаточно ароматная	плотная	достаточно сочное
2	неприятный			жесткая	суховатое
1	очень неприятный				сухое, крошащее

В Норвегии разработана 10-ти балльная шкала оценки качества рыбы и морепродуктов.

Английская научно-исследовательская станция Torry предложила 5-ти балльную шкалу для органолептической оценки качества рыбы-сырца (табл. 3). В соответствии с этой шкалой каждому уровню качества соответствует определенная словесная характеристика состояния глаз, жабер, поверхности тела рыбы.

Таблица 2 - Словесная характеристика уровней качества рыбы-сырца

Балл	Показатели состояния рыбы		
	Глаза	Жабры	Поверхность
А	Блестяще, окраска серебристо-розовая, роговица прозрачная	Ярко красные, без слизи	Чешуя плотно прилегает
В	Слегка впалые, покрыты прозрачной слизью	Темно-красные, могут быть покрыты бледной нелипкой слизью	Покрыта не липкой слизью
С	Впалые, покрыты мутной слизью, роговица темная и непрозрачная	Темные, красновато - коричневые, или обесцвеченные, покрыты мутной слизью	Тускло-серый блеск, может быть покрыта мутной или слегка мутноватой слизью
Д	Впалы, покрыты грязновато-серой или желтоватой густой слизью	Потемневшие или обесцвеченные, покрыты густой желтоватой слизью	Без блеска, покрыта сильно мутной слизью с запахом

Таблица 3 - Таблица подсчета баллов

Показатели состояния рыбы	А	А	А	В	В	В	С	С	С	Д
	А	А	В	В	В	С	С	С	Д	Д
	А	В	В	В	С	С	С	Д	Д	Д
Количество баллов	5	5	4	4	3	3	2	2	0	0

В нашей стране в 1973 г. группой технологов была разработана 5-ти балльная шкала с применением коэффициентов значимости для оценки органолептических показателей качества рыбных консервов в томатном соусе. Для расчетов были приняты следующие коэффициенты значимости: вкус и запах - 6; состояние томатного соуса - 5;

цвет томатного соуса -5; консистенция мяса рыбы и фаршевых изделий - 4; состояние рыбы - 4; состояние костей рыбы - 3; количество кусков рыбы и качество укладки - 2.

Метод балльной оценки получил свое развитие в создании смешанных шкал, включающих помимо органолептических, физико-химические и микробиологические показатели. При этом особое внимание уделяется нахождению взаимосвязи между органолептическими и инструментальными оценками. Разработана, например, смешанная комплексная 75-ти балльная шкала для оценки качества соленой, жирной тихоокеанской сельди, которая состоит из 50-ти балльной шкалы сенсорных определений и 25-ти балльной шкалы инструментальных определений, необходимых при решении спорных вопросов (определяют следующие физико-химические показатели: цветное число тканевых липидов или их хлороформенных растворов, относительное количество поврежденных рыб, общая площадь повреждений, кислотное число липидов и содержание АЛЮ - 26 - 36 мг/100 г - 5 балл.).

Результаты сенсорных оценок рекомендовано обрабатывать математически, применяя общеизвестные формулы для обработки статистических данных: при обработке дегустационных листов вычисляют среднее арифметическое ($\bar{X}$) дегустаторов по всем показателям, предусмотренным в шкале, и среднее квадратичное отклонение по формулам:

$$\bar{X} = \frac{\sum X}{n}; S = \sqrt{\frac{\sum X^2}{n} - \bar{X}^2}$$

где:

$\bar{X}$ - среднее арифметическое оценок дегустаторов;

S - среднее квадратичное отклонение;

$\sum X$ - сумма оценок в баллах;

$\sum X^2$ - сумма квадратов оценок в баллах;

n - число дегустаторов.

Если пробы однородны и оценки однозначны, то отклонения по 9-ти балльной оценке не превышают ± 1 .

2. Порядок выполнения работы

Для определения химического состава мясного и рыбного сырья могут быть использованы стандартные и экспресс-методы.

2.1 Приборы, оборудование, посуда

- доска для разделки рыбы, мяса;
- нож;
- мясорубка;
- весы технические с пределами измерения от 0 до 200 г;
- весы аналитические класса 2 с пределами измерений от 0 до 200 г;
- разновесы;
- аппарат для определения общего азота прямым отгоном;
- бюксы металлические с песком;
- тигли, прокаленные в муфеле;
- бюксы стеклянные или стаканчики емкостью 50-100 см³;
- муфельная печь;
- водяная баня на 80 °С, 55 °С;
- мерные колбы вместимостью 50, 100, 200 или 250 см³;
- конические колбы вместимостью 100 и 250 см³;
- колбы конические вместимостью 300 и 100 см³ с притертыми пробками;
- пипетки вместимостью 15, 20, 25 см³;
- колбы Кьельдаля вместимостью 100 см³;
- воронки стеклянные;
- фарфоровая ступка;
- сушильные шкафы на 80, 105 °С;
- эксикаторы;
- термостат на 50 °С.

2.2 Подготовка пробы к анализу

Филе или тушку рыбы, куски мяса пропускают 2 раза через ручную мясорубку или один раз через электрическую. Полученный фарш тщательно перемешивают и переносят в количестве 100 г в емкость, из которой материал берется на исследование. Дополнительные компоненты (при использовании) измельчают в гомогенизаторе или в ступке.

2.3. Определение массовой доли белка

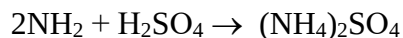
Сложность химической структуры белка и отсутствие в насто-

ящее время сведений о формуле индивидуальных белков живых организмов вынуждают пользоваться косвенными методами определения их массовой доли. Общепринятым является метод минерализации исследуемого продукта и определение количества выделившегося при этом азота. Модификацией ею является метод Кьельдаля.

Сущность метода Кьельдаля заключается в том, что навеска продукта в специальной тугоплавкой колбе Кьельдаля кипятится с концентрированной H_2SO_4 (температура ее кипения 330°C) до полного окисления органических веществ. Серная кислота при этом непрерывно выделяет кислород:

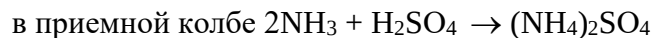
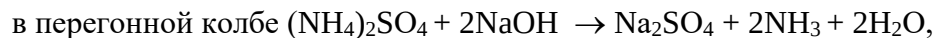


Белки и другие органические соединения окисляются до конечных продуктов распада CO_2 и H_2O . Весь азот белков и азотсодержащих соединений отщепляется в виде аммиака, который сразу связывается серной кислотой и образует сульфат аммония



Для ускорения минерализации к сжигаемой навеске добавляют ускорители: медь металлическую или в виде CuSO_4 , KMnO_4 , ртуть, селен отдельно или в смеси. Повышают точку кипения H_2SO_4 добавлением 5-6 г сульфата (или хлорида) натрия (или калия).

По окончании процесса сжигания весь азот в форме $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при помощи избытка щелочи разрушают и отгоняют $(\text{NH}_4)^{-2}$ в приемную колбу с точным объемом титрованного раствора кислоты. Необходимо соблюдать условия, предупреждающие улетучивание части аммиака. По окончании дистилляции избыток кислоты оттитровывают щелочью и по разности рассчитывают количество азота. В ходе анализа протекают следующие реакции:



Масса навески продукта, предназначенного для сжигания, устанавливается с таким расчетом, чтобы в ней содержалось 20 - 60 мг азота. Для воздушно-сухого образца, богатого белками, масса навески не должна превышать 0,5 г и соответственно быть больше

для продуктов, содержащих меньше белка. При анализе жидких продуктов (бульоны, заливка и др.) точно отмеренный объем пипеткой вносится в колбу Кьельдаля. Туда же заливают 10—20 см³ концентрированной H₂SO₄ ($\rho = 1840 \text{ кг/м}^3$) и прибавляют 1 см³ пергидроля.

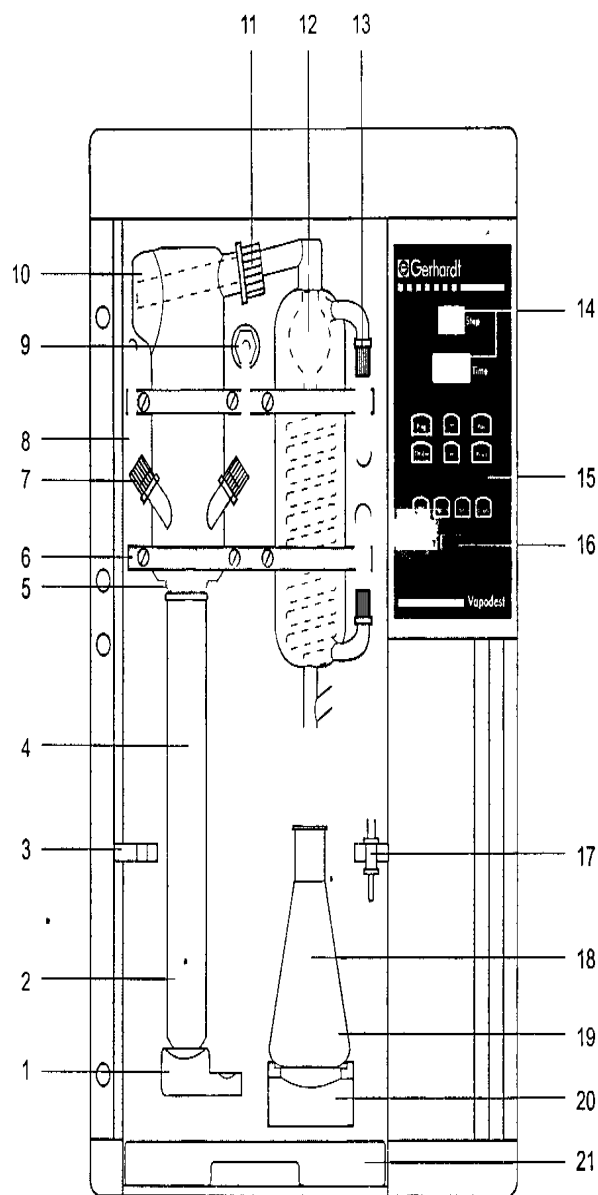
По окончании сжигания содержимое колбы охлаждают и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, охлаждают, доводят до метки, перемешивают.

Отгон аммиака паром проводят в аппарате, изображенном на рис. 1.

Контрольный опыт выполняют так же, как было описано выше, но без навески продукта.

Техника работы:

Навеску в количестве 0,3-0,5г. взвешивают на аналитических весах, количественно переносят её в колбу Кьельдаля, доливают 10 см³ H₂SO₄ и в качестве катализатора добавляют таблетку из смесей сульфата меди и сульфата калия, закрывают воронкой и ставят на систему для минерализации. После минерализации количественно переносят минерализат в мерную колбу на 100 см³, охлаждают, доводят содержимое колбы до метки дистиллированной безаммиачной водой. Отгон производят паром (до 150 см³) на системе «Vododest». В реактор наливают 20 см³ минерализата, в приемник – 30 см³ 0,02н H₂SO₄ и немного смешенного индикатора. Избыток кислоты оттитровывают 0,02н КОН до перехода окраски в грязно-зеленый цвет.



- 1 - Прижимное устройство для установки колбы или пробирки; 2 - Пробирка КТГ/КМТ, 250/100 мл или колба Кьельдаля на 500/750 мл с широким горлом; 3 - Держатель для шланга входа водяного пара; 4 - Шланг входа водяного пара, тефлон; 5 - Конический уплотнитель; 6 - Зажим для стеклоизделий; 7 - Резьбовое соединение деталей Ø 18 мм с силиконовой прокладкой; 8 - Шланг ввода раствора NaOH, тефлон; 9 - Резьбовое соединение шланга ввода водяного пара с парогенератором; 10 - Каплеулавливающая насадка, стекло; 11 - Резьбовое соединение деталей Ø 32мм с силиконовой прокладкой; 12 - Холодильник для конденсации паров; 13 - Резьбовое соединение деталей Ø 14мм; 14 - Дисплей; 15 - Клавиатура, химически стойкий пластик; 16 - Сетевой выключатель; 17 - Клапан вентиляции; 18 - Шланг выхода дистиллята, 8/12 мм, силикон; 19 - Приемная емкость, обычно коническая колба; 20 - Основание для установки приемной емкости; 21 - Поддон для сбора пролитой жидкости

Рис. 1 - Vapodest-30

Расчетная формула:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot B \cdot V_3}{V_4 \cdot m} \cdot 100, \% \quad (1)$$

где V_1 — количество 0,02н КОН, пошедшее на титрование в контрольном опыте, см^3 ;

V_2 - количество 0,02н КОН, пошедшее на титрование в рабочем опыте, см^3 ;

K - поправочный коэффициент для 0,02н КОН;

B - эквивалентное количество вещества, взятое на конкретное определение навески в 100 г. ($\hat{A} = E \cdot N = 0,28 \text{ мг/см}^3$ или $0,00028 \text{ г/см}^3$);

V_3 - объем колбы разведения, см^3 ;

V_4 - объем минерализата, взятый на отгон, см^3 ;

m - масса навески, г.;

100 — пересчет на 100 г.

Массовую долю белка рассчитывают по формуле:

$$X_1 = X \cdot 6,25 (\%), \quad (2)$$

где X - содержание общего азота в объекте исследования, %;

6,25 - коэффициент пересчета общего азота на белок.

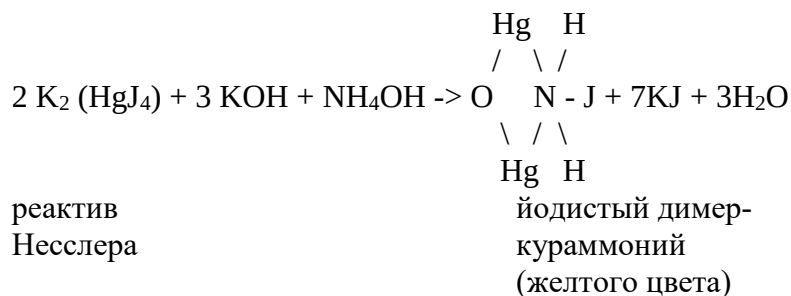
Определение массовой доли азота по Нesslerу

При определении азота методом минерализации с последующим колориметрированием с реактивом Нesslerа исходный минерализат необходимо разбавить в 10 раз. Для этого отбирают 10 см^3 минерализата в мерную колбу на 100 см^3 , доводят объем ее до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Нейтрализация. Пипеткой отбирают $1-4 \text{ см}^3$ минерализата и нейтрализуют $0,5 \text{ моль/дм}^3$ ($0,5 \text{ н}$) раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

Колориметрирование. В мерную колбу на 50 см^3 внести 1 см^3 минерализата (разбавленного 1:10), объем щелочи $0,5 \text{ моль/дм}^3$ раствора едкого натрия, пошедшей на нейтрализацию, затем дистиллированной водой до $\frac{3}{4}$ объема колбы, далее 2 см^3 50%-ного (500 г/дм^3)

раствора сегнетовой соли, 1 см³ реактива Несслера, долить объем колбы дистиллированной, безаммиачной водой до метки. Через 15 минут произвести колориметрирование, т.е. замерить оптическую плотность на ФЭК или СФ при длине волны 400 нм.



Приготовление стандартной шкалы

В мерные колбы на 50 мл внести 2,4,6,6,10,12,14 см³ стандартного раствора NH₄Cl, в 1 см³ которого содержится 0,005 мг азота. Затем во все колбы внести по 2 см³ 50%-ного раствора (500 г/дм³) сегнетовой соли и по 1 см³ реактива Несслера, через 15 минут довести до метки дистиллированной безаммиачной водой.

Согласно полученных данных вычерчивают калибровочную кривую.

Колориметрирование проводят на фотоколориметре при λ= 400 нм.

$$X = \frac{C V_1 V_2}{V_3 V_4 m} \cdot 100, \text{ мг/100 г} \quad (3)$$

где С – концентрация азота в рабочей колбе, определенная по калибровочному графику и соответствующая найденной оптической плотности (D), в мг;

V₁ - объем разведения, 100 см³ ;

V₁ - объем минерализата, 100 см³ ;

V₃ - объем минерализата, взятый для разведения, 10 см³;

V₄ - объем минерализата, взятый на колориметрирование;

m - навеска, г.

2.4. Определение массовой доли воды стандартным методом

Метод основан на высушивании материала до постоянной массы при температуре 100-105 °С. Количество влаги вычисляют по разности между начальной массой исследуемого материала и сухого остатка.

Навеску фарша в количестве 1,5-2 г взвешивают на весах с точностью 0,001 г в предварительно высушенном и взвешенном бюксе со стеклянной палочкой и 3-5 г песка. Фарш тщательно перемешивают с песком палочкой и распределяют тонким слоем по дну бюкса. Бюкс с пробой помещают в сушильный шкаф и подсушивают при 60-80 градусах в течение 30 мин.

После подсушки пробу сушат при 100-105 °С до получения постоянной массы. Первое взвешивание производят через 2 часа, последующие - через каждые 30-45 мин.

Перед каждым взвешиванием бюксу с пробой закрывают крышкой, охлаждают 20-30 минут в эксикаторе.

Высушивание и взвешивание продолжают до тех пор, пока различие между двумя повторными взвешиваниями будет не более 0,001 г. Иногда масса бюкса с материалом после повторной сушки увеличивается; в этом случае сушку прекращают и предыдущую массу считают окончательной.

Массовую долю воды в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{M_1 - M_2}{M_1 - M} \times 100 \quad (4)$$

где M_1 – масса бюкса со стеклянной палочкой, песком и навеской до сушки, г;

M_2 - масса бюкса со стеклянной палочкой и навеской после сушки, г;

M - масса бюкса со стеклянной палочкой и песком, г.

2.5. Определение массовой доли минеральных веществ

Метод определения содержания золы основан на полном сжигании органических веществ, удалении продуктов их сгорания и определении оставшейся минеральной составной части.

В состав минеральной части входят металлы и неметаллы: Na, K, Ca, Mg, Fe, Br, Cl, S, P и др. Навеску исследуемого материала от 5 до 10 г (в зависимости от предполагаемого содержания минеральных веществ) взвешивают с точностью до 0,0001 г в предварительно прокаленном до постоянной массы фарфоровом тигле (или небольшой фарфоровой чашке), подсушивают в сушильном шкафе, обугливают на электрической плитке до полного прекращения выделения летучих веществ (дыма).

Тигель с обугленным материалом помещают в муфельную печь и озоляют сначала при умеренном нагревании. Затем постепенно поднимают температуру в муфельной печи и доводят стенки печи до темно-красного каления (температура приблизительно 500 °С).

Прокаливание содержимого тигля продолжают до тех пор, пока зола, окрашенная в белый, сероватый или желтоватый цвет, не будет иметь темных частиц несгоревшего угля.

Тогда тигель с золой помещают в эксикатор, охлаждают и взвешивают, после чего повторно прокаливают при темно-красном калении муфеля в течение 15-20 мин. и затем снова охлаждают и взвешивают. При повторном взвешивании масса золы не должна изменяться.

Массовую долю минеральных веществ в исследуемом материале в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{M_2 - M_1}{M} \times 100 \quad (5)$$

где M_1 - масса пустого тигля, г;

M_2 - масса тигля с золой, г;

M - масса исследуемого вещества, г.

2.6. Определение массовой доли жира

Под определением жира понимают определение "сырого жира", т.е. сложной смеси, состоящей из собственного жира (триглицеридов) и жироподобных веществ (фосфолипидов). В зависимости от свойств исследуемого материала определение жира может быть выполнено различными методами.

Из пищевого сырья жир извлекают экстракцией или центри-

фугированием. Первый способ основан на свойстве жиров не растворяться в воде, но легко извлекаться в раствор серным эфиром (температура кипения 35.6°C), сероуглеродом (46°C), петролейным эфиром ($50-60^{\circ}\text{C}$) и другими органическими растворителями.

Стандартные экстракционные методы определения содержания жира очень продолжительны по времени, поэтому в практической деятельности часто пользуются *ускоренными методами*.

В данной работе определение содержания жира рекомендуется проводить по обезжиренному остатку (стандартный метод)

Определение жира производится по потере массы, взятой для экстракции сухой навески материала.

2-3 г исследуемого, тонко измельченного материала высушивают в бюксе в шкафу при $100-105^{\circ}\text{C}$. Допускается использовать навеску фарша после определения влаги.

Высушенный материал количественно переносят в пакетик из фильтровальной бумаги размером 7x8 см. Остатки жира на стенках бюксы стирают кусочком ваты, смоченной в эфире. Вату помещают и тот же пакетик. Пакетик с навеской вкладывают в другой пакетик, сделанный из фильтровальной бумаги размером 8x9 см. Пакетики вкладывают один в другой с таким расчетом, чтобы швы их не совпадали во избежание потери вещества при экстракции. Наружный пакетик нумеруют графитовым карандашом. Пакетик с материалом помещают в бюкс и высушивают при температуре $100-105^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. Высушенный пакетик с материалом помещают в экстрактор аппарата Сокслета. Извлечение жира производится серным эфиром и продолжается в течение 10-12 час.

После извлечения жира пакетик вынимают из экстрактора и помещают в вытяжной шкаф для испарения большей части эфира. Затем пакетик помещают в сухой тарированный бюкс и высушивают в шкафу (с электрическим обогревом!) при температуре $100-105^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы, на что требуется от 1 до 3 час.

Для сушки исходного влажного материала и пакетиков с сухим материалом до и после экстракции удобно пользоваться одним и тем же бюксом.

Содержание жира в процентах (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(b - a) \cdot 100}{b} \quad (6)$$

где b - масса высушенного бюкса с пакетиком и материалом до экстракции, г;

a - масса высушенного бюкса с пакетиком и материалом после экстракции, г;

b - навеска вещества, г.

Результаты определения химического состава исследуемой пробы (указать вид) представляют в таблице 4.

Таблица 4 - Химический состав пищевых систем

Объекты исследования	Содержание, %			
	воды	жира	белка	минеральных ве-

3. Вопросы для самоконтроля

1. Основные физико-механические свойства материалов.
2. Охарактеризуйте общий химический состав.
3. Сущность метода определения белка отгоном и по Несслеру.
4. Сущность метода определения жира.
5. Сущность метода определения минеральных веществ.
6. Сущность метода определения воды.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

Химический состав, содержание азотистых веществ

Цель работы: изучить методы определения химического состава: содержание белка, жира и минеральных веществ (зола) и методы определения ферментативной активности в объектах исследования.

1. Задание

1.1. Провести разделку объекта исследования (рыбного сырья: сельдь/карп/карась/толстолобик/белый амур) на филе с дифференциацией отходов от разделки: внутренности и кожа+чешуя+голова+кости+плавники.

1.2. Определить в объектах исследования содержание воды стандартным методом: высушиванием при температуре 130°C или 105°C.

1.3. Определить в объектах исследования содержание белка, жира и минеральных веществ.

1.4. Определить активность протеолитических ферментов мышечной ткани и внутренних органов рыбы по тирозину/азоту концевых аминокислот/небелковому азоту.

1.5. Результаты определения химического состава объектов исследования сравнить с данными, представленными в научной литературе, и сделать заключение о дифференциации сырья по содержанию белка и жира.

1.6. По данным ферментативной активности рассчитать константу автопротеолиза.

1.7. Сделать заключение о проделанной работе.

Объекты исследования на 1 студента по 1 шт. средняя масса 0,5 кг: сельдь или карп или карась или толстолобик или белый амур.

2. Порядок выполнения работы

Для определения химического состава сырья используются стандартные методы анализа (см. лабораторная работа № 3).

2.1. Приборы, оборудование, посуда

- доска для разделки рыбы (сельдь/толстолобик/белый амур/каarp) и для измельчения мяса (курица/индейка/говядина/свинина);
- нож;
- мясорубка;
- весы технические с пределами измерения от 0 до 200 г;
- весы аналитические класса 2 с пределами измерений от 0 до 200 г;
- аппарат для определения общего азота прямым отгоном;
- бюксы металлические с песком;
- тигли, прокаленные в муфеле;
- стаканчики емкостью 50-100 см³;
- муфельная печь;
- водяная баня на 80 °C, 45 °C;
- мерные колбы вместимостью 50, 100, 200 или 250 см³;
- конические колбы вместимостью 100 и 250 см³;
- колбы конические вместимостью 300 и 100 см³ с притертыми пробками;
- пипетки вместимостью 1, 2, 5 (с ценой деления 0,1 см³), 10, 15, 20, 25 см³;
- колбы Кьельдаля вместимостью 100 см³;
- воронки стеклянные;
- фарфоровая ступка;
- фарфоровые чашки;
- сушильные шкафы на 80, 105 °C, 130 °C;
- эксикаторы;
- термостат на 40 °C;
- фотоэлектрофотометр или спектрофотометр ($\lambda = 670-750$ нм);
- кюветы.

2.2. Подготовка пробы к анализу

Провести разделку рыбного сырья на филе без кожи. Отходы от разделки дифференцировать следующим образом: внутренности/гонады (при наличии)/головы, плавники, хребет, чешуя. Мясо

разделить на куски размером 5х5 см. Филе рыбы, куски мяса пропустить через ручную мясорубку или через электрическую. Полученные фарши тщательно перемешивать и перенести в количестве 100 г в емкость, из которой материал берется на исследование. Внутренности рубят мелко ножом на разделочной доске.

3. Определение азотистых веществ и ферментативной активности

3.1. Определение ферментативной активности водного сырья

Роль ферментных систем рыбного сырья при хранении и получении некоторых видов продукции из него значительна. Изменения в тканях рыбы под действием ее собственных ферментов называется автолизом. Автолиз вызывается группой ферментов, включающих протеазы, липазы, амилазы, но основную роль в этом процессе играют протеолитические ферменты (катепсины, пепсин, трипсин и др.), активность которых проявляется при различных значениях pH среды. Так для трипсина оптимум проявляется в щелочной среде (до значения pH 8), пепсина - в кислой среде (до pH 2,5), катепсины активны в нейтральной среде (pH 6,8-7,2).

Под действием протеолитических ферментов разрушается структурная сетка мышечной ткани, построенная из белков и обуславливающая упруго-пластические свойства тела свежей рыбы. В результате разрушения соединительно-тканых белков, в частности коллагена, мясо рыбы приобретает мягкую, а затем дряблую консистенцию.

Из химических веществ, входящих в состав мяса рыбы, наибольшие изменения претерпевают белки, которые подвергаются расщеплению до альбумоз, пептонов, полипептидов и аминокислот.

Активность протеолитических ферментов зависит от вида рыбы, времени вылова, условий хранения и других факторов. Изучение активности протеолитических ферментов рыбного сырья дает основание выбирать наиболее рациональные режимы его хранения и переработки.

По способности рыб к созреванию их условно делят на три группы: слабосозревающие, нормальносозревающие и быстросозре-

вающие. Активность протеолитических ферментов тканей рыбы можно установить по скорости накопления небелкового азота, азота концевых аминокрупп и тирозину.

3.1.1. Определение тирозина

Определение содержания тирозина основано на цветной реакции с реактивом Фолина.

Техника работы:

В две конические колбы (емкостью 100 см³) взвешивают по 10 г подготовленной пробы рыбного фарша с точностью 0,1 г, подогревают содержимое колб до температуры 40 °С на водяной бане (температура воды в бане 45-50°C).

Затем одну колбу (колба № 1) помещают в термостат, выдерживают 1 час при температуре 40°C. Во вторую колбу (колба № 2) наливают 10 см³ воды и быстро коагулируют белок, поставив колбу на газ на 1-2 мин. Затем содержимое колбы с помощью воды, количество которой не должно превышать 75 см³, переносят в мерную колбу на 100 см³, охлаждают, настаивают при периодическом перемешивании в течение 20 мин, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают и фильтруют через бумажный фильтр.

После термостатирования первой колбы в нее также наливают 10 см³ воды и быстро коагулируют белок, поставив колбу на газовую горелку на 1-2 мин. Затем содержимое колбы с помощью воды, количество которой не должно превышать 75 см³, переносят в мерную колбу на 100 см³, охлаждают, настаивают при периодическом перемешивании в течение 20 мин, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают и фильтруют через бумажный фильтр.

В конические колбы на 100 см³ отбирают по 10 см³ приготовленных фильтратов (колбы № 1 и № 2) и в каждую прибавляют равный объем (10 см³) 5%-ного раствора трихлоруксусной кислоты для осаждения белка. Через 20 мин растворы колб фильтруют через бумажные фильтры. Полученные фильтраты используют для определения тирозина (X₁) в исходном сырье.

Определение тирозина

В мерную колбу емкостью 50 см³ вносят 1-4 см³ фильтрата, добавляют 10 см³ 0,5 Н раствора гидроксида натрия и 3 см³ рабо-

чего раствора Фолина. Между внесением реактивов добавляют небольшое количество дистиллированной воды. Доводят объем в колбе дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Через 15 мин окраску рабочей колбы сравнивают с окраской стандартной шкалы или колориметрируют на ФЭК или фотоколориметре при длине волны 750 нм.

Построение калибровочного графика. Для приготовления стандартной шкалы применяют раствор тирозина, в 1 см³ которого содержится 0,0362 мг тирозина.

В мерные колбы на 50 см³ вносят соответственно 0,1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 см³ стандартного раствора тирозина, по 10 см³ 0,5 Н раствора гидроокиси натрия и по 3 см³ реактива Фолина. Между внесением реактивов добавляют небольшое количество воды. Объем в колбах доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Точно после 15 минут измеряют оптическую плотность Д на ФЭК или СФ при длине волны 670-750 нм относительно раствора, не содержащего стандартный раствор тирозина. Строят калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации тирозина.

Содержание тирозина в мг на 100 г мышечной ткани рассчитывают по формуле (при визуальном колориметрировании):

$$X = \frac{n \cdot 0,0362 \cdot V_1 \cdot 2}{V_2 \cdot M} \times 100, \quad (1)$$

где n - количество см³ стандартного раствора в колбе шкалы, окраска которой соответствует рабочей колбе;

0,0362 - содержание тирозина в 1 см³ стандартного раствора, мг;

V₁ - общий объем вытяжки, см³;

V₂ - объем фильтрата, взятый на колориметрирование, см³;

M - масса фарша, взятого на приготовление вытяжки, г;

2 - коэффициент, учитывающий разведение вытяжки трихлоруксусной кислотой;

100 - пересчет на 100 г мышечной ткани.

При колориметрировании на ФЭКе или спектрофотометре, содержание тирозина рассчитывают по следующей формуле:

$$X = \frac{C V_1}{V_2 M} \times 100, \text{ (мг/100г)} \quad (2)$$

где С - концентрация тирозина в рабочей колбе, определенная по калибровочному графику, мг.

Азот тирозина вычисляют по формуле:

$$AT = X * 0,0773 \text{ мг/100 г.}$$

где: X - содержание тирозина, в мг на 100 г;

0,0773 - доля азота в молекуле тирозина.

3.1.2. Определение азота концевых аминокетогрупп (формольно-титруемого азота)

Сущность метода: определение азота концевых аминокетогрупп основано на способности формалина блокировать концевые аминокетогруппы. После чего карбоксильные группы оттитровываются щелочью. При этом необходимо титрование заканчивать при pH=9 (с помощью pH-метра или соответствующих индикаторов).

Техника работы:

В две конические колбы (емкостью 100/250 см³, 10%-ная вытяжка) взвешивают по 10 г/25 г подготовленной пробы рыбного фарша с точностью 0,1 г, подогревают содержимое колб до температуры 40 °С на водяной бане (температура воды в бане 45-50°С). Затем одну колбу (колба № 1) помещают в термостат, выдерживают 1 час при температуре 40°С. Колбу № 2 с навеской сразу направляют на определение азота концевых аминокетогрупп.

Для приготовления фильтрата на определение азота концевых аминокетогрупп содержимое колб количественно переносят соответственно в мерную колбу на 100 см³ /250 см³ в зависимости от массы взятой навески (10% ная вытяжка), доливают ¾ объема водой, быстро прогревают на сильном огне до кипения (время прогрева до 100 °С 5-6 мин). После чего производят настаивание в течение 20 мин при периодическом взбалтывании, далее содержимое колбы охлаждают, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученный раствор фильтруют через бумажный фильтр. Для определения необходимо подготовить 3 конические колбы на 250 см³. В колбу №1 помещают 20 см³ фильтрата, 0,8-1 см³ индикатора №2 и 10 см³

40% раствора формалина. Полученный раствор оттитровывают 0,1н раствором щелочи до перехода окраски из желтой до сиренево-розовой (рН=9,0). В колбу №2 помещают 20 см³ фильтрата, 0,8-1 см³ индикатора №2 и 0,5 см³ индикатора №1. полученный раствор оттитровывают щелочью до перехода окраски из синей до сине-зеленой. В колбе №3 производят нейтрализацию формалина и воды, для этого в колбы помещают 20 см³ воды, 0,8-1 см³ индикатора №2 и 10 см³ формалина. Полученный раствор оттитровывают 0,1н щелочью до перехода окраски из желтой до сиренево-розовой.

Расчетная формула:

$$X=(V_1-V_2-V_3)*K*B*V_4*100/V_5*G, \text{ мг/100 г} \quad (3)$$

где: V_1 – количество см³ 0,1 н раствора щелочи, пошедшей на титрование в колбе №1;

V_2 – количество см³ 0,1 н раствора щелочи, пошедшей на нейтрализацию фильтрата в колбе №2;

V_3 – количество см³ 0,1 н раствора щелочи, пошедшей на нейтрализацию формалина и воды в колбе №3;

K – поправочный коэффициент для 0,1 н КОН;

B – эквивалентное количество искомого вещества в г, которое реагирует с 1мл титруемого раствора, *равное 1,4*;

V_4 – объем колбы разведения (100 см³ или 250 см³), см³;

V_5 – объем фильтрата, взятого на титрование, см³;

G – масса навески, г;

100 – пересчет на 100 г.

3.2. Определение небелкового азота (НБА) методом титрования и отгона

Небелковый азот характеризует протеолитический распад белка. К небелковым относятся вещества, неосаждаемые 5% раствором трихлоруксусной кислоты (ТХУ). Как правило, в мясе содержится 10-12% небелкового азота от общего. Небелковые вещества минерализуют в серной кислоте в присутствии катализаторов. Затем проводят отгонку аммиака паром и улавливают его титрованным раствором серной кислоты.

Техника работы:

Навеску исследуемого материала в количестве 25 гр. тща-

но растирают в ступке с 50 см³ дистиллированной воды, переносят в мерную колбу на 250 см³ (таким образом приготавливают 10 %-ную вытяжку), доливают 3/4 объема водой, настаивают при интенсивном взбалтывании в течение часа, доливают до метки, перемешивают, далее фильтруют через один слой марли, затем через сложенную в четверо слой марли. Из полученного раствора берут 20 см³ вытяжки и добавляют 20 см³ 5% трихлоруксусной кислоты (ТХУ). Дают настояться в течение 30 мин. Полученный раствор отфильтровывают через бумажный фильтр. Затем 10 см³ фильтрата наливают в колбу Кьельдаля, приливают 10 см H₂SO₄ и в качестве катализатора добавляют таблетку из смесей сульфата меди и сульфата калия или перекись водорода, закрывают воронкой и ставят на систему для минерализации.

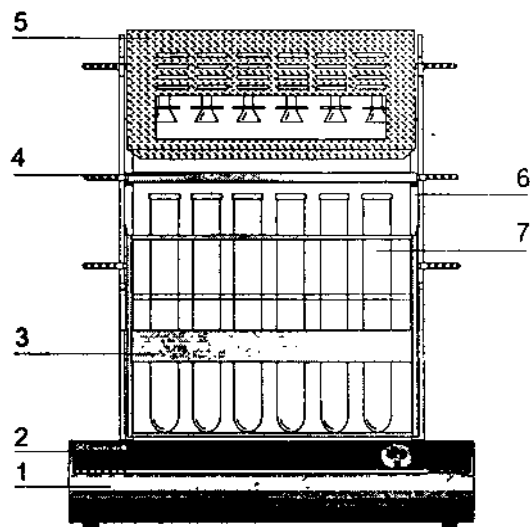


Рис. 1. TURBOTHERM

- 1 - Нагревательный блок
- 2 - Панель управления
- 3 - Вставной штатив для реакционных сосудов
- 4 - Каплеулавливающий поддон
- 5 - Вытяжная система
- 6 - Двухъярусная стойка
- 7 - Пробирки для разложения

После минерализации количественно переносят минерализат в мерную колбу на 100 см³, охлаждают, доводят содержимое колбы до метки дистиллированной безаммиачной водой. Отгон производят паром (до 150 см³) на системе «Vododest». В реактор наливают 20 см³ минерализата, в приемник – 30 см³ 0,02 н. H₂SO₄ и 5 капель смешенного индикатора. Избыток кислоты оттитровывают 0,02 н КОН до перехода окраски в грязно-зеленый цвет.

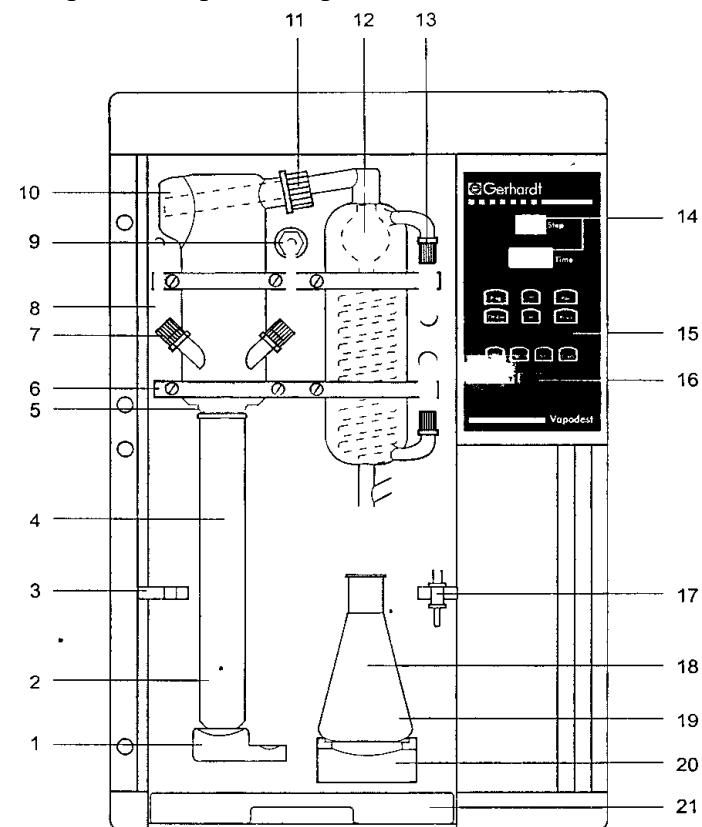


Рис.2. Vapodest-30

1 - Прижимное устройство для установки колбы или пробирки; 2 - Пробирка КТГ/КМТ, 250/100 мл или колба Кьельдаля на 500/750 мл с широким горлом; 3 - Держатель для шланга входа водяного пара; 4 - Шланг входа водяного пара, тефлон; 5 - Конический уплотнитель; 6 - Зажим для стеклоизделий; 7 - Резьбовое соединение деталей Ø 18

мм с силиконовой прокладкой; 8 - Шланг ввода раствора NaOH, тефлон; 9 - Резьбовое соединение шланга ввода водяного пара с парогенератором; 10 - Каплеулавливающая насадка, стекло; 11 - Резьбовое соединение деталей Ø 32мм с силиконовой прокладкой; 12 - Холодильник для конденсации паров; 13 - Резьбовое соединение деталей Ø 14мм; 14 - Дисплей; 15 - Клавиатура, химически стойкий пластик; 16 - Сетевой выключатель; 17 - Клапан вентиляции; 18 - Шланг выхода дистиллята, 8/12 мм, силикон; 19 - Приемная емкость, обычно коническая колба; 20 - Основание для установки приемной емкости; 21 - Поддон для сбора пролитой жидкости

Расчетная формула:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot B \cdot V_3 \cdot V_5 \cdot 2}{V_4 \cdot m \cdot V_6} \cdot 100 \quad (4)$$

где V_1 - количество 0,02 KOH, пошедшее на титрование в контрольном опыте, см³;

V_2 - количество 0,02 KOH, пошедшее на титрование в рабочем опыте, см³;

K - поправочный коэффициент для 0,02н KOH;

B - эквивалентное количество вещества, взятое на конкретное определение навески в 100 гр., равное 0,00028;

V_3 - объем колбы разведения, см³;

V_4 - объем минерализата, взятого на отгон, см³;

2 - коэффициент, учитывающий разведение вытяжки ТХУ

V_5 - объем минерализата, см ;

V_6 - объем вытяжки, взятый на минерализацию, см³;

m - масса навески, г.;

100 - пересчет на 100 г.

2. Колориметрический метод

Минерализация. Минерализацию проводят также, как при определении небелкового азота стандартным методом.

После минерализации колбу охлаждают, содержимое ее количественно переносят дистиллированной водой в мерную колбу на 100 см³, охлаждают, доводят до метки, перемешивают.

Нейтрализация. В химический стаканчик вносят 2÷4 см³ минерализата, добавляют 4-5 капель фенолфталеина, нейтрализуют, добавляя по каплям 0,5 Н раствор гидроокиси натрия до появления розовой окраски. Объем 0,5 NaOH, пошедший на нейтрализацию, записывают.

Колориметрирование. В мерную колбу емкостью 50 см³ вносят 1-4 см³ минерализата и объем 0,5 Н NaOH, пошедший на нейтрализацию, доводят объем колбы до 2/3 свежeproкипяченной дистиллированной водой. Затем вносят 1 см³ 50%-ного раствора сегнетовой соли (KNaC₄H₄O₆) для предупреждения выпадения в осадок ионов кальция и магния и 2 см³ реактива Несслера, доводят объем колбы дистиллированной водой (предварительно прокипяченной) до метки, перемешивают. Точно через 15 минут производят колориметрирование на спектрофотокolorиметре при длине волны 400 нм. Интенсивность окраски зависит от количества небелкового азота.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы на 50 см³ вносят: 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10 см³ стандартного раствора хлористого аммония, в 1 см³ которого содержится 0,005 мг азота, доводят объем колбы до 2/3 дистиллированной водой (предварительно прокипяченной), затем вносят 1 см³ 50%-ного раствора сегнетовой соли и 2 см³ реактиве Несслера, доводят объем колбы дистиллированной водой до метки, перемешивают.

Точно через 15 минут измеряют оптическую плотность на ФЭК или СФ при длине волны 376 нм.

Контролем служит колба № 1 шкалы. Строят график зависимости концентрации азота (С) от оптической плотности (Д).

Содержание небелковых азотистых веществ рассчитывает в процентах по формуле:

$$X = \frac{2 \cdot C \cdot V \cdot V_3 \cdot 100}{M \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot 1000}, \quad (5)$$

Где С - концентрация азота, определенная по калибровочному

графику и соответствующая Д;

V_3 - общий объем минерализата, см^3 ;

V - объем колбы, в которой готовилась вытяжка на определение растворимости белков, см^3 ;

V_1 - объем фильтрата, взятый на минерализацию, см^3 ;

V_2 - объем минерализата, взятый на колориметрирование, см^3 ;

M - масса фарша рыбы, взятая на определение растворимости белков, гр;

1000 - пересчет концентрации азота, в г.

Примечание: При визуальном колориметрировании содержание небелкового азота в процентах рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{0,005 \cdot n \cdot 2 \cdot V \cdot V_3 \cdot 100}{V_1 \cdot V_2 \cdot M \cdot 1000}, \quad (6)$$

Где 0,005 - содержание азота в 1 см^3 стандартного раствора хлористого аммония, мг;

n - количество см^3 стандартного раствора хлористого аммония в колбе шкалы, с которой совпала окраска рабочего раствора.

Содержание небелкового белка выражают в процентах от общего азота:

$$X_1 = \frac{X}{OA \cdot 6,25} \cdot 100, \quad (7)$$

Где X - содержание небелкового азота, %;

OA - содержание общего азота, в %.

3.3. Определение азота летучих оснований (АЛО) методом отгона и титрования

Свободные и связанные летучие основания отгоняют с паром. Образующийся аммиак взаимодействует с серной кислотой. Избыток серной кислоты оттитровывают щелочью.

Техника работы:

Навеску фарша в количестве 25 гр и количественно переносят в

мерную колбу на 250 см³, доливают ³/₄ объема водой и настаивают в течение 30-35 минут, затем доливают дистиллированной аммиачной водой до метки. Полученный раствор фильтруют через ватно-марлевый фильтр. После этого 10 см³ фильтрата переносят в колбу Къельдаля, доливают 10см³ H₂SO₄ и в качестве катализатора добавляют таблетку из смесей сульфата меди и сульфата калия, закрывают воронкой и ставят на систему для минерализации. После минерализации количественно переносят минерализат в мерную колбу на 100см³, охлаждают, доводят содержимое колбы до метки дистиллированной безаммиачной водой. Отгон производят паром (до 150 см³) на системе «Vododest» (рис.1,2). В реактор наливают 20см³ минерализата, в приемник - 30см³ 0,02н. H₂SO₄ и немного смешенного индикатора. Избыток кислоты оттитровывают 0,02н. КОН до перехода окраски в грязно-зеленый цвет.

Расчетная формула:

$$X, \% = \frac{(V_1 - V_2) * K * B * V_3}{V_4 * G} * 100 \quad (8)$$

где V₁ - количество 0,02н КОН, пошедшее на титрование в контрольном опыте, см³;

V₂ - количество 0,02н КОН, пошедшее на титрование в рабочем опыте, см³;

K - поправочный коэффициент для 0,02н КОН;

B - эквивалентное количество вещества, взятое на конкретное определение навески в 100гр.;

V₃ - объем колбы разведения, см³;

V₄ - объем минерализата, взятого на отгон, см³;

G - масса навески, гр.;

100 - пересчет на 100 гр.

Для определения АЛО также можно использовать лабораторную установку (рис. 3)

Для этого на технических весах взвешивают 10-20 гр. фарша, переносят в мерную колбу на 100-200 см³, наливают 2/3 объема колбы дистиллированной воды, настаивают в течение 20 мин, доливают дистиллированной водой до метки, затем фильтруют вытяжку через

двойной слой марли. Летучие основания отгоняют в аппарате, состоящим из отгонной колбы-реактора (3), парообразователя (2), холодильника (4), нагревательного элемента (1), приемника

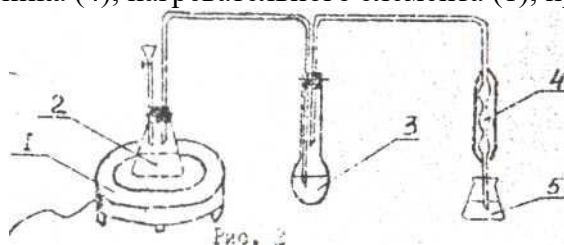


Рис. 3

1- нагревательный элемент, 2-парообразователь, 3-дистилляционная колба-реактор, 4-холодильник, 5-колба-приемник

Всю систему предварительно пропаривают в течение 10-15 мин. После этого из дистилляционной колбы удаляют дистиллят. В колбу-приемник (коническая колба на 100 см^3 вносят 5 см^3 0,02 н раствора серной кислоты, устанавливают колбу-приемник под холодильник, опустив кончик холодильника в раствор серной кислоты. В дистилляционную колбу добавляют 2 см^3 5%-ного магниезиального молока. Отгонку паром проводят в течение 5 мин, считая с момента появления капли дистиллята в холодильнике. Окончив отгон, дистиллят количественно переносят в мерную колбу на 50 см^3 , доводят объем колбы безаммиачной водой до $\frac{3}{4}$ объема, добавляют 1 см^3 50%-ного раствора сегнетовой соли, доводят объем до метки безаммиачной дистиллированной водой. Через 15 мин развившуюся окраску сравнивают со стандартной шкалой.

Приготовление стандартной шкалы

Шкалу готовят непосредственно перед колориметрированием в мерных колбах на 50 см^3 . В колбы вносят 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 см^3 стандартного раствора хлористого аммония, приливают $\frac{3}{4}$ объема колбы дистиллированной воды, затем вносят 1 см^3 50% раствора сегнетовой соли для предупреждения выпадения в осадок ионов кальция и магния, взбалтывают, добавляют 2 см^3 реактива Несслера, объем доводят до метки свежeproкипяченной дистиллированной водой и перемешивают. Окраска развивается в течение 15 минут.

Расчетная формула:

$$X, \% = \frac{0,005 * n * V_1}{V_2 * G} * 100 \quad (9)$$

где 0,005 – содержание азота в 1 см³ стандартного раствора, мг;
n- количество см³ стандартного раствора хлористого аммония в колбе шкалы, с которой совпала окраска рабочего раствора

V₁ – объем разведения, см³;

V₂ – объем вытяжки, взятой на отгон, см³;

G - масса навески, гр.;

100 - пересчет на 100 гр.

Колориметрирование проводят на фотоколориметре, длина волны 400 нм.

3.4. Определение водорастворимых (саркоплазматических) белков

Соединения, содержащие пептидную связь, дают сине-фиолетовое окрашивание при действии сульфата меди в щелочном растворе (биуретовая реакция). Для белков характерна весьма интенсивная биуретовая реакция.

Техника работы:

Навеску исследуемого материала (20 г.) взвешивают в точностью до 0,01 г, гомогенизируют или растирают в фарфоровой ступке с 40 см³ холодной дистиллированной воды, затем количественно переносят в мерную колбу на 200 см³, доливают дистиллированной водой 3/4 объема колбы и настаивают в течение 30 минут в холодильнике. После этого содержимое колбы доводят до метки, перемешивают и фильтруют через двойной слой марли. Белок в растворе определяют по биурету следующим образом: к 1 см полученного раствора белка добавляют 8 см³ биуретового реактива. Полученный раствор выдерживают 30 минут при комнатной температуре и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при длине волны 540 нм по отношению к холостой пробе. Холостая проба готовится следующим образом: к 2 см³ воды прибавляют 8 см³ биуретового реактива.

Стандартная шкала:

1 г. альбумина растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Из этого раствора берут 0,2, 0,4, 0,6...2,0 см³ раствора альбумина, содержащего 10 см³ белка в 1см³. Общий объем в каждой пробирке доводят до 2см³ дистиллированной водой, затем добавляют 8см³ биуретового реактива, перемешивают и выдерживают 30 минут при комнатной температуре. Замеряют оптическую плотность на спектрофотометре при длине волны 540нм по отношению к контролю (2см³ воды и 8см³ биурета). Затем строят график зависимости концентрации белка от оптической плотности.

Расчетная формула:

$$X = \frac{C \times V \times 100}{m \times V_1 \times 1000}, \quad \% \quad (10)$$

где С - концентрация белка, определенная по калибровочному графику и соответствующая оптической плотности, мг/см³;

V - общий объем исследуемого раствора, см³;

100 - пересчет на проценты;

1000 - пересчет концентрации белка, гр.;

m -масса навески, гр.;

V₁ - объем раствора белка, взятого на реакцию, см³

3.5 Определение общего водорастворимого азота рефрактометрическим методом

Сущность метода заключается в определении коэффициента преломления мышечного (тканевого) сока, для осуществления которого каплю мышечного (тканевого) сока наносят на призму рефрактометра и замеряют коэффициент преломления (n₁). Предварительно коэффициент преломления определяют для дистиллированной воды (n₂). Содержание водорастворимого азота рассчитывают по формуле:

$$BA_x = \frac{n_1 - n_2}{0,0019} \quad (11)$$

где:

0,0019 – изменение коэффициента преломления при изменении

концентрации органических веществ, содержащих азот, на 1 %

Содержание общего водорастворимого азота (мг/100г) осуществляется по формуле:

$$BA = \frac{BA_x}{OA} \times 100 \quad (12)$$

где: OA – общее содержание азота в исследуемом продукте

Определение водорастворимого белка (по Разумовской)

Навеску исследуемого материала в количестве 25 г. переносят в мерную колбу на 250 см³, доливают ³/4 объема водой, настаивают в течение 30 минут в холодильнике, затем доливают до метки. Полученный раствор фильтруют через ватно-марлевый фильтр. Из полученного раствора берут 10см³ фильтрата в колбу Къельдаля, приливают 10 см³ H₂SO₄ и в качестве катализатора добавляют таблетку из смесей сульфата меди и сульфата калия, закрывают воронкой и ставят на систему для минерализации. После минерализации количественно переносят минерализат в мерную колбу на 100см³, охлаждают, доводят содержимое колбы до метки дистиллированной безаммиачной водой. Отгон производят паром (до 150см³) на системе «Vododest». В реактор наливают 20см³ минерализата, в приемник - 30см³ 0,02н. H₂SO₄ и немного смешенного индикатора. Избыток кислоты оттитровывают 0,02н КОН до перехода окраски в грязно-зеленый цвет.

Расчетная формула:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot B \cdot V_3 \cdot V_5}{V_4 \cdot m \cdot V_6} \cdot 100 \quad (13)$$

где V₁ - количество 0,02 КОН, пошедшее на титрование в контрольном опыте, см³;

V₂ - количество 0,02 КОН, пошедшее на титрование в рабочем опыте, см³;

K - поправочный коэффициент для 0,02н КОН;

B - эквивалентное количество вещества, взятое на конкретное определение навески в 100гр.;

V₃ - объем колбы разведения, см³;

V_4 - объем минерализата, взятого на отгон, см³;
 V_5 - объем минерализата, см³;
 V_6 - объем вытяжки, взятый на минерализацию, см³;
 m - масса навески, гр.;
 100 - пересчет на 100 гр.

3.6. Определение солерастворимого белка

Навеску исследуемого материала в количестве 20гр. гомогенизируют или растирают в фарфоровой ступке с 40см³ 0,6М раствора охлажденного КС1, затем количественно переносят в мерную колбу на 200см³ доливают тем же раствором $\frac{3}{4}$ объема и настаивают 30 минут в холодильнике. Затем доводят до метки все тем же 0,6М раствором КС1, перемешивают и фильтруют через двойной слой марли. Белок в растворе определяют по биурету (см. выше).

3.7. Определение константы автопротеолиза

Константу автопротеолиза определяют по содержанию тирозина/азота концевых аминокислот в подготовленной пробе до и после термостатирования при температуре 40 °С в течение 1 часа.

Расчет константы автопротеолиза

Вычисляют прирост расщепленного белка в единицу времени

(Р):

$$P = \frac{X_2 - X_1}{\tau}, \quad \frac{\text{мг/100г}}{\text{ч}} \quad (14)$$

где X_1 - содержание тирозина/азота концевых аминокислот в исходном сырье, мг/100 г;

X_2 - содержание тирозина/азота концевых аминокислот после термостатирования, мг/100 г;

τ - продолжительность термостатирования, час.

или константу автопротеолиза (К) по уравнению 1-го порядка:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{100}{100 - X}, \quad (15)$$

где τ - продолжительность термостатирования, час.

X - количество расщепленного азота в процентах от общего;

$$X = \frac{X_2 - X_1}{OA - X_1} \times 100 \quad (16)$$

где: X_1 - содержание тирозина/азота концевых аминогрупп в исходном сырье, мг/100 г;

X_2 - содержание тирозина/азота концевых аминогрупп после термостатирования, мг/100 г;

OA - содержание общего азота, мг/100 г.

Каждый студент в своем отчете приводит данные, полученные всеми студентами группы, в таблице 2.

Таблица 2 – Определение констант автопротеолиза

№ п/п	Наименование вида рыбы	Константа автопротеолиза		
		целой рыбы	мышечной ткани	внутренностей

По константе автопротеолиза делают вывод об активности протеолитических ферментов в зависимости от вида рыбы и определяют, к какой группе рыб (по способности к созреванию) относятся исследованные образцы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

Методы выделения и анализа липидов пищевых продуктов

Цель: овладение методами выделения и анализа липидов пищевых продуктов

Задание:

1. Определить содержание липидов в пищевых продуктах различными методами.
2. Изучить методы определения показателей, характеризующих качество липидов.
3. Провести сравнительный анализ полученных данных, представленных в виде сводной таблицы.
4. Сделать заключение о проделанной работе.

Объекты исследований (на 1 студента): 100 г мяса рыбы, 100 г мяса курицы/индейки, 100 г говядины (мякоть)/свинины, 100 г рыбы горячего копчения, 100 г вяленой рыбы/балычных изделий, 100 г сельди соленой/пресервов из кильки.

Теоретическая часть

Липиды являются важнейшим ингредиентом пищи человека, так как обладают высокой энергетической ценностью и являются источником пластического материала для тканей организма.

Отдельные компоненты липидов - некоторые жирные кислоты, фосфатиды, стеролы, жирорастворимые витамины - выполняют важные биологические функции в организме.

Липиды - вещества, растворимые в органических растворителях и нерастворимые в воде, содержащие в молекуле высшие алкильные или ацильные радикалы.

При количественном определении липидов в исследуемом объекте предусматривают извлечение из него глицеридов и сопутствующих им веществ (пигментов, витаминов, свободных жирных кислот, фосфатидов и др.).

Существующие методы выделения липидов из сырья можно

условно подразделить на одноступенчатые и двухступенчатые.

Одноступенчатые методы основаны на использовании ультразвука, ядерно-магнитного резонанса. Эти методы позволяют проводить количественное определение липидов непосредственно в исследуемом объекте. Однако для этого требуется сложное и дорогостоящее оборудование, а применение некоторого из них (например, метод ядерно-магнитного резонанса) рекомендуют в случае невозможности использования какого-либо другого метода.

Большинство физико-химических методов (экстракционно-весовые, рефрактометрические и др.), применяемых для количественного определения липидов, относят ко второй группе. Характерной особенностью их является двухступенчатость - извлечение жира из объекта и количественное определение его.

Для извлечения жира используют различные органические растворители - бензин, петролейный эфир, серный эфир, ацетон, хлороформ, моноклор- и монобромнафталин, трикрезилортофосфат и др.

Гидрофобные (неполярные) растворители (петролейный эфир, бензин, гексан и др.) извлекают вместе с глицеридами меньше сопутствующих им веществ. Причем выделение их происходит селективно. Более быстро извлекают глицериды и медленнее - фосфатиды, свободные жирные кислоты и продукты окисления. В связи с этим при применении гидрофобного растворителя процесс извлечения жира происходит длительно (2 - 3 сут).

Для ускорения и более полного выделения глицеридов и сопутствующих им веществ из анализируемого объекта рекомендуют использовать гидрофильные (полярные) растворители (метиловый, этиловый эфиры, хлороформ и др.) или смесь из неполярного и полярного растворителей (бинарный растворитель). Использование полярных и бинарных растворителей позволяет разрушить протеолипидные комплексы и, следовательно, более полно выделять липиды из влажного материала без предварительного обезвоживания (метод Фолча, метод Блая-Дайера). Недостатком метода Фолча является применение больших объемов растворителей (хлороформа и метанола).

Количественное и качественное определение жира в гидробионтах и комбинированных продуктах питания, проводят в основном методом Блая-Дайера.

При определении массовой доли липидов применяют экстракционно-весовые методы.

Метод Сокслета основан на экстракции липидов органическим растворителем из сухой навески и определении их массы взвешиванием.

При проведении анализа навеску исследуемого продукта 5-10 г, взвешенную с погрешностью не более 0,01 г, помещают в фарфоровую ступку. Туда же добавляют безводный сульфат (или фосфат) натрия в соотношениях 1:2 или 1:3 и смесь тщательно растирают пестиком. Обезвоженный продукт переносят в пакет из фильтровальной бумаги размером 8 x 9 см или специальный патрон. Стенки ступки протирают небольшим кусочком ваты, смоченным в эфире, который помещают также в пакет. Пакет с навеской вкладывают в другой пакет размером 9 x 10 см так, чтобы линии загиба обоих пакетов не совпадали, и перевязывают ниткой. Наружный пакет нумеруют карандашом и помещают в экстрактор аппарата Сокслета. Экстрактор соединяют с предварительно высушенной при 105°C и взвешенной колбой и наливают эфир с таким расчетом, чтобы объем его в 1,5 раза превышал объем экстрагируемого вещества. Экстрактор соединяют с холодильником, через который пропускают воду, и слабо нагревают колбу на водяной бане.

Экстракцию проводят в течение 10-12 ч. Интенсивность нагревания должна быть такой, чтобы в течение 1 ч происходило не менее 5-6 и не более 8 сливаний эфира. Полноту извлечения жира проверяют нанесением капли стекающего из экстрактора растворителя на часовое стекло. После испарения растворителя на стекле не должно быть жирного пятна.

При перерыве в работе в экстракторе оставляют эфир в таком количестве, чтобы патрон (пакет) с навеской был погружен в него. По окончании экстракции жира эфир из колбочки отгоняют, а колбу с жиром высушивают в сушильном шкафу при температуре 100-105 °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают с погрешностью не более 0.001 г. Высушивание рекомендуют проводить в атмосфере инертного газа или под вакуумом. Массовую долю жира X (в %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m},$$

где m_1 - масса колбы с жиром, г;

m_2 - масса пустой колбы, г;

m - масса исследуемого образца, г.

Определение массовой доли жира экстракционным методом по обезжиренному остатку

Метод основан на определении изменения массы образца после экстракции жира растворителем.

2—5 г исследуемого образца, отвешенных с абсолютной погрешностью не более 0,001 г, высушивают в бюксе в сушильном шкафу при температуре 100—105 °С.

Высушенную навеску количественно переносят в пакеты из фильтровальной бумаги размером 8х9 см. Стенки бюксы протирают небольшим кусочком ваты, смоченным в эфире, вату присоединяют к навеске в пакет из фильтровальной бумаги.

Пакет с навеской вкладывают в другой пакет из фильтровальной бумаги размером 9Х10 см так, чтобы линии загиба обоих пакетов не совпадали. Пакеты можно перевязать ниткой. Наружный пакет нумеруют графитовым карандашом. Пакет с навеской помещают в ту же бюксу и высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при 100-105°С. Допускается сушить пробы для нежирных продуктов при 100-105°С непосредственно в пакетах. Высушенный до постоянной массы пакет с навеской помещают в экстрактор аппарата Сокслета. В аппарат Сокслета можно поместить несколько пакетов при условии, что в процессе экстракции все пакеты будут погружены в эфир и хорошо им омыты.

Экстракцию эфиром продолжают в течение 10-12 ч. Окончание экстракции проверяют нанесением капли стекающего из экстрактора растворителя на часовое стекло. После испарения растворителя на стекле не должно оставаться жирного пятна. По окончании экстракции пакет помещают в ту же бюксу и в течение 20—30 мин выдерживают в вытяжном шкафу для удаления эфира, затем подсушивают в шкафу при температуре 60—80 °С в течение 15-20 минут, охла-

ждают в эксикаторе и взвешивают с абсолютной погрешностью не более 0,001 г.

Обработка результатов

Массовую долю жира (X_{11}) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{11} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m},$$

где m — масса исследуемого образца, г;

m_1 — масса высушенных бюксы, пакета и образца до экстракции, г;

m_2 — масса высушенных бюксы, пакета и образца после экстракции, г.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,5 %.

Метод Блая-Дайера основан на растворении липидов бинарной смесью органических растворителей, отгонке их и весовом определении массовой доли липидов (жиров).

При проведении анализа 5-10 г тщательно измельченной ткани, отвешенной с погрешностью не более 0,001 г, гомогенизируют в гомогенизаторах ($n = 66 \text{ с}^{-1}$) затем пробу помещают в колбу с притертой пробкой и экстрагируют на аппарате **Неотта** со смесью этанол - хлороформ - вода (около 40 см^3) в соотношении 2:1:0,8 (с учетом воды, находящейся в тканях). После 10 мин обработки в пробы добавляют хлороформ до установления в ней соотношения указанных компонентов 2:2:0,8, непрерывно перемешивают 5 мин, вводят 20 %-ный водный раствор ацетата цинка до соотношения 2:2:1,8. Содержимое перемешивают 30 с для лучшего разделения водно-спиртового и хлороформенного слоев.

Раствор из суспензии отфильтровывают в делительную воронку через стеклянный пористый фильтр № 4 (со шлифом), снабженный отводом для присоединения к вакуум-насосу. Если фильтр не имеет отвода, его соединяют с делительной воронкой при помощи стеклянной насадки, снабженной отводом. Плотную часть, оставшуюся на стеклянном пористом фильтре, промывают 4-5 раз 20 см^3 хлороформа, каждый раз отделяя жидкую часть в делительную воронку филь-

трованием в вакууме, создаваемом вакуумным (водоструйным) насосом. После полного разделения смеси в делительной воронке (отсутствие мелких пузырьков в межфазовой пленке) нижний хлороформенный слой сливают в мерную колбу и доводят хлороформом до метки. Водно-спиртовой раствор сливают в отдельную емкость.

Часть хлороформенного экстракта (50 см³) отбирают в предварительно высушенную до постоянной массы и взвешенную колбу со шлифом. Хлороформ удаляют на ротационном испарителе под вакуумом. Остаток с сырым жиром высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 90 - 95 ° С, охлаждают и взвешивают.

Для определения массы нелипидных компонентов в колбу с сырым жиром приливают 10 см³ хлороформа и через 5 мин хлороформ аккуратно декантируют (сливают). О присутствии нелипидных компонентов свидетельствует наличие нерастворимого в хлороформе осадка. Операцию повторяют трижды.

Колбу с нелипидными компонентами подсушивают в сушильном шкафу 5-10 мин для удаления хлороформа, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Содержание липидов (жира) находят по разности значений масс сырого жира и нелипидных компонентов.

Массовую долю липидов (в %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(m_2 - m_1) \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1},$$

где V - общий объем экстракта, см³;

V₁ - объем экстракта, взятый для анализа, см³;

m₁ - масса нелипидных компонентов, г;

m₂ - масса сырого жира, г;

m - масса образца, взятого на анализ, г.

Метод Фолча

При проведении анализа 10 г тщательно измельченного продукта трижды экстрагируют смесью хлороформ - этанол в соотношении 2:1 (50 см³). Первую экстракцию проводят при встряхивании на аппарате в течение 2 ч, две последующие - 1 ч.

Мисцеллу (раствор) отфильтровывают в делительную воронку через стеклянный пористый фильтр № 4 с помощью вакуумного насоса.

Остаток на фильтре промывают 4 раза смесью хлороформ – этанол (по 10 см³). Полученные фракции мисцеллы отфильтровывают в ту же делительную воронку. Затем в нее добавляют дистиллированную воду (20 % от объема экстракта), интенсивно встряхивают и выдерживают 6-12 ч до полного разделения хлороформенного и водно-спиртового слоев. Хлороформенный слой экстракта сливают в мерную колбу и доводят хлороформом до метки.

Дальнейшие операции проводят так, как описано в методике Блая-Дайера.

Экстракционно-оптические методы. Применяют рефрактометрический метод (ускоренный), основанный на экстракции липидов органическим растворителем и определении их массы по разнице коэффициентов преломления чистого растворителя и мисцеллы.

При проведении анализа 2 г исследуемого образца, взвешенную с погрешностью не более 0,001 г, помещают в небольшую фарфоровую ступку и добавляют 5 см³ растворителя (α -бромнафталин, α -хлорнафталин или трикрезилортофосфат) с помощью градуированной пипетки вместимостью 10 см³. Навеску с растворителем тщательно растирают в ступке пестиком в течение 5 мин. Полученную массу фильтруют через бумажный складчатый фильтр в чистую сухую пробирку.

1-2 капли прозрачного фильтрата наносят стеклянной палочкой на нижнюю призму рефрактометра. После этого осторожно, не допуская удара, закрывают верхнюю призму и через 1 мин определяют показатель рефракции мисцеллы. Определение проводят трижды. Из трех определений берут среднее арифметическое значение. По окончании каждого определения мисцеллу удаляют с поверхности фильтровальной бумагой или ватой, смоченной спиртом.

Коэффициент преломления чистого растворителя определяют один раз перед началом работы, а плотность его - не реже одного раза в месяц и при получении новой партии.

Массовую долю жира X (в %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{10^4 \alpha m_1}{m} (n_0 - n_1),$$

где n_0 - показатель преломления чистого растворителя;

n_1 - показатель преломления мисцеллы;

m_1 - масса растворителя, г;

m - масса исследованного образца, г;

α - показатель отношения массовой доли жира в растворителе к разности между показателями преломления растворителя и мисцеллы (определяется экспериментально).

Так как m , m_1 и α являются постоянными величинами для растворителя, с которым проводятся работы, выражение $10^4 \alpha m_1/m$ в формуле можно заменить, обозначением P_v (постоянная величина). Тогда расчет количества жира в анализируемом продукте сведется к умножению постоянной величины P_v на разность показателей преломления чистого растворителя и мисцеллы, т.е.

$$X = P_v \Delta n$$

Значения коэффициента α и постоянной величины P_v при использовании указанных выше растворителей приведены в табл.1.

Таблица 1 - Значения α и P_v

Растворитель	α	P_v
α -Бромнафталин	0,0407	1514
α -Хлорнафталин	0,0612	1840
Трикрезилортофосфат	0,1212	3514

Формулы для вычисления жира даны применительно к температуре 20°C. Измеряя коэффициенты преломления мисцеллы и растворителя при другой температуре (выше или ниже 20°C), необходимо применять температурные поправки (табл.2).

Таблица 2 - Значения температурных поправок

Растворитель	При повышении температуры на 1° C	При понижении температуры на 1° C
α -Бромнафталин	-0,00043	0,00043
α -Хлорнафталин	- 0,00045	0,00045
Трикрезилортофосфат	- 0,00039	0,00039

Определение показателей, характеризующих качество липидов

Кислотное число

Кислотное число характеризует глубину гидролитического распада жиров, а при исследовании хранившегося жира является показателем окислительной порчи наряду с другими более характерными показателями. Расщепление триглицеридов жировой ткани происходит под действием липаз, катализирующих гидролиз эфирных связей. Возможен также неферментативный гидролиз триглицеридов.

Кислотное число - количество миллиграммов КОН, необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира.

Принцип метода

Титрование свободных жирных кислот в спирто-эфирном растворе жира водным раствором щелочи. Эфир служит растворителем жира, а этиловый спирт применяется для гомогенизации системы, образуемой водным раствором щелочи и жиром в процессе титрования.

Порядок выполнения работы:

Навеску жира 2-10 г, взятую по разности весов с точностью до 0,0002 г в сухую коническую колбу на 300 см³ растворяют в спирто-эфирной смеси (1:2), которую берут в количестве 30-50 см³. К спирто-эфирному раствору жира прибавляют 1 см³ 1%-ного (10 г/дм³) раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н (0,1 моль/дм³) водным раствором КОН при постоянном взбалтывании до розовой окраски, не исчезающей в течение 2-х минут.

Кислотное число (X) вычисляют по формуле:

$$V \cdot K \cdot 5,61$$

$$X = \frac{\quad}{M}, \quad \text{где}$$

M

V – количество 0,1 н (0,1 моль/дм³) раствора щелочи, израсходованное при титровании, см³;

K - поправочный коэффициент титрованного раствора едкого калия 0,1 н (0,1 моль/дм³);

5,61 - количество едкого калия, соответствующее 1 см³ 0,1 моль/дм³ раствора едкой щелочи, мг;

М - масса жира, г.

Примечание: количество спирто-эфирной смеси прибавляют с таким расчетом, чтобы раствор к концу титрования содержал не менее 40% спирта.

При недостатке спирта имеет место гидролиз мыла, искажающий результаты титрования: $\text{RCOOK} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{ROOH} + \text{KOH}$

Перекисное число

Величина перекисного числа характеризует степень окислительной порчи жира.

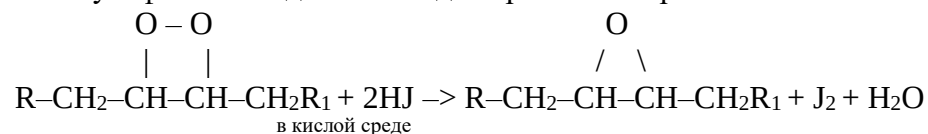
На первых стадиях окисления эфиров жирных кислот образуются гидроперекиси. В результате распада или других превращений перекисей возникают промежуточные и конечные продукты окисления - спирты, альдегиды, кетоны, оксикислоты и другие.

Перекисное число - количество грамм йода, которое выделяется перекисями из йодистого калия в уксусно-кислой среде из 100 г жира.

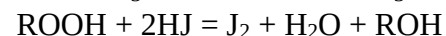
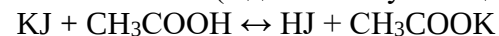
Количество перекисей выражают в процентах йода.

Принцип метода:

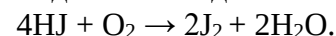
Окисление йодистоводородной кислоты перекисями, содержащимися в жире, с последующим титрованием выделившегося йода гипосульфитом. Выделение йода перекисями протекает по схеме:



Для повышения чувствительности анализа определение перекисей ведут в кислой среде, действуя на перекиси не йодистым калием, а йодноводородной кислотой, образующейся из йодистого калия под действием кислоты (в данном случае ледяной уксусной):



В этом случае реакция идет до конца, она весьма чувствительна. Причиной ошибки анализа может быть взаимодействие йодноводородной кислоты с кислородом воздуха. В результате этой реакции тоже выделяется йод.



Порядок выполнения работы

В склянку с притертой пробкой отвешивают 1,0 г жира с точностью до 0,0002 г и растворяют его в смеси 12 см³ хлороформа и 18 см³ ледяной уксусной кислоты, перемешивают, приливают 1 см³ насыщенного не холоду раствора йодистого калия. Засекают время - точно 2 минуты, после чего приливают 100 см³ свежeproкипяченной (в течение 1 часа) дистиллированной воды, 1 см³ 1%-ного (10 г/дм³) раствора крахмала и титруют 0,01 н (0,01 моль/дм³) раствором гипосульфита до исчезновения синей окраски. Параллельно проводят холостой опыт.

Количество перекисей, в процентах йода (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,001269 \cdot 100}{M}, \text{ где}$$

V_1 - количество 0,01 н (0,01 моль/дм³) раствора гипосульфита, израсходованного на титрование йода в опыте с навеской жира, см³;

V_2 - количество 0,01 н (0,01 моль/дм³) раствора гипосульфита, израсходованного на титрование при контрольном опыте, см³;

M - масса жира, г ;

0,001269 – количество йода, соответствующее 1 см³ 0,01 н (0,01 моль/дм³) раствора гипосульфита, г.

Определение альдегидов

Метод определения содержания альдегидов в жире основан на измерении интенсивности окраски соединений, образующихся при реакции альдегидов с бензидином и имеющих максимум поглощения 350 мкм.

При проведении анализа в две сухие чистые пробирки (или колбы) с притертой пробкой вместимостью 2,5 см³ отвешивают по 0,5 - 1,2 г исследуемого жира* (по разности) с погрешностью не более 0,002 г и доводят объем до метки смесью 96 %-ного этилового спирта с хлороформом (1:1). Полученный спирто-хлороформенный раствор жира (мисцеллу) хорошо перемешивают и часть его помещают в кювету фотоэлектроколориметра с рабочей длиной 10 мм или спектрофотометра и определяют оптическую плотность раствора при длине

волны 350 нм (для спектрофотометра) или 360 нм (для фотоэлектроколориметра) по отношению к чистому растворителю, т.е. к смеси равных объемов хлороформа и этилового спирта.

Полученное значение оптической плотности (D_i) характеризует собственную окраску жира.

Затем в две колбочки вместимостью 20-25 см³ с притертыми пробками вносят при помощи пипетки или бюретки по 10 см³ приготовленного спирто-хлороформенного раствора жира (мисцеллы), а в третью - 10 см³ чистого растворителя (смесь равных объемов хлороформа и этилового спирта). В каждую колбу добавляют по 1 см³ 0,5 %-ного свежеприготовленного раствора бензидина в смеси этилового спирта и ледяной уксусной кислоты в соотношении 1:1.

*Выделение жира из образцов кормовых продуктов проводят бинарной смесью растворителей (хлороформ - этанол в соотношении 2:1).

Колбочки закрывают пробками, хорошо перемешивают, выдерживают 15 мин и после окрашивания измеряют оптическую плотность в кюветах с рабочей длиной 10 мм. Найденное значение оптической плотности (D_i) является суммарным и включает оптическую плотность, обусловленную цветностью самого жира, а также окраской, развивающейся в результате взаимодействия альдегидов с бензидином. Кюветы после каждого определения трижды промывают чистым растворителем (смесь спирта и хлороформа 1:1) и протирают марлевым тампоном.

Содержание альдегидов, реагирующих с бензидином X (мг коричневого альдегида на 100 г жира, или мг/100 г), вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(1,1 \cdot D_2 - D_1) \cdot m_1 \cdot V \cdot 100}{m},$$

где m_1 - содержание коричневого альдегида в 1 см³ спиртохлороформенного раствора жира, найденное по градуировочному графику, мг;

D_1 - оптическая плотность спирто-хлороформенного раствора жира до обработки бензидином;

D_2 - оптическая плотность спирто-хлороформенного раствора жира после обработки бензидином;

V - объем приготовленного спирто-хлороформенного раствора

жира, см³;

1,1 - коэффициент, учитывающий изменение объема при добавлении к 10 см³ используемого раствора 1 см³ раствора бензидина;

m - масса навески жира, г.

Для приготовления стандартного раствора коричневого альдегида (0,01 мг/л) в бюксе наливают коричневый альдегид, вкладывают в нее небольшую пипетку, закрывают крышкой и взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г. Пользуясь пипеткой, быстро отбирают навеску альдегида массой 0,1 г в другую бюксу. Ввиду большой летучести коричневого альдегида обе бюксы как во время взвешивания, так и до взвешивания должны быть плотно закрыты крышками.

Взятую навеску альдегида количественно переносят из бюксы в мерную колбу на 100 см³ при помощи этилового спирта с хлороформом (1:1), доливают до мелей той же смесью и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 1 см³ приготовленного раствора, помещают в другую мерную колбу на 100 см³, доводят объем до метки добавлением спирто-хлороформенной смеси (1:1) и хорошо перемешивают. Полученный раствор является стандартным (в 1 см³ его содержится 0,01 мг коричневого альдегида).

Для приготовления рабочих растворов в 10 чистых, сухих предварительно пронумерованных пробирок (или колбочек) с притертыми пробками вносят последовательно от 0,4 до 4,0 см³ стандартного раствора коричневого альдегида (с интервалом 0,4 см³), пользуясь микробюреткой или градуированной пипеткой. После этого в пробирки добавляют спирто-хлороформенную смесь (1:1) с таким расчетом, чтобы объем полученного раствора в каждой пробирке был равен 10 см³, и хорошо перемешивают содержимое пробирок.

Затем в каждые 4 пробирки (в три со стандартным и в одну с чистым растворителем - смесь спирта с хлороформом) добавляют по 1 см³ свежеприготовленного раствора бензидина в смеси с этиловым спиртом и ледяной уксусной кислотой (1:1), пробирки закрывают пробками, хорошо перемешивают их содержимое и выдерживают 15 мин до полного развития окраски. После этого определяют оптиче-

скую плотность растворов, содержащих коричный альдегид, по отношению к чистому растворителю с бензидином фотоэлектроколориметром при длине волны 360 нм, пользуясь кюветой шириной 10 мм (или 350 нм при применении спектрофотометра).

При построении градуированного графика на оси ординат откладывают найденные значения оптической плотности, а по оси абсцисс - содержание коричневого альдегида в 20 - 25 см³ (в зависимости от объема используемых пробирок или колбочек).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

Совместное определение массовой доли азота, фосфора, железа

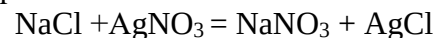
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

Методы определения массовой доли поваренной соли

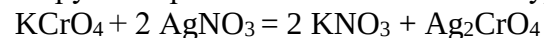
Аргентометрический метод

Сущность метода. В нейтральных растворах азотнокислое серебро образует с хлористым натрием белый осадок хлористого серебра, а с хромовокислым калием — темно-красный осадок хромовокислого серебра.

Так как растворимость хлористого серебра меньше, чем хромовокислого, то в начале образуется белый осадок хлористого серебра по уравнению:



После того, как весь хлор связан, избыток азотнокислого серебра реагирует с хромовокислым калием по уравнению:



Покраснение раствора или появление красного осадка хромовокислого серебра свидетельствует о том, что весь хлор связан с серебром.

Техника работы: Готовят водную вытяжку из 2-3 г измельченного продукта в мерной колбе емкостью 200-300 см³. Настаивание проводят при комнатной температуре в течение 25-30 мин, сильно взбалтывая колбу через каждые 5 минут. Если воду предварительно подогреть до 40-50°C, то время настаивания 15-20 мин., затем вытяжку охлаждают до комнатной температуры, доводят дистиллированной водой до метки, фильтруют через сухой складчатый фильтр или двойной слой марли, или вату, причем первую порцию фильтрата (20-30 см³) отбрасывают. Для устранения испарения жидкости во время фильтрования воронку с фильтром покрывают часовым стеклом.

Для титрования пипеткой отбирают 10-25 см³ фильтрата в зависимости от предполагаемой солености продукта и в случае необходимости нейтрализуют 0,01 н (0,01 моль/дм³) раствором бикарбоната натрия или 0,01 н (0,01 моль/дм³) раствором уксусной кислоты в присутствии индикаторов фенолфталеина или паранитрофенола. После нейтрализации фенолфталеин должен оставаться бесцветным, а

паранитрофенол - показывать заметную слабозелтую окраску.

К нейтральному раствору прибавляют 2-3 капли насыщенного раствора хромовокислого калия и титруют жидкость при энергичном взбалтывании 0,1 н (0,1 моль/дм³) раствором азотнокислого серебра. Как только весь хлор-ион перейдет в хлористое серебро, жидкость начнет окрашиваться в красно-бурый цвет. Титрование считается окончанным, когда появившаяся окраска от хромовокислого серебра не исчезнет в течение полминуты.

Содержание хлористого натрия (X) вычисляют по формуле:

а В К V

$$X = \frac{a B K V}{G V_1} \times 100, \%$$

G V₁

где а - количество 0,1 н (0,1 моль/дм³) раствора азотнокислого серебра, израсходованного на титрование, в см³;

К - поправочный коэффициент для 0,1 н (0,1 моль/дм³) раствора азотнокислого серебра;

G - навеска исследуемой рыбы, в г;

V - объем вытяжки в мерной колбе, в см³;

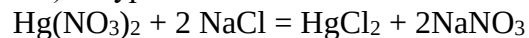
V₁ - объем вытяжки, взятой на титрование, в см³;

В - количество хлористого натрия в г, соответствующее 1 см³ 0,1 н (0,1 моль/дм³) раствора азотнокислого серебра.

$$B = 0,00585 \text{ г/см}^3.$$

Ртутнометрический метод

Сущность метода. Хлор-ионы реагируют с ионами двухвалентной ртути с образованием малодиссоциированного хлорида ртути (сулемы) по уравнению:



При достижении точки эквивалентности концентрации ионов двухвалентной ртути в растворе резко возрастает, в качестве индикатора для определения конца реакции применяют дифенилкарбазид или дифенилкарбазон.

Эти индикаторы в слабокислых растворах образуют с ионами двухвалентной ртути (но не с недиссоциированными молекулами сулемы) внутрикомплексные соединения, окрашенные в синефиолетовый цвет.

Техника работы: Готовят водную вытяжку из 2-3 г измельченного продукта в мерной колбе емкостью 200-250 см³. Настаивание проводят при комнатной температуре в течение 25-30 минут, сильно взбалтывая колбу через каждые 5 минут. По окончании настаивания вытяжку осторожно прогревают для коагуляции белковых веществ, охлаждают, доливают дистиллированной водой до метки, взбалтывают, фильтруют в конические колбы на 300 см³ через бумажный фильтр.

В коническую колбу на 100 см³ отбирают пипеткой 10-25 см³ фильтрата, добавляют одну каплю концентрированной азотной кислоты для создания pH = 4,0 и 5 капель 1 %-ного (10 г/дм³) спиртового раствора дифенилкарбазона. Затем титруют 0,05 н (0,025 моль/дм³.) раствором азотнокислой ртути до слабой сине-фиолетовой окраски.

Содержание хлористого натрия в процентах (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{a B K V}{G V_1} \times 100, \%$$

где а - количество 0,05 н (0,025 моль/дм³) раствора азотнокислой ртути, израсходованное на титрование, в см³;

К - поправочный коэффициент для 0,05 н (0,025 моль/дм³) раствора азотнокислой ртути;

G - навеска фарша, в г;

V - объем жидкости в мерной колбе, в см³;

V₁ - объем фильтрата, взятый на титрование, в см³;

B - количество хлористого натрия в г, соответствующее 1 см³ 0,025 моль/дм³ раствора азотнокислой ртути.

$$B = 0,00293 \text{ г/см}^3.$$

Определение содержания поваренной соли микрометодами

Аргентометрический метод (микрометод)

Техника работы: В фарфоровую чашку пипеткой вносят 2,0 см³ вытяжки, приготовленной для определения солености макрометодами, добавляют 1 каплю 5%-ного (50 г/дм³) раствора хромовокислого калия и титруют 0,05 н (0,025 моль/дм³) раствором азотнокислого

серебра до образования осадка красно-бурого цвета. Расчет производят по общей формуле. $V = 0,00293 \text{ г/см}^3$

Меркурометрический метод (микрометод)

Техника работы: В фарфоровую чашку пипеткой вносят $2,0 \text{ см}^3$ вытяжки, приготовленной для определения солености макрометодами, добавляют 1 каплю 10%-ного (100 г/дм^3) раствора азотной кислоты. 1-2 капли дифенилкабозона и титруют $0,025 \text{ модь/дм}^3$ раствором азотнокислой ртути до образования сине-фиолетовой окраски. Расчет производят по общей формуле.

Электрометрический метод определения содержания хлористого натрия

Техника работы: Используют вытяжку, приготовленную для определения солености аргентометрическим методом.

Определение постоянной прибора

Ополаскивают электродный сосуд и электроды стандартным $0,01 \text{ Н}$ ($0,01 \text{ моль/дм}^3$) раствором хлористого калия, затем наполняют им сосуд до отметки. Температура стандартного раствора должна быть 18°C . На рис. 2 дана схема прибора для определения электропроводности раствора.

Поворотом выключателя I включают ток, устанавливают сопротивление (R), затем, вращая ручку реохорда 2 вправо или влево до тех пор, пока стрелка гальванометра 3 не станет на нуль. По шкале реохорда 4 отсчитывают соотношение длин моста. Если при данном сопротивлении не удастся установить гальванометр на нуль, то его меняют.

Расчет постоянной прибора производят по формуле:

$$K = R \cdot n / \rho$$

где R - активное сопротивление, ом;

ρ - удельное сопротивление $0,01 \text{ Н}$ ($0,01 \text{ моль/дм}^3$) хлористого калия, ом/см.

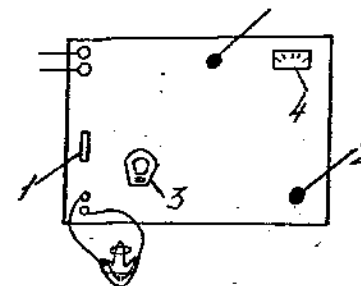


Рис. 2

Определение электропроводности вытяжки.

Ополаскивают электродный сосуд и электроды испытуемым раствором, затем наполняют им сосуд до отметки. Измеряют температуру испытуемого раствора, включая ток, устанавливают сопротивление и вращают ручку реохорда до установки стрелки гальванометра на нуль. По шкале реохорда отсчитывают соотношение длин моста.

Электропроводность вытяжки рассчитывается по формуле:

$$X = K / R_1 n_1,$$

где K - постоянная прибора;

n_1 - соотношение плеч реохордного моста при измерении электропроводности вытяжки;

R_1 - активное сопротивление введенное в реохордный мост при измерении.

Удельный вес тузлука определяют ареометром, который медленно, не касаясь стенок помещают в цилиндр, наполненный тузлуком. Когда ареометр установится на постоянном уровне, отсчитывают показания шкалы. При темноокрашенных тузлуках, когда деления шкалы плохо различимы, показания ареометра отмечают по верхнему краю мениска. Отсчет производят с точностью до третьего десятичного знака.

Однако, такой отсчет дает увеличенный результат, так как удельный вес натуральных тузлуков обуславливается не только наличием в них поваренной соли, но и растворенных органических веществ, извлеченных из рыбы при просаливании. Количество органических веществ может колебаться от 1 до 6% к весу тузлука. Та-

ким образом, удельный вес тузлука складывается из удельного веса водного раствора поваренной соли соответствующей концентрации и добавочного удельного веса, соответствующего количеству органических веществ, содержащихся в тузлуке. Добавочная величина удельного веса, соответствующая 1% органических веществ составляет 0,008.

Для определения содержания соли в растворах соли можно пользоваться формулой (метод Подсеватова В.Н.):

$$\text{NaCl} = 130 (d - 1)$$

где d — удельный вес раствора соли.

Эта формула выражает линейную зависимость концентрации соли в растворе от разности удельных весов исследуемого раствора и воды.

$$Y = KX$$

$$X = d - 1$$

Для воды удельный вес равен 1. Для насыщенного раствора поваренной соли (26%) удельный вес равен 1,2.

$$\text{Тогда } 26\% = K (1,2 - 1)$$

$$K = 26/0,2 = 130$$

$$\text{следовательно } \% \text{ NaCl} = 130 (d - 1)$$

Определение содержания соли в тузлуке по рефрактометру (метод проф.Черногорцева)

Техника работы: Тузлук, после предварительного перемешивания берут из колодца металлической кружкой и наливают в стеклянный цилиндр емкостью 1 л. Через несколько минут, когда стенки цилиндра примут температуру тузлука, тузлук наливают и цилиндр наполняют новой порцией тузлука, в которой определяют удельный вес.

После предварительной проверки правильности показаний рефрактометра по дистиллированной воде, каплю исследуемого тузлука наносят на призму рефрактометра и замеряют показатель преломления - $\Pi_{\text{туз}}$. Затем тщательно вытерев призму, определяют показатель преломления того же тузлука, но предварительно доведенного до насыщения поваренной солью - $\Pi_{\text{нас}}$

Содержание соли в тузлуке рассчитывают по формуле:

$$\Pi_{\text{нас}} - \Pi_{\text{туз}}$$

$$\% \text{ NaCl} = 26 - \frac{\text{-----}}{0,0017}, \%$$

где 0,0017 - изменение коэффициента преломления раствора при изменении концентрации соли на 1%;

$$\frac{P_{\text{нас}} - P_{\text{туз}}}{0,0017} - \text{недостаток соли в тузлуке до состояния насыщения, т.е. до 26\% (дефицит насыщения).}$$

Аргентометрический метод определения содержания соли в тузлуке

Этот метод является более точным. Для определения содержания соли в тузлуке последний без предварительного фильтрования разводят в мерной колбе дистиллированной водой (25:500 или иначе в зависимости от предполагаемой концентраций соли в растворе).

10 см³ полученного раствора титруют азотнокислым серебром. Содержание соли вычисляют в граммах на 100 см³ тузлука.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

Определение сорбиновой кислоты, бензойнокислого натрия, нитрата натрия

1. Теоретическая часть

Консерванты – это пищевые добавки, которые увеличивают срок годности пищевых продуктов и защищают их от микробиологической порчи. Консерванты могут оказывать бактерицидное действие, бактериостатическое, а также влиять на плесневые грибы и дрожжи. Не разрешается применение консервантов для маскировки дефектов пищевых продуктов и при нарушениях санитарного режима производства.

Эффективность действия консервантов зависит от вида пищевого продукта, химической природы консерванта, его концентрации, pH среды, качественного и количественного состава микрофлоры продукта. Спектр антимикробного действия у консервантов различен: нитраты и нитриты эффективны по отношению к бактериям, сульфиты по отношению к дрожжам, сорбиновая кислота и бензойная угнетают действие бактерий и плесеней, пропионовая кислота и дефинил действуют на дрожжи и плесневые грибы.

Широкое распространение получили такие консерванты, как бензойная кислота и ее соли (бензойнокислый натрий), нитрат натрия, сорбиновая кислота.

Нитрат натрия представляет собой белый гигроскопический порошок. Как антимикробное средство нитраты действуют, в основном, в виде нитритов, образующихся из них в пищевом продукте. Нитрат натрия используют как консервант, фиксатор окраски. Консервирующее действие бензойной кислоты основано на ингибировании каталазы и пероксидазы.

Сорбиновая кислота представляет собой белые, слабопахнущие, кисловатые на вкус моноклинные кристаллы. Антимикробное действие сорбиновой кислоты многосторонне. Она угнетает в клетках микроорганизмов различные ферменты. Из них особенно важны ферменты углеводного обмена – енолаза и лактатдегидрогеназа. Сорбиновая кислота сравнительно глубоко, хотя и не очень специфично, вмешивается в цикл лимонной кислоты и подавляет действие таких

ферментов, как малатдегидрогеназа, фумараза, аспартаза и др. Сорбиновая кислота, имея двойные связи, инактивирует ферменты, ковалентно связывая сульфидгидрильные группы. В связи с известным действием сорбиновой кислоты на каталазоположительные микроорганизмы представляется возможным ее влияние на каталазу и пероксидазу.

Применение в пищевой промышленности находит как сама бензойная кислота, так и ее натриевая соль (бензоат натрия), лучше растворимая в воде. Антимикробное действие бензойной кислоты связывают с ее влиянием на ферментную систему микроорганизмов. Наряду с инактивацией ферментов бензойная кислота действует и на клеточные мембраны. Она снижает pH внутри клетки, что также ведет к замедлению развития и гибели микроорганизма. Действие бензойной кислоты направлено главным образом против дрожжей и плесневых грибов, включая афлатоксинообразующие. Из-за плохой растворимости в воде бензойная кислота применяется главным образом в виде бензоата натрия.

2. Цель работы: освоить методы и определить содержание сорбиновой кислоты, нитрата натрия и бензойнокислого натрия в пищевых продуктах.

3. Задание:

3.1 Определить содержание сорбиновой кислоты в пищевых продуктах.

3.2 Определить содержание бензойнокислого натрия в пищевых продуктах.

3.3 Определить содержание нитрата натрия.

Объекты исследований (на 1 студента): 100 г колбасы вареной из мясного сырья, 100 г колбасы полукопченой из мясного сырья, 100 г колбасы вареной из мяса курицы, 100 г колбасы полукопченой из мяса курицы, 100 г икры щуцъей, 100 г сельди соленой/пресервов из кильки.

4. Порядок выполнения работы

4.1 Определение сорбиновой кислоты колориметрическим методом

Сущность метода

Метод основан на способности малонового альдегида, в который окисляется сорбиновая кислота в кислой среде, образовывать окрашенный комплекс с тиобарбитуровой кислотой.

Приготовление реактивов

Раствор тиобарбитуровой кислоты

0,2880 г тиобарбитуровой кислоты переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ 90 %-ной уксусной кислотой ($\rho=1066$ кг/м³). Колбу заполняют на 2/3 объема, содержимое слегка нагревают на водяной бане и взбалтывают. После растворения тиобарбитуровой кислоты объем жидкости в колбе доливают до метки уксусной кислотой и перемешивают. Приготовленный раствор тиобарбитуровой кислоты годен в течение одних суток.

Стандартный раствор сорбиновой кислоты

Навеску 0,1 г свежевозогнанной или свежеперекристаллизованного из спирта сорбиновой кислоты, взвешенную с абсолютной погрешностью не более 0,0001 г, количественно переносят дистиллированной водой в мерную колбу вместимостью 1000 см³, заполняют ее на 3/4 объема и энергично перемешивают. После полного растворения сорбиновой кислоты колбу доливают водой до метки и перемешивают содержимое.

1 см³ основного стандартного раствора содержит 0,1 мг сорбиновой кислоты.

Приготовление вытяжки из исследуемого образца. В высокий стакан вместимостью 150 см³ отвешивают с абсолютной погрешностью не более 0,001 г, 1 г тщательно измельченной пробы и растирают ее стеклянной палочкой с резиновым наконечником, постепенно приливая небольшими порциями 25 см³ дистиллированной воды. Полученную смесь выдерживают 25 мин при периодическом перемешивании.

В стакан добавляют 10 см³ водного раствора трихлоруксусной кислоты 200 г/дм³ и осторожно, во избежание вспенивания, нагревают содержимое до кипения при непрерывном помешивании. После

10 мин спокойного кипения горячую смесь фильтруют через смоченный водой бумажный фильтр в мерную колбу вместимостью 500 см³. При фильтровании применяют воронку с обогревом или поддерживают температуру фильтруемой смеси, помещая стакан в горячую водяную баню. Стакан и осадок на фильтре промывают 6—7 раз кипящей дистиллированной водой, собирая промывные воды в ту же мерную колбу.

Фильтрат проверяют на полноту осаждения белков, добавляя несколько капель 200 г/дм³ трихлоруксусной кислоты. При помутнении раствора проводят повторное осаждение белков трихлоруксусной кислотой и горячее фильтрование.

Жидкость должна занимать не более 1/2 объема колбы.

Проведение анализа

В колбу с фильтратом приливают 10 см³ раствора двухромово-кислого калия 0,02 моль/дм³ и 15 см³ раствора тиобарбитуровой кислоты 0,02 моль/дм³

После тщательного перемешивания колбу помещают в кипящую водяную баню и выдерживают 30 мин. Уровень воды в бане должен быть выше уровня жидкости в колбах. По истечении указанного времени колбу охлаждают на воздухе или в проточной воде, объем раствора доводят дистиллированной водой до метки, жидкость перемешивают. Одновременно проводят контрольный анализ, используя все реактивы без вытяжки из исследуемой пробы.

Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют спектрофотометром или фотоэлектроколориметром при длине волны 532 нм в кюветах с рабочей длиной 10 мм по отношению к контрольному раствору. Содержание сорбиновой кислоты, соответствующее определенной оптической плотности, рассчитывают по градуировочному графику.

Окраска раствора устойчива и сохраняется в течение нескольких часов.

Построение градуированного графика

В мерные колбы вместимостью 50 см³ последовательно вносят из бюретки основной стандартный раствор сорбиновой кислоты в количествах, указанных в табл. 1.

Таблица 1 – Концентрации сорбиновой кислоты

Номер колбы	Количество основного стандартного раствора, см ³	Количество сорбиновой кислоты, мг
1	5	0,5
2	10	1,0
3	15	1,5
4	20	2,0
5	25	2,5
Контрольный анализ	0	0

В каждую колбу приливают по 10 см³ раствора трихлоруксусной кислоты 200 г/дм³, разбавляют содержимое дистиллированной водой до 1/2 объема колбы и проводят все дальнейшие операции.

Оптическую плотность окрашенных растворов измеряют спектрофотометром или фотоэлектраколориметром при длине волны 532 нм.

Подготовку серии растворов для построения градуировочного графика проводят три раза, начиная каждый раз с приготовления основного раствора сорбиновой кислоты. Для каждого раствора одинаковой концентрации берут среднее значение оптической плотности трех измерений.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс количество сорбиновой кислоты, на оси ординат — соответствующие оптические плотности.

Обработка результатов

Массовую долю сорбиновой кислоты в продукте (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_1 100}{m 1000} \quad (1)$$

где m — масса пробы, взятая для приготовления вытяжки, г;

m₁ — содержание сорбиновой кислоты, найденное по градуировочному графику, мг;

1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

За окончательный результат принимают среднее арифметиче-

ское значение результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,02%. Вычисление проводят до второго десятичного знака.

4.2 Определение бензойнокислого натрия

Сущность метода. Осаждают из водной вытяжки исследуемой пробы белковые вещества растворами сернокислого цинка и железистосинеродистого калия, экстрагируют бензойную кислоту хлороформом и титруют ее 0,05 н щелочью.

В мерную колбу вместимостью 500 см³ помещают 100 г пробы при помощи дистиллированной воды. Затем прибавляют 10%-ный раствор едкого натра до щелочной реакции по лакмусу, прибавляют 10 см³ 10%-ного раствора железистосинеродистого калия, затем прибавляют 12 см³ 30%-ного раствора сернокислого цинка. После прибавления каждого из этих реактивов колбу с содержимым энергично встряхивают. После этого колбу заполняют до метки дистиллированной водой, перемешивают и через 5 мин. фильтруют.

100 мл фильтрата переносят количественно в делительную воронку, нейтрализуют 10% соляной кислотой до нейтральной реакции по лакмусу и затем добавляют еще 5 см³ этой кислоты.

Жидкость экстрагируют хлороформом 4 раза через 15-20 мин, приливая 35, 25, 20 и 15 см³ хлороформа. Взбалтывание производят при вращательном движении. Хлороформенный слой легко отделяется после непродолжительного отстаивания.

При сливании хлороформенного слоя не следует захватывать водный слой. При соблюдении этого не требуется промывки хлороформенной вытяжки, в противном случае хлороформенный слой промывают дистиллированной водой 2 раза по 5 см³.

Хлороформенный слой переносят в широкий стакан или фарфоровую чашку. Хлороформ упаривают досуха на водяной бане, а остаток бензойной кислоты растворяют в 30 см³ 95%-ного нейтрального по фенолфталеину спирта, прибавляют 8 см³ воды, 2 капли фенолфталеина и титруют 0,05 н едким натрием до устойчивого розового окрашивания.

1 см³ 0,05 н едкой щелочи соответствует 0,0071 г бензойнокислого натрия.

Вычисляют содержание бензойнокислого натрия по формуле:

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0,0071 \cdot V_1 \cdot 1000}{m \cdot V_2} \quad (2)$$

где X – содержание бензойнокислого натрия, мг/1 кг;

V - количество 0,05 н раствора едкого натра, пошедшее на титрование, в см³;

K - поправочный коэффициент 0,05 н раствора едкого натра.

V₁ - объем вытяжки, в см³;

V₂ - объем фильтрата, взятый на извлечение бензойной кислоты, в см³;

m - масса продукта, в г.

4.3 Определение нитрита в мясных продуктах

Сущность метода. Метод основан на реакции нитрита К-(1-нафтил) - этилендиамина дигидрохлоридом и сульфаниламидом в обезбелоченном фильтрате и последующем фотоколориметрическом определении интенсивности окраски.

Пробы колбасных изделий отбирают по ГОСТ 9792-76.

С колбасных изделий снимают оболочку, затем пробу дважды измельчают на мясорубке с отверстиями решетки диаметром от 3 до 4 мм. Полученный фарш тщательно перемешивают, помещают в стеклянную или пластмассовую банку вместимостью от 200 до 400 см³.

Подготовка к анализу

Растворы для осаждения белков:

Реактив Карреза 1: 26,5 г железистосинеродистого калия растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 250 см³.

Реактив Карреза 2: 55 г уксуснокислого цинка и 7,5 см³ ледяной уксусной кислоты растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 250 см³.

Насыщенный раствор буры: 25 г тетраборнокислого натрия растворяют в 500 см³ теплой дистиллированной воды и охлаждают до (20±2)°С.

Растворы для проведения цветной реакции:

Реактив Грисса (раствор 1 + раствор 2)

Раствор 1: 2 г амида сульфаниловой кислоты растворяют в 400 см³ раствора соляной кислоты (1:1) и доводят этим раствором кислоты до объема 1000 см³

Раствор 2: 0,25 г 1Ч-(1-нафтил) этилендиамин дигидрохлорида растворяют в воде и добавляют до 250 см³.

Стандартные растворы азотистокислого натрия

Для приготовления основного раствора азотистокислого натрия отвешивают навеску реактива, содержащую точно 0,5 г азотистокислого натрия, растворяют в воде, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

Для приготовления рабочего раствора 12,5 см³ основного раствора переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

Из полученного рабочего раствора готовят серию стандартных растворов: 1; 2,5 и 5 см³ рабочего раствора пипеткой вносят в три мерные колбы вместимостью 50 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

Полученные стандартные растворы содержат в 1 см³ соответственно 1,0; 2,5 и 5,0 мкг азотистокислого натрия.

Стандартные растворы азотистокислого натрия не стойки, поэтому их готовят непосредственно перед построением градуировочного графика.

Построение градуировочного графика

В четыре мерные колбы 50 см³ пипеткой вносят: в первую колбу для приготовления раствора сравнения 5 см³ воды, а в остальные по 5 см³ стандартных растворов, содержащих 1,0; 2,5 и 5,0 мкг азотистокислого натрия в 1 см³ раствора.

В каждую колбу добавляют по 25 см³ воды; 5 см³ раствора Грисса для проведения цветной реакции, перемешивают и выдерживают в темном месте при (20±2)° С 3 мин.

Растворы в колбах доводят водой до метки и перемешивают.

Измеряют интенсивность красной окраски на спектрофотометре при длине волны 538 нм или фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 1 см в отношении раствора сравнения.

По полученным средним данным из трех стандартных растворов строят градировочный график.

На оси абсцисс откладывают концентрацию азотистокислого натрия (в мкг в 1 см³ окрашенного раствора); на оси ординат - соответствующую оптическую плотность.

Градировочный график должен проходить через начало координат.

Проведение анализа

В мерную колбу вместимостью 250 см³ помещают 10 г подготовленной к анализу пробы, взвешенной с погрешностью не более 0,001 г, добавляют последовательно 5 см³ насыщенного раствора буры и 100 см³ воды температурой (75±2)°С.

Колбу с содержимым нагревают на кипящей водяной бане 15 мин, периодически встряхивая, затем охлаждают до (20±2)°С и, тщательно перемешивая, последовательно добавляют по 2 см³ реактива Карреза 1 и реактива Карреза 2, доводят до метки и выдерживают 30 мин при (20±2)°С. Затем содержимое колбы фильтруют через складчатый фильтр.

Полученный обезбелоченный фильтрат вносят в количестве не более 20 см³ пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 см³ и проводят цветную реакцию и фотометрирование, используя вместо стандартных растворов вышеуказанное количество обезбелоченного фильтрата.

Параллельно проводят контрольный опыт на реактивы, помещая в мерную колбу вместимостью 200 см³ вместо 10 г пробы 10 см³ воды.

Если полученная оптическая плотность превышает максимальную оптическую плотность на градировочном графике, то цветную реакцию проводят с меньшим количеством фильтрата.

Обработка результатов

Массовую долю нитрита (X₁) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{M_1 \cdot 200 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot V \cdot 10^6} \quad (3)$$

где M₁ - массовая концентрация нитрита натрия, найденная по

градуированному графику, мкг/см^3 ;

m - навеска продукта, г (10 г);

V - количество фильтрата взятое для фотоколориметрического измерения, см^3 (5 см^3).

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое результат двух параллельных определений и вычисляют с точностью до 0,0001%.

Например, оптическая плотность пробы равна 0,095

По графику - прямой, которая описывается уравнением

$y = 0,3327x + 0,0091$ определяем x - массовую концентрацию нитрита натрия, мкг/см^3 ($x=0,25 \text{ мкг/см}^3$). Отсюда массовая доля нитрита в пробе:

$$X_1 = \frac{0,26 \cdot 200 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot 5 \cdot 10^6} = 0,0104\%$$

По полученным данным сделать заключение о проделанной работе.

5. Вопросы для самопроверки

1. В чем заключается практическое значение консервантов?
2. Какие гигиенические требования предъявляются к консервантам?
3. В каких случаях не допускается применение консервантов?
4. Как классифицируются консерванты?
5. По каким показателям проводится оценка качества бензойнокислого натрия?
6. Сущность методы определения бензойной кислоты в пищевых продуктах?
7. Сущность метода определения бензойнокислого натрия в пищевых продуктах?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

Реологические свойства сырья и полуфабрикатов

1. Теоретическая часть

Многие технологические процессы пищевой промышленности связаны с механическим воздействием на продукт, находящийся в вязкопластичном состоянии. Большое значение имеет также межоперационное транспортирование полуфабриката по трубам и на различных, конвейерах.

Во всех перечисленных случаях выбор технологического оборудования, определение режима его работы обуславливается физико-механическими и, в первую очередь реологическими свойствами перерабатываемых или транспортируемых пищевых масс, полуфабрикатов и готовых изделий. При создании совершенных технологических процессов, позволяющих получить готовый продукт высокого качества, необходимо практически в каждом конкретном случае изучать целый комплекс физико-механических свойств. Эти свойства характеризуют поведение пищевых масс под действием механических нагрузок со стороны рабочих органов машин.

Пищевые продукты мясной, молочной и рыбной промышленности в качестве дисперсных систем очень сложны по химическому составу и обладают различными свойствами, которые в совокупности составляют их качество. Наиболее полно можно судить о качестве продукта по тем физическим свойствам, которые зависят от химического состава и определяются внутренним строением продукта. К таким свойствам относятся структурно-механические, или, как их называют реологические характеристики сырья и продуктов, которые определяют существенные аспекты их технологического качества и поведения в различных процессах переработки, связанных с деформированием или течением.

К основным реологическим физико-механическим свойствам материалов относятся: упругость, пластичность, вязкость и прочность и т.д.

Упругость – это способность тела при деформации полностью восстанавливать свою первоначальную форму. Пластичность – это

способность тела под действием внешних сил необратимо деформироваться без нарушения сплошности. Вязкость или внутреннее трение – это мера сопротивления течению (смещению слоев).

Прочность – это способность тела воспринимать нагрузку без разрушения и образования остаточной деформации. Большое внимание в реологии также уделяется и другим физико-механическим свойствам материалов.

Твердость – это комплексное свойство негуковских тел оказывать сопротивление проникновению другого тела вследствие необратимых (упругой и вязкой) деформаций. При неомогенном структурном строении тел микротвердость в различных точках неодинакова. Вследствие этого прямой зависимости между твердостью и прочностью не существует. Твердость нельзя выразить как физическую величину с однозначной размерностью. Она является некоторым техническим параметром, который выражается в относительных величинах в зависимости от метода определения.

Твердость определяется следующими методами: нанесение царапин (шкала твердости по Мосу); внедрение в исследуемое тело более твердого тела, например шара (твердость по Бринелю), конуса (твердость по Роквеллу), пирамиды (твердость по Викерсу). Коэффициент твердости рассчитывают по величине силы и геометрическим параметрам остаточной деформации (шарового сегмента глубине внедрения).

Между коэффициентами твердости, полученными с помощью различных методов, существуют определенные соотношения.

Мягкость – свойство, противоположное твердости.

Хрупкость – свойство твердых тел достигать разрушения без пластической деформации. Чисто гуковские тела обнаруживают хрупкое разрушение при любой скорости деформации. У негуковских тел хрупкое разрушение наступает только при высоких скоростях деформации или низких температурах, когда теряют действие вязкие свойства.

Когезия – сопротивление тела разрушению, связанному с преодолением сил взаимодействия между атомами и молекулами на поверхности раздела. Между работой когезии и работой хрупкого разрушения существует прямая зависимость.

Адгезия – свойство, которое основывается на взаимодействии двух различных тел на границе раздела фаз и вызывает сцепление тел. При разделении тел необходимо преодолеть силы сцепления. Прочность соединения двух тел из различных материалов зависит от площади и состояния поверхности контакта между телами.

Липкость – свойство пограничного слоя вязких или пластичных материалов оказывать сопротивление разделению находящихся в контакте поверхностей. Оно основывается на адгезии материалов на поверхности раздела и когезии самого испытуемого материала. Если силы когезии больше чем силы адгезии, разделение происходит в результате преодоления сил адгезии, и наоборот. Если обе силы приблизительно равны, разделение происходит благодаря частичному преодолению сил когезии и адгезии.

Консистенция - это совокупность реологических свойств продуктов с различной структурой, это степень плотности, твердости пищевой системы.

Структура - это строение продукта, характеризуемое размерами, формой и расположением частиц. По структуре биотехнологические продукты можно разбить на следующие группы: структурированные жидкости (молоко, сливки, концентрированное молоко без сахара, бульоны, расплавленный жир и т.д.), вязко-пластичные (фарш для вареных колбас, мясные паштеты, сметана, творожные изделия, сгущенное молоко с сахаром и т.д.) и пластичные (фарш для полукопченых и сырокопченых колбас, плавленые сыры и т.д.) системы, а также упруго-эластичные (готовые мясные и рыбные колбасы, цельнокусковые мясные и рыбные изделия, сычужные сыры и т.д.) продукты, обладающие иными, чем ньютоновские жидкости структурно-механическими свойствами.

Классическими объектами инженерной физико-химической механики являются дисперсные (коллоидные) системы, состоящие из двух и более фаз. В них дисперсионной средой является непрерывная фаза, дисперсной фазой - раздробленная фаза, состоящая из частиц, не контактирующих друг с другом. При этом под фазой понимается совокупность гомогенных частей системы, ограниченных от других частей физическими поверхностями раздела.

Общеизвестно, что дисперсионная среда - это непрерывная фаза

(тело), в объёме которой распределена другая (дисперсная) фаза в виде мелких твёрдых частиц, капелек жидкости или пузырьков газа. Дисперсионная среда может быть твёрдой, жидкой или газовой; в совокупности с дисперсной фазой она образует дисперсные системы

Дисперсные системы, в которых отдельные элементы связаны друг с другом молекулярными силами (гель), образуют структуру, т.е. пространственный каркас. К таким структурам относится большинство пищевых сред (простокваша, кефир, фарш и др.).

При определении реологического поведения продукта приведенные в таблице данные позволяют отнести его к той или иной группе: сыпучим, жидко- и твердообразным (в зависимости от концентрации дисперсной фазы) или твердым. В реологии жидкообразные продукты принято называть золи, а твердообразные - гели. Гель - это дисперсная система, имеющая пространственную структуру и свойства твердых тел (способна сохранять форму, прочность и упругость).

По данным ученых по структурным признакам и по преобладанию определенной формы связи воды с материалом пищевые системы можно подразделять на три группы: 1) капиллярно-пористые (физико-химическая форма связи влаги); 2) коллоидные (физико-химическая форма связи влаги) – золи, гели (например, мышечная ткань рыбы); 3) коллоидно-капиллярно-пористые, имеющие свойства, присущие продуктам первой и второй групп (например, мясной фарш, творожно-сырковая масса) (Косой, 2007).

Упрощенная классификация дисперсных пищевых продуктов, не учитывающая дисперсности и типы контактов между фазами, приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Классификация пищевых дисперсных систем

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Название системы	Примеры
Газ	Твердая	Пыль, дым	Сухой порошок (мука) в воздухе
	Жидкая	Туман	Дисперсия молока в распылительной сушилке
	Газообразная	—	—
Жидкость	Твердая	Суспензия	Фруктоовощные соки с мякотью, сырковая масса, колбасный фарш
	Жидкая	Эмульсия	Масло в воде, молоко
	Газообразная	Пена	Крем, взбитые сливки
Твердое тело	Твердая	Твердая суспензия, сплав	Замороженное мясо
	Жидкая	Твердая эмульсия	Сливочное масло
	Газообразная	Пористое тело	Сыр

Продукты в таблице 1 отнесены к той или иной системе по главнейшим признакам. Например, колбасный фарш после куттерования представляет собой суспензию, насыщенную воздушными пузырьками, то есть трехфазную систему. Один и тот же продукт (сливочное масло) в зависимости от температуры может быть отнесен к разным системам. Механическое воздействие (резание, взбивание, перемешивание) также может вызвать переход из одного вида дисперсии в другой.

В продуктах первой группы перенос влаги в виде жидкости или пара происходит по капиллярам под действием соответственно капиллярного или парциального давления.

Перенос влаги в продуктах второй группы осуществляется от слоя, более насыщенного влагой, к менее насыщенному. В продуктах, находящихся в коллоидном состоянии, потенциалом переноса влаги служит энергия связи молекул воды с полярными группами коллоидных частиц. Перенос влаги в коллоидных продуктах обусловлен градиентом осмотического давления и связан с ее существенной усадкой, что характерно для сырокопченых и сыровяленых колбас. В продуктах третьей группы сочетаются оба рассмотренных

механизма. При этом внутри частиц перенос влаги происходит как в коллоидных продуктах, частицы которых образуют пространственный каркас, а вне их – по характеру соответствует капиллярно-пористым продуктам (Косой В.Д., 2007)

Для их описания используются кривые течения или деформирования (реограммы), которые связывают между собой напряжение и скорость деформации (деформацию). Характер реограмм, как правило, дает возможность отнести данный реальный продукт к тому или иному виду реологических тел.

Пищевые системы, рассматриваемые как дисперсные системы, по интенсивности молекулярных взаимодействий на границе раздела делятся на две основные группы: лиофильные и лиофобные, а также на свободнодисперсные (золи) и связаннодисперсные (гели). Лيوфильные системы устойчивы, т.е. стабильны во времени. Леофобные системы неустойчивы и постепенно разрушаются, отделяя дисперсную фазу в результате коагуляции - укрупнения ее частичек под влиянием молекулярных сил сцепления.

К свободнодисперсным системам относятся деструктурные, в которых частички дисперсной фазы не связаны друг с другом в одну сплошную пространственную сетку и могут независимо перемещаться в дисперсионной среде под действием силы тяжести или благодаря тепловому движению. К связаннодисперсным – относятся системы, в которых частички взаимодействуют друг с другом за счет молекулярных сил, формируя в дисперсионной среде своеобразные пространственные сетки, как каркасы структуры. Частички, образующие структуру, не способны к взаимному перемещению и могут совершать лишь колебательные движения.

По классификации акад. П.А. Ребиндера *структуру* пищевых продуктов можно разделить на коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные. *Коагуляционные* структуры образуются в дисперсных системах путем взаимодействия между частицами и молекулами через прослойки дисперсионной среды за счет Ван-дер-Ваальсовых сил сцепления. Толщина прослойки соответствует минимуму свободной энергии системы. Термодинамически стабильны системы, у которых с поверхностью частиц прочно связаны фрагменты молекул, способные без утраты этой связи растворяться в диспер-

сионной среде.

В свою очередь дисперсионная среда находится в связанном состоянии. Обычно эти структуры обладают способностью к самопроизвольному восстановлению после разрушения (тиксотропия). Нарастание прочности после разрушения происходит постепенно, обычно до первоначальной прочности. Толщина прослоек в определенной мере зависит от содержания дисперсионной среды. При увеличении ее содержания значения сдвиговых свойств обычно уменьшаются, а система из твердообразной переходит в жидкообразную. При этом степень дисперсности, то есть преобладающий размер частиц, даже при постоянной концентрации фазы оказывает влияние на состояние системы и ее прочность.

При обезвоживании коагуляционных структур (при увеличении содержания дисперсной фазы) прочность их повышается, но после определенного предела они перестают быть обратимотиксотропными. Восстанавливаемость структуры сохраняется в пластично-вязкой среде, когда разрушение пространственного каркаса происходит без нарушения сплошности. К коагуляционной структуре относится фарш сырокопченых колбас.

При образовании коагуляционных структур во многих пищевых продуктах существенную роль играют поверхностно-активные вещества и растворенные в воде белки, которые выступают в качестве эмульгаторов и стабилизаторов образуемых систем и могут существенно изменять их структурно-механические характеристики.

Для описания долговечности структуры, например, желатина, альбумина под нагрузкой П.А. Ребиндер процесс разрушения рассматривает как термомеханический, когда благодаря тепловому воздействию преодолевается энергетический барьер (энергия активации), ослабленный действием механического напряжения.

Конденсационные структуры образуются из коагуляционных в случае практически полного удаления жидкой фазы и срастания частиц дисперсной фазы, в том числе и в процессе сушки. В процессе образования конденсационной структуры прочность ее постепенно возрастает до постоянной величины. После разрушения (резания, разжевывания и т.д.) конденсационные структуры не восстанавливаются.

Кристаллизационные структуры образуются из раствора при повышении его концентрации или охлаждении путем срастания частиц дисперсной фазы или молекул при активном химическом взаимодействии. В начале процесса прочность структуры увеличивается, а в конце структура приходит к неустойчивому состоянию с наличием внутренних напряжений. После разрушения кристаллизационной структуры, как и конденсационные, не восстанавливаются, и их считают скорее твердыми, чем пластичными.

Конденсационно-кристаллизационные структуры присущи натуральным продуктам, однако могут образовываться из коагуляционных при удалении дисперсионной фазы в процессе тепловой обработки (коагуляция или денатурация белков), при охлаждении расплавов, охлаждении или увеличении концентрации растворов. В процессе образования эти структуры могут иметь ряд переходных состояний: коагуляционно-кристаллизационные, коагуляционно-конденсационные; их образование характеризуется непрерывным нарастанием прочности.

Основные отличительные признаки структур такого типа следующие:

- большая по сравнению с коагуляционными прочность, обусловленная высокой прочностью самих контактов;
- отсутствие тиксотропии и необратимый характер разрушения; высокая хрупкость и упругость из-за жесткого скелета структуры; наличие внутренних напряжений, возникающих в процессе образования фазовых контактов и влекущих в последующем за собой перекристаллизацию и самопроизвольное понижение прочности вплоть до нарушения сплошности, например растрескивание при сушке.

Таким образом, вид структуры продукта обуславливает его качественные и технологические показатели и поведение в процессах деформирования.

Сдвиговые свойства пищевых систем представляют основную группу структурно-механических свойств. Характеристики, определяющие эти свойства, можно использовать для самых различных целей – от оценки дисперсности систем и качества продукта до расчета трубопроводов, машин и аппаратов.

Деформация – это изменение линейных размеров тела, при ко-

тором частицы его (или молекулы) смещаются одна относительно другой без нарушения сплошности тела. Различают сдвиговые, одноосные (линейные) и объемные деформации. Сдвиговая деформация аналогична линейной и отличается от нее направлением действия напряжений. При сдвиговых деформациях – это касательные напряжения, при одноосных (линейных) и объемных – нормальные напряжения.

Простой сдвиг – это плоская деформация, параллельная неподвижной плоскости и обусловленная действием касательных напряжений на гранях материала. Напряжения (σ) сдвига или деформации растяжения-сжатия представляют собой меру внутренних сил P (H), возникающих них под влиянием внешних воздействий. В зависимости от направления приложения силы напряжения могут быть касательными или нормальными σ .

Численное значение напряжения – это отношение силы P (H) к площади F (m^2) поверхности, нормальной к вектору приложения силы.

$$\sigma = \frac{P}{F} \quad (1)$$

Сдиговые свойства используют для изучения и расчета течения структурированных жидкостей (молоко, мясные бульоны, др.) и пластично-вязких систем (фарши), а также для оценки поведения упругоэластичных продуктов (готовые колбасные изделия и др.) при воздействии на них касательных сдвиговых напряжений. К основным сдвиговым свойствам пищевых систем относятся статическое и динамическое предельные напряжения сдвига, эффективная и пластическая вязкости, пластичность структуры, условно мгновенный модуль упругости, эластичный и равновесный модули упругости, период релаксации.

Статическое предельное напряжение сдвига θ_0 (Па) численно равно усилию, приходящемуся на единицу поверхности продукта, при превышении которого продукт начинает течь, т.е. это напряжение, после достижения которого в системе начинают развиваться необратимые деформации.

Динамическое предельное напряжение сдвига $\theta_{0д}$ (Па) – это

напряжение, численно равное длине отрезка, отсекаемого на оси абсцисс прямой линии, характеризующей зону пластично-вязкого течения, в координатах градиент скорости сдвига – напряжение сдвига.

Эффективная вязкость $\eta_{\text{эф}}$ (Па·с) – это так называемая кажущаяся вязкость, которая является переменной величиной и зависит от градиента скорости сдвига продукта, т.е. итоговая переменная характеристика, описывающая равновесное состояние между процессами восстановления и разрушения структуры в установившемся потоке. Она характеризуется углом наклона прямой линии, соединяющей начало координат с соответствующей точкой кривой или прямой течения функции γ от θ . С увеличением напряжения сдвига эффективная вязкость уменьшается. Для структурированных жидкостей вязкость характеризуется углом наклона прямой $\gamma = f(\theta)$, выходящей из начала координат.

Пластическая вязкость $\eta_{\text{п}}$ (Па·с) – это величина постоянная, характеризующая углом наклона прямой в осях координат градиент скорости γ (с⁻¹) –напряжение сдвига θ (Па), не выходящей из начала координат и отсекающей на оси абсцисс отрезок, равный статическому предельному напряжению сдвига θ_0 (Па).

Динамическая вязкость ньютоновской жидкости η (Па·с) – это величина постоянная и характеризует сопротивление ньютоновской жидкости касательным силам внутреннего трения и изменению своей формы в процессе течения. Определяется вязкость по уравнению Ньютона:

$$\theta_{\text{вязк}} = \eta \dot{\gamma}, \text{ или } P = \eta F \frac{du}{dx}, \quad (2)$$

θ вязк – коэффициент динамической, или абсолютной вязкости, который характеризует величину усилий, возникающих между двумя элементарными слоями при их относительном смещении, Па·с;

γ – градиент скорости, с⁻¹;

P- сила сопротивления между элементарными слоями (Н);

F – площади их соприкосновения.

При течении материала реакция R (рис.1) зависит как от силы P, так и от вязкодеформируемого материала.

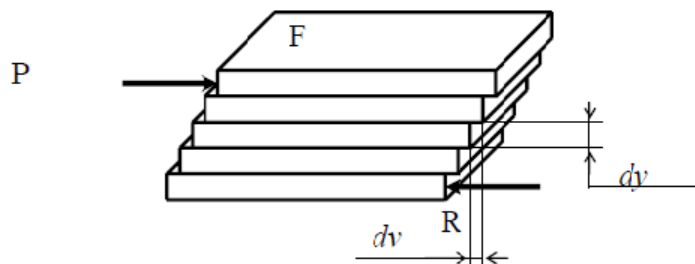


Рис. 1. Сдвиг материала между двумя пластинами
Напряжение сдвига τ , Па

$$\tau = \frac{F}{P} \quad (3)$$

где τ – напряжение сдвига, Па

F – площадь верхней или нижней пластины, м.

P – сила, Н.

Градиент скорости – одно из важнейший понятий. Если деформация под действием конечных сил увеличивается непрерывно и ограничено, то материал начинает течь. Установившийся режим течения характеризуется градиентом скорости, который по смыслу аналогичен скорости деформации.

Скорость сдвига γ , с^{-1}

$$\gamma = \frac{dv}{dy} \quad (4)$$

где dv – скорость сдвига элементарного слоя относительно соседнего слоя, м/с:

dy – толщина элементарного слоя, м.

Для ньютоновских материалов напряжение сдвига пропорционально вязкости η , Па · с, и скорости сдвига

$$\tau = \eta * \gamma \quad (5)$$

Вязкость не зависит от скорости сдвига, а изменяется в зависи-

мости от температуры и давления в данной системе. Величина, обратная вязкости, называется текучестью. Когда необходимо учитывать массу измеряемой среды, определяют кинематическую вязкость ν , $\text{м}^2/\text{с}$,

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (6)$$

где ρ - плотность среды, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Течение реальных материалов, перерабатываемых в пищевой промышленности, плохо описывается уравнением (3). В уравнение (3) входит коэффициент вязкости η , который является константой, то есть для данного материала он постоянен и не зависит от приложенных напряжений и от возникших при этом скоростей сдвига слоев жидкости друг относительно друга. Рассмотрение же течения реальных материалов говорит о том, что коэффициент вязкости, характеризующий большую или меньшую сопротивляемость сдвигу слоев друг относительно друга, является величиной не постоянной, зависящей от величины приложенных напряжений или скоростей сдвига.

У большинства перерабатываемых пищевых систем этот коэффициент уменьшается с ростом напряжений или скоростей сдвига. Объясняется это тем, что пищевые системы - это, как правило, структурированные системы, то есть системы, имеющие определенную макро- и микроструктуру. Как только начинаем прикладывать напряжение - начинается сдвиг слоев друг относительно друга, с каким то сопротивлением, определяемым организовавшейся структурой. Чем больше прикладываемые напряжения и скорости сдвига, тем в больших местах происходит разрыв связей компонентов структуры, неправильной формы частицы все больше ориентируются по потоку. За счет этого происходит уменьшение сопротивления смещению слоев друг относительно друга, то есть падает вязкость, определяемая коэффициентом вязкости, который, следуя ньютоновскому понятию вязкости, называется эффективной вязкостью $\eta_{\text{эф}}$.

$$\eta_{\text{эф}} = \frac{\tau}{\gamma}, \text{Па} \cdot \text{с} \quad (7)$$

Итак, если у ньютоновской идеальной вязкости жидкости ко-

эффицент вязкости постоянен, то у реальных пищевых жидкостей коэффициент эффективной вязкости не является константой. "Аномальное" вязкое течение пищевых систем наиболее часто встречается. И лишь очень немногие реальные жидкости подчиняются "нормальному" ньютоновскому закону.

Оствальд в 30-е годы ввел понятие структурированной системы, для которой можно наблюдать закон изменения эффективной вязкости (рис. 2).

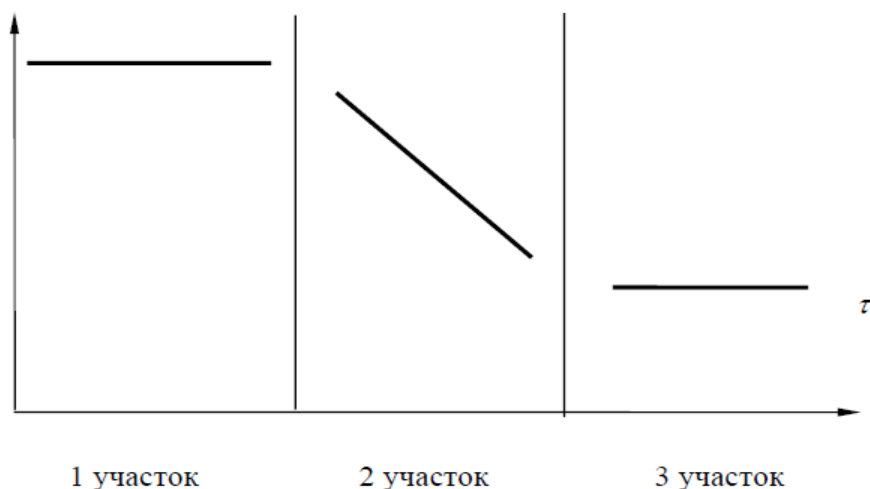


Рис.2. Зависимость эффективной вязкости от напряжения для структурированных систем

У реальных пищевых масс, структурированных систем, можно наблюдать три участка: участок 1 - малые сдвиговые напряжения, практически неразрушенная структура и соответствующая ей большая, носящая ньютоновский $\eta_{\text{эф}}$ характер (константа) вязкость; участок 2 - растут напряжения, все больше разрушается структура, все меньшее значение приобретает эффективная вязкость; участок 3 - практически разрушена структура, вновь начинается ньютоновское течение, но уже с наименьшим значением вязкости.

Технохимические показатели сырья животного происхождения и рыбы взаимосвязаны с их структурно-

механическими характеристиками, что необходимо учитывать при производстве комбинированных, структурированных и формованных пищевых продуктов из данного сырья. Для проектирования состава пищевых продуктов с заданной пищевой и биологической ценностью из сырья животного происхождения и рыбы одним из важных показателей является консистенция, которую характеризуют структурно-механические характеристики, коррелирующие с органолептической оценкой.

Взаимосвязь структурно-механических характеристик и функционально-технологических свойств мяса животного сырья и мышечной ткани рыб подтверждена тем, что составляющие основную часть мышечной ткани саркоплазматические (белки миофибрилл и межфибриллярной плазмы) и белки сарколеммы оказывают определенное влияние на функционально-технологические свойства фаршей из них, в том числе на его формуемость, зависящую от студнеобразующей способности мяса.

Между количественным содержанием белка, упруго-механическими свойствами и влагоудерживающей способностью (ВУС) учеными установлены прямые связи, выражаемые через ряд коэффициентов: степень обводнения белка или белково-водный (БВК), водно – белковый (ВБК), белково-водно-жировой $((B+\phi)/B)$, коэффициенты жирности (ϕ/B) и степени обводнения жира (ϕ/W) .

Например, у низкобелковых рыб БВК колеблется от 0,072 до 0,084; среднебелковых – от 0,130 до 0,180; белковых – от 0,241 до 0,261 и высокобелковых – от 0,264 до 0,374. Чем выше БВК, тем больше плотность мышечной ткани, усиливается «сухость» мяса, структура которого меняется от слабостуденистой до крошливой, и выше ее ВУС. В тоже время такие свойства, как сочность зависят не столько от БВК, сколько от белково-водно-жирового коэффициента (БВЖК) и поэтому при определении направлений переработки сырья необходимо рассматривать именно его.

Для оценки качества фаршей используют соотношения растворимых белковых фракций мышечной ткани. Например, в зависимости от величины белкового коэффициента «К», рассчитываемого как отношение солерастворимых белков к водорастворимым, рыбное сырье океанического и морского промысла дифференцировано на три

группы: к первой группе отнесены рыбы со сравнительно низким содержанием солерастворимых белков при «К», варьирующем от 0,58 до 0,64 (путассу, сайда, мерланг, тресочка Эсмарка), фарши из которых характеризуются самыми низкими органолептическими и реологическими свойствами; ко второй при «К», изменяющимся от 0,80 до 1,15 - аргентина, хек, морской язык, рыба-пятак; к третьей, содержащей значительное количество солерастворимых белков, при «К», входящим в интервал 1,15-1,60, отнесены морской петух и морской карась.

Ученым установлена взаимосвязь белкового коэффициента «К» (он колеблется от 0,4 до 1,5) с ВУС мышечной ткани и содержанием солерастворимых белков у океанических и морских рыб. В зависимости от значений этих показателей они дифференцированы на три условные группы: первая группа – тощие с содержанием жира 0,8-1,0 % (путассу, сайда, мерланг, тресочка Эсмарка, минтай) с низким содержанием солерастворимых белков в мышечной ткани и $K < 1,0$ (0,5-1,0), фарш из которых имеют низкую влагоудерживающую способность (ВУС менее 50 %); вторая группа - тощие с содержанием жира 1,4-3,0 % (аргентина, хек, морской язык), для мяса которых K равен 1,0 (1,0-1,2) и фарши из них обладают удовлетворительной формирующей способностью (ВУС составляет 50-60 %); третья группа – среднежирные с содержанием жира 3,2 – 6,2 % (морские караси, морские окуни, ставриды) со сравнительно высоким содержанием солерастворимых белков ($K > 1,2$), фарши из которых имеют удовлетворительную формирующую способность и ВУС, варьирующую от 60 до 70 %.

Абрамовой Л.С. (1989) для характеристики способности к формированию морских и океанических рыб (минтай, ставрида, хек, горбуша, кета), рыб внутренних водоемов (кап, сазан, толстолобик, пиленгас, форель) введен коэффициент структурообразования ($K_{ст}$), представляющий собой отношение азота солерастворимой фракции белка к общему содержанию азота, а также использован условный белковый коэффициент ($K_б$), определяемый как отношение содержания азота солерастворимой фракции белка к азоту водорастворимой фракции.

Масловой Г.В. (2002) на примере рыб внутренних водоемов

(каarp, карась, судак, щука, лещ, линь), океанической и морской (треска, морской окунь, скумбрия, ставрида, сельдь, камбала, палтус, нототения, тунец, килька, салака, большеголов, гладкоголов, лунник, зубатка) установлена взаимосвязь между содержанием воды и структурно-механическими характеристиками мышечной ткани и установлено, что, чем выше отношение воды к сумме водо- и солерастворимых белков, содержащихся в рыбном фарше, тем меньше его пластическая прочность.

Сюткиным С.В. (2004) на основании данных химического состава, расчета коэффициентов, отражающих соотношение белков и жиров, структурно-механических характеристик разработана классификация океанических, морских и некоторых рыб внутренних водоемов на четыре группы, в основе которой заложено использование критерия химического состава и показателя эффективной вязкости, как доминантной характеристики для оценки функционально-технологических свойств фаршей, обусловленных структурно-биохимическими изменениями в процессе технологической обработки. Разработанная методика позволяет рассчитать с большей достоверностью эффективную вязкость любого вида фарша с определенной степенью измельчения.

Биотехнологические продукты имеют различную структуру и подвижность, характеризующиеся качественным показателем - консистенцией.

Консистенция - это совокупность реологических свойств продуктов с различной структурой. Для расчета критерия химического состава и эффективной вязкости использованы следующие формулы расчета (Сюткин, 2004):

Расчет критерия химического состава проводили по формуле:

$$K = \frac{B}{\varphi * U_w}; \quad (8)$$

где K – критерий химического состава;

B, φ – содержание соответственно белка и жира, %;

U_w - влагосодержание, т.е. содержание влаги в 1 кг. абсолютно сухого остатка, кг/кг, рассчитывали по формуле:

$$U_w = \frac{W}{1 - W}; \quad (9)$$

где W – содержание воды в рыбном фарше, дол. ед.

Комплексный коэффициент химического состава (K_y) – по формуле:

$$K_y = \frac{B}{\varphi * U_w} + \frac{B}{W} + \frac{\varphi}{W}; \quad (10)$$

где B/W и φ/W – коэффициенты обводнения белка и жира соответственно.

Для оценки реологических свойств и структурно-механических характеристик объектов исследования пользовались графической зависимостью эффективной вязкости $\eta_{эф}$ от химического состава $\eta_{эф} = f(K)$, разработанной для фаршей (Маслова, 2002; Сюткин, 2004), согласно которой зависимость эффективной вязкости от химического состава $\eta_{эф} = f(K)$ представлена в виде двух прямолинейных зон. Первая зона характеризуется интенсивным ростом эффективной вязкости от K в пределах от 0,9 до 2,4. Вторая зона незначительного роста $\eta_{эф}$ фарша от его химического состава, характеризуемого коэффициентом K , находится в пределах $2,4 \leq K \leq 15$.

В соответствии с установленной учеными графической зависимостью нулевая зона характеризуется значениями K от 0,3 до 0,9 и описывается следующей математической зависимостью:

$$\eta_{эф} = A * (1,1 - K) = 650 * (1,1 - K) \text{ при } 0,3 \leq K \leq 0,9 \quad (11)$$

где A – коэффициент, характеризующий темп возрастания $\eta_{эф}$ от K , т.е. тангенс угла наклона функции $\eta(K)$, имеющий размерность $\text{Па} \cdot \text{с}$, равный 650;

K – критерий химического состава.

Первая зона интенсивного роста эффективной вязкости от K в пределах от 0,9 до 2,4 описывается следующей математической зависимостью:

$$\eta_{эф} = A * (K - 0,76) = 975 * (K - 0,76) \text{ при } 0,9 \leq K \leq 2,4, \quad (12)$$

где A – коэффициент, характеризующий темп возрастания $\eta_{эф}$

от K , т.е. тангенс угла наклона функции $\eta(K)$, имеющий размерность $\text{Па}\cdot\text{с}$, равный 975;

K - критерий химического состава.

Вторая зона незначительного роста $\eta_{\text{эф}}$ рыбного фарша от его химического состава, характеризуемого коэффициентом K , находится в пределах $2,4 \leq K \leq 15$. Во второй зоне эффективную вязкость фаршей в зависимости от их химического состава (по критерию химического состава K) рассчитывается по следующей математической зависимости:

$$\eta_{\text{эф}} = A \cdot (K + 17,5) = 80 \cdot (K + 17,5) \text{ при } 2,4 \leq K \leq 15, \quad (13)$$

где A - коэффициент, характеризующий темп возрастания $\eta_{\text{эф}}$ от K , т.е. тангенс угла наклона функции $\eta(K)$, имеющий размерность $\text{Па}\cdot\text{с}$, равный 80;

K - критерий химического состава.

Погрешность расчета по зависимости (9) составляла не более 5 %:

$$m = 0,016 \sqrt{K} + 0,78 \quad (14)$$

Функциональная зависимость изменения эффективной вязкости при единичном значении градиента скорости сдвига от комплексного уточненного химического коэффициента K_y аналогична предыдущей $\eta_{\text{эф}} = f(K)$ и состоит из двух зон, подчиняясь уравнениям 8 и 9 (Сюткин, 2004):

$$\eta_{\text{эф}y} = A \cdot (K_y - 1,08) = 950 \cdot (K_y - 1,08) \text{ при } 1,15 \leq K_y \leq 2,8; \quad (15)$$

$$\eta_{\text{эф}y} = A \cdot (K_y - 1,75) = 80 \cdot (K_y - 1,75) \text{ при } 2,8 \leq K_y \leq 15; \quad (16)$$

K_y - комплексный коэффициент химического состава.

Установленные учеными зависимости позволили разделить рыбные фарш на три группы.

Группа 1 – фарш с высокой стабильной консистенцией, в котором эффективная вязкость незначительно изменяется от критерия химического состава K , при этом темп их изменения равен 80 и характеризуется следующими параметрами: $2,4 \leq K \leq 16$; $1600 \leq \eta \leq 2700 \text{ Па}\cdot\text{с}$. При этом эту группу, согласно классификации рыбного фарша, предложенной Масловой Г.В., можно разбить на две подгруппы:

а) первая подгруппа, которая характеризуется следующими параметрами и их пределами: $7,5 \leq K \leq 16$; $2000 \leq \eta \leq 2700 \text{ Па}\cdot\text{с}$. В эту подгруппу входят фарши из рыб белковых тощих;

б) вторая подгруппа со следующими параметрами и их пределами: $2,4 \leq K < 7,5$; $1600 \leq \eta < 2000$ Па·с. В эту подгруппу входит фарш из рыб высокобелковых маложирных.

Группа 2 – фарш с резко-контрастной консистенцией, которая изменяется в широких пределах при значительном изменении его химического состава. Темп изменения функции $\eta = f(K)$ для этой группы выше по сравнению с первой группой более чем в 12 раз. Фарш второй группы ограничивается следующими пределами изменения определяющих характеристик: $0,94 \leq K < 2,4$; $130 \leq \eta < 1600$ Па·с. В эту группу входит фарш из белковых маложирных и белковых, высокобелковых, среднежирных рыб, а также из некоторых рыб низкобелковых, маложирных, которые практически находятся на точке раздела второй и третьей группы.

Группа 3 – фарш с мажущейся консистенцией (с повышенным содержанием жира в пределах от 10 до 18,5 %), при этом вязкость изменяется в обратной зависимости, по сравнению с первыми группами, от критерия химического состава (K). С увеличением K, в основном за счет увеличения содержания жира в фарше, вязкость его уменьшается. Пределы изменения основных характеризующих параметров следующие: $0,3 \leq K < 0,9$; $130 \leq \eta \leq 520$ Па·с. К этой группе относятся фарш из рыб среднебелковых жирных и белковых высокожирных.

Таким образом, фарши, для которых выполняются следующие зависимости: $2,4 \leq K \leq 16$ и $1600 \leq \eta_{\text{эф}} \leq 2700$, отнесены к группе фаршей с высокой стабильной консистенцией. Фарши, для которых выполняются следующие зависимости: $0,9 \leq K \leq 2,4$ и $130 \leq \eta_{\text{эф}} \leq 1600$, отнесены к группе фаршей с резко-контрастной консистенцией. Фарши, для которых выполняются следующие зависимости: $0,3 \leq K \leq 0,9$ и $130 \leq \eta_{\text{эф}} \leq 520$, отнесены к группе фаршей с мажущейся консистенцией и повышенным содержанием жира.

К структурированным жидкостям относятся практически ньютоновские жидкости, например молоко, мясной и рыбный бульоны, расплавленные жиры и др., у которых предельное напряжение сдвига (ПНС) практически равно нулю, а также переходные структурированные жидкости, например сливки с содержанием жира до 50 %, у

которых имеется незначительное предельное напряжение сдвига (до 10 Па), определяемое с учетом выталкивающей силы Архимеда, т.е. его практически можно принять равным нулю.

Плотность является важной не только качественной характеристикой пищевых систем, но и необходимой величиной для расчета ряда машин, аппаратов и технологических процессов. Для вязкопластичных систем плотность зависит не только от химического состава исследуемого продукта, но и от давления, действующего на него. Наиболее распространенной в природе жидкостью является вода. Иногда в инженерной практике используется величина, называемая относительной плотностью жидкости, которая равна отношению плотности истинной жидкости и воды при нормальных условиях (температура 4°C, атмосферное давление 760 мм.рт.ст.). при этих условиях плотность воды равна 1000 кг/м³.

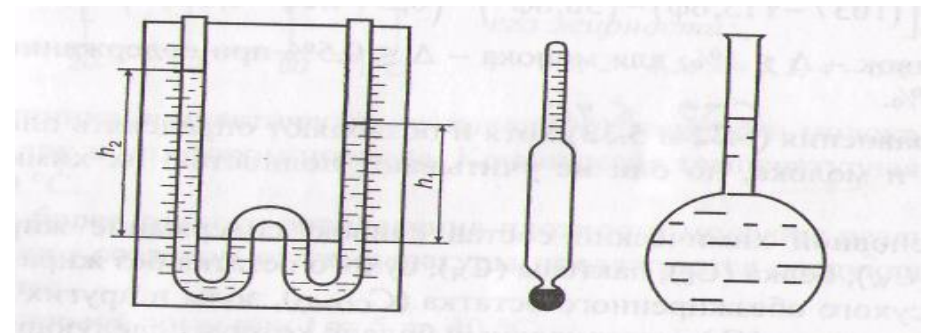
$$\rho_{\text{отн}} = \rho_{\text{ж}} / \rho_{\text{в}} \quad (1)$$

Плотность ряда белковых систем (мясного бульона, крови, молока и т.д.) в зависимости от концентрации описывается империческим уравнением:

$$\rho_c = \rho_o + ac \quad (2)$$

где ρ_c – плотность при данной температуре t_c и концентрации c , в кг сухих веществ на 1 кг продукта, кг/м³; ρ_o – плотность при концентрации, равной нулю, и той же температуре, кг/м³; a – эмпирический коэффициент, кг/м³, варьирующий от 300 (для мясных бульонов с концентрацией 0 - 0,2 кг/кг) до 350 (для молока с концентрацией от 0,25 до 0,70 кг/кг).

Основными приборами для измерения плотности жидкообразных структурированных продуктов являются сообщающиеся сосуды (а), ареометры (б) и пикнометры (в) (рис. 1 а,б,в).



B)

Рис. 1. Приборы для определения плотности

Один из доступных способов определения плотности – **способ сообщающихся сосудов** (рис. 1 а), основанный на том, что высота столбов жидкости в ветвях трубки при равенстве давлений над свободными поверхностями) обратно пропорциональны их плотности. Зная плотность одной жидкости, можно определить плотность другой. Для определения плотности в одно из колен наливают исследуемую жидкость, в другое – жидкость с известной плотностью в таких количествах, чтобы уровни в средних коленах находились в одной горизонтальной плоскости, на нулевом делении шкалы прибора.

$$\rho_1 = \rho_2 (h_2/h_1) \quad (3)$$

где ρ_1 – неизвестная плотность, кг/м³; ρ_2 – известная плотность, кг/м³; h_1 – высота столба исследуемой жидкости, м; h_2 – высота столба жидкости с известной плотностью, м.

Ареометр (рис. 1 б), принцип действия которого основан на законе Архимеда, представляет собой удлиненный пустотелый стеклянный цилиндр, состоящий из широкой нижней и узкой верхней частей. Ареометр погружают в сосуд с испытуемой жидкостью, и он плавает в ней, сохраняя вертикальное положение благодаря грузу, помещенному в нижней его части. Деление на ареометрической шкале, до которого погружается ареометр, указывает значение плотности жидкости. Для эксперимента исследуемую жидкость выдерживают при температуре выше точки плавления, но ниже той, которая может вызвать биохимические изменения. Это делают для удаления воздушных пузырьков и крупных частиц, которые могут прилипнуть к ареометру и изменить его показания. Измерения проводят в мерном цилиндре, который стоит в воде с требуемой температурой, которая поддерживается постоянной с помощью ультратермостата. Продолжительность выдерживания должна быть достаточной для установления постоянной и одинаковой по всему объему температуры. Затем в жидкость опускают вымытый и вытертый насухо ареометр и отсчитывают показания.

Пикнометр (рис. 1 в) представляет собой стеклянную колбу с узким и длинным горлом, где имеется отметка, указывающая объем жидкости. Пикнометры выпускают на 20; 50; 100 см³ и т.д. Пикнометр заранее тарируют на дистиллированной воде, для его взвешивания пользуются аналитическими весами. Пикнометр выдерживают в воде при температуре измерения 15-20 мин, излишек жидкости над отметкой отбирают пипеткой. При измерениях плотности пикнометром требуется малое количество жидкости, их можно проводить параллельно с вискозиметрическими. Вычисляют плотность по формуле:

$$\rho = \frac{m - m_0}{m_v - m_0} \rho_v \quad (4)$$

где m – масса пикнометра с исследуемой жидкостью при данной температуре; m_0 – масса сухого пикнометра; m_v – масса пикнометра с водой; ρ_v – плотность воды при данной температуре.

2. Цель работы: по данным химического состава сырья животного происхождения и рыбы провести прогнозирование консистенции фаршей из них.

3. Задание

3.1. Установить химический состав пищевой системы – сырья животного происхождения и рыбы (по заданию преподавателя): содержание белка, жира, минеральных веществ и воды.

3.2. Определить влагоудерживающую способность заданной пищевой системы

3.3. Рассчитать степень обводнения белка или белково-водный (БВК), водно – белковый (ВБК), белково-водно-жировой ((Б+ф)/В), коэффициенты жирности (ф/Б) и степени обводнения жира (ф/В).

3.4. Рассчитать критерий химического состава «К» и комплексный коэффициент химического состава «К_у».

3.5. По данным химического состава и полученным коэффициентам рассчитать критерий химического состава «К» и

комплексный коэффициент химического состава «Ку» (лабораторная работа 2), эффективную вязкость $\eta_{\text{эф}}$ и уточненную эффективную вязкость $\eta_{\text{эфу}}$.

3.6. Сделать заключение о проделанной работе.

Объекты исследований (на 1 студента): 100 г мяса рыбы, 100 г мяса курицы, 100 г говядины (мякоть), 100 г рыбы горячего копчения, 100 г котлетной массы, 100 вяленой рыбы, 100 г сельди соленой.

4. Порядок выполнения работы

Для определения химического состава мясного и рыбного сырья могут быть использованы стандартные и экспресс-методы.

4.1 Приборы, оборудование, посуда

- доска для разделки рыбы, мяса;
- нож;
- мясорубка;
- весы технические с пределами измерения от 0 до 200 г;
- весы аналитические класса 2 с пределами измерений от 0 до 200 г;
- разновесы;
- аппарат для определения общего азота прямым отгоном;
- бюксы металлические с песком;
- тигли, прокаленные в муфеле;
- бюксы стеклянные или стаканчики емкостью 50-100 см³;
- муфельная печь;
- водяная баня на 80 °С, 55 °С;
- мерные колбы вместимостью 50, 100, 200 или 250 см³;
- конические колбы вместимостью 100 и 250 см³;
- колбы конические вместимостью 300 и 100 см³ с притертыми пробками;
- пипетки вместимостью 15, 20, 25 см³;
- колбы Кьельдаля вместимостью 100 см³;
- воронки стеклянные;
- фарфоровая ступка;
- сушильные шкафы на 80, 105 °С;
- эксикаторы;
- термостат на 50 °С.

4.2 Подготовка пробы к анализу

Филе или тушку рыбы, куски мяса пропускают 2 раза через ручную мясорубку или один раз через электрическую. Полученный фарш тщательно перемешивают и переносят в количестве 100 г в емкость, из которой материал берется на исследование. Дополнительные компоненты (при использовании) измельчают в гомогенизаторе или в ступке.

4.3. Определение массовой доли белка

Провести в соответствии с методами, представленными в лабораторной работе № 3

4.4. Определение массовой доли воды

Провести в соответствии с методами, представленными в лабораторной работе № 3

4.5. Определение массовой доли минеральных веществ

Провести в соответствии с методами, представленными в лабораторной работе № 3

4.6. Определение массовой доли жира

Провести в соответствии с методами, представленными в лабораторной работе № 3

4.7 Определение содержания влаги, жира, золы и белка в одной навеске

Используя только одну навеску, в продукте может быть определено в течение непродолжительного времени содержание основных химических компонентов: влаги, жира, белка, золы.

В навеске массой 2-3 г сначала определяют содержание влаги. Ее измельчают, взвешивают с точностью до 1 мг в металлическом бюксе со стеклянной палочкой и затем высушивают в сушильном шкафу при 150°C в течение 1 ч или инфракрасными лучами в аппарате САЛ при температуре около 150°C в течение 15 мин.

Далее в навеске определяют содержание жира, устанавливая остаточную массу ее после обезжиривания петролейным или серным эфиром. Для этого в бюкс с навеской вливают 10-15 мл растворителя,

выдерживают содержимое 3—4 мин, периодически перемешивая его стеклянной палочкой, и растворитель с экстрагированным жиром сливают. Производят 3—4 экстракции. После последней экстракции остатки растворителя удаляют путем выдерживания бюкса сначала на воздухе, затем в сушильном шкафу при 105°C в течение 10 мин.

Обезжиренную навеску озоляют, определяя в результате содержание в ней золы. Для этого навеску количественно переносят в прокаленный тигель, смывая остатки ее со стенок и дна бюкса небольшим количеством растворителя, например горячей дистиллированной водой. Растворитель из тигля удаляют нагреванием на кипящей водяной бане. После этого в тигель к сухой навеске добавляют 1 мл ацетата магния. Навеску в тигле обугливают на электроплитке, затем озоляют в муфельной печи при температуре 500-600 °C в течение 30 мин. Одновременно в другом тигле устанавливают массу 1 мл ацетата магния после озоления. Содержание белка в навеске определяют как разность между исходной массой навески и суммарной массовой долей влаги, жира и золы.

Результаты определения химического состава исследуемой пробы (указать вид) представляют в таблице 2.

Таблица 2 - Химический состав пищевых систем

Объекты исследования	Содержание, %			
	воды	жира	белка	минеральных ве-

4.8 Прогнозирование технологических свойств фаршевого продукта

По данным химического состава объектов исследования рассчитать степень обводнения белка или белково-водный (БВК), водно – белковый (ВБК), белково-водно-жировой ((Б+ф)/В), коэффициенты жирности (ф/Б) и степени обводнения жира (ф/В).

Результаты запишите по следующей форме (таблица 3):

Таблица 3 – Коэффициенты, характеризующие состояние мышечной ткани или проектируемого продукта

Объекты	Коэффициенты
---------	--------------

исследований	водно- белковый	белково-водно- жировой	степень обводнения жира

По данным химического состава и полученным коэффициентам рассчитать критерий химического состава «К» и комплексный коэффициент химического состава «К_у» (лабораторная работа 2), эффективную вязкость $\eta_{\text{эф}}$ и уточненную эффективную вязкость $\eta_{\text{эфу}}$.

Результаты запишите по следующей форме (таблица 4):

Таблица 4 – Пищевые системы и их реологические свойства и структурно-механические характеристики

Объекты исследования	Показатели			
	критерий химического состава (К)	комплексный коэффициент химического состава (К _у)	эффектив- ная вяз- кость $\eta_{\text{эф}}$	уточненная эффективная вязкость $\eta_{\text{эфу}}$

По результатам сводной таблицы провести анализ полученных данных и выявить влияние вида сырья, полуфабриката и готовой продукции и его химического состава на коэффициенты, характеризующие реологические свойства объектов исследования.

4.9 Определение влагоудерживающей способности (ВУС) мышечной ткани или фаршевого продукта

Водоудерживающую способность (ВУС) определяют методом прессования. Метод основан на выделении воды из навески исследуемого материала путем прессования и определении количества оставшейся воды в навеске по площади «влажного» пятна.

Техника работы:

Навеску фарша массой около 0,3 г (взвешенную с погрешностью не более 0,01 г) поместить на предварительно взвешенный полиэтиленовый кружок и перенести последний на фильтр, положенный на плексигласовую пластинку (размером 10 на 10 см) так, чтобы

навеска фарша лежала на фильтровальной бумаге (рис. 4). Сверху полиэтиленовый кружок закрыть плексигласовой пластинкой, на которую поместить груз массой 1 кг.



Рис. 4. Определение ВУС методом прессования

- 1 - Плексигласовая пластинка
- 2 - Навеска фарша;
- 3 - Полиэтиленовый кружок;
- 4 - Фильтр.

Продолжительность прессования 10 минут. По окончании прессования необходимо очертить контур пятна вокруг прессованного мяса и контур общего пятна распространения воды (рис. 2). После чего фильтр необходимо освободить от навески. Затем контур «влажного» пятна F (рис. 2) следует перенести на кальку, вырезать и взвесить с точностью до 0,0001 г. Для определения площади «влажного» пятна по его массе.

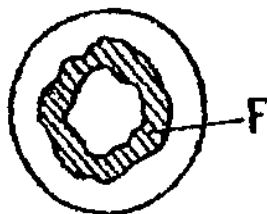


Рис.2. Контур «влажного» пятна

Одновременно взвешивают квадрат из кальки площадью 100 см². Расчетная формула:

$$F = \frac{M_1 * 100}{M_2}, \text{ см}^2 \quad (24)$$

где: M₁ - масса «влажного пятна» (г)

M_2 - квадрат из кальки, площадью 100см^2 (г)

$$A = M * B,$$

где: M - масса фарша, взятого на прессование (г);

B - массовая доля воды в исследуемом образце фарша (доли единицы);

$$\text{ВУС} = \frac{A - (0,0084 * F) * 100}{A}; \% \quad (25)$$

где: A - количество воды в навеске фарша, взятого на прессование (г);

F - площадь «влажного» пятна (см^2);

0,0084 - количество воды в 1см^2 «влажного» пятна.

Для мясных фаршей ВУС определяется следующим способом:

Образец массой ($5,00 \pm 0,01$) г равномерно наносят стеклянной палочкой на внутреннюю поверхность широкой части молочного жиромера. Жиромер плотно закрывают пробкой и помещают на водяную баню при температуре кипения узкой частью вниз на 15 мин. Массу выделившейся влаги определяют расчетным путем по числу делений на шкале жиромера

Влагоудерживающая способность мяса (ВУС, %)

$$\text{ВУС} = B - \text{ВВС}. \quad (26)$$

влаговыделяющая способность (ВВС, %) рассчитывается по следующей формуле:

$$\text{ВВС} = a * n * m * 100 \quad (27)$$

где B - общая массовая доля влаги в навеске, %; a - цена деления жиромера $a = 0.01$ см, n - число делений, m - масса навески, г

Полученные результаты исследований запишите по следующей форме (таблица 5):

Таблица 5 – Показатели, характеризующие консистенцию объектов исследований

Объекты исследований	Показатели		
	белково-водный коэффициент (БВК)	белково-водно-жировой коэффициент ((Б+ф)/В)	ВУС, %

По результатам сводной таблицы провести анализ полученных

данных и выявить влияние вида сырья, фаршевого продукта на показатели, характеризующие консистенцию объектов исследования.

3. Задание:

3.1. Установить содержание сухих веществ в структурированной жидкости (по заданию преподавателя) при различных температурах;

3.2. Определить плотность заданной структурированной жидкости ареометрическим методом при различных температурах;

3.3. Сделать заключение о проделанной работе.

4. Порядок выполнения работы:

4.1 Рефрактометрический метод определения содержания сухих веществ

Количество сухих веществ в оптически прозрачных растворах достаточно быстро и точно можно определить рефрактометрическим методом. Приборы, служащие для измерения величины показателя преломления различных веществ, называются рефрактометрами. Определение при помощи рефрактометра основано на измерении показателя преломления исследуемого раствора, с учетом того, что угол преломления поляризованного луча света меняется от концентрации раствора данного состава.

Показатель преломления однородного вещества является его физической константой, точно так же, как константами являются удельный вес, точка плавления и точка кипения. Следовательно, определив показатель преломления исследуемого вещества, можно судить о степени его однородности и чистоты.

Кроме того, величина показателя преломления находится в определенной зависимости от плотности вещества. Известно много формул, связывающих показатель преломления с изменением плотности вещества.

Луч света, проходя из одной среды в другую, если коэффициенты преломления их различны, отклоняется от своего прямого пути на больший или меньший угол, в зависимости от свойства вещества, через которое он проходит (рис. 2).

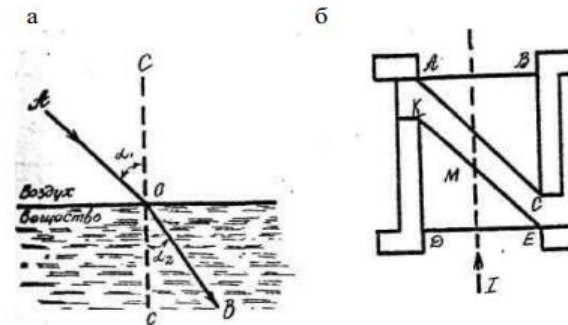


Рис.2. Прохождение луча света из одной среды в другую
а – схема преломления луча; б - схема преломляющего устройства, состоящего из кварцевых призм

Это отклонение луча измеряется углом преломления (рис. 2 а). Он определяется направлением отраженного луча ОВ и перпендикуляром ОС, восстановленным в месте прохождения луча к плоскости, разделяющей среды. Отношение синусов угла падения (АОС) и угла преломления (СОВ) – величина постоянная для каждого вещества и называется показателем, или коэффициентом преломления. Две прямоугольные кварцевые призмы АВС и ДЕК (рис. 2 б) помещены в металлические оправы, так что между сторонами АС и КЕ остается узкое плоскопараллельное пространство (0,15 мм), которое заполняется испытуемой жидкостью или жиром.

Кварцевые призмы расположены таким образом, что луч света (I), попадая в нижнюю призму через грань ДЕ и проходя через нее, полностью отражается по линии М от воздушного слоя, и глаз, помещенный над верхней призмой, не увидит света.

Если же пространство между призмами наполнить испытуемым веществом, то благодаря преломлению, создаваемому этим веществом, часть лучей попадает в верхнюю призму, и глаз, остающийся в прежнем положении по линии О, начиная с определенной границы, увидит часть поля зрения освещенным, а часть – затемненным. Положение этой границы позволяет судить о величине показателя преломления исследуемого вещества. Эта величина фиксируется по шкале рефрактометра. Рефрактометры, имеющие две шкалы, из ко-

торых одна указывает показатели преломления, а вторая определяет содержание растворенного вещества, могут быть использованы для определения концентрации только того раствора, по которому производилась градуировка шкалы. Для определения концентрации других растворов требуются соответствующие эмпирические таблицы.

Общее количество сухих веществ, содержащихся в пищевых продуктах, обусловленное как растворенными веществами, так и взвешенными твердыми частицами, нельзя определять рефрактометром, так как количество взвешенных твердых частиц на его показаниях не отражается, поэтому применение рефрактометра для определения сухих веществ различных пюре, паст, повидла и других подобных продуктов носит условный характер (погрешность до 2 %).

4.2 Приборы и материалы, необходимые для выполнения работы:

1. Рефрактометр – 1.
2. Термостат – 1.
3. Термометр – 1.
4. Пипетки – 8.
5. Набор растворов различной концентрации.
6. Фильтровальная бумага.
7. Дистиллированная вода.
8. Ареометр.

4.3 Порядок выполнения работы

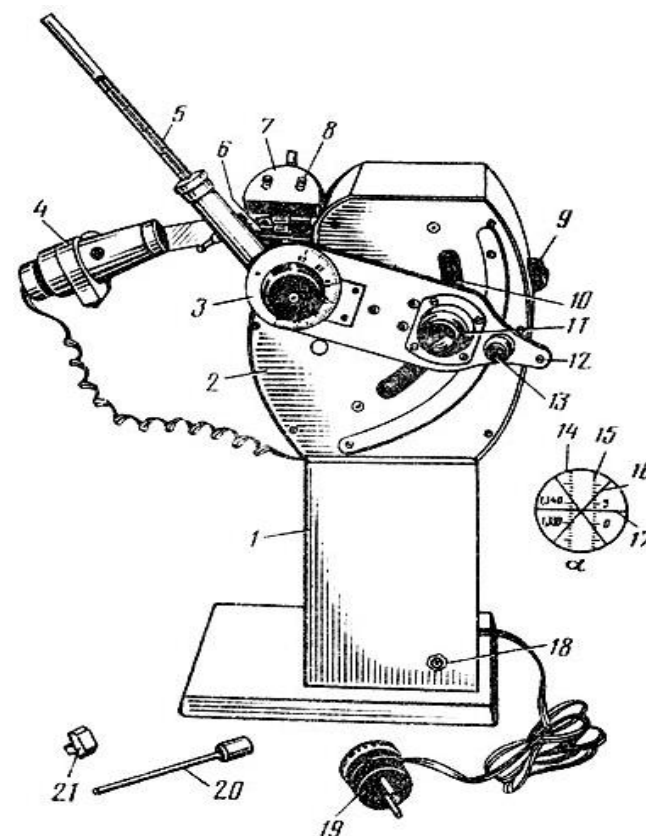


Рис. 3. Рефрактометр УРЛ

а - вид через окуляр; 1 - основание; 2 - корпус; 3 - шкала и винт компенсатора; 4 - осветитель; 5 - термометр; 6 - нижняя камера; 7 - верхняя камера; 8 - штуцер; 9 - пробка, закрывающая регулировочный винт; 10 - шкала показателя преломления и процента сухих веществ; 11 - окуляр; 12 - рукоятка; 13 - механизм настройки; 14 - шкала показателя преломления; 15 - шкала процентов сухих веществ; 16 - перекрестие сетки; 17 - граница светотени; 18 - выключатель электросети; 19 - электровилка; 20 - ключ для регулировочного винта установки нуля-пункта; 21 - резиновая пробка для окна призм

Перед началом работы проверяют положение нуля-пункта прибора по дистиллированной воде при температуре 20°C. Открывают верхнюю камеру (рис. 3) и дистиллированной водой промывают по-

верхность верхней и нижней призм, а затем досуха протирают призмы чистой льняной салфеткой или полотенцем. Пипеткой или оплавленным концом стеклянной палочки наносят на плоскость измерительной призмы (нижняя камера) две-три капли дистиллированной воды и закрывают верхнюю камеру. В окно верхней камеры направляют луч света осветителя и рукоятку 13 с окуляром 11 опускают в нижнее положение до тех пор, пока в поле зрения не появится граница светотени, а перекрестие сетки 16 не совпадает с границей светотени. Если прибор отрегулирован правильно, то граница светотени и перекрестие должны совмещаться с нулевым делением шкалы сухих веществ, а показатель преломления равен 1,33299. При отклонении от этих значений границу светотени и перекрестие сетки совмещают с нулем при помощи регулировочного винта. Для этого открывают пробку 9 и ключом 20 вращают регулировочный винт вправо или влево до совмещения границы светотени и перекрестия сетки с нулевым делением шкалы сухих веществ. После регулировки призму вытирают насухо.

После установки рефрактометра и его юстировки необходимо приподнять верхнюю призму и с помощью стеклянной палочки или пипетки нанести на поверхность нижней призмы несколько капель испытуемой жидкости, при этом не касаясь пипеткой поверхности призмы, чтобы не повредить ее. Верхняя призма опускается на нижнюю, тогда исследуемый раствор располагается тонким слоем между призмами. Для проведения отсчетов нужно, прежде всего, чтобы в окуляре (поз.11) были отчетливо видны деления шкалы. Это достигается установкой окуляра на резкость приближением или удалением его от плоскости шкалы. Затем, наблюдая в окуляр, передвигают его из нижнего положения вверх, пока в поле зрения не покажется граница света и тени. Если эта граница выражена не резко, то, передвигая секторный рычажок компенсатора (поз.3), добиваются резкого разделения темной и светлой частей наблюдаемого поля. Точно совмещают линию раздела с указателем в виде кружка или риски и отмечают показания прибора (по левой шкале отсчитывается коэффициент преломления, по правой – процент сухих веществ).

В случае исследования очень темных растворов, когда нижняя часть поля такая же темная, как и верхняя, следует вместо предельно-

го угла преломления перейти к определению угла полного внутреннего отражения. Для этого пучок света направляют в боковое отверстие под нижней призмой, а боковое отверстие над верхней призмой закрывают ширмой. При таком освещении затемненный и светлый участки поля меняются местами. Соответствующей установкой компенсатора добиваются резкой линии раздела, отсчет показаний прибора производится, как описано выше. Так определяют содержание сухих веществ всех препаратов.

После каждого определения промывают призмы дистиллированной водой и вытирают насухо фильтровальной бумагой или ватой.

По шкале рефрактометра определяют коэффициент преломления или массовой доли сухих веществ. Если шкала рефрактометра градуирована на коэффициенты преломления, то по табл. находят массовую долю сухих веществ.

Таблица 1 - Определение массовой доли сухих веществ по показателю преломления

Показатель преломления при 20°C	Массовая доля сухих веществ, %	Показатель преломления при 20°C	Массовая доля сухих веществ, %	Показатель преломления при 20°C	Массовая доля сухих веществ, %	Показатель преломления при 20°C	Массовая доля сухих веществ, %
1,3330	0,0	1,3456	8,5	1,3598	17,5	1,3865	33,0
1,3337	0,5	1,3464	9,0	1,3606	18,0	1,3883	34,0
1,3344	1,0	1,3471	9,5	1,3614	18,5	1,3902	35,0
1,3351	1,5	1,3479	10,0	1,3622	19,0	1,3920	36,0
1,3359	2,0	1,3487	10,5	1,3631	19,5	1,3939	37,0
1,3367	2,5	1,3494	11,0	1,3639	20,0	1,3958	38,0
1,3374	3,0	1,3502	11,5	1,3655	21,0	1,3978	39,0
1,3381	3,5	1,3510	12,0	1,3672	22,0	1,3997	40,0
1,3388	4,0	1,3518	12,5	1,3689	23,0	1,4016	41,0
1,3395	4,5	1,3526	13,0	1,3706	24,0	1,4036	42,0
1,3403	5,0	1,3533	13,5	1,3723	25,0	1,4056	43,0

Показатель преломления при 20 ⁰ С	Массовая доля сухих веществ, %	Показатель преломления при 20 ⁰ С	Массовая доля сухих веществ, %	Показатель преломления при 20 ⁰ С	Массовая доля сухих веществ, %	Показатель преломления при 20 ⁰ С	Массовая доля сухих веществ, %
1,3411	5,5	1,3541	14,0	1,3740	26,0	1,4076	44,0
1,3418	6,0	1,3549	14,5	1,3758	27,0	1,4096	45,0
1,3425	6,5	1,3557	15,0	1,3775	28,0	1,4117	46,0
1,3433	7,0	1,3565	15,5	1,3793	29,0	1,4137	47,0
1,3435	7,1	1,3573	16,0	1,3811	30,0	1,4158	48,0
1,3441	7,5	1,3582	16,6	1,3829	31,0	1,4179	49,0
1,3446	8,0	1,3590	17,0	1,3847	32,0	1,4200	50,0

Массовую долю сухих веществ (X_1) рассчитывают по формуле:

$$X_1 = \frac{a * m_1}{m}$$

где:

a - показания рефрактометра с учетом поправки на температуру, %;

m_1 - масса растворенной навески, г;

m - масса навески, г.

4.4 Определение плотности структурированных жидкостей ареометрическим методом

Обычно плотность жидкости определяют при температуре 20±5 °С:

- установить на ровной поверхности цилиндр с исследуемой пробой;

- замерить температуру t_1 исследуемой жидкости через 2-4 мин после опускания термометра в пробу;

- опустить медленно ареометр в исследуемую пробу, погружая его до тех пор, пока до предполагаемой отметки ареометрической шкалы не останется 3-4 мм, затем оставить его в свободно плавающем состоянии;

- провести отсчет показаний плотности ρ_1 визуально по шкале ареометра через 3 мин после установления его в неподвижном положении;
- приподнять ареометр на высоту до уровня балласта в нем и опустить его, оставляя в свободно плавающем состоянии;
- провести второй отсчет показаний плотности ρ_2 , после установления ареометра в неподвижном состоянии, затем измерить температуру t_2 пробы. Повторность измерений должна быть не менее 5.
- при определении температурной зависимости плотности структурированных жидкостей проводят измерения для каждого значения температуры в заданном интервале переменных.

Полученные данные вносят в таблицу 2.

Таблица 2 – Результаты исследований

п/п	Структурированная жидкость	Содержание сухих веществ, %						Плотность, кг/м ³					
		t ₁	c ₁	t ₂	c ₂	t ₃	c ₃	t ₁	ρ_1	t ₂	ρ_2	t ₃	ρ_3
1													

На основании полученных данных сделать заключение о проделанной работе.

5. Вопросы для самоконтроля

1. Как определить плотность однородной и неоднородной системы?
2. Чем отличается объемный вес от плотности и как они взаимосвязаны между собой?
3. Что такое относительная плотность?
4. Назовите способы определения плотности структурированных жидкостей.
5. Охарактеризуйте определение плотности ареометрическим методом.
6. Охарактеризуйте определение плотности пикнометрическим методом.
7. Охарактеризуйте определение плотности способом сообщающихся сосудов.
8. Охарактеризуйте рефрактометрический метод определения содержания сухих веществ в структурированных жидкостях.

Определение сдвиговых реологических характеристик структурированных жидкостей - вязкости

1. Теоретическая часть

К основным сдвиговым реологическим свойствам структурированных жидкостей относятся динамическая и кинематическая вязкость. Движение жидкости сопровождается внешним трением ее о стенки канала или трубы и внутренним трением, возникающим вследствие скольжения движущихся струек или слоев друг о друга. Внутреннее трение является мерой вязкости – свойством жидкости, характеризующим текучесть, связывающую способность, растекание, т.е. способность оказывать сопротивление касательным усилиям.

В ламинарном потоке скорость элементарно тонких слоев или струек неодинакова и увеличивается к центру, т.е. к оси трубы. Между слоями возникают касательные напряжения, которые обусловлены вязкостью жидкости и подчиняются закону жидкостного трения, впервые сформулированному в виде гипотезы И. Ньютоном:

$$\theta = \eta \cdot \gamma \quad (1)$$

θ – касательное напряжение, Па;

η – динамический коэффициент вязкости, Па·с;

γ – градиент скорости – изменение скорости на единицы расстояния, с⁻¹.

Вязкость зависит от температуры и обычно понижается с ее повышением. Единицей динамического коэффициента вязкости в системе МКС является трение, выраженное силой в ньютонах, необходимой для того, чтобы слой поверхностью 1 м² внутри жидкости двигался в своей плоскости со скоростью 1 м/с по отношению к другому, параллельному слою, находящемуся на расстоянии 1 м. Размерность вязкости – кг/(м·с) или Па·с.

В технической практике часто встречается термин «кинематическая вязкость». Коэффициент кинематической вязкости ν представляет собой отношение динамической вязкости η к плотности жидкости при той же температуре:

$$\nu = \eta / \rho \quad (2)$$

единицей кинематической вязкости в системе СГС является стокс (см²/с), в системе МКС – м²/с).

Вязкость измеряют приборами, которые называются вискозиметрами (рис.1).

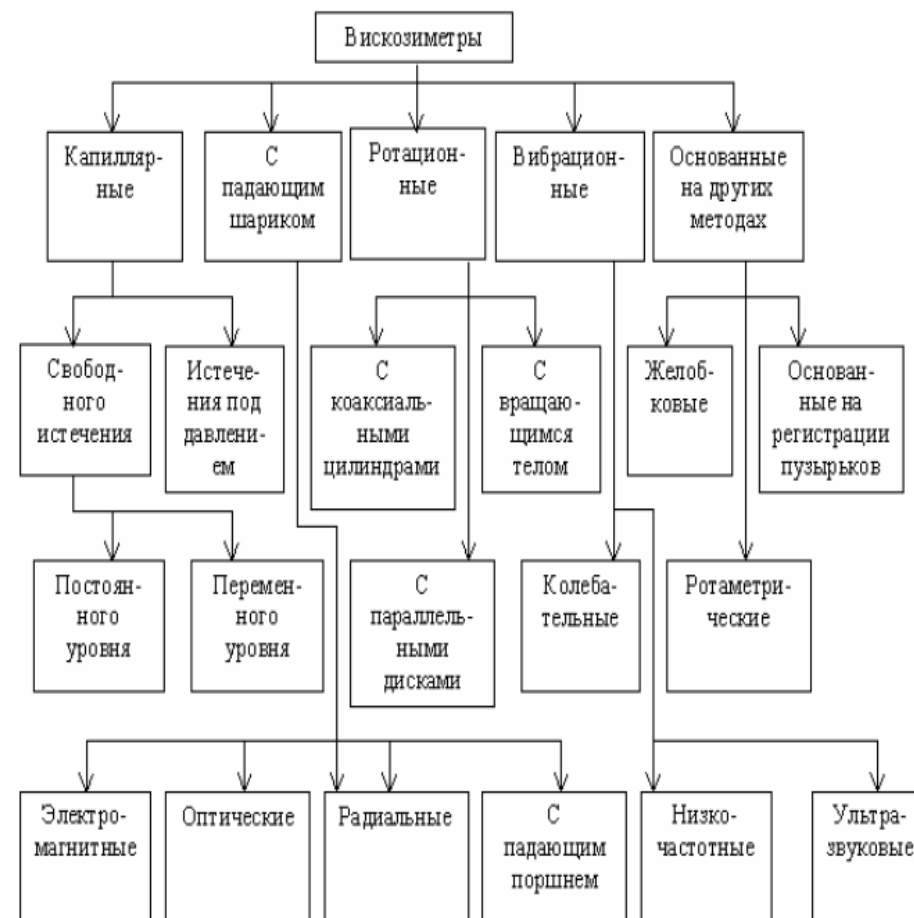


Рис. 1. Классификация вискозиметров

Вискозиметр стеклянный ВПЖ-2 (рис. 2) предназначен для определения кинематической вязкости прозрачных жидкостей. Вискозиметры ВПЖ-2 измеряют вязкость при положительных температурах. Это наиболее точные из вискозиметров, т.к. конструкция предусматривает образование "висячего уровня" при течении жидкости. Таким образом, время течения жидкости не зависит от гидростатического давления и количества жидкости, налитой в вискозиметр.

Измерение вязкости основано на определении времени истечения через капилляр объема жидкости из измерительного резервуара за счет силы тяжести

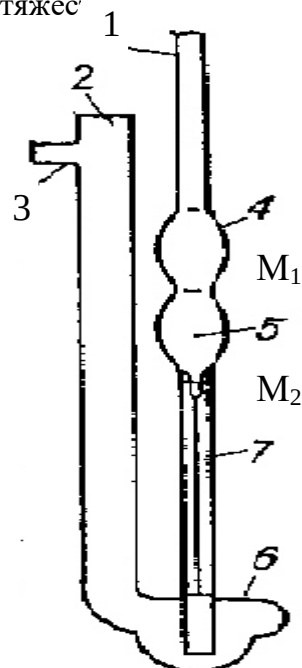


Рис. 2. Вискозиметр стеклянный капиллярный ВПЖ-2

1,2 – колена прибора, 3 – отводная трубка, 4,5,6 – резервуары, 7- капилляр, M_1 и M_2 – кольцевые отметки

Кинематическая вязкость жидкости определяется по следующей эмпирической зависимости:

$$\nu = g\tau/a = A\tau, \text{ м}^2/\text{с} \quad (3)$$

где a – коэффициент, равный $9,807 \cdot 10^6, \text{ м}^{-1}$; A – коэффициент пропорциональности, равный $g/a = 1,0003 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}^2$; τ – время истечения жидкости, с.

Капиллярные вискозиметры более универсальны по сравнению с шариковыми. Они дают возможность исследовать аномалию вязкости при различных давлениях истечения, т.е. получить зависимость градиента скорости от напряжения сдвига.

Для определения кинематической вязкости структурирован-

ной жидкости необходимо знание величины плотности, которая также как и вязкость, будет зависеть от химического состава и температуры.

Таким образом, структурированные жидкости не имеют статистического предельного напряжения сдвига, т.е. обладают текучестью при любых напряжениях сдвига.

Общими требованиями при работе на капиллярных вискозиметрах является:

- строгая горизонтальная или вертикальная установка прибора;
- заполнение сухого, тщательно промытого прибора исследуемой жидкостью;
- термостатирование исследуемой жидкости при выбранной температуре;
- измерение времени истечения определенного объема жидкости, которое обусловлено вязкостью и разностью высот или гидростатических давлений.

2. Цель работы: освоить методы определения сдвиговых характеристик структурированных жидкостей и установить взаимосвязь между концентрацией раствора желатина и его вязкостью.

3. Задание:

- 3.1. Определить массовую долю влаги в желатине;
- 3.2. Приготовить раствор желатина заданной концентрации;
- 3.3. Определить вязкость приготовленного раствора желатина;
- 3.4. Сделать заключение о проделанной работе.

4. Порядок выполнения работы

4.1. Приборы, оборудование, посуда:

- вискозиметр типа ВПЖ-2 U-образный с постоянной, равной $1 \cdot 10^{-7}$ – $3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$;
- технические весы и разновесы;
- термостат воздушный с температурой 40°C ;
- бюксы;
- конические колбы вместимостью 250-300 см^3 ;
- колбы мерные вместимостью 100 (200, 250 см^3);

- пипетки вместимостью 1,5,10 см³ (с ценой деления 0,1 см³), 10,15,20 см³;
- фильтр стеклянный;
- пробки резиновые с узким отверстием;
- цилиндр мерный на 50, 100, 250 см³;
- термометр;
- термостат водяной или водяная баня с регулятором температуры;
- рефрактометр лабораторный;
- марля;
- вода дистиллированная.

4.2 Определение массовой доли влаги в желатине (экспресс-метод)

2,5-3,0 г желатина, взвешенного с погрешностью $\pm 0,0002$ г в бюксе, предварительно высушенной в течение 5 мин при температуре (190 ± 10) °С, помещают в сушильный шкаф, нагретый до 215 °С. Затем регулятор температуры устанавливают на 200 °С и высушивают навеску в течение 15 мин без учета времени на выравнивание температуры. По окончании сушки бюксу с навеской охлаждают в эксикаторе и взвешивают с той же погрешностью.

Массовую долю воды в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{M_1 - M_2}{M_1 - M} \times 100 \quad (4)$$

где M_1 – масса бюкса с навеской до сушки, г;

M_2 - масса бюкса с навеской после сушки, г;

M - масса бюкса без навески, г.

4.3 Приготовление раствора желатина заданной концентрации (5 или 10 %-ной).

Массу желатина (X_1) для приготовления раствора с заданной массовой долей в пересчете на сухое вещество в граммах вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{c \cdot V}{100 - W} \quad (5)$$

Массу воды для приготовления раствора (z) в граммах вычисляют по формуле:

$$z = V - X_1 \quad (6)$$

где с - требуемая массовая доля желатина в растворе, %;

V - масса раствора, необходимая для проведения анализа, г;

W - массовая доля влаги в желатине, %;

100 - коэффициент пересчета, %.

Растворение навески:

Массу желатина, взвешенную с погрешностью $\pm 0,01$ г, помещают в колбу, заливают расчетным количеством воды, аккуратно перемешивают, накрывают и оставляют для набухания при комнатной температуре в течение $(1,5 \pm 0,5)$ ч, а для желатина, выработанного кислотным способом, - $(2 \pm 0,5)$ ч. Во время набухания желатин периодически перемешивают.

Колбу с набухшим желатином помещают в термостат, нагретый до (55 ± 5) °С, и при осторожном перемешивании желатин растворяют 30-40 мин. Затем колбу вынимают из термостата, раствор фильтруют через 3-4 слоя марли и охлаждают до 41-43 °С. Концентрацию раствора проверяют по рефрактометру и при необходимости разбавляют водой. При этом массу желатина для приготовления раствора берут на 2,5-3,0 % больше расчетной.

4.4. Определение вязкости приготовленного раствора желатина

Подготовка к испытанию:

20 г желатина (в пересчете на сухое вещество) взвешивают с погрешностью не более 0,01 г, помещают в колбу, заливают рассчитанное количество воды, взятой с погрешностью не более 0,5 см³, закрывают колбу резиновой пробкой с узким отверстием (для выхода воздуха) и оставляют раствор при комнатной температуре в течение 1 ч для набухания желатина. Во время набухания желатин периодически перемешивают. Колбу с набухшим желатином помещают в термостат, нагретый до 65-70 °С и при осторожном перемешивании желатин растворяют 30 мин, при этом температура раствора не должна превышать 60 °С. Затем колбу вынимают из термостата и раствор охлаждают до 41-43 °С. Определение вязкости проводят не позднее

30 мин после охлаждения раствора.

Приготовленный раствор желатина фильтруют через стеклянный фильтр, вливают в вискозиметр и помещают в термостат с температурой 39-41 °С, выдерживают в нем 10-15 мин и проводят два параллельных определения, в каждом определении измеряют время истечения два раза. Измеряют время понижения уровня в трубке от отметки М₁ до отметки М₂. Необходимо обращать внимание на то, чтобы к моменту подхода уровня жидкости к отметке М₁ в капилляре не было бы пузырьков воздуха.

Кинематическую вязкость ν (м²/с) раствора желатина рассчитывали по следующей формуле:

$$\nu = g \cdot \tau \cdot K / 9,807 \quad (7)$$

где g – ускоряющие силы тяжести в месте измерения, м/с²;

τ – время истечения исследуемого раствора через капилляр, с;

K – коэффициент, соответствующий вискозиметру с определенным диаметром капилляра.

Полученные данные вносят в таблицу

Таблица – Результаты исследований

п/п	Раствор желатина	Содержание влаги, %	Кинематическая вязкость, м ² /с	Динамическая вязкость, Па·с
1				
2				
3				

На основании полученных данных сделать заключение о взаимосвязи между концентрацией раствора желатина и его вязкостью.

5. Вопросы для самоконтроля

1. Что такое вязкость жидкости?
2. Как влияет температура на вязкость жидкости?
3. В каких единицах измеряется кинематическая и динамическая вязкость в различных системах единиц?
4. Чем отличается кинематический коэффициент вязкости от динамического?
5. Какие типы вискозиметров для измерения вязкости ньютоновских и структурированных жидкостей знаете?

6. Каковы особенности капиллярных вискозиметров?
7. Теория капиллярного вискозиметра.
7. Что такое дисперсные системы?
8. Какие формы связи воды с материалом знаете?
9. Приведите классификацию структур пищевых продуктов по характеру связей между их элементами
10. Основные физико-механические свойства материалов.
11. Классификация реальных систем по реологическим свойствам
12. Типы дисперсных систем пищевых продуктов.
13. Классификация пищевых продуктов по реологическим свойствам и текстурным признакам.
14. Типы структур пищевых продуктов, их характеристика.
15. Особенности капиллярно-пористых, коллоидных и коллоидных капиллярно-пористых тел.
16. Отличительные признаки коагуляционных, конденсационных, кристаллизационных и конденсационно-кристаллизационных структур
17. Свойства жидкостей. Вязкость ньютоновских и неньютоновских жидкостей.
18. Свойства твердых тел. Упругость гуковских и негуковских твердых тел.
19. Пластичность материалов.
20. Адгезия и трение, их роль в процессах пищевых производств.
21. Описание свойств тел с помощью реологических моделей.
22. Приведите классификацию структурно-механических свойств по виду приложения усилия или напряжения к продукту. Какими параметрами характеризуются структурно-механические свойства продуктов?
23. Классификация реальных систем по реологическим свойствам (характеру изменения вязкости). Приведите примеры.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

Математическая обработка результатов исследований

Равноточные измерения – ряд измерений какой-либо величины, выполненных одинаковыми по точности средствами измерений и в одних и тех же условиях.

Неравноточные измерения – ряд измерений какой-либо величины, выполненных несколько различными по точности средствами измерений и (или) в несколько разных условиях.

Однократное измерение – измерение, выполненное один раз.

Многократное измерение – измерение одного и того же размера физической величины, результат которого получен из нескольких следующих друг за другом измерений, т.е. состоящее из ряда однократных измерений.

Ряд результатов измерений – ряд (совокупность) значений одной и той же величины, последовательно полученных из следующих друг за другом измерений.

Прямое измерение – измерение, проводимое прямым методом, при котором искомое значение физической величины получают непосредственно по показаниям средств измерений (например, масса, измеряемая при помощи весов, температура – термометром, напряжение – вольтметром).

Косвенное измерение – измерение, проводимое косвенным методом, при котором искомое значение физической величины определяют на основании результатов прямых измерений других физических величин, функционально связанных с искомой величиной (например, определение электрического сопротивления по результатам измерения падения напряжения и силы тока).

Неисправленный результат измерений – значение величины, полученное с помощью средств измерений, до введения в него поправок, учитывающих систематические погрешности.

Исправленный результат измерения – полученное с помощью средств измерений значение величины и уточненное путем введения в него необходимых поправок на действие предполагаемых систематических погрешностей.

Поправка – значение величины, вводимое в неисправленный

результат измерения с целью исключения одной из систематических составляющих погрешности.

Погрешность результата измерения – отклонение результата измерения от действительного (истинного) значения измеряемой величины.

Примечание. Погрешность не следует путать с ошибкой измерений, связанной с субъективными обстоятельствами. Погрешности измерений обычно приводятся в технической документации на СИ или в нормативных документах.

Относительная погрешность измерения – погрешность измерения, выраженная отношением абсолютной погрешности измерения к действительному значению измеряемой величины.

Систематическая погрешность измерения – составляющая погрешности результата измерения, остающаяся постоянной или же закономерно изменяющаяся при повторных измерениях одной и той же физической величины.

Случайная погрешность измерения – составляющая погрешности результата измерения, изменяющаяся случайным образом (по знаку и значению) в серии повторных (многократных) измерений, проведенных с одинаковой тщательностью одного и того же размера физической величины.

Неисключенная систематическая погрешность (Θ) – составляющая погрешности результата измерений, обусловленная погрешностью вычисления и погрешностью введения поправок на влияние систематических погрешностей или же систематическая погрешность, поправка, на действие которой не введена вследствие малости.

Грубая погрешность (промах) – случайная погрешность результата отдельного измерения, входящего в ряд измерений, которая для данных условий резко отличается от остальных результатов этого ряда.

Средняя квадратическая погрешность единичного измерения (в ряду равноточных измерений) (S) – обобщенная характеристика рассеяния результатов, полученных в ряду независимых равноточных измерений одной и той же физической величины, вследствие влияния случайных погрешностей, вычисляемая по формуле

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)}$$

где x_i – результат отдельного измерения в ряду измерений;

$\bar{x}$ – среднее арифметическое из «n» измерений.

Средняя квадратическая погрешность результата измерений (среднего арифметического) (S_x) – характеристика случайной погрешности среднего арифметического значения результата измерений одной и той же величины в данном ряду измерений, вычисляемая по формуле

$$S_x = S / \sqrt{n} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n \cdot (n - 1)}$$

где S_x – средняя квадратическая погрешность результата измерений, полученного из ряда равноточных измерений;

n – число отдельных измерений в ряду.

Доверительный интервал погрешности результата измерений – интервал значений случайной погрешности, внутри которого с заданной вероятностью находится искомое (истинное) значение погрешности результата измерений.

2. Основные обозначения, применяемые при статистическом анализе экспериментальных данных.

x_i – результат «i»-ой повторности измерения;

i – номер повторности измерения ($i = 1 \div n$);

n – число результатов измерений;

f – число степеней свободы;

p – доверительная вероятность;

q – уровень значимости;

$t_{(p; f)}$ – критерий Стьюдента;

g – критерий максимального отклонения;

Порядок обработки результатов исследований для оценки ошибок измерений заключается в следующем.

1.Получают ряд значений при определении изучаемой величины: $X_1, X_2, \dots, X_n$.

2. Устанавливают, все ли значения равнозначны.

3.Исключают систематические ошибки.

4.Рассчитывают среднюю арифметическую величину $\bar{X}$:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n}.$$

5.Находят значения наиболее вероятных ошибок каждого определения:

$$\Delta X_1 = X_1 - \bar{X}; \Delta X_2 = X_2 - \bar{X}; \Delta X_n = X_n - \bar{X}.$$

6.Вычисляют среднюю абсолютную ошибку отдельных определений:

$$\eta = \frac{\Delta X_1 + \Delta X_2 + \dots + \Delta X_n}{n}.$$

7.Возводят в квадрат каждую ошибку единичных определений: $\Delta X_1^2, \Delta X_2^2, \dots, \Delta X_n^2$.

8.Находят среднее квадратичное отклонение или стандарт:

$$S_n = \pm \sqrt{\frac{\sum \Delta X_n^2}{n-1}}.$$

9.Рассчитывают относительное стандартное отклонение:

$$\omega_n = \frac{S_n \cdot 100}{\bar{X}}.$$

10.Находят предельную относительную квадратичную ошибку:

$$\delta_{np} = 3\omega_n = \frac{3S_n}{\bar{X}}.$$

11.Отбрасывают определения с грубыми ошибками (более 3σ).

12.Вновь рассчитывают среднюю арифметическую величину, вероятнейшие ошибки, их квадрат, квадратичную, среднюю и предельную погрешности.

13.Находят среднюю квадратичную ошибку окончательного результата: $S(\bar{X}) = \frac{S_n}{\sqrt{n}}$

14.Выбирают уровень доверительной вероятности (0,999; 0,99 или 0,95).

15.Определяют число степеней свободы $f = n - 1$.

16.Находят коэффициент распределения Стьюдента t .

17.Рассчитывают величину доверительного интервала, в котором с заданной вероятностью заключено искомое значение результата определений:

$$\varepsilon_X = \pm \frac{t_{\alpha f} S_n}{\sqrt{n}}; A = \bar{X} \pm \varepsilon_X.$$

Вычисление коэффициента корреляции

Известно, что когда между переменными существует строго пропорциональная зависимость, такая связь является функциональной. $Y = f(X)$. Но иногда приходится иметь дело с такими переменными величинами, между которыми также существует зависимость, но эта зависимость не вполне определенная. Каждому значению одной из величин (например, X) соответствует некоторая совокупность значений другой (например, Y_1, Y_2), причем распределение Y меняется определенным образом при изменении X . В этом случае связь, существующую между переменными X, Y , называют корреляционной. При задании значения одной переменной устанавливают не одно значение другой переменной, а вероятности различных ее значений. Корреляционную связь устанавливают на основе статистических методов анализа. Она является промежуточной между функциональной связью и полной независимостью переменных. Наилучшим показателем корреляционной связи служит коэффициент корреляции r .

Абсолютная величина коэффициента корреляции всегда меньше единицы. Когда она равна единице, X и Y связаны функциональной линейной связью. Значение коэффициента корреляции всегда заключено между +1 и -1. Чем ближе r к единице, тем точнее и теснее прямолинейная корреляционная связь между X и Y . Она ослабевает с приближением r к нулю. Корреляционная связь считается значимой, если вычисленный коэффициент корреляции превышает его табличное значение (табл. 16.3), соответствующее имеющимся степеням свободы и заданному доверительному уровню.

Коэффициент корреляции вычисляют по формуле:

$$r = \frac{\sum \Delta X \Delta Y}{\sqrt{\sum \Delta X^2} \sqrt{\sum \Delta Y^2}},$$

где $\Delta X = X - \bar{X}$ – отклонения от средних значений переменной

X ; $\Delta Y = Y - \bar{Y}$ — отклонения от средних значений переменной Y .

16.3. Предельные значения коэффициента корреляции

f	Доверительная вероят-			f	Доверительная вероят-		
	0,950	0,990	0,999		0,950	0,990	0,999
2	0,950	0,990	0,999	11	0,553	0,684	0,801
3	0,878	0,959	0,991	12	0,532	0,661	0,780
4	0,811	0,917	0,974	13	0,514	0,641	0,760
5	0,754	0,875	0,951	14	0,497	0,623	0,742
6	0,707	0,834	0,925	15	0,482	0,606	0,725
7	0,666	0,798	0,898	16	0,468	0,590	0,708
8	0,632	0,765	0,872	17	0,436	0,575	0,693
9	0,602	0,735	0,847	18	0,444	0,561	0,679
10	0,576	0,708	0,823	19	0,433	0,549	0,665
				20	0,423	0,537	0,652

Вероятную ошибку коэффициента корреляции при большом значении определяют по формуле:

$$\eta_r = \frac{0,6745 \cdot (1 - r^2)}{4}.$$

Коэффициент корреляции используют тогда, когда, например, необходимо установить точность применяемого метода по сравнению с контрольным, сравнить, коррелируют ли данные определения активности, полученные по двум различным методам, найти зависимость между двумя показателями и т. д.

Коэффициент корреляции может иметь положительный и отрицательный знаки. В последнем случае при увеличении одной переменной другая уменьшается.

Пример 16.5. Была разработана модификация колориметрического метода определения протеолитической активности ферментов. Точность разработанного метода проверяли путем сопоставления анализа очищенного препарата прототерризина Г10х исследуемым и контрольным (стандартизованным) методами с последующим установлением коэффициента корреляции.

Всего проанализировали 16 параллельных проб. Результаты были сведены в табл. 16.4. Здесь были приведены также отклонения полученных значений при анализе каждым методом (ΔX и ΔY), их

произведения $\Delta X \Delta Y$ и квадраты $(\Delta X)^2$ и $(\Delta Y)^2$.

Среднее значение активности препарата по данным контрольного и исследуемого методов составило $X = 54,84$ ед/г и $Y = 54,92$ ед/г.

Получили ряд значений отклонений, которые в большинстве случаев различались как по абсолютной величине, так и по знаку.

Эти величины возводим в квадрат и суммируем полученные значения $\Sigma(\Delta X)^2 = 17,07$; $\Sigma(\Delta Y)^2 = 19,81$. Затем перемножаем отклонения единичных анализов, полученные с применением двух различных методов, и находим сумму произведений $\Sigma(\Delta X)(\Delta Y) = 16,397$.

Найденные значения подставляем в формулу и рассчитываем коэффициент корреляции:

$$r = \frac{16,397}{\sqrt{17,07} \sqrt{19,81}} = 0,891.$$

Определив коэффициент корреляции, устанавливаем значимость корреляционной связи между изучаемыми величинами. Для этого определяем предельные значения коэффициента корреляции по табл. 16.3 при $f = 16 - 2 = 14$ и при принятой доверительной вероятности 0,99, $r = 0,623$. Полученный коэффициент корреляции при сравнении двух методов равен 0,891, что значительно выше предельного коэффициента 0,623. Это свидетельствует о том, что между изучаемыми данными существует прямая положительная корреляционная связь. Она значима и близка к функциональной. Отсюда можно сделать вывод, что с помощью исследуемого метода получают данные, близкие к контрольным, и разработанный метод обладает достаточной точностью.

**Рекомендуемая литература представлена в рабочей программе
дисциплины**