

Міністерство освіти і науки України  
Львівський національний університет імені Івана Франка

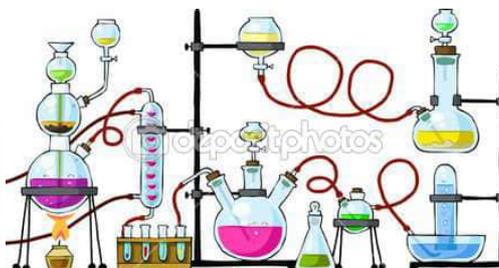
Я.Ф. Ломницька  
В.О. Василечко

# МЕТОДИ АНАЛІЗУ ОБ'ЄКТІВ ДОВКІЛЛЯ

Курс лекцій. Частина 2

## *ХІМІЧНИЙ СКЛАД ПРОДУКТІВ ХАРЧУВАННЯ ТА ЇХНІЙ АНАЛІЗ*

*(для студентів хімічного факультету)*



*Львів 2017*

Затверджено  
Вченою Радою хімічного факультету

Уклали доц. Ломницька Я.Ф.  
проф.н.сп. Василечко В.О.

Рецензент: доц. Врублевська Т.Я.

## Передмова

Екологічний стан довкілля внаслідок величезних техногенних змін, появи нових матеріалів, зростання кількості та різноманітності транспортних засобів, непомірного використання природних ресурсів призводить, з одного боку, до незворотних кліматичних змін, з другого – до зростання захворювань, спричинених впливом забрудненого середовища. Гостро виникає необхідність прецизійного аналізу речовин, серед яких забруднювачі, в усіх об'єктах довкілля, природних, таких як ґрунти, води, атмосферне повітря, штучних – нових матеріалів, які використовуються в усіх галузях діяльності людини, у речовинах, які споживає людина: у харчових продуктах та продуктивній сировині. Останнє є предметом підготовленого для студентів посібника.

В Україні стан здоров'я погіршується внаслідок забруднення довкілля техногенними викидами підприємств, викидами автомобільного транспорту, військовими діями на Сході країни, техногенними катастрофами, як це було у 1986 році після аварії на Чорнобильській атомній електростанції, а також внаслідок низького матеріального стану переважної більшості населення. Зростає кількість дітей з вродженими вадами розвитку: церебральний параліч; психоневрологічні захворювання; вади серцево-судинної системи – 40 тис. Соціально-економічна криза та зубожіння громадян призводить до періодичних епідемічних вибухів туберкульозу, наркоманії, анемії, поширення самогубств, зниження народжуваності. Поширюються захворювання, зумовлені ризикованим способом життя. До втрати здоров'я веде також неправильне лікування та недоліки діагностики і медичної допомоги. Здоров'я – це стан повного фізичного, душевного (психічного) і соціального благополуччя, а не лише відсутність хвороб і фізичних вад. Стан здоров'я населення на 50% визначається способом життя, матеріально-побутовими умовами, станом харчування та водозабезпечення, умовами праці; на 20% – станом довкілля і природно-кліматичними умовами; лише на 20% – генетико-біологічними особливостями; на 10% – станом охорони здоров'я.

Завдання курсу лекцій – розглянути використовувані харчові продукти та сировину з точки зору хімічного складу, особливостей забруднення, можливостей виконання аналізу на вміст різних макро- та мікроелементів. Як об'єкти вибрано рослинність, харчові продукти, описано їх хімічний склад та форми знаходження елементів у них. Розглянуто вимоги до пробовідбору харчових продуктів та сировини і підготовки лабораторної проби до аналізу. Охарактеризовані загальні визначення для переважної більшості продуктів, показано, які визначення проводять для окремих груп продуктів. Охарактеризовано найбільш небезпечні забруднювачі продуктів та наведено принципи нормування забруднювачів. Розглянено аналіз найбільш небезпечних речовин у харчових продуктах. Звернено увагу на використання відомих хімічних, фізико-хімічних та сучасних хроматографічних методів аналізу об'єктів довкілля, на експресні методи аналізу повітря, застосування автоматичних аналізаторів, тест-методів аналізу.

Посібник рекомендований студентам хімічного факультету та студентам екологічних спеціальностей, які ознайомлені з суттю хімічних та фізико-хімічних методів аналізу.

# 1. ХАРЧОВИЙ ПРОДУКТ, ХАРЧОВА СИРОВИНА. ВПЛИВ ХАРЧУВАННЯ НА ЗДОРОВ'Я ЛЮДИНИ

## 1.1. Вплив харчування на здоров'я людини

Одним із чинників впливу довкілля на здоров'я людини є якість харчової продукції. *Недоїдання, недостатнє харчування та незбалансованість* харчування викликають хворобливі зміни організму людини. Харчування впливає на *статус людини*. Статус людини поділяють на 4 групи:

- *звичайний* - харчування відповідає рекомендованим нормам;
- *оптимальний* – харчування за спеціальними нормами для окремих категорій (полярники, космонавти);
- *надлишковий* статус – надходження в організм надлишку продуктів та енергії;
- *недостатній* – недостатня якість та кількість їжі.

До *захворювань, пов'язаних з харчуванням* (табл.1.1), відносять:

- хвороби *недостатнього харчування* – дистрофія; вітамінна недостатність (цинга, пеларга, рахіт); мінеральна недостатність (зоб, карієс, рахіт, гіпохромна анемія);
- хвороби *надмірного харчування*: енергетичного (ожиріння); білкового (подагра), жиру-ліпоїдного (атеросклероз); вітамінного (гіпервітаміноз Д).
- До *аліментарно-залежних* захворювань відносяться цукровий діабет, ішемічну хворобу серця, гіпертонічну хворобу, захворювання печінки та жовчних шляхів, захворювання шлунку та дванадцятипалої кишки;
- *Харчовим отруєнням* називають захворювання, викликане *токсинами*, які є білковими речовинами, що виділяються мікроорганізмами. Токсин ботулізму є найсильнішим токсином (смертельна доза становить 0,1-1,0 мкг), він розвивається в анаеробних умовах і може бути у консервованих у домашніх умовах харчових продуктах (м'ясних консервах, що пройшли недостатню теплову обробку, грибах). Стафілококове отруєння спричинене ентеротоксинами, які утворились у забруднених стафілококами м'ясних та кондитерських виробів.

*Мікотоксини* є продуктами метаболізму мікроскопічних грибків плісені. На даний час відомі понад 250 видів грибків, що виробляють сотні мікотоксинів. Вони можуть викликати гострі отруєння (мікотоксикози), які супроводжуються конвульсіями, галюцинаціями, може виникнути гангрена. Грибками *Claviceps purpurea* вражаються вироби з зараженого зерна, *Fusarium tricinatum* вражаються злаки, що перезимували в полі (виникають кровотечі). При постійному потраплянні в організм мікотоксинів з'являються хронічні захворювання – ураження нирок, печінки, ракові захворювання. Афлатоксини, понад 15 видів, найчастіше зустрічаються в арахісі, в інших горіхах. Вони мають властивість зв'язуватися з молекулами білків, афлатоксин В1 має виражену канцерогенну дію. Вони потрапляють в організм худоби з кормами, а з продуктами тваринного походження – в організм людини.

- *Харчова інфекція* виникає внаслідок потрапляння з харчовими продуктами тваринного походження шкідливих мікроорганізмів, наприклад, сальмонельоз. Забруднюються продукти, коли їх виготовляють в антисанітарних умовах вдома.
- Харчування, яке призводить до *порушення ферментних процесів*, зниження імунобіологічної реактивності та імунного статусу організму.

Таблиця 1.1 Клінічні ознаки у людини, обумовлені недоліками харчування

<i>Білкова та енергетична недостатність</i>	
Стан	Клінічні ознаки
Білкова недостатність	Витончення м'язів, блідість шкіри і слизових оболонок, анемія, уповільнення росту дітей випадання волосся; втомлюваність, запаморочення.
Білково-енергетична недостатність	Швидка фізична та психічна втомлюваність; відчуття холоду, оніміння кінцівок, відчуття постійного голоду, спраги; збільшене сечовиділення, закрепи; глибокі зморшки на обличчі, шиї, кінцівках; пониження температури тіла; брадикардія, пониження кров'яного тиску; порушення функції статевої системи; гіпохромна анемія, лейкопенія, тромбоцитопенія.
<i>Недостатній вміст макро- та мікроелементів</i>	
Елемент	Клінічні ознаки
<i>Ферум</i>	Блідість шкіри та слизових оболонок і нігтів, ламкість і випадіння волосся, смуги на нігтях, тріщини в куточках рота; запаморочення, поява плям перед очима; тахікардія, задуха; сонливість, оніміння кінцівок, понижена витривалість до фізичних навантажень; зменшення апетиту та спотворення смаку (бажання їсти крейду)
<i>Купрум</i>	Затримка росту дітей; блідість шкіри, набряки навколо очей; подразливість; тривалі проноси; гіпохромна анемія
<i>Цинк</i>	Затримка росту та статевого розвитку дітей; збільшення печінки, селезінки; погіршення загоєння ран
<i>Кальцій</i>	Карієс та витончення емалі зубів; остеопороз, деформація кісток; рахіт у дітей.
<i>Калій</i>	М'язова слабкість, апатія, сонливість, зниження сечовиділення, закрепи; брадикардія, артеріальна гіпотонія, аритмія
<i>Магній</i>	Емоційна нестабільність, збудження, страх; судоми, серцева аритмія, гіпертонічні кризи
<i>Вітамінна недостатність</i>	
Вітамін	Клінічні ознаки
<i>Аскорбінова кислота (вітамін С)</i>	Ціаноз губ, носа, нігтів, синюшність ясен, набухання міжзубних сосочків, їх кровоточивість; блідість і сухість шкіри; гіпотермія; втомлюваність, простуди
<i>Тіамін (вітамін В<sub>1</sub>)</i>	Фізична та психічна втомлюваність, біль ніг під час ходьби, втрата апетиту, закрепи; тахікардія
<i>Рибофлавін (вітамін В<sub>2</sub>)</i>	Сухість і синюшність губ, рубці на них, тріщини в куточках рота, сухий червоний язик; світлобоязнь, кон'юнктивіт, блефарит.
<i>Піридоксин (вітамін В<sub>6</sub>)</i>	Затримка росту дітей; шлунково-кишкові розлади; підвищена збудливість, судоми; гіпохромна анемія; втрата апетиту та нудота; кон'юнктивіт, глосит, хейлоз
<i>Ціанкобаламін (вітамін В<sub>12</sub>)</i>	Блідість слизових оболонок, очей, сухий червоний язик; втрата апетиту, проноси, підвищена температура; анемія
<i>Нікотинова кислота (вітамін РР)</i>	Неврастенічний синдром (збудливість, безсоння, пригніченість, загальмованість); пронос, м'язовий біль, сухість і блідість губ; лущення, гуперкератоз та пігментація шкіри.

<i>Фолієва кислота</i> (фолацин)	Закрепи або проноси; сухість язика і його червоний колір, блідість слизових оболонок, особливо очей; підвищення температури.
<i>Ретинол</i> (вітамін А)	Блідість і сухість шкіри та її лущення, утворення вугрів та гноячків, сухість та смугастість нігтів, зроговілість шкіри на ліктях і колінах; кон'юнктивіт і блефарит очей, світлобоязнь
<i>Кальциферол</i> (вітамін Д)	Подразливість у дітей, занепокоєння, загальна слабкість, пітливість, затримка росту зубів; захворювання дихальних шляхів; втомлюваність, біль у м'язах, крихкість зубів.
<i>Токоферол</i> (вітамін Е)	М'язова гіпотонія та рання дистрофія; схильність жінок до частих абортів; ранні форми склерозу.
<i>Філохінон</i> (вітамін К)	У новонароджених кровотечі з носа, пупка, сечових шляхів, шлунково-кишкові і підшкірні крововиливи; у дорослих кровоточивість ясен і носа, шлунково-кишкові кровотечі, підшкірні крововиливи.

## 1.2. Експертиза харчових продуктів як захист здоров'я

*Основне завдання санітарно-епідеміологічної служби – здійснення контролю за якістю, харчовою та біологічною цінністю, безпекою продовольчої сировини та харчових продуктів для того, щоб продукція відповідала вимогам стандартів та санітарних норм.*

*Державний санітарно-епідеміологічний нагляд – діяльність органів, установ державної санітарно-епідеміологічної служби України з контролю за додержанням санітарного законодавства з метою попередження, виявлення, усунення шкідливого впливу небезпечних факторів на здоров'я людини.*

*У статті Закону України "Про забезпечення санітарного та епідеміологічного благополуччя населення" вказується, що підприємства, організації та громадяни, які виробляють, зберігають, транспортують та реалізують продукти харчування і продовольчу сировину, несуть відповідальність за їх безпеку для здоров'я і життя населення, за відповідність вимогам санітарних норм.*

*Експертиза проводиться у трьох основних випадках.*

- 1. Розробка документації при виготовленні зовсім нової продукції або продукції за новою технологією. Визначаються критерії безпеки продукції, її зберігання, критерії безпеки технології виробництва.*
- 2. Продукція, безпека виготовлення якої встановлена або не визначена, оскільки продукція є лише у вигляді дослідних зразків чи виготовлена з нової сировини.*
- 3. Продукція, що надійшла по імпорту, для якої встановлюють відповідність до вимог даної держави.*

*Інколи експертизу проводять у випадку виникнення харчових отруєнь.*

*В органах державної санітарно-епідеміологічної служби проводиться гігієнічна оцінка і контроль за використанням синтетичних матеріалів та виробів з них, які контактують з харчовими продуктами; харчової сировини та харчових продуктів.*

*Методи експертизи, об'єкти, завдання описані у Законі України "Про державну санітарно-гігієнічну експертизу".*

**Завдання експертизи** – визначити відповідність продукції до вимог санітарного законодавства, науково обґрунтувати та провести комплексне дослідження продукції, оцінити ефективність заходів щодо охорони здоров'я людини.

*Гігієнічний висновок* – офіційний документ, який засвідчує відповідність продукції до санітарно-гігієнічних вимог і є дозволом на виробництво та використання продукції в Україні.

*Термін розгляду матеріалів*, поданих на експертизу, складає не більше 20 днів, а саму експертизу проводять в *атестованих лабораторіях*.

**Порядок проведення експертизи** – відбір репрезентативної проби; лабораторне дослідження; оформлення висновку.

*Лабораторне дослідження* харчових продуктів проводиться відповідно до законодавчо встановлених вимог для відділів санепідемстанцій України, а висновки оформляють за відповідною формою згідно вимог нормативних документів.

*Експресний санітарний контроль* включає перелічені нижче показники.

- Якість миття посуду: температура, концентрація лугів, концентрація залишкового хлору у воді, якість миття посуду.
- Якість обробки рук.
- Якість обробки інструментів та обладнання.
- Умови виготовлення та зберігання страв: термічна обробка страв, температура холодильників, температура готових страв.
- Визначення наповнювачів у кулінарних виробках та свіжості жирів.

*Гігієнічні показники якості харчової продукції, виконувані санітарно-епідеміологічною службою*

- Вміст харчових добавок, нітратів, пестицидів, афлатоксину В<sub>1</sub> і патуліну, антибіотиків, нітросоамінів, важких металів.
- Мікробіологічні показники.
- Радіоактивні речовини (<sup>131</sup>J, <sup>134</sup>Cs, <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr).
- Вітаміни та калорійність страв.
- Хімічний склад страв.

**Експертний висновок** містить таку інформацію про продукти:

- органолептичні властивості продукту;
- енергетична та харчова цінність;
- вміст сполук Zn, Cu, Pb, Cd, Hg, As;
- вміст харчових добавок;
- вміст нітратів;
- вміст пестицидів;
- вміст гормональних препаратів; вміст мікотоксинів та антибіотиків;
- вміст радіонуклідів.

**Контроль за вмістом радіонуклідів у продуктах харчування і сировині**

При вивченні дії *випромінювання* на організм людини було встановлено такі особливості: 1) навіть незначна кількість поглиненої енергії іонізуючого випромінювання спричинює глибокі біологічні зміни в організмі; 2) існує прихований період дії іонізуючого випромінювання на організм; 3) випромінювання викликає генетичні зміни в живому організмі; 4) різні органи живого організму

мають різну чутливість до випромінювання; 5) окремі організми неоднаково реагують на опромінювання; 6) вплив опромінювання залежить від тривалості його дії. Одноразове опромінювання великою дозою спричинює глибокі зміни.

Радіоактивні речовини потрапляють в організм людини при вдиханні зараженого повітря, з їжею чи водою, крізь шкіру, відкриті рани. Якщо радіонукліди, які потрапили в організм, містять елементи, що їх споживає людина з їжею (натрій, калій, хлор, кальцій, ферум, манган, йод та ін.), то вони достатньо швидко виводяться з організму.

Елементи, які акумулюються у м'яких тканинах організму, легко виводяться. Такі ізотопи, як радій, уран, плутоній (джерела  $\alpha$ -випромінювання), стронцій, ітрій (переважно  $\beta$ -випромінювання), цирконій ( $\gamma$ -випромінювання) відкладаються в кістках у вигляді хімічно зв'язаних сполук з кістковою тканиною і тому важко виводяться з організму. Деякі речовини (пектини, барвники) утворюють нерозчинні сполуки зі стронцієм, кобальтом, плумбумом, кальцієм та іншими важкими металами. Ці сполуки не перетравлюються і виводяться з організму. Отже, такі речовини у продуктах виконують радіозахисну функцію. Тому пектин та пектиновмісні продукти (чорна смородина, агрус, полуниця та ін.) використовують у спеціальному харчуванні для виведення радіоактивних елементів з організму.

Первинним процесом дії радіоактивних речовин в організмі людини є іонізація. Збуджена при цьому енергія іонізуючого опромінювання передається на різні речовини організму людини, речовини розпадаються, дисоціюють. Це так звана пряма дія на прості або складні речовини організму людини.

Більш негативною є непряма дія іонізуючого випромінювання – радіаційно-хімічні зміни у розчиненій речовині, спричинені продуктами радіолізу (розпаду) води. В організмі людини міститься 60-70% води. У результаті іонізації молекул води під впливом радіоактивних речовин утворюються вільні радикали гідрогенпероксиду ( $\text{HO}_2\cdot$ ) та гідрогенпероксид ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), які є сильними окисниками і мають високу хімічну активність. Радикали вступають у реакції з білками, ферментами та іншими структурними елементами біологічної тканини, що призводить до зміни біологічних процесів в організмі. Як результат, порушуються процеси обміну, пригнічується активність ферментних систем, затримується ріст тканин, виникають нові хімічні сполуки – токсини, що отруюють організм. Споживання продуктів, які містять радіонукліди в межах допустимих рівнів, затверджених Головним державним санітарним лікарем України, не є безпечним для організму людини.

### **Вимоги до експертної оцінки продуктів за наявністю радіонуклідів**

Використовують такі одиниці радіоактивності – Кюрі, Беккерель, Грей.

Питому активність радіонуклідів у харчових продуктах в сумарній кількості можна виражати в одиницях кюрі (Ки). *1 Ки - це одиниця активності радіоактивних речовин, яка означає активність препарату певного ізотопу, в якому за 1 сек утворюється  $3,7 \cdot 10^{10}$  актів розпаду.* Похідними одиницями є мілікюрі ( $1 \text{ мКи} = 1 \cdot 10^3 \text{ Ки}$ ), мікрокюрі ( $1 \text{ мкКи} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Ки}$ ), нанокюрі ( $1 \text{ нКи} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ Ки}$ ), пікокюрі ( $1 \text{ пКи} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ Ки}$ ), кілокюрі ( $1 \text{ кКи} = 1 \cdot 10^3 \text{ Ки}$ ), мегакюрі ( $1 \text{ МКи} = 1 \cdot 10^6 \text{ Ки}$ ).

За Міжнародною системою одиниць *радіоактивність* визначають у беккерелях (Бк). *Один Бк - це активність такої кількості радіоактивних речовин, в якій за 1 сек утворюється один ядерний розпад або 0,027 нКи.*

*Поглинута доза випромінювання.* З урахуванням фактичного споживання продуктів, води добовий рівень активності радіоактивних речовин дорослих і дітей становить  $(2,5 - 3,5) \cdot 10^{-7}$  Кі за добу, що відповідає середній розрахунковій граничній кількості добового надходження активності  $3,0 \cdot 10^{-7}$  Кі ( $1,1 \cdot 10^{-5}$  Кі на рік) або річній дозі 5 бер. Один бер - енергія будь-якого виду випромінювання, увібрана 1 г тканини, при якій спостерігається той самий біологічний ефект, що і при поглиненій дозі в 1 рад фотонного випромінювання.

Один рад дорівнює 0,01 Дж/кг. Використовують також похідні одиниці: мілібер (мбер),  $1 \text{ мбер} = 1 \cdot 10^{-3}$  бер; мікробер (мкбер),  $1 \text{ мкбер} = 1 \cdot 10^{-6}$  бер; нанобер (нбер),  $1 \text{ нбер} = 1 \cdot 10^{-9}$  бер. В одиницях СІ використовується одиниця зіверт (Зв),  
**1 Зв = 100 бер.**

*Грей (Гр) – одиниця поглинутої дози іонізуючої енергії, еквівалентна 1 Дж/кг.*

Державний гігієнічний норматив регламентує вміст радіонуклідів  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  в питній воді та продуктах харчування. Державні норми встановлені виходячи з того, що вміст радіонуклідів  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  в продуктах харчування і питній воді не має перевищити річну ефективну дозу внутрішнього опромінення **1 мЗв**.

Продукт вважається придатним до реалізації і споживання, якщо

$$\frac{C(^{137}\text{Cs})}{\text{ДР}(^{137}\text{Cs})} + \frac{C(^{90}\text{Sr})}{\text{ДР}(^{90}\text{Sr})} < 1,$$

де  $C_{\text{Cs}}$  і  $C_{\text{Sr}}$  – результат вимірювання питомої активності радіонуклідів  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  у харчовому продукті, Бк/кг;

$\text{ДР}_{\text{Cs}}$  і  $\text{ДР}_{\text{Sr}}$  – допустимі рівні вмісту  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  для харчового продукту (Бк/кг або Бк/л).

**Експертизу за наявністю радіонуклідів** проводять у радіологічних лабораторіях санітарно-епідеміологічної служби.

- Визначають уміст у продуктах харчування та об'єктах довкілля ізотопів  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ .
- Визначають об'ємну та питому активність  $\beta$ -випромінювання в продуктах харчування та довкіллі.
- Визначають радіонуклідний склад проби методами  $\gamma$ -спектрометричного аналізу.
- Вимірюють потужність експозиційної дози зовнішнього  $\gamma$ -випромінювання на забрудненій поверхні  $\beta$ -випромінюючими нуклідами в одній точці.
- Визначають індивідуальну дозу зовнішнього опромінення людини термолюмінесцентним методом.

**Кількість зразків продуктів**, які відбирають для аналізу залежить від величини партії і маси проби:

1 кг–500 кг – 1 зразок;	500 кг–3 т – 2 зразки;
3 т –5 т – 3 зразки;	5 т–10 т – 5 зразків;
10 т–20 т – 6 зразків;	більше 20 т – 10 зразків.

Дослідження продукції проводиться в *пунктах постійного радіаційного контролю (ППКР) та пунктах постійного контролю (ПКР)*. Відбір проводять протягом року: щоквартально, щомісяця, раз на півріччя. Проводиться  $\gamma$ -спектроскопія проб, в окремих випадках визначають сумарну  $\beta$ -активність.

### 1.3. Харчові продукти, їх якість

**Харчовий продукт** – будь-який продукт, що в натуральному вигляді або після відповідної обробки вживається людиною в їжу або для пиття.

**Продовольча сировина** – продукція рослинного, тваринного, мінерального, синтетичного чи біотехнологічного походження, що використовується для виробництва харчових продуктів.

Якість харчової продукції визначається харчовою цінністю та безпекою.

**Харчова цінність** – сума всіх корисних властивостей продуктів, які забезпечують фізіологічну потребу людини в основних необхідних речовинах та енергії.

**Якість харчового продукту** – сукупність властивостей харчового продукту, що визначає його здатність забезпечувати потреби організму людини в енергії, поживних та смако-ароматичних речовинах, безпеку для здоров'я, стабільність складу і споживчих властивостей протягом терміну придатності до споживання.

**Безпека харчових продуктів** – відсутність токсичної, канцерогенної, мутагенної, алергенної та іншої несприятливої для організму людини дії харчових продуктів при споживанні у загальноприйнятних кількостях (встановлено Міністерством охорони здоров'я). Безпека харчової продукції гарантується встановленням і дотриманням регламентованого рівня вмісту (ГДК) забруднювачів, а також природних токсичних речовин, притаманних даному продукту, які є небезпечними для здоров'я. **ГДК ксенобіотиків** є лише частковим нормативом і пов'язане з допустимою добовою нормою (ДДД мг/кг маси тіла людини).

**Небезпечний чинник** – хімічний, фізичний, біологічний чинник, що впливає або за певних умов може впливати негативно на здоров'я людини. Такими чинниками є агрохімікати, солі важких металів, токсичні органічні та неорганічні речовини; харчові отруєння; біологічні процеси.

За придатністю для споживання продукт поділяється на декілька груп.

- **Придатний для харчування без обмежень.** Це повноцінний продукт, безпечний для здоров'я з хорошими органолептичними властивостями, відповідає гігієнічним нормам.
- **Придатний для харчування, але пониженої якості.** Неповністю відповідає вимогам гігієнічних показників або має певні недоліки (наприклад, підвищена кислотність сметани). Споживання таких продуктів обмежене для дітей і людей похилого віку.
- **Умовно придатний продукт.** Його використання неможливе без попередньої обробки. Лише потім можна його споживати, але згідно рекомендацій.
- **Недоброякісний продукт** має низку недоліків. За узгодженням з ветеринарно-санітарними службами він може йти на корм худобі або підлягає утилізації.
- **Фальсифікований харчовий продукт.** Натуральні властивості продукту змінені з метою обману (недозрілі кавуни забарвлювали ін'єкцією розчином калій перманганатом; харчова сода з домішкам). Їх утилізують, іноді використовують для худоби.
- **Продукти-сурогати.** Харчові продукти, вироблені з метою заміни натуральних, однак поступаються останнім харчовою цінністю, хоча зовнішнім виглядом, запахом, смаком не відрізняються від натуральних.

**Сировина і продукти** *поділяються на 9 груп:*

1. М'ясо та продукти з нього, птиця, яйця.
2. Риба і продукти з неї, інші продукти моря.
3. Молоко і молочні продукти.
4. Хлібобулочні та мукомольно-круп'яні вироби.
5. Цукор і кондитерські вироби.
6. Овочі, плоди і ягоди та продукти їх переробки.
7. Жирові продукти.
8. Напої та продукти бродіння.
9. Інші продукти.

**Контрольні запитання**

1. Дайте поняття здоров'я людини.
2. Як впливає харчування на статус людини?
3. Які захворювання пов'язані з харчуванням людини?
4. У чому різниця понять харчового отруєння і харчової інфекції?
5. Хто проводить експертизу харчової продукції, які терміни її проведення та які етапи?
6. Які показники містить експертний висновок про проведену хімічну експертизу продуктів?
7. У яких випадках необхідне проведення експертизи харчових продуктів?
8. Які показники визначають у продуктах під час експертизи на вміст радіонуклідів?
9. Охарактеризуйте поняття харчового продукту, його цінності, якості, безпеки.
10. Охарактеризуйте поняття харчової сировини.
11. Що таке небезпечний чинник у продуктах та як за придатністю до споживання поділяються продукти?
12. перелічіть основні групи харчових продуктів.

## 2. ХАРЧОВІ ДОБАВКИ У ПРОДУКТАХ ХАРЧУВАННЯ

### 2.1. Типи харчових добавок та нормативні акти до їх застосування

**Харчовими добавками** можуть бути природні або синтезовані речовини, які навмисно вводяться до продуктів харчування з метою надання їм необхідних властивостей (наприклад, органолептичних, технологічних). Вони не вживаються самостійно у вигляді харчових продуктів або звичайних компонентів їжі.

Застосування харчових добавок регламентується на законодавчому рівні.

#### **Санітарні правила і норми застосуванню харчових добавок**

1. Харчові добавки можуть залишатися у харчових продуктах у повному обсязі або у вигляді речовин, які утворюються після хімічної взаємодії добавок з компонентами продуктів харчування.

2. Санітарні правила і норми щодо застосування харчових добавок (СанПіН) *не поширюються на забруднюючі речовини* (контаміанти), які ненавмисно потрапляють до продуктів харчування під час вирощування рослин та тварин або агротехнічних та ветеринарних заходів, при виготовленні, приготуванні, упакуванні, зберіганні, транспортуванні та реалізації харчових продуктів внаслідок контакту з обладнанням, тарою, зовнішнім середовищем; на живі мікроорганізми, їх токсини, механічні домішки.

3. Застосування та реалізація харчових добавок повинні здійснюватися з дозволу МОЗ України. *Заборається ввезення та реалізація продуктів харчування, які не відповідають вимогам санітарного законодавства України*, в тому числі тих, що вироблені з використанням речовин, які не дозволені як харчові добавки.

4. Використання харчових добавок не повинно збільшувати ступінь ризику несприятливого впливу продукту на здоров'я споживача, змінювати споживні властивості харчових продуктів (за винятком деяких продуктів спеціального та дієтичного призначення).

*Не дозволяється застосування харчових добавок з метою приховування зіпсованості або недоброякісності сировини або готового продукту.*

5. Введення нових харчових добавок до продуктів або зміна умов їх застосування є виправданим, коли це спрямовано на досягнення вказаних нижче цілей і коли таких не можна досягнути іншими технологічно доцільними засобами:

а) зберігання природних властивостей та харчової цінності продукту; зниження харчової цінності можливе у випадках, що передбачені технологією виробництва спеціальних та дієтичних продуктів;

б) збільшення терміну зберігання, якості та стабільності продукту або поліпшення його органолептичних властивостей за умови, якщо не змінюється суть харчового продукту, не вводиться в оману споживач та не збільшується ризик шкідливого впливу продукту на здоров'я у порівнянні з засобами, які застосовуються;

в) поліпшення умов підготовки, оброблення, розфасування та інших виробничих процесів, пакування, транспортування та зберігання продуктів харчування. При цьому використання харчових добавок не повинно сприяти приховуванню вад сировини або змін в продукті, що виникають внаслідок недотримання встановлених технологічних регламентів та санітарних норм і правил на кожному етапі виробництва.

6. Харчові добавки повинні застосовуватися при виробництві харчових продуктів у *мінімально необхідній кількості*, не більшій за встановлений максимально допустимий рівень (МДР).

*Максимально допустимі рівні* для харчових добавок означають найбільшу допустиму кількість харчових добавок, що може додаватися або знаходитися в харчовому продукті, незалежно від того, чи додана вона до нього безпосередньо, чи у складі іншого продукту (напівфабрикату), який вводиться згідно з рецептурою при виготовленні готового продукту. МДР харчових добавок у продукті, розраховані як хімічні сполуки, або елементи, або інакше означені речовини, наводяться в *мг/кг готового продукту* чи напівфабрикату. Для харчових добавок, що не становлять загрози для здоров'я людини навіть у великих дозах, граничний вміст добавки визначається технологічними інструкціями (ТІ) і не потребує спеціальних методів інструментального контролю вмісту в готовому продукті харчування.

7. Склад та ступінь чистоти речовин, що використовуються як харчові добавки, визначаються технічною документацією до кожного виду харчових добавок за погодженням з МОЗ України.

8. Використання харчових добавок дозволене Головним державним санітарним лікарем України на підставі позитивного висновку державної санітарно-гігієнічної експертизи. Впровадження у виробництво дозволених харчових добавок на окремих підприємствах здійснюється під контролем установ державної санітарно-епідеміологічної служби на місцях.

11. Методи ідентифікації та визначенню добавок у продуктах харчування регламентуються спеціальними документами загального або відомчого характеру.

12. Вимоги цих СанПіН поширюються на харчові добавки та продукти з ними, які *надходять для реалізації на територію України*, виробляються на підприємствах харчової промисловості та громадського харчування незалежно від їх відомчої належності, підпорядкування та форми власності.

13. Питання про використання харчових добавок та їх сумішей, що не включені до переліку, повинно вирішуватися виключно Міністерством охорони здоров'я України.

14. *На споживчій упаковці харчових продуктів, виготовлених із застосуванням харчових добавок, необхідно вказувати назву кожної харчової добавки* (хімічну чи торговельну назву або міжнародний символ).

15. Можливість використання, порядок реалізації або утилізації продукції, яка за типом, кількістю та призначенням харчових добавок не відповідає вимогам цих СанПіН, визначається Міністерством охорони здоров'я України.

16. Дозвіл обмежений, умовний або необмежений в часі на застосування харчової добавки, а також зміни в умовах її застосування, видається Міністерством охорони здоров'я України. При розгляді допустимих концентрацій добавки (або продуктів її взаємодії з компонентами харчових продуктів) у продукті харчування *враховуються результати токсикологічних та інших біологічних випробувань речовини*, сумарне добове надходження добавки до організму людини з усіх джерел; беруть до уваги наявні рекомендації щодо рівня вмісту добавки в продукті та прийнятного добового надходження її в організм людини з їжею, які містяться в офіційних матеріалах Всесвітньої Організації Охорони Здоров'я.

17. Клопотання про дозвіл на використання нової добавки повинно містити такі обов'язкові матеріали:

а) детальну характеристику речовини, що пропонується для використання у вигляді харчової добавки: фізико-хімічні властивості, спосіб отримання, вміст напівпродуктів, домішок, ступінь очищення, діючі нормативи (ДСТ, ТУ та інші) або проекти аналогічних документів;

б) детальне обґрунтування мети та необхідності застосування нової речовини, її переваг перед способами, що вже використовуються для досягнення того ж технологічного ефекту;

в) проект технологічної інструкції по виробництву продукту та проведення технологічного процесу, пов'язаного з застосуванням харчової добавки, в якій слід відобразити спосіб застосування та кількісний вміст добавки у кінцевому продукті;

г) перелік продуктів, в яких може бути присутня харчова добавка;

д) коло споживачів продукту, виготовленого з застосуванням харчової добавки;

е) методи визначення харчової добавки або продуктів її перетворення в харчовому продукті повинні бути специфічними та достатньо чутливими.

У випадку використання імпортованих харчових добавок подаються також документи про їх склад та дозвіл органів охорони здоров'я на використання в країні-експортері.

18. Перелік харчових добавок, дозволених до використання при виробництві продуктів харчування або для продажу споживачеві, підлягає систематичному перегляду з урахуванням поточної інформації.

Спеціальним розпорядженням Міністерства охорони здоров'я України дозвіл на використання харчової добавки може бути відкликаний або змінені умови її застосування в разі отримання нової інформації про цю харчову добавку.

19. Відповідальність за дотримання СанПіН покладається на керівників підприємств, які випускають продукти харчування з застосуванням харчових добавок, а також керівників підприємств громадського харчування та торгівлі.

Особи, які винні в порушенні діючих СанПіН, несуть персональну дисциплінарну, адміністративну та кримінальну відповідальність згідно з чинним законодавством.

20. За якість харчових добавок та дотримання даних СанПіН відповідальність несуть господарюючі суб'єкти, які виготовляють харчові добавки.

*Нагляд та вибірковий контроль за додержанням Санітарних норм і правил по застосуванню харчових добавок при виробництві та використанні харчових добавок здійснюється санітарно-епідеміологічною службою на місцях згідно з санітарним законодавством.*

*Отже, харчові добавки – це група речовин природного або штучного походження, які свідомо вносять у харчові продукти з метою підвищення їхньої якості або покращення технологічних властивостей під час обробки для вдосконалення технології приготування їжі, виготовлення продуктів спеціального призначення з характерними органолептичними показниками і відповідними властивостями.*

*Не застосовують добавок для продуктів дієтичного харчування та спеціального харчування. Заборонено їхнє вживання з метою маскування недоброякісного продукту. Не можна застосовувати добавки, якщо такий самий*

*ефект можна досягти технологічним шляхом.* Продукти, що не підлягають забарвленню: всі мінеральні води, борошно, крохмаль, хліб і вироби, макаронні вироби, томатна паста і соус, консерви з томатів, риба, молюски, ракоподібні та ін.

Добавки повинні бути безпечними і не загрожувати здоров'ю людини при тривалому використанні. Допустимі добавки, які не здатні до кумуляції або до перетворення в організмі з нетоксичної у токсичну форму.

Комісія ФАО/ВООЗ до категорії добавок включає будь-яку речовину, яка не використовується в їжу за нормальних умов, спеціально добавлена для технологічної цілі, для поліпшення зберігання, транспортування продукції.

На споживчій упаковці повинно бути вказано, яку використовують добавку (хімічна формула або торговельний символ).

Оскільки постійно з'являються нові добавки, перелік їх систематично переглядається і поповнюється. На сьогоднішній день він включає декілька сотень речовин. З них приблизно половина – натуральні, решта – синтетичні. В різних країнах світу на сьогодні використовують біля 500 харчових добавок. До них відносять барвники, консерванти, регулятори кислотності, антиоксиданти, стабілізатори, емульгатори та інші.

Нешкідливість харчових добавок обумовлена тим, що кожен харчову добавку ретельно вивчили перед застосуванням на токсичність. Однак при великих дозах добавок інколи спостерігаються негативні наслідки. Всього ФАО/ВООЗ дозволяє 23 найменування добавок з відповідним маркуванням

#### **Перелік харчових добавок за призначенням.**

- |                           |   |
|---------------------------|---|
| 1. Барвники.              | 13. Агенти для обробки борошна та поліпшувачі борошна і хліба |
| 2. Консерванти            | 14. Наповнювачі   |
| 3. Регулятори кислотності | 12. Підсилювачі смаку і аромату                               |
| 4. Антиоксиданти          | 16. Запахні речовини  |
| 5. Емульгатори            | 17. Підсолоджувачі  |
| 6. Стабілізатори          | 18. Ферментні препарати                                       |
| 7. Загущувачі             | 19. Органічні розчинники                                      |
| 8. Модифіковані крохмалі  | 20. Розчинники-носії  |
| 9. Желюючі агенти         | 21. Сорбенти, освітлювачі                                     |
| 10. Глазуруючі агенти     | 22. Консервуючі гази  |
| 11. Зволожувачі           | 23. Пропеленти  |
| 12. Антиспікаючі агенти   |   |

#### **Класифікації добавок за технологічним призначенням:**

- *для формування товарних властивостей* – барвники, ароматизатори, смакові добавки. Ці добавки забезпечують необхідний зовнішній вигляд і органолептичні властивості продукту: барвники (посилюють і відновлюють колір продукту); добавки, які покращують консистенцію продукту. До них відносяться стабілізатори (сприяють підвищенню в'язкості продукту);
- *для покращення технологічного процесу виготовлення продукту* – прискорювачі процесу, розпушувачі, фіксатори міоглобіну, емульгатори (створюють однорідну суміш продуктів, що не змішуються – наприклад, води і масла);

- харчові добавки, які *попереджують псування продуктів*. Це антимікробні засоби – хімічні і біологічні, які підвищують терміни зберігання і захищають продукт від бактерій, а також антиоксиданти, які перешкоджають псуванню продукту.

#### **Класифікації добавок за товарознавчими ознаками:**

1. регулятори смаку – підсолоджувачі, ароматизатори, смакові;
2. регулятори консистенції – згущувачі, гелеутворювачі, стабілізатори, емульгатори, розріджувачі;
3. поліпшувачі вигляду – барвники, відбілювачі;
4. регулятори зберігання – консерванти. антиоксиданти;
5. інші добавки – харчові волокна.

#### **Позначення харчових добавок**

Добавки позначаються літерою “Е” і відповідним числом, які схвалені Європейською спільнотою як безпечні харчові добавки. Для кожної з добавок відомі: *МДР (максимально допустимий рівень)*, *ДДД (допустима добова доза)*, *ДДС (допустиме добове споживання)*. Крім того вказується концентрація (мг/кг, мг/л), а на Заході – *ppm (parts per million)* – частки від мільйону: **1 ppm=1 мг/кг**. Може бути вказана індивідуальна речовина або групова назва: консервант, емульгатор, синтетичний барвник.

- *E100-I182* (Барвники) - підсилюють або відновлюють колір продукту.
- *E200-I299* (Консерванти) - підвищують термін зберігання продуктів, захищаючи їх від мікробів, грибків, бактеріофагів, хімічні добавки, що стерилізують, при дозріванні вин.
- *E300-I399* (Антиоксиданти) - захищають від окиснення, гіркнення жирів.
- *E400-I499* (Стабілізатори, згущувачі) - зберігають задану консистенцію.
- *E500-I599* (Емульгатори) - створюють однорідну суміш фаз, які між собою не змішуються, наприклад, води й олії.
- *E600-I699* (Підсилювачі смаку й запаху).
- *E900-I999* (Піногасники) - попереджають або знижують утворення піни. У ці групи, а також у нову групу - E1000 - входять глазуруючі речовини, підсоложувачі, розпушувачі й інші добавки. Цей вид добавок повністю заборонений в Україні.

#### *Є харчові добавки, заборонені в Україні*

- E121 - Барвник червоний цитрусовий 2.
- E123 - Червоний амарант.
- E240 - Консервант формальдегід.

#### *Небезпечні харчові добавки:*

- викликають злоякісні пухлини: E103, E105, E121, E123, E125, E126, E130, E131, E142, E152, E210, E211, E213-217, E240, E330, E447.
- викликають захворювання шлунково-кишкового тракту: E221-226, E320-322, E338-341, E407, E450, E461-466.
- алергени: E230-232, E239, E311-313.
- викликають хвороби печінки й нирок : E171-173, E320-322.

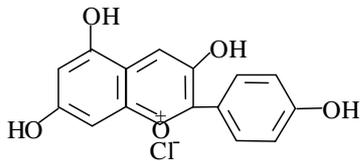
Харчові добавки бувають *природними* (E330 – лимонна кислота, E160 – каротин, E400 – альгінат натрію, виділений з морських водоростей), *натуральними, наближеними до натуральних, синтетичними* (штучними). Натуральні отримують із фруктів, квітів, листя рослин. Їх сушать, дистилюють, чавлять. Недолік натуральних ароматизаторів – недовговічність, бо вони розкладаються при температурі, вищій за 50°C, є дорогі. Найбільш поширеною штучною ароматичною добавкою є етилванілін (замінник ванілі й ваніліну).

## 2.2. Особливості хімічного складу харчових добавок

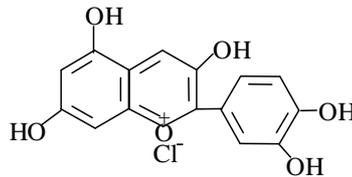
### Харчові барвники

**Натуральні барвники.** *Кармін, одержаний з комахи кошенілі. Бетанін червоний буряковий* – барвник, нестійкий до нагрівання та дії світла, зберігає свій колір в інтервалі рН 2-7. Він використовується для забарвлення молочних продуктів без обмеження.

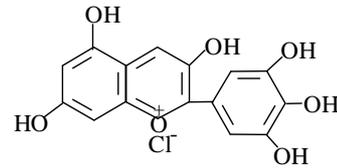
*Антоціани* найбільш поширені в рослинному світі після хлорофілу, їхня назва походить від грецького "антос" – квітка, "ціанос" – голуба. Добувають антоціани з винограду, чорної смородини. Приклади антоціанів показані нижче:



*пеларгонідин*



*ціанідин*



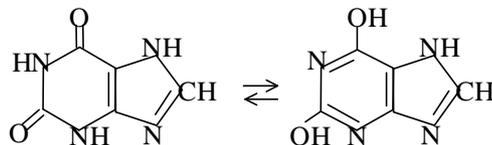
*дельфінідин*

Підкислений барвник червоного кольору, а в нейтральному і лужному середовищі змінює колір на синій.

*Куркумін (жовтий імбир)* має яскраво-жовтий колір і характерний аромат, його отримують екстракцією з кореня куркуми довгої. Куркумін частково піддається метаболізму, а решта виводиться з організму. ДДС 0-0,1 мг/кг маси тіла.

*Рибофлавін (вітамін В<sub>2</sub>)* – оранжево-жовтий барвник. Він на світлі розкладається, однак стійкий до підвищення температури.

*Флавоноїди* – пігменти квітів і плодів. Деякі з них недостатньо вивчені (жовті та оранжеві). *Кантаксантин* використовують для забарвлення ковбас (МДР 30 мг/кг). Ксантини відносяться до гетероциклічних сполук, існують у двох таутомерних формах. *Ксантин*:



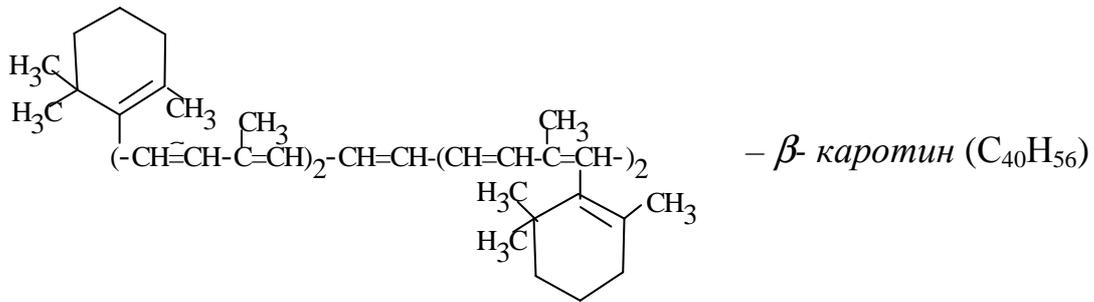
Флавоноїди є *фенольними водорозчинними сполуками*, деякі мають Р-вітамінну активність, проявляють антимікробну дію.

*Лютеїн* одержують з люцерни або чорнобривців, він стійкий до світла і застосовується для забарвлення продуктів у жовтий колір.

*Шафран* отримують з квіток ірису. Він має *дуже інтенсивний жовтий колір* і приємний смак.

*Хлорофіл*:  $\alpha$ -хлорофіл – синьо-зелений,  $\beta$ -хлорофіл – жовто-зелений.

*Каротини*: ациклічний; з одним чи двома циклами ( $\alpha$ - і  $\beta$ - каротин).



У  $\alpha$ -каротину подвійний зв'язок у кільці розташовується в іншому положенні, а у  $\gamma$ -каротину відсутнє одне циклогексенове кільце. Це ненасичені полієнові барвники, які можуть бути частково окиснені і при цьому знебарвлюються. Рекомендована доза каротину – 5,2-6 мг/добу.

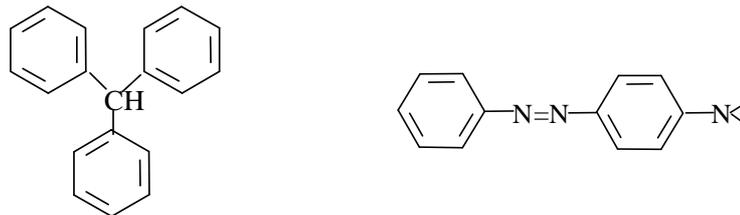
*Біксин* і *норбіксин* (екстракт оболонки насіння аннато,  $C_{25}H_{30}O_4$ ). Ними забарвлюють маргарин, масло. Однак ці барвники мають *небезпечну побічну дію*.

*Капсорубін* і *капсантин* (масло смоли паприки), розчинні в олії.

*Лікопін*  $C_{40}H_{56}$  – барвник плодів червоних помідорів. Крім того він міститься в плодах шипшини, абрикосів, кавунів, грейпфрутів, хурми.

*Вугілля, вугілля рослинне* – чорний барвник.

**Синтетичні барвники** – переважно трифенілметанові та азобарвники:



Нижче наведені барвники, дозволені для використання.

Деякі азобарвники:

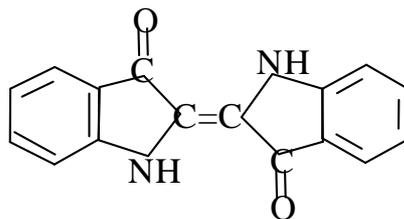
*азорубін, понсо 4R; червоний 2G* – застосовується для ковбасних виробів, що містять крохмаль. При метаболізмі вони перетворюються в дисульфофенолову кислоту та анілін, який призводить до утворення метгемоглобіну. *МДР* для ковбас становить 20 мг/кг та 100 мг/кг для прикрас; *тартразин* – непридатний для дитячого харчування, бо викликає гіперчутливість організму;

*хіноліновий жовтий; жовтий "сонячний захід"*.

Деякі трифенілметанові барвники:

*коричневий FK, коричневий HT*. Їх використовують для забарвлення копченої риби; *синій патентований У; діамінтовий синій FCF; зелений S, зелений міцний FCF*.

*Індигокармін* (натрієва сіль індигодисульфокислоти). Його отримують сульфуванням концентрованою кислотою *індиго*:



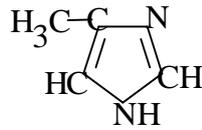
*Цукровий колер I* – темний продукт карамелізації цукру.

*Цукровий колер II* – його отримують з цукру за лужно-сульфідною технологією.

*Цукровий колер III* – отримують за аміачною технологією.

*Цукровий колер VI* – отримують з цукру за аміачно-сульфитною технологією.

Ці барвники містять *4-метилімідазол*



та азотовмісні гетероциклічні сполуки. ДДС 0-100 мг/кг маси тіла.

*Діамантовий чорний PN.*

*β-каротин синтетичний*, 0,2% розчин в олії, виготовляють мікробіологічним методом.

*Еритрозин* – ксантановий барвник. ДДС 0-0,1 мг/кг маси тіла.

*Неорганічні речовини як барвники:*

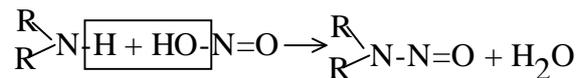
*оксиди та гідроксиди феруму* – жовтого, червоного, чорного кольору. Вони використовуються рідко, хоч не є шкідливими;

*TiO<sub>2</sub>* – білий пігмент. Легко виводиться з організму;

*Al, Ag, Au* – використовують для зовнішніх оболонок кондитерських прикрас.

### Фіксатори кольору

*KNO<sub>2</sub>* (E249) і *NaNO<sub>3</sub>* (E251). При дозріванні м'яса під дією денітрифікуючих бактерій нітрати перетворюються у нітрити та NO. Нітрит з міоглобіном м'язів сполучається і утворює *нітрозоміоглобін*:



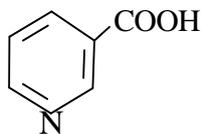
При нагріванні м'яса нітрозоміоглобін переходить у *нітрозохромоген яскраво-червоного кольору*.

МДР *NaNO<sub>2</sub>* – 150 мг/кг, а МДЗ (залишок) – 50 мг/кг. МДЗ для *NaNO<sub>3</sub>* – 30-50 мг/кг. ДДД – 0-0,4 мг/кг маси тіла.

*CuSO<sub>4</sub>* (E251) – барвник продуктів на молочній основі для дітей.

*Mg(OH)<sub>2</sub>* (E528) – використовується лише в деяких країнах.

*Нікотинова кислота* (E375) (β-піридинкарбонова кислота) не має абсолютного дозволу для використання.



### Запашні речовини (ароматизатори)

а) *Натуральні ароматизатори* – це препарати та окремі речовини, отримані винятково фізичним способом з рослинної сировини, іноді тваринних тканин.

б) *Натурально-ідентичні ароматичні речовини* – хімічно ідентичні до речовин, які містяться в натуральних продуктах, призначених для споживання.

в) *Штучні ароматичні речовини* - це такі речовини, які до цього часу не були ідентифіковані у натуральних продуктах.

Ароматичні *харчові есенції* є багатоконпонентними розчинами або суміші настоїв, спиртів, сиропів, екстрактів з натуральної сировини, ефірних масел, синтетичних запашних та інших органічних речовин, виготовлені промисловим способом на спеціалізованих підприємствах.

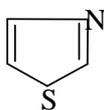
Залежно від концентрації запашних речовин у розчині есенції поділяються на *одно-, дво- і чотирьох кратні*.

До *ароматоутворюючих речовин* відносяться такі групи сполук:

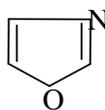
- *альдегіди* – ананасний альдегід, бензальдегід, коричний альдегід, фенілацетальдегід, цитраль, дециловий альдегід;
- *ефіри* – амілацетат, амілбутират, амілвалеріанат, бензилацетат, діізоаміловий ефір, метилантранілат, фенілетилацетат, етилпеларгоновий ефір, етилпеларгоновий ефір, етилацетат, етилформіат, етилсаліцилат, етилкапріат, етилнантат, етилфенілацетат, етилбутират, етилциннамат, ізоаміофоміат, етилбутарат;
- *спирти*, наприклад, бензиловий спирт, феніловий спирт;
- *цитронелол*;
- *кислоти* – фенілацетатна кислота;
- *оксиди, кетони*;
- *меркаптани, моно- і полісульфіди*;
- *заміщені піразини, тіазоли, оксазоли, фурани, тіофени, гетероциклічні речовини*:



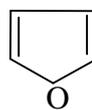
піразин



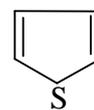
тіазол



оксазол



фуран

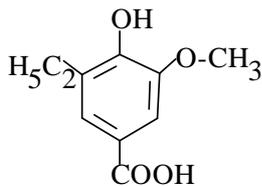


тіофен

**Натуральні ароматичні речовини** одержують екстракцією, дистиляцією, висушуванням, концентруванням. Ароматоутворюючими речовинами є *ефірні олії у спирті, у водно-спиртовому розчині*. Прикладом є екстракти *ванільних бобів*

**Натурально-ідентичні речовини** – есенції, аромати коптіння, ваніліну. *Есенції* є сумішами настоїв, спиртових розчинів, сиропів з натуральної сировини, але виготовлені промислово

**Штучні ароматичні речовини** не є відомі в натуральних продуктах. Широко використовують *етилванілін*, який одержують синтезом з пірокатехіну.



Етилванілін

### Підсилювачі смаку і аромату

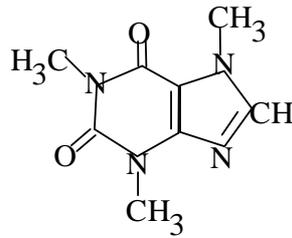
**Глутамінова кислота L+** (E620) ( $\text{HCOOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ ) та її солі Na (E621), K (E622), Ca (E623),  $\text{NH}_4^+$  (E624), Mg (E625).

**Гліцин** (E640) ( $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ), який знешкоджує бензойну кислоту, перетворюючи її в гіпурову ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CONHCSNH}_2\text{-COOH}$ ). **Гуанілова кислота** і її солі (E626-E633) та **рибонуклеотиди** (E634, E635) імітують смак м'ясного бульйону.

Підсилювачами смаку жувальної гумки є *мальтол* і *етилмальтол* (E636, E637), вміст яких не повинен перевищувати 300 мг/кг.

**Діацетил** (дикетон  $\text{CH}_3\text{-CO-CO-CH}_3$ ) покращує смак маргарину (МДР 150 мг/кг, а для ірису – 6 мг/кг).

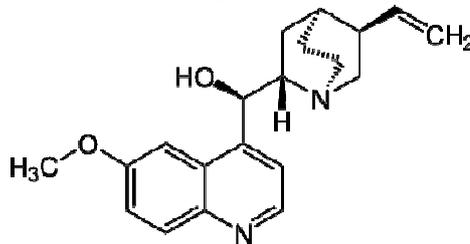
*Кофеїн* ( $C_8H_{10}N_4O_2$ )



має тонізуючу дію на нервову систему

і серцеву діяльність, поліпшує травлення і функцію нирок.

*Хінін* ( $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3H_2O$ )



– алкалоїд кори хінного

дерева. Він дуже гіркий на смак, розчиняється у спирті та ефірі. Хінін має анти малярійну і жаропонижаючу дію. У великих дозах хінін дуже отруйний, його МДР для безалкогольних напоїв – 100 мг/кг.

### Підсолоджувачі

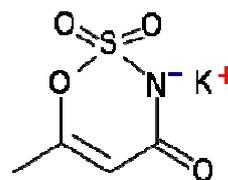
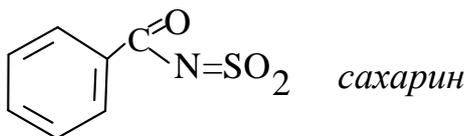
До підсолоджувачів відноситься група добавок, які використовуються з метою надання солодкого смаку продуктам харчування.

- За походженням підсолоджувачі поділяються на натуральні і синтетичні;
- за солодом – високо, середньо, низько солодкі;
- за енергетичною цінністю – високо-, низько калорійні;
- мають засвоєння організмом повне, часткове, зовсім відсутнє.

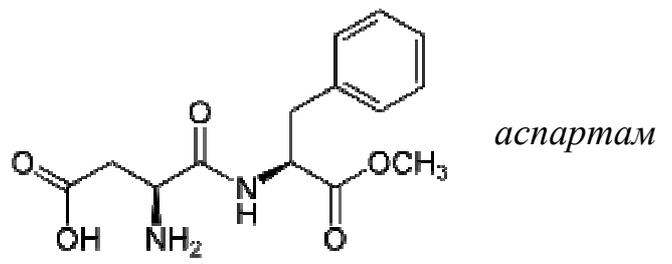
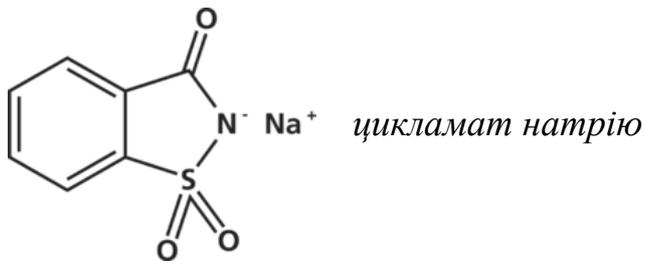
**Натуральні підсолоджувачі** – *цукри* (фруктоза), *багатоатомні спирти* – *сорбіт* ( $C_6H_{14}O_6$ , E420), *маніт* (його стереоізомер, E421), *мальтит* (похідний сорбіту), *ксиліт* ( $C_5H_{12}O_5$ ) який зустрічається в білих сливах, суниці, цибулі, шпинаті, моркві; дає відчуття прохолоди, оскільки розчиняється ендотермічно, запобігає захворюванню карієсом. Ці підсолоджувачі можуть засвоювати діабетики. Інші підсолоджувачі: *лактит* (продукт ферментації лактози), *тауманіт*, *гліцирізін*, *монелін*, *ізомальт*, *дигідрохалкон*. Останні є білковими речовинами або глікозидами різних тропічних рослин.

*Ступінь солоду цукрів* дуже відрізняється. Так з африканської рослини тауматококус виділений білок, солодший від сахарози у 750-1000 разів; білок *монелін* солодший від цукру в 3000 разів, *сахарин* – у 400 разів; *фруктоза* – в 1,7 разів, *інвертний цукор* – у 1,3 рази.

### Синтетичні підсолоджувачі:



*ацесульфам*  
м



**Сахарин** (E954) – кристалогідрат натрієвої солі. Він не засвоюється організмом, може бути використаний у хворих на діабет, а також як сурогат цукру. Регулярне вживання сахарину підсилює прояви гіперглікемії - основного признаку діабету. На даний час вживання сахарину скорочено, хоча випускаються підсолоджувачі на сахарині, а в напоях містяться суміші підсолоджувачів з ним. Сам по собі сахарин має металічний присмак.

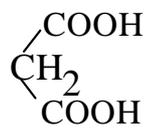
**Цикламати** – солі циклогексиламіно-N-сульфонової кислоти. При тривалому споживанні він перетворюється в циклогексиламіни. Це синтетичний підсолоджувач на основі нафти. Циклакат натрію (E952) в 30—50 разів солодший за сахарозу. Він широко використовується для підсолодження продуктів. Циклакат дозволений більше як у 55 країнах. Деякі люди мають у кишківнику бактерії, які переробляють циклакат у тератогенні метаболіти, тому останній заборонений для вагітних жінок. Циклакат натрію підвищує ризик розвитку раку сечового міхура.

**Ацесульфам К** (E950), *отизон*. (калієва сіль 2,2-діоксиду 3,4-дигідро-6-метил-1,2,3-оксатіазин-4-она) — підсолоджувач сульфамідного ряду, що є у 180—200 разів солодший за сахарозу. У високих концентраціях він має гіркувато-металічний присмак, тому часто використовується в комбінації з аспартамом. Ацесульфам не піддається метаболізму в організмі, не є токсичним.

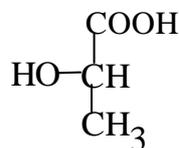
**Аспартам** (E951) не рекомендований хворим на фенілкетонурію. В організмі він повністю метаболізується, його ДДС 40 мг/кг тіла. Аспартам розпадається в організмі людини на метанол та дві амінокислоти: аспарагінову і фенілаланін. Він у 160-200 разів солодший за сахарозу, не має запаху, добре розчинний у воді.

### Регулятори кислотності і лужності

Дозволені *HCl* (E507), *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* (E513), *Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* (E514), *K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* (E515), *малат калію* (E351), *малат кальцію* (E352), *молочна кислота* (E270), *лактат натрію, калію, кальцію* (E325-E327):



малонова кислота



молочна кислота

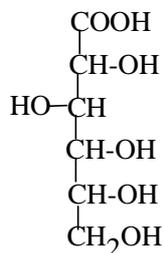
### Емульгатори

Це група речовини, які сприяють створенню або збереженню гомогенної суміші двох і більш взаємно незмішуваних фаз:

– *поліоксиетилсорбіати* (різні, E432-E436); *фосфатид-амонійні солі* (E442), *гліцеринові ефіри, одержані з деревної смоли* (E445) – дозволені в Україні частково; *ефіри сахарози та карбонових кислот* (E473); *цукрогліцериди, термічно окиснена соєва олія* (E474-E476).

## Стабілізатори

Ці пещовини дозволяють зберігати у продукті гомогенну суміш двох або більше речовин, що не змішуються. Один з них – *лактобіонова кислота* (E399) – продукт окиснення лактози, в Україні не дозволений:



**Загущувачі** підвищують в'язкість продуктів харчування. Більшість емульгаторів, стабілізаторів та загусників одночасно виконують декілька функцій.

*Емульгатори і стабілізатори - лактилати натрію, кальцію, моно- та дигліцериди жирних кислот. Бромована олія* (E443) і *ізобутиратацетат сахарози* (E444) не зовсім дозволені в Україні.

*Стабілізатори і комплексоутворювачі – тартрати натрію, калію* (E335, E336), а також *стеарилцитрат* (E484) не дозволені в Україні. Їх використовують при плавленні сирів.

**Загущувачі і стабілізатори** – *альгінова кислота і її солі* (E400-E404), *гліцерофосфат кальцію* (E383), дозволений в Росії.

**Загущувачі, стабілізатори і желюючі агенти** – *агар* (E406), одержаний з червоних водоростей, *карагенати* (сульфатовані полісахариди червоних морських водоростей), *агароїд, камедь рожкового дерева* (смола бобів), *геланова камедь* (мікробіологічний полісахарид), *глікан пекарських дріжджів* (останні два не повністю дозволені); *пектини* (E440) – утворюють драглі за наявності цукру і кислоти; *желатин* (з кісток, хрящів, сухожилля).

**Загущувачі, стабілізатори і емульгатори** – *гуарова камедь* (з насіння стручкових рослин), *трагакант* (з кущів роду *adragolus* - полісахариди), *гуміарабік* (з південних акацій), *ксантанова камедь, карайї камедь* (гетерополісахариди з певних рослин); різні види *модифікованого крохмалю* (E1404-E1450), *фосфатовані крохмалі; целюлоза, метилцелюлоза* (одержується при обробці целюлози лугами) містить 25% метоксигруп (ДДД 0-30 мг/кг маси тіла), *натрій карбоксиметилцелюлоза, гідроксипропіл-метилцелюлоза, етилцелюлоза та етилгідроксиетилцелюлоза* (не дозволена в Україні); *гліцерин, сорбіт, сорбітовий сироп; глюконат натрію. Альгінова кислота* (E400) нерозчинна у воді і в більшості органічних розчинників, одна частина якої адсорбує 300 мас. частин води, що обумовлює її застосування як загусника. Для певних видів продукції використовують *три- і поліфосфати; солі карбонових кислот; карбонат і гідргенкарбонат калію* (E501); *хлориди калію, кальцію.*

*Одночасно в продукт може вводиться декілька емульгаторів або стабілізаторів. При цьому сукупна концентрація емульгаторів або стабілізаторів не повинна перевищувати найменшої межі концентрації, встановленої для одного з компонентів суміші.*

**Модифіковані крохмалі** – речовини, отримані хімічною обробкою їстівних крохмалів, які можуть бути розріджені лугом, кислотою або відбіленими.

**Желюючі агенти** – речовини, які загущують продукт з утворенням гелю, наприклад желатин, крохмаль, агар (одержаний екстракцією з бурих і червоних водоростей), пектин.

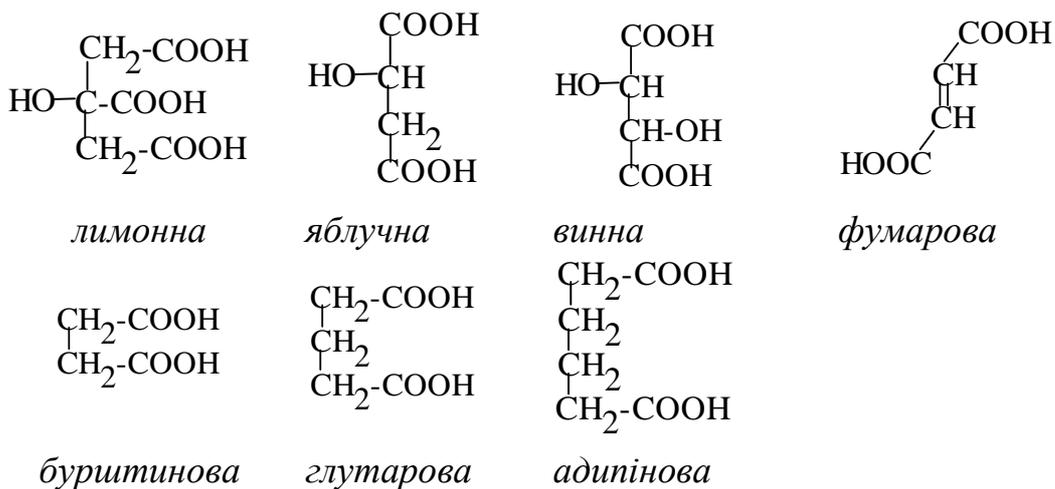
### Консерванти

Не дозволяється вводити хімічні консерванти у продукти масового споживання, такі як молоко, борошно, хліб, свіже м'ясо, спеціалізовані дієтичні продукти і продукти дитячого харчування, у виробі, які позначають як "натуральні".

### Консерванти і регулятори кислотності

$CH_3COOH$  (E260), *ацетати* натрію чи калію і *діацетат* (E262), *ацетат* кальцію (E263),  $CO_2$ .

*Лимонна кислота* (E330), *цитрат* натрію, калію, амонію (E331, E332, E380), *фероамоній цитрат* (E381), *винна кислота* (E334); *глюконова кислота*, *глюконат* кальцію (E574, E578), *тартрат* кальцію (E354), *яблучна кислота*, *фумарова кислота* (E296, E297) *метавинна кислота* (E353), *адипінова кислота* (E355), *адипати* натрію, калію, амонію (E356, E357, E359), *янтарна кислота* (E363):



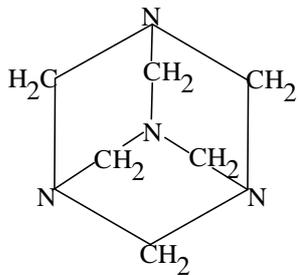
Сюди ж відносяться *ортофосфатна кислота* (E338), *фосфат* натрію, кальцію, амонію (E339, E341, E342), *пірофосфати* (E450),  $Na_2CO_3$  (E500),  $K_2CO_3$  і  $KHCO_3$  (E501),  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $NH_4HCO_3$  (E503), *карбонат магнію* і *гідрогенкарбонат* (E504), *гідроксид натрію*, калію, кальцію, амонію (E524-E527); *галуни алюмокалієві*, *алюмоамонійні* (E522, E523), *алюмофосфат натрію* (E541).

Не дозволені амоній ацетат (E264), магній фосфат (E343), натрій малат (E350), магній глюконат (E580)

*Ацетатну кислоту* і її *солі* (E260, E263) можна використовувати в Україні без обмежень.

*Формальдегід* – повільно діючий дезінфікуючий реагент, взаємодіє з аміногрупами білків. При дії формаліну (35-40% розчин формальдегіду) на аміак утворюється гексаметилентетрамін.

*Уротропін* або *гексаметилентетрамін* (E239) – досить легкий порошок солодкуватого, а в більшій кількості гіркокого смаку, який при гідролізі в кислому середовищі утворює формальдегід з антисептичними властивостями.



Уротропін

**Сорбінова кислота**  $\text{CH}_3\text{--CH=CH--CH=CH--COOH}$  – біла кристалічна речовина з досить гострим запахом, розчинна лише в гарячій воді. Вона активна проти пліснявих грибів, дріжджів, причому найактивніша при рН 4,2. В організмі сорбінова кислота метаболізується до ацетатної та  $\beta$ -оксимасляної кислоти.

**Бензойна кислота** (E210)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{--COOH}$  – безбарвна кристалічна речовина, важкорозчинна у воді і добре розчинна у спирті, має антимікробну дію, пригнічує ріст дріжджів. Бензойна кислота блокує ферменти, відповідальні за розщеплення жирів та крохмалю. Вона швидко зв'язується з гліцином і утворює *гіпурову кислоту*, у вигляді якої виводиться. Однак дитячий організм накопичує бензойну кислоту.

$\text{SO}_2$ , (E220) – консервант і стабілізатор консистенції.

$\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$  (E221, E222) – консерванти і стабілізатори консистенції, оскільки при підкисленні виділяють  $\text{SO}_2$ . Аналогічне застосування мають сульфіти та гідрогенсульфіти калію та кальцію.

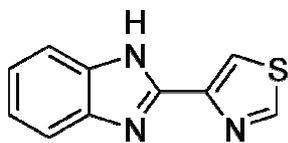
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (E223) має здатність розпушувати листові напівфабрикати.

*Дифеніл*, *ортофенілфенол* та *натрій ортофенілфенол* (E230–E232) дозволені частково. Ними обробляють citrusові проти ураження грибами та плісенню. В організмі ці речовини перетворюються у фенольні сполуки.

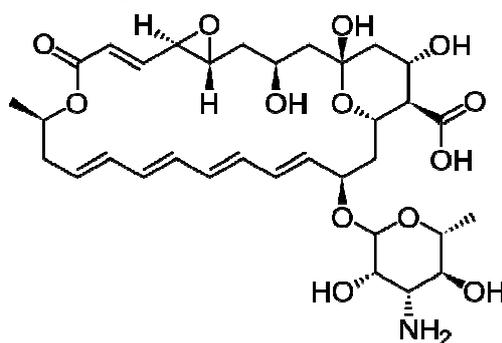
*Тіабендазол* (E233) дозволений для обробки citrusових та бананів.

*Нізін* ( $\text{C}_{143}\text{H}_{230}\text{N}_{42}\text{O}_{37}\text{S}_7$ , E234) затримує ріст стафілококів, стрептококів, інших мікроорганізмів.

*Пімаріцин* (E235) – антимікробний консервант для обробки поверхні плавлених сирів, за умови проникнення в сир на глибину не більше як 5 мм.



Тіабендазол



Пімаріцин

*Лактоцид* застосовують для консервування спирту.

*Алілгірчична олія* використовується для консервування вин.

$\text{H}_2\text{O}_2$  – для консервування напівфабрикатів з моркви, цибулі, білого коріння. У готових виробках його залишок недопустимий.

5-окси-1,4-нафтохінон (*юглон синтетичний*) пригнічує ріст дріжджів і застосовується для консервування напоїв та сиропів.

*Форміатна кислота* (E236) має сильну антимікробну дію, особливо проти дріжджів та плісені. У вільному стані вона є в плодах малини, у бджолиному меді. Форміатна кислота здатна пригнічувати деякі тканинні ферменти і порушувати функцію печінки і нирок. Її використовують обмежено для консервування повидла, фруктових паст, соусів, вин та напоїв.

$KNO_2$ ,  $NaNO_2$  - фіксатори кольору та консерванти м'яса.

$NaNO_3$  (E251) – антимікробний засіб для м'ясних продуктів.

$H_3BO_3$  (E284) – біла кристалічна речовина, трохи кислувата. Вона допущена як консервант осетрової ікри. В організмі борна кислота накопичується в мозку, знижує засвоєння тканинами кисню, синтез аміаку і глутатіону мозку, окиснення адреналіну, подразнює кишківник, шкіру, нирки.

$Na_2B_4O_7$  (E285) – білий солонуватий порошок

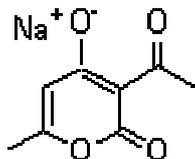
$CuSO_4$  (E519) – дозволений для фіксування кольору та консервування продуктів дитячого харчування.

*Лізоцим* (E1105) – ферментний препарат, в Україні використовують як консервант при виробництві сирів.

$Ar$ ,  $He$  (E938, E939),  $N_2$  (E941) - консерванти продуктів в упаковці.

Не дозволений в Україні цитрат лецитину (E344).

*Диметилдикарбонат* ( $C_4H_6O_5$ ) застосовується для консервування фруктових соків. У водному розчині він розпадається з утворенням метанолу, дозволений у Німеччині та Росії. *Амоній ацетат, пропіонова кислота, натрій дегідроацетат*



є дозволени в Росії, США.

### Антиоксиданти

Антиоксиданти – це речовини з відновними властивостями, що подовжують термін зберігання продуктів харчування шляхом захисту їх від псування, викликаного окисленням (наприклад, прогірклість жирів і зміна кольору).

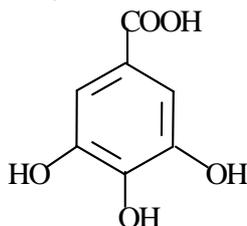
В одному харчовому продукті може використовуватись тільки один антиоксидант, не беручи до уваги синергістів.

*Аскорбінова кислота* (вітамін С) має сильно виражену відновну властивість щодо вільних радикалів. Її відновна здатність посилюється в суміші з  $\beta$ -токоферолом та вітаміном Р. Крім того вона проявляє синергетичний ефект з іншими антиоксидантами. *Еріторбова* або *ізо-аскорбінова кислота*, яка є синтетичним ізомером аскорбінової кислоти (E315), значно більше затримується в тканинах, ніж аскорбінова, швидко виводиться нирками з організму. Її застосовують як антиоксидант в рибних та м'ясних консервах.

*Токофероли* – природні речовини, які не мають жодної шкідливої дії на живі організми. Токофероли витримують температуру до  $180^\circ C$ . Їх додають при випіканні тіста, що містить жир.

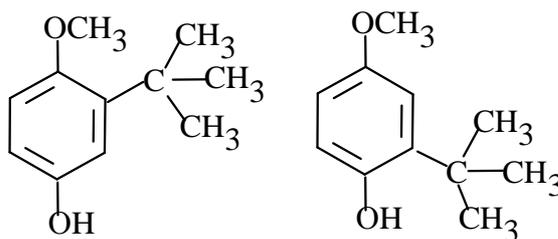
*Лецитин* входить до групи фосфоліпідів переважно природного походження. Фосфоліпіди здатні переривати ланцюги реакцій з пероксидними радикалами і є синергістами природних антиоксидантів. Вони здатні утворювати з важкими металами комплекси, регенерують фенольні антиоксиданти.

*Пропілгалат, октилгалат, додецилгалат* (E310-E312) – ефіри галової кислоти:



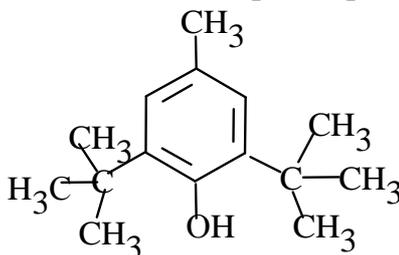
*Галати* нестійкі при нагріванні, особливо в лужному середовищі. Найкраще застосовують ці антиоксиданти для захисту сухого молока, риб'ячого жиру, жирів у печиві. Октил- та додецилгалати загальмовують окиснення вітамінів А, С, D, Е.

*Бутилгідроксианізол* (E320) – антиоксидант фенольного типу, є сумішшю ізомерів 2- і 3-третинних бутил-4-оксианізолів, стійкий до дії лугів і нагрівання:



Він добре стабілізує жири у свинині, індичині, в харчових концентратах, олії (крім соняшникової), однак може проявляти токсичну дію на організм, спричинюючи порушення ліпідного обміну.

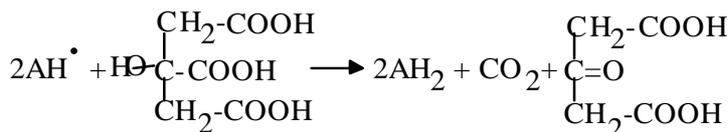
*Бутилгірокситолуол* (E321) (іонол) – безбарвні кристали без смаку і запаху:



добре розчинні в жирах. Він стабілізує жири, соняшкову та бавовняну олії, жир тріски, молочний, свинський та яловичий жир. Недоліком є те, що він може відкладатися у жировій тканині.

*Етилендіамінтетраацетат натрію і кальцію* (E385) дозволений як антиоксидант, консервант і комплексоутворювач іонів металів для консервованих бобів, грибів, виробів з риби, молюсків.

*Лимонна кислота* – синергетик для підвищення антиокиснювальної здатності інших речовин, використовується як антиоксидант олій і жирів:



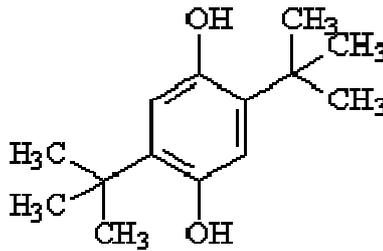
*лимонна кислота*

*оксиглютаринова кислота*

Її застосовують для знебарвлення рафінованої олії.

*Гваякова смола*, одержана з дерева *Gwajakum officinale* – зеленувато-коричневі грудки. Вона містить  $\alpha$ -,  $\beta$ -гваякові кислоти, гваяретову кислоту, ванілін, добре розчиняється у спирті.

*Третинний бутил гідрокінон* - найкращий антиоксидант для більшості олій та жирів, для зберігання ріпакової олії:



*Дитіопропіонова кислота*  $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$  та її ефіри (дилаурил-діодипропіонат, дистеарилтіодипропіонат) є сильними антиоксидантами для жирів.

$\text{SnCl}_2$  (E512) – може використовуватись для консервування овочів, коренів. Його застосовують і як стабілізатор білого кольору (білі корені)

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (E539) – антиоксидант, комплексоутворювач і стабілізатор для йодованої солі, МДР 250 мг/кг.

**Зволожувачі** – речовини, які попереджають висихання продукту або сприяють розчиненню порошку у водному середовищі.

**Антиспікаючі агенти** – речовини, які послаблюють тенденцію до злипання окремих часток продукту і попереджають грудкування сипких продуктів.

#### **Добавки проти грудкування та злежування**

$\text{MgO}$  (E530) – для зберігання какао та шоколадних виробів (МДР 50 г/кг), при екстракції та ізомеризації хмелю в суслі (допустимий залишок до 3 мг/кг).

*Алюмосилікат*,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  (E559) – додають у таблетовані продукти і рис.

*Бентоніт* (E558) – для обробки вин та соків. Бентонітова глина, яка містить монтмориліт, інтенсивно набрякає у вині, утворює суспензію, зв'язуючи колоїдні частинки, і освітлює вино.

*Фероціанід калію, натрію та кальцію* (E 535, 536, 511) застосовують проти злежування солі, для зменшення вмісту Fe у вині

*Аморфний  $\text{SiO}_2$*  (E551) – проти злежування порошкових продуктів, солі та її замінників, в суміші з желатином та полівінілкіпролідом використовується для освітлення плодово-ягідних соків, сиропів.

Не мають абсолютного дозволу такі добавки: *гексаціаноманганат феруму*, (E537), *кістковий фосфат* (E542), *силікати натрію, цинку, калію* (E550, 557, 560).

**Сорбенти, освітлювачі** – речовини, необхідні для видалення з продукту непотрібних речовин. Залишок цих добавок недопустимий. застосовують, коли, з технологічних міркувань, потрібно видалити з продукту якийсь компонент фільтрацією, дією іонообмінних смол, комплексонами та ін. Матеріали або напівпродукти, що застосовуються при цьому, не повинні переходити у харчові продукти.

До сорбентів відносяться активоване вугілля, силікагелі, харчові волокна на основі пектину, морських водоростей, смоли (на основі смоли дерева карайї і полівінілпіролідину). Прикладом освітлювачів є танін для освітлення оцту, пива і вина.

**Глазуруючі агенти** – це речовини, які на поверхні продукту утворюють плівки і надають поверхні блиск та захищають її від зовнішнього впливу.

*Бджолиний віск* (E901) – природний глазуруючий агент кондитерських виробів, дієтичних продуктів. Ним покривають поверхню цитрусових, яблук, динь, груш для захисту при зберіганні.

*Свічковий віск* (E902); *карнаубський віск* (E903) є у вигляді крихкої жовтуватої речовини, одержаної з листя бразилійської пальми *Copernicia cerifera*. Воски містять ефіри, вищі карбонові кислоти та спирти.

*Вазелінова олія* (E905b), *вазелін* (E905b), *парафін* (E905c) використовують для покриття карамелі і сирів. Часто застосовують суміш воску та парафіну: віск надає блиск, а парафін захищає продукт від проникнення у нього сторонніх речовин. Олія є розчинником воску і парафіну.

*Віск рисових висівок* (E908) використовують для глазурування карамелі і драже.

*Спермацетовий віск* (E909) отримують з жиру голови кашалота (складні ефіри насичених жирних кислот). Спермацет – тверда речовина з перламутровим блиском і слабким запахом, використовується для глянцювання драже. Він не дозволений в Росії та Німеччині.

*Воскові ефіри* (E910), *ланолін* (E913), *ефіри монтанової кислоти* (E912) та *оксидований поліетиленовий віск* (E914) придатні для обробки поверхні свіжих цитрусових плодів.

### **Поліпшувачі борошна та хліба**

Агенти для обробки борошна та поліпшувачі борошна і хліба - речовини, які використовують з метою підвищення хлібопекарських якостей пшеничного борошна, особливо з пониженим вмістом клейковини.

*Стеарилтартрат* (E483) (МДР 5 г/кг). Його використовують для покращення якості виробів з хліба та десертів.

*L-цистеїн* та його натрієва і калієва сіль поліпшують біологічну цінність виробів, а також технологічні властивості борошна і хліба.

$NH_4Cl$  – для спущування борошна, а також замітник солі в продуктах дієтичного харчування.

$(NH_4)_2SO_4$ ,  $CaSO_4$  – стабілізатори, які покращують затвердіння.

$(NH_4)_2S_2O_8$ ,  $K_2S_2O_8$  (E923, E922) – розпушувачі виробів з борошна.

$KBrO_3$  (E924a) – відбілювач борошна. Він робить хліб більш пористим та еластичним, однак руйнує вітаміни В, РР, метіонін. Під час випікання бромат перетворюється у  $KBr$ , для якого МДР 0-20 мг/кг маси тіла.

*Азодикарбонамід* – поліпшувач борошна, в суміші з фосфатною кислотою використовується під час приготування опари.

$NH_2-CO-NH_2$  (E927b) – поліпшувач борошна, дозволений в Україні і Росії.

$Na_2S_2O_3$  – відновник і поліпшувач борошна.

*Аскорбінова кислота*, яка в тісті окиснюється у дегідроаскорбінову кислоту та прискорює біохімічні процеси.

*Ropal* (кальцій ацетат) – кислотний регулятор і консервант.

Використовують **складні добавки**. *Селектин* використовується для попередження картопляної хвороби хліба і для знищення спори збудника, при цьому не уповільнює розвиток дріжджів. *DBE 200+* – поліпшувач для пшеничного хліба,

який сповільнює черствіння, відбілює м'якушку, збільшує здатність для проникнення вологи. „*Мажимікс 3008*” містить аскорбінову кислоту, емульгатори, ферментні препа-рати, покращує заміс тіста, прискорює бродіння, збільшується термін зберігання хліба. „*IBIS*” – для випікання житнього та пшенично-житнього хліба. „*Флора*” – зволожена суміш блідо-кремового кольору, яка містить емульгатори, ферменти, окиснювачі, суху клейковину і застосовується для поліпшення технології випікання хліба. *Olympial Soya Free* – містить емульгатор, фосфат кальцію, жир рослинного походження, аскорбінову кислоту, ферменти. Це суміш білого кольору з кислуватим присмаком. *Olympial Pure* – містить ферментні препарати, аскорбінову кислоту, легко зволожений. Застосовується для обробки борошна. *Voerol* – засіб для закваски тіста (лимонна кислота, твердий рослинний жир, сіль). Він має кислий смак, білого кольору. *Lezisaner* – містить ацетатну та лимону кислоту, лецитин, кальцій сульфат, кислотний емульгатор.

Не дозволені як добавки *кальцій йодат, калій йодат, нітроген оксиди, нітрозилхлорид, кальцій бромат, хлор, хлор діоксид, бензоїл пероксид, ацетон пероксид*. Вони руйнують токофероли, хоча мають сильну відбілюючу дію.

**Наповнювачі** – речовини, які не мають харчової цінності, є інертними і використовуються для компенсації втрати маси або об'єму продуктів при зменшенні у них кількості жиру, вуглеводів, інших складових. Вони є різної хімічної будови, як, наприклад, крохмаль, целюлоза, сахароза. Це може бути фруктовий наповнювач молочних продуктів (сир, йогурт). Інші наповнювачі – сорбіт, декстрини, MgO, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

### **Ферментні препарати**

Різні ферменти використовуються у харчовій промисловості з метою інтенсифікації технологічних процесів і підвищення якості харчових продуктів. Переважно це продукти мікробіологічного синтезу, отримані з культур бактерій, дріжджів мікроскопічних і пліснявих грибів. Поруч з комплексом ферментів у препаратах можуть міститись деякі домішки і наповнювачі.

Ферментні препарати не повинні містити життєздатних форм продуцентів, а в 1 г їх має бути не більше як 100 бактерій та до 10<sup>5</sup> мікробних одиниць.

*Амілази* (E1100) використовують для прискорення бродіння тіста, дозрівання солених оселедців, при виробництві пива і спирту. Амілорізину використовують при виробництві хліба, спирту, пива. *Протеази* (E1101) – група ферментів, які використовуються при виробництві спирту, солених оселедців, борошняних кондитерських виробів, а також при виробництві твердих сирів і переробці м'яса. *Глюкозооксидаза* (E1102) використовується як фермент та антиоксидант при виробництві безалкогольних напоїв, фруктових соків та соусів. У суміші з каталазою її застосовують для виготовлення жирів, вершкового масла, молока (сухого та згущеного), ковбасних виробів, ячного порошку. *Інвертаза* (E1103) – фермент і стабілізатор у виробництві кондитерських цукристих продуктів для запобігання кристалізації сахарози і як наповнювач для делікатесних хлібобулочних виробів. Вона сприяє збереженню ніжної консистенції помадних цукерок. *Ліпаза* (E1104) застосовується для регулювання смаку і аромату жировмісних продуктів. *Каталазу* застосовують при виробництві інвертного цукру; а разом з H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> для освітлення крові після забою худоби (МДР 10 мг/кг). *Целюлази* є двох різновидів. Їх

використовують у виробництві пива, виноробстві, при виготовленні бісквітного тіста. Вони мають певні допустимі рівні. *Пектинази* використовуються у виноробстві (МДР 3 г/л) та виробництві соків. *β-галактозидази* використовують у виробництві хліба. *Глюкоамілази* є багатьох різновидів. Їх застосовують при виготовленні хліба, соків, оцукрюванні крохмалевмісної сировини, пива, кислого суслу.

**Органічні розчинники** використовуються для приготування екстрактів, есенцій, з обов'язковим звільненням продукту від екстрагенту.

*Бензин екстракційний; дихлоретан* – розчинники для екстракції харчової олії. Однак їхній залишок в олії не дозволений.

*Етиловий спирт* – для отримання харчових есенцій.

*Вуглекислота рідка* – для виробництва екстрактів прянощів.

**Розчинники-носії** – речовини для розчинення, розрідження, дисперсії та іншої фізичної модифікації продукту харчування, призначені для поліпшення обробки, застосування і споживання продукту харчування. Розчинники-носії використовують для розрідження добавок у дуже малих дозах – ароматизаторів, барвників, антиоксидантів. Це можуть бути тверді речовини, такі як карбонати, фосфати кальцію,  $MgCl_2$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $SiO_2$ ,  $CaSiO_3$ ,  $MgSiO_3$ , алюмосилікати; гліцерин, целюлоза, карбоксиметилцелюлоза і її сіль, жирні кислоти, вазелін, крохмалі, похідні цитратів, полі етиленгліколь, желатин.

За наявності розчинника в екстрактах та есенціях його зазначають на етикетках.

**Консервуючі гази** – це гази, які вводять в упакування до, під час і після розміщення в ньому продукту харчування.

**Пропеленти** (лат. *propellentis* – що виштовхує) – газоподібні речовини, нерозчинні у воді, розчинні в органічних розчинниках хімічно інертні, не вибухові. Вони слугують для виштовхування продукту з упаковки.

*Діазомоноксид* – дозволений в багатьох країнах, але не в Росії.

*Фреони*  $CF_2Cl_2$  (хладон-12) (E940) дозволений як холодоагент в Україні та Росії,  $CCl_3F$ ,  $CF_2ClCF_2Cl$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ , пропан, бутан. Не дозволені в Україні бутан (E943a), ізобутан (E943b), пропан (E944), хлорпентафторетан (E945), окта-фторциклобутан (E946).

### **Інші харчові добавки**

*Рицинова олія* (E1503) (80% рицинолевої кислоти) – в'язка і густа реакційно здатна речовина, використовується для утворення захисного покриття.

*Екстракт квілайї* (E999) – піноутворювач ароматизованих безалкогольних напоїв на основі води.

Не дозволені для використання в Україні такі добавки.

*Триетилцитрат* (E1505) – піноутворювач для утворення піни з сушеного яєчного білка.

*Полідиметилсилоксан* (E900a) – піногасник, емульгатор та речовина, яка попереджує злежування і грудкування.

## Контрольні запитання

1. Охарактеризуйте поняття харчові добавки. У яких випадках їх рекомендовано застосовувати?
2. Які вимоги ставлять під час отримання дозволу на використання харчової добавки?
3. Перелічіть групи харчових добавок за призначенням, технологічними вимогами, товарознавчими ознаками.
4. У яких продуктах не можна використовувати харчові добавки?
5. Перелічіть основні природні барвники.
6. Перелічіть основні синтетичні барвники трифенілметанового ряду, азобарвники, неорганічні сполуки як барвники.
7. Що таке фіксатори кольору?
8. Яка відмінність між натуральними, натурально-ідентичними та штучними ароматичними речовинами?
9. Які групи сполук можна віднести до ароматоутворюючих?
10. Що таке підсилювачі смаку і аромату? Перелічіть основні з них.
11. До яких класів сполук відносяться підсолоджувачі та який у них ступінь солоду?
12. Перелічіть та охарактеризуйте основні синтетичні підсолоджувачі.
13. Перелічіть основні регулятори кислотності та лужності.
14. Яка роль емульгаторів у продуктах і які це речовини?
15. Яка роль стабілізаторів у продуктах і які це речовини?
16. Яка роль загущувачів у продуктах і які це речовини?
17. Що таке модифіковані крохмалі та желюючі агенти?
18. Перелічіть найчастіше вживані консерванти-кислоти.
19. Перелічіть основні консерванти-неорганічні сполуки.
20. Перелічіть консерванти, які не є кислотами і їхніми солями.
21. Яка роль антиоксидантів та до яких основних класів сполук вони відносяться?
22. Що таке зволожувачі та що таке антиспікаючі речовини?
23. Які вам відомі сорбенти та освітлювачі у продуктах?
24. Перелічіть основні глазуруючі агенти.
25. Які речовини покращують якість борошна і хліба?
26. Що таке наповнювачі у харчових продуктах?
27. Яка роль ферментних препаратів і які обмеження їхнього застосування?
28. Яка роль органічних розчинників у продуктах і яка їхня відмінність від розчинників-носіїв?
29. Що таке консервуючі гази, а що таке пропеленти та яке їхнє застосування?

### 3. ХІМІЧНИЙ СКЛАД ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

#### 3.1. Неорганічні речовини у продуктах харчування

**Вода** становить основу маси тіла живих істот (58-67%).

Добова потреба людини у воді становить 40 г/кг маси тіла, а для грудних дітей норма збільшена у 3-4 рази. При втраті води на 6-8% людина мліє, втрата 12% води призводить до смерті. Якщо голодування людина може пережити 21-35 днів, то сухе голодування лише 4-5 днів.

*Вільна вода* – надлишкова вода у продукті, яка має ті самі властивості, що і звичайна вода.

*Механічно зв'язана вода* утримується макро- та мікрокапілярами, по яких може вільно переміщатися. Її видаляють просушуванням та відпресовуванням.

*Хімічно зв'язана вода* перебуває у складі гідроксильних груп або кристалізаційна. Її можна видалити лише під час хімічної реакції або прожарюванням.

*Фізико-хімічно зв'язана вода* – адсорбційна, осмотично поглинута. Адсорбційно зв'язана вода утримується у вигляді мономолекулярного шару на поверхні колоїдних частинок, причому процес адсорбції є екзотермічним, тому таку воду можна видалити лише інтенсивним нагріванням. Осмотично поглинута вода знаходиться всередині гелю, у який вона потрапила через напівпроникну перегородку.

**Активність води** залежить від тиску пари води над продуктом:

$$a_w = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{продукту}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}}$$

- Для свіжих овочів, фруктів, молока, м'яса, риби  $a_w=0,95-2$ ;
- для перероблених продуктів: хліба, ковбаси, сира,  $a_w=0,95-0,90$ ;
- для сухих копчених виробів  $a_w<0,95$ .

**Неорганічні речовини.** У новонароджених дітей є 34 г мінеральних речовин на 1 кг маси тіла, у дорослої людини – до 43 г. У тілі людини і тварин є понад 70 елементів, які розподілені нерівномірно. У твердих тканинах переважає Ca, Mg, P; у м'яких – K, Na.

Сполуки з лужною реакцією утворюються, коли в організм поступає з харчовими продуктами багато Ca, Mg, Na, K. Такими продуктами є овочі, бобові, молоко і кисломолочні продукти. Кислу реакцію в організмі викликає споживання м'яса, риби, яєць, сира, хліба, крупів, макаронів. Отже, характер харчування впливає на кислотно-основну рівновагу організму.

**Макроелементи** у харчових продуктах та сировині мають вміст більший за  $10^{-3}\%$  – це K, Na, Ca, Mg, P, Cl, Fe.

Оболонки зерен мають зольність 4,5%, а ендосперма (внутрішня частина) всього 0,5%. Для виробів з зерна важливим показником є вміст **зольних елементів**. За зольністю оцінюють сорт борошна, крохмалю. Зольність продукту визначають за масою залишку після спалювання (*сира зольність*) та обробки одержаного залишку розчином 10% HCl з подальшим прожарюванням (*суха зольність*).

**Ca.** У кістках та зубах людини вміст кальцію досягає 99%. *Добова норма* кальцію для людини становить 0,8-1,0 г, більша кількість необхідна вагітним жінкам та дітям. Недостача кальцію в харчовому раціоні викликає ламкість костей, деформацію скелету, атрофію м'язів. Найкраще засвоюється кальцій при співвідношенні Ca:P=1:1,5-2,0, гірше засвоюється при надлишку в продукті магнію.

У харчових продуктах Ca міститься в складі солей: хлоридів, фосфатів, оксалатів, сполук з карбоновими кислотами; у складі білків. Найвищий вміст кальцію в сирі (0,93%– 0,14%) та молоці (0,118%).

**Mg** у тілі людини в 30-35 разів менше, ніж Ca, але його роль дуже важлива. Найбільше магнію у кістках. У рослинах магній входить у склад хлорофілу. Особливо важко засвоюється магній організмом за наявності  $SO_4^{2-}$ . *Добова потреба* людини в магнії становить 400 мг.

Вміст магнію найбільший у таких харчових продуктах, як квасоля, вівсяна крупа (0,139-0,133%), горох (0,107%).

**Na** відіграє важливу роль у процесі внутрішньоклітинного та міжтканинного обміну. Осмотичний тиск залежить від вмісту NaCl. У плазмі крові вміст NaCl у перерахунку на Na становить 3,3 г. Викликаючи набухання клітин, NaCl сприяє затриманню води. *Добова норма* Na для людини становить 4-6 г, що відповідає 10-15 г NaCl. Найбільше натрію містять житній хліб (0,701%), сир (0,606%), ікра риби (0,874%).

**K** в організмі людини бере участь у ферментних реакціях, утворенні буферних систем. Він зменшує здатність білків затримувати воду, сприяє виведенню натрію з організму. *Добова норма* калію для людини 3-5 г. Найбільше калію в абрикосах (1,78%), квасолі (1,144%), у говядині, моркві, капусті.

**Fe** в організмі людини входить у склад гемоглобіну крові, міоглобіну, ферментів (каталази, пероксидази, цитохромоксидази). Багато феруму в печінці та нирках, він здатний накопичуватися в організмі. *Добова потреба* людини у сполуках феруму складає 15 мг.

У продуктах досить багато феруму, особливо в печінці (0,084%), квасолі (0,079%), сої (0,077%), рибі (0,05%).

**Cl.** Найбільше хлориду в сирі (0,88%), а найменше в яблуках, картоплі. В організмі найбільше хлору у рідинах: крові, легенях, нирках. Натрій хлорид регулює величину осмотичного тиску у клітинах. Загальний вміст хлору в організмі людини становить 10-15 г. *Добова потреба* у хлориді для людини становить 5-7 г.

**S** переважно міститься в продуктах зі злаків, у бобових, в яйцях, рибі, молоці у складі практично всіх білків, затрачається на формування вітаміну B<sub>1</sub> (тіаміну), інсуліну, багато його в кератині волосся, нігтів. *Добова потреба* у сульфурі для людини – 1 г.

**Мікроелементи** (вміст їх менший за 10<sup>-3</sup>%) – J, F, Cu, Zn, As, Br, Al, Cr, Ni, Co. **Ультрамікроелементи** у продуктах знаходяться в кількостях 10<sup>-7</sup>% – це Sn, Pb, Hg.

**J** в організмі людини приблизно 25 мг. Половина цієї кількості знаходиться у щитоподібній залозі, решта – у м'язовій, кістковій тканинах та крові. У щитоподібній залозі неорганічні сполуки йоду перетворюються в органічні (тироксин). Найбільше йоду міститься в рослинних та тваринних продуктах приморської зони, куди він потрапляє з морської води, а найменше в гірських

районах. Серед продуктів найбільше містять йод гов'ядина, яйця, масло, фрукти, особливо багато морська капуста і риб'ячий жир. У плодах фейхоа накопичується до 3,9 г/кг йоду. *Добова потреба* йодиду – 100-260 мкг.

**F** відіграє важливу роль в утворенні кісткової тканини та зубної емалі. У цих тканинах його вміст найбільший.

Вміст фториду у воді становить 1-1,5 мг/л. Недостача фториду в організмі викликає карієс, а надмір – флюороз зубної емалі. Оптимальний вміст у питній воді фториду – 0,5-1,2 мг/л. Найбільше фтору у висівках зерна, багато у м'ясі та молоці.

**Cu** приймає участь у процесі кровотворення, входить у склад ферментів. Одночасний прийом 77-120 мг Cu викликає нудоту, рвоту, пронос. Тому допустимий вміст купруму в харчових продуктах становить 5-30 мг/кг, а це означає, що він не повинен потрапляти у продукти з упакування чи з технологічної апаратури. Найбільше купруму містить печінка (0,022-0,074%), багато риба, бобові культури. *Добова норма* купруму для людини становить 2 мг.

**Zn** міститься в усіх тканинах тварин та рослин. При недостатці цинку у тварин затримується ріст, а у рослин виникають захворювання, які ведуть до загибелі.

Цинк входить до складу ферментів, зокрема ферменту, який відповідає за виведення з організму CO<sub>2</sub>. Найбільший вміст цинку у печінці (0,044%), гов'ядині (0,010-0,030%), цибулі (0,0138%), лісових горіхах (0,010%). *Добова потреба* у цинку для людини становить 10-15 мг. Особливо він потрібний в період статевого дозрівання.

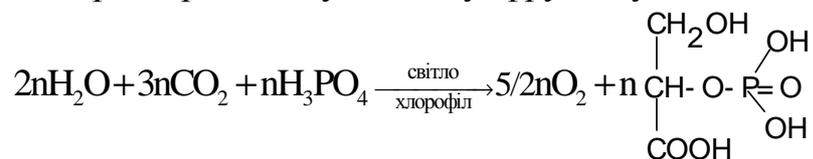
**Pb** у рослинних і тваринних продуктах зустрічається надзвичайно рідко. Так його допустимий вміст у молоці 0,8 мг/кг, в ягодах, винограді, суницях – 0,1 мг/кг.

**Sn** мало у харчових продуктах. Його вміст у печінці становить 0,14 мг/кг, у легенях – 0,63 мг/кг. Допускається вміст стануму в консервах до 100-200 мг/кг.

**Mn** міститься у продуктах тваринного та рослинного походження. Він приймає участь в утворенні багатьох ферментів, у формуванні кісток, в процесі кровотворення, стимулює ріст організму. У рослинах манган посилює процес фотосинтезу та утворення аскорбінової кислоти. При недостатці мангану в ґрунті рослини погано розвивається, знижується їхня урожайність. Найбільше мангану міститься в листових овочах (10-20 мг/кг), багато в печінці, яйцях, молоці. *Добова потреба* мангану для людини – 5-10 мг.

### 3.2. Органічні речовини у продуктах харчування

**Вуглеводи.** Під час фотосинтезу спочатку утворюється фосфогліцерінова кислота, яка потім перетворюється у глюкозу, фруктозу і галактозу:



*Добова потреба* людини у вуглеводах становить 400-500 г і лише при фізичному навантаженні зростає у 2-3 рази. *Небезпечним є порушення балансу вуглеводів.*

У склад харчових продуктів входять такі вуглеводи:

*моносахариди:* •пентози (арабіноза, ксилоза, рибоза); •гексози (глюкоза, фруктоза, галактоза);

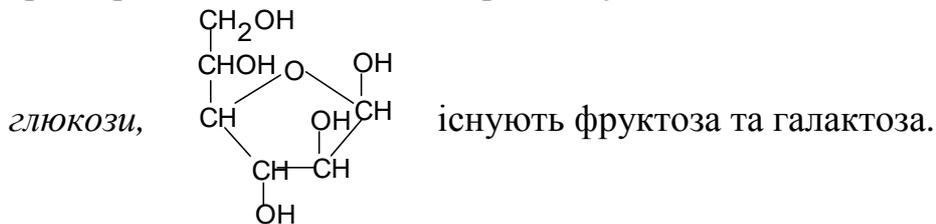
*дисахариди:* сахароза, мальтоза, лактоза, трегалоза;

*трисахарид* рафіноза;

*полісахариди*: •пентозани (арабан, крилан); •гексозани (крохмаль, інουλін, глікоген, целюлоза).

**Моносахариди.** *Арабіноза* є складовою полісахариду арабану. Вона зустрічається у слизях, пектинах. Арабан міститься в зерні пшениці, у буряках, овочах, плодах. *Ксилоза* (деревний цукор) міститься в соломі, деревині, кукурудзі. На розчині ксилози добре розвиваються дріжджеподібні мікроорганізми. *Рибоза* входить у склад рибонуклеїнових кислот.

*Гексози* у харчових продуктах містяться лише  $\alpha$ - і  $\beta$ -формах, а в організмі під впливом гормонів підшлункової залози вони перетворюються у лінійну  $\gamma$ -форму. При захворюванні діабетом, коли не утворюється гормон інсулін, вони не можуть перетворитися і виводяться з організму з сечею. В циклічній формі, аналогічно до



Для виявлення глюкози у присутності фруктози використовують *йодометричний метод*, бо у лужному середовищі глюкоза окиснюється до *глюконової кислоти*.

*Фруктози* найбільше в меді (35%). У рослинах вона є в складі полісахариду інуліну в земляній груші, коксагізі.

*Галактоза* у вільному вигляді не зустрічається. Вона входить у склад олігосахаридів – лактози, рафінози; у високомолекулярних агар-агарі, слизях, пектинових речовинах.

**Дисахариди.** *Сахарози* найбільше у цукрі. *Мальтоза* (солодовий цукор) утворюється з крохмалю під впливом ферменту амілази за участю соку підшлункової залози. Мальтоза утворюється з крохмалю також під час проростання зерна. Як і глюкоза, мальтоза має відновні властивості.

*Лактоза* (молочний цукор) міститься в молоці ссавців (4-6,5%). Сироватка від переробки молока має велику кількість лактози. Вона, як і інші сахариди, проявляє *відновні властивості*. Під впливом молочнокислих бактерій лактоза зброджується до молочної кислоти



*Трегазола* (грибний цукор) утворена з двох залишків глюкози, міститься у пекарських дріжджах, водоростях. *Трегазола не має відновних властивостей*.

**Трисахариди.** *Рафіноза* міститься в буряках, у насінні сої, гороху. Вона складається із залишків глюкози, фруктози, галактози. Вміст рафінози в сахарозі становить 0,2-1%, але при зберіганні її вміст у буряку зростає. *Рафіноза не має відновних властивостей*.

**Полісахариди.** *Крохмаль* складається з лінійної *амілози* і розгалуженого *амілопектину*. Амілоза розчиняється в гарячій воді при 80°C, амілопектин лише набрякає.

*Дестрини* забарвлюються йодом у фіолетовий колір, а наступний продукт розкладу – у червоно-бурий колір. Найбільше крохмалю у зернах злаків, картоплі.

*Інулін* – полісахарид фруктози, міститься в коренях жоржин і земляної груші, цикорію, кульбаби. Він легко розчиняється в гарячій воді, *не дає реакції з йодом*.

*Глікоген* (тваринний крохмаль) подібний за будовою до амілопектину. Він міститься в печінці, мозку, серцевому м'язі, під час гідролізу розкладається на глюкозу. *З йодом глікоген дає продукт червоно-бурого забарвлення*.

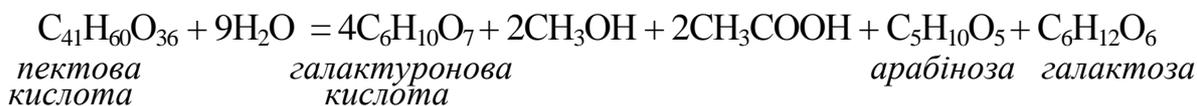
*Целюлоза* розчиняється лише в реактиві Швейцара (гідроксиді купрум(II) і аміаку).

*Геміцелюлоза* складаються з залишків пентоз, гексоз. Міститься геміцелюлоза в насінні, шкірці плодів, в оболонці зерна.

*Альгінова кислота* - полісахарид з бурих водоростей японської ламінарії.

### Пектинові речовини

*Пектин* – складний ефір *метилового спирту* і *пектинової кислоти*. З водних розчинів пектин осаджується спиртом у вигляді драглів. Під дією лугу пектин розкладається на спирт та кислоту і не утворює драглів. Подальший гідроліз призводить до утворення *пектової кислоти*. Пектова кислота під час подальшого гідролізу дає *галактуронову кислоту* (HOOC-H<sub>2</sub>C-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COOH) та арабінозу і галактозу:



### Ліпіди

Ліпіди – це група природних складних ефірів високомолекулярних жирних кислот та багатоатомних спиртів. У рослинах ліпіди містяться в зернах плодів, горіхів; у тваринному організмі – у жировій та нервовій тканинах, у мозку. Вміст жиру в організмі людини 17%, з яких 13% є джерелом енергії.

Рослинні жири мають зеленуватий відтінок завдяки домішці хлорофілу або жовтуватий завдяки каротиноїдам. Смак жирам надають кетони, вільні кислоти, які утворюються під час їхнього розкладу, особливо при старінні.

У склад *природних жирів* входить 5 кислот:

- пальмітинова CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>COOH,
- стеаринова – CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>COOH,
- олеїнова – CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH,
- лінолева – CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH,
- ліноленова – CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH,

Рослинні жири (олії) одержують різними способами: *відтисканням, екстракцією у бензині*, після чого його піддають *дистиляції*. У харчовій промисловості використовують гідрогенізований жир – *маргарин*. Під час гідрогенізації до подвійних зв'язків приєднується водень, кисень, йод, бром та інші прості речовини.

Під час *нагрівання* до 250-300°C жири руйнуються з виділенням вільних кислот, смолоподібних речовин і продуктів їх полімеризації, а *гліцерин* розщеплюється на *акролеїн*:



*Окиснення жирів* – утворенням пероксидів, а потім α-оксидів. При цьому жир гіркне, дістає різкий запах. Процес окиснення каталізують іони важких металів. Оксиди з часом перетворюються у кетокислоти, оксикислоти. При цьому міняється

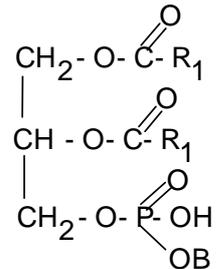
колір жиру на білий, притаманний оксистеариновим кислотам – "осалювання" масла. Під впливом  $O_3$  можуть утворюватись альдегіди та кетони.

Фізичними показниками жирів є густина, температура плавлення і застигання, число рефракції, в'язкість. Хімічними показниками для жирів є кислотне число, число омилення і йодне число (див. даліше).

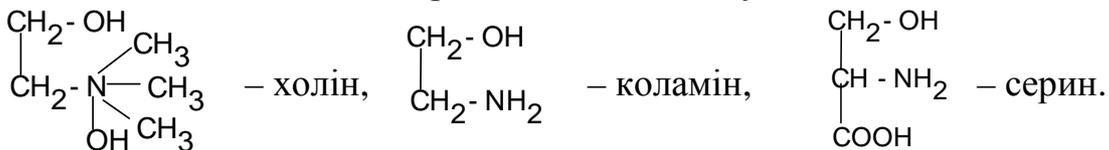
### Ліпоїди

Ліпоїди об'єднують групу речовин, таких як *фосфогліцериди, стерини, воски*. Ліпоїди в організмі містяться у нервовій тканині, в тканині мозку, серця, печінки, вкривають поверхню клітини і цим забезпечують її напівпроникність.

**Фосфогліцериди** – це подібні на жир речовини на основі гліцерину:



У цих речовинах В – залишок нітрогеновмісної сполуки, а R:



**Лецитини** – воскоподібні речовини білого кольору, легко піддаються гідролізу, беруть участь в утворенні мембран клітин. Лецитин є добрим захисником клітин печінки. Вперше лецитин виділений з яєчного жовтка французьким хіміком Гоблі у 1845 р.

**Стерини** – речовини класу стероїдів, до яких належать жовчні кислоти, гормони, зокрема статеві. *Стерини* – високомолекулярні гідроароматичні спирти і ефіри з високомолекулярними кислотами.

*Холестерин* це *зоостерин* ( $C_{25}H_{45}OH$ ) – біла кристалічна речовина, розчинна в ефірі, карбондисульфіді, хлороформі, бензолі.

*Ситостерин, стигмастерин* є *фітостеринами*. Є група *мікостеринів*, як наприклад, *ергостерол* ( $C_{28}H_{44}O$ ), який під дією УФ-випромінювання перетворюється у вітамін Д2.

**Воски** – група ефірів високомолекулярних одноатомних спиртів ( $C_{21}-C_{35}$ ) та монокарбонових кислот ( $C_{16}-C_{36}$ ). Це жироподібні тверді речовини.

Воски поділяються на тваринні, рослинні, мікроорганізмів та вокипні. Найтвердіший з натуральних восків рослинний карнаубський віск з листя пальми коперниці вісконосної. Основні його компоненти: ефір триаконганолу ( $CH_3(CH_2)_{29}OH$ ) та тетракозанової кислоти ( $CH_3(CH_2)_{26}COOH$ ), та спирти октазонол ( $CH_3(CH_2)_{27}OH$ ) і гепкакозанол ( $CH_3(CH_2)_{26}OH$ ).

Бджолиний віск – це мірициловий ефір пальмітинової кислоти та церилові ефіри церотинової кислоти.

Ланолін – вовняний жир овець, містить ланоліновий спирт  $C_{11}H_{21}CH_2OH$ .

Спермацет (цетин) отримують з черепних заглиблень деяких видів китів. Він складається з цетину  $C_{15}H_{31}(COO)C_{15}H_3$ , цетилпальмітату і цетилового спирту.

Найчастіше у складі восків зустрічаються такі спирти:

- цетиловий –  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$ ,
- гексакозанол –  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{CH}_2\text{OH}$ ,
- октазанол –  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{CH}_2\text{OH}$ ,
- трикозанол –  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{CH}_2\text{OH}$ .

Крім того в склад восків входять інші речовини – вуглеводи, барвники, ароматичні речовини, на які припадає до 50%.

### **Білки**

Білки виявляють низкою проб: *Мілона* на тирозин, *ксантопротеїною* реакцією на наявність циклічних амінокислот, *нінгідрином* на аміносполуки, причому виявляють дуже малі кількості білка.

**Прості білки** містять лише залишки амінокислот.

*Протаміни* у водному розчині створюють лужну реакцію, вони мають невелику молярну масу. Найчастіше зустрічаються в ікрі риб.

*Гістоміни* подібні за властивостями на протаміни. Вони входять у склад гемоглобіну крові.

*Альбуміни* розчинні у воді, мають багато атомів сульфуру. Найбільше альбумінів у білку яйця, в сироватці крові, у пшениці. Піна, яка утворюється під час варення плодів та овочів також містить ці білки.

*Глобуліни* нерозчинні у воді, а лише в розчинах солей, Зустрічаються широко: у насінні, в молоці, у крові, в яєчному білку.

*Проламіни* незначно розчиняються у воді, спирті. Зустрічаються в насінні рослин – пшениці, жита, ячменю, кукурудзи, вівса.

*Глютеліни* розчинні лише у розчинах лугів. Вони зустрічаються в насінні злаків. Під час замішування борошна вони утворюють клейковину тіста.

*Протеїноїди* нерозчинні ні в кислотах, ні у лугах. Зустрічаються в тканинах тварин. До них відноситься колаген. *Колаген* при нагріванні тривалий час утворює розчинний клей желатин.

**Складні білки.** *Фосфопротеїди* містять залишки *фосфатної кислоти*. У молоці міститься фосфопротеїд *казеїноген*, в ікрі риб – *іхтулін*.

*Глікопротеїди* містять фрагменти *вуглеводів*, деякі з них – залишки *сульфатної та ацетатної кислот*. У склад хрящів, рогівки очей, кісток входять глікопротеїди *муцини і мукоїди*.

*Ліпопротеїди* містять фрагменти жирів, фосфогліцериди, холестерин. Вони розчинні у воді, але нерозчинні в органічних розчинниках. Ліпопротеїди входять у склад плазми крові, протоплазми клітин, клітинних мембран рослин.

*Хромопротеїди* містять небілкові забарвлені речовини, такі як *хлорофіл, гемоглобін*.

*Нуклеопротеїди* містять *нуклеїнові кислоти*. Вони входять у склад ядра клітини. Їх знаходять у білках вірусів, у зародках насіння злаків.

Деякі білки синтезуються в організмі людини, їх називають *замінними*. Решта з 20 необхідних білків потрапляють з продуктами харчування. Їх називають *незамінними* (триптофан, лізин, ізолейцин, метіонін, фенілаланін, треонін, валін)

*Добова потреба людини у білках* – 1,5 г/кг маси тіла, і лише при нерухливому способі життя 1 г/кг.

При зберіганні білки руйнуються з утворенням простих сполук: гідроген сульфїду, амінів, кислот, спиртїв, ефірів, меркаптану – *трупних отрут*.

Під час *контролю за вмістом білків їх фракціювання* проводять дією різних розчинників: розчинів солей, органічних розчинників, а також електрофоретично, хроматографічно.

### Кислоти

У *рослинних продуктах* містяться такі кислоти, як яблучна, лимонна, винна, оксалатна, піровиноградна, молочна. У *тваринних продуктах* більш поширені молочна, фосфатна, жирні кислоти, які погіршують запах і смак.

*Форміатна кислота* міститься у меді, малині, черешні, хвої. Вона має сильну антисептичну дію, тому її іноді застосовується для консервування.

*Ацетатна кислота* утворюється в продуктах під час бродіння, тому міститься у винах. Її застосовують для консервування продуктів.

*Яблучна кислота*  $\text{COOH-CH(OH)-CH}_2\text{-COOH}$  є у формі трьох оптичних ізомерів. *Лівообертаюча форма* поширена в плодах рослин. Її нема лише в цитрусових та клюкві.

*Винна кислота*  $\text{COOH-CH(OH)-CH(OH)-COOH}$  в рослинах у формі калійної солі зустрічається часто, у винограді – до 0,3-1,7%. Її використовують в кондитерській промисловості і при виробництві безалкогольних напоїв.

*Молочна кислота*  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$  утворюється в результаті бродіння – у квашеній капусті, у винах, у житньому хлібі, в сметані. Молочна кислота має бактерицидні властивості.

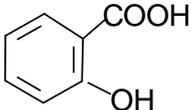
*Оксалатна кислота*  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  утворюється в ревені, шпинаті, щавлі і перебуває у формі солей.

*Бурштинова кислота*  $\text{COOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$  міститься у незрілій вишні, винограді, порічках, буряку. Невелика кількість її утворюється при бродінні, тому вона є у вині і пиві.

*Лимонна кислота*  $\text{COOH-CH}_2\text{-C(COOH)(OH)-CH}_2\text{-COOH}$  зустрічається часто.

*Адипінова кислота*  $\text{COOH-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOH}$  не утворюється в рослинах, її одержують штучно з фенолу.

*Бензойна кислота* зустрічається у вільному стані у клюкві, входить у склад глікозиду вакцинїну. Вона має антисептичні властивості.

*Саліцилова кислота*  зустрічається у невеликій кількості

в ягодах малини, суниці, вишні, смородині, винограді. Вона дуже подразнює слизову, тому як консервант не використовується.

*Сорбінова кислота*  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH=CH-COOH}$ , яка застосовується як консервант, зустрічається лише у плодах горобини.

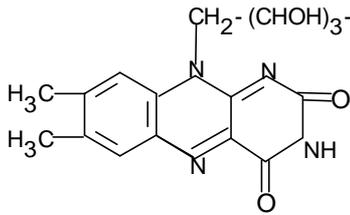
*Фосфатна кислота* в продуктах є у формі кислих та середніх солей калію і кальцію. Зернові продукти містять  $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4\text{)}_2$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ .

### Вітаміни

На даний час відомо близько 30 вітамінів. *Добова потреба* людини у вітамінах становить 0,1-0,2 г. До *вітаміноподібних речовин* відносять низку кислот (лінолеву, ліноленову, оротову, ліпоєву, холін, вітамін U), *добова потреба* їх більша, до 8-10 г.

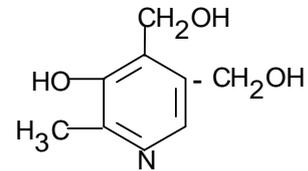


**Вітамін B<sub>2</sub>** (рибофлавін) синтезується мікроорганізмами.

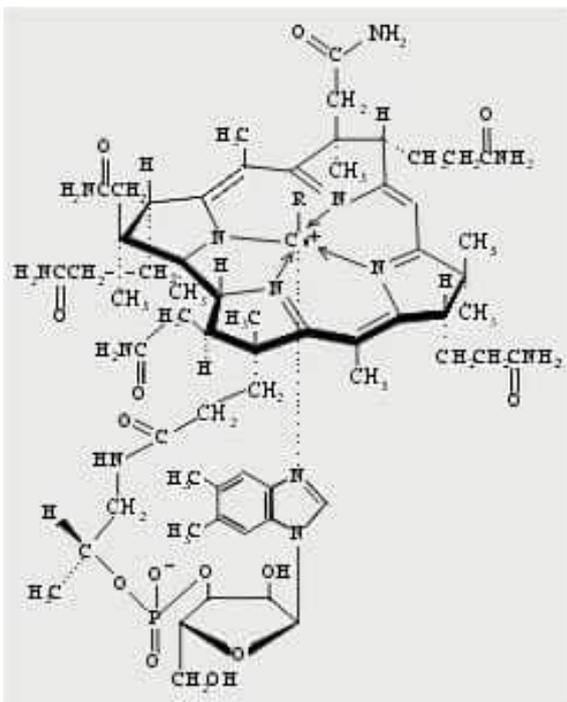
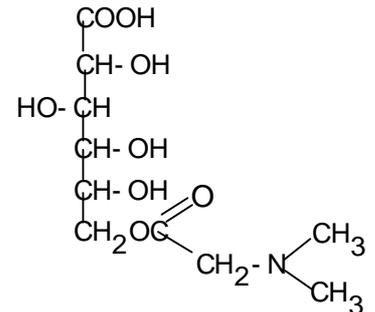


Відсутність його викликає порушення зору, ураження шкіри, слабкість. Він засвоюється у кишківнику після розкладу білка, з яким зв'язаний, міститься у пивних дріжджах, меді, пшеничних зародках, яйцях. *Добова потреба* – 1,8-3,0 мг.

**Вітамін B<sub>6</sub>** (піридоксин) важливий у процесах обміну нітрогену. Найбільше вітаміну містять дріжджі, оселедці, сир, м'ясо. *Добова потреба* вітаміну – 1,8-3 мг.



**Вітамін B<sub>15</sub>** (пангамова кислота) активує кислотний обмін в клітинах тканин, детоксикує організм, покращує жировий обмін. Це кристалічна біла речовина, добре розчинна у воді, але нерозчинна в ефірі, хлороформі, бензолі. Багато вітаміну міститься в кісточках абрикос, у рисових висівках, пивних дріжджах. *Добова потреба* вітаміну – 2 мг.

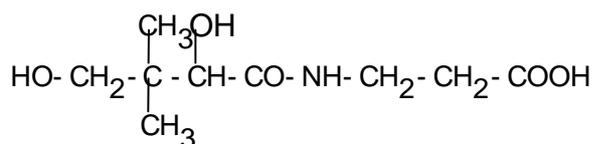


**Вітамін B<sub>12</sub>** (ціанкобаламін) (C<sub>63</sub>H<sub>90</sub>N<sub>14</sub>O<sub>14</sub>PCo) синтезується мікроорганізмами, а серед рослин – лише синьо-зеленими водоростями.

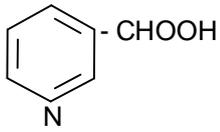
Це єдиний водорозчинний вітамін, здатний акумулюватися в організмі. Він накопичується в печінці, нирках, легенях. Ціанкобаламін є кристалічним порошком темно-червоного кольору, стабільний на світлі і при підвищених температурах.

Найбільше вітаміну B<sub>12</sub> у печінці, серці, оселедці. *Добова потреба* вітаміну – 2-5 мг.

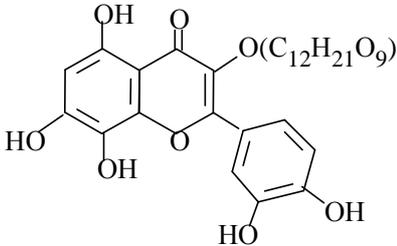
**Вітамін B<sub>3</sub>** (пантотенова кислота) бере участь у переносі залишків кислот, синтезі кислот в організмі. Це густа жовта рідина, розчинна в кислих і лужних водних розчинах, стійка до світла та кисню. Вітамін синтезується в організмі за участю мікроорганізмів і зустрічається в таких харчових продуктах: печінці, яйцях, крупі, зеленому горошку. *Добова потреба* вітаміну – 5-10 мг.



**Вітамін PP** (нікотинова кислота). Його відсутність викликає хвороби шкіри, (жершава шкіра), безсоння, дратівливість (хвороба пелагра). Це кристалічна речовина, розчинна у воді, стійка до нагрівання. Вітамін входить у склад ферментів

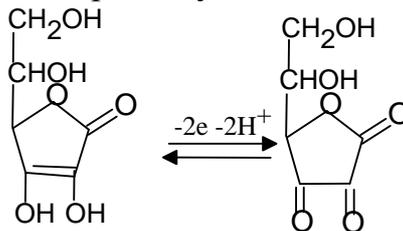


вуглеводного, жирового та білкового обміну, окисно-відновних процесів. Джерелом вітаміну є сушені гриби, хліб, печінка, нирки, картопля. Вітамін PP синтезується в організмі людини. *Добова потреба* вітаміну – 15-25 мг.



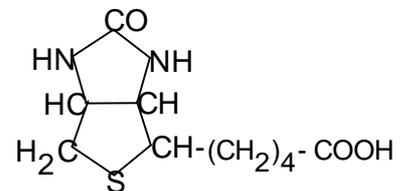
**Вітамін P** (рутин) з групи біофлавоноїдів підвищує стійкість кровоносних судин. Разом з аскорбіновою кислотою він активізує окисні процеси і відновлює дегідроаскорбінову кислоту в аскорбінову кислоту. Він досить стійкий при переробці. *Добова потреба* у вітаміні – 100-150 мг.

**Вітамін C** ( $C_6H_8O_6$ ) або аскорбінова кислота, виділений з апельсинового та капустиного соку в 1927 р. Це відновник, який приймає участь у окисно-відновних процесах. Найбільше аскорбінової кислоти у плодах шипшини, чорної смородини, обліпихи, стручкового перцю. Взагалі найбільше вітаміну у рослинах, в яких нема ферменту аскорбінаоксидази, а якщо є, то в таких рослинах він відсутній, бо повністю окиснений (огірки, виноград, кабачки). Нижче наведений процес переходу аскорбінової кислоти у дегідроаскорбінову:



У водних розчинах кислота легко окиснюється, особливо за наявності іонів купруму, аргентуму, феруму. Вона стійка при кип'ятінні у *кислих* розчинах, а в лужному середовищі відразу окиснюється. Багато тварин синтезує аскорбінову кислоту, а організм людини не синтезує. *Добова потреба* – 70-100 мг.

**Вітамін H** (біотин) впливає на ріст дріжджів і мікроорганізмів. При його недостатці вражається шкіра та волосся. Він приймає участь у жировому обміні. Це кристалічна речовина, розчинна у воді, стійка до дії кисню, але розкладається під впливом мінеральних кислот і лугів.

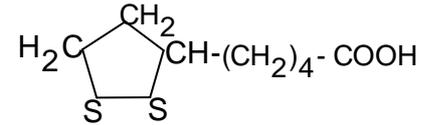


В невеликій кількості вітамін H є в печінці, яйцях, цвітній капусті, рисі, хлібі, овочах. *Добова потреба* вітаміну – 0,15-0,30 мг.

### Вітаміноподібні речовини

**Вітамін U** (оротова кислота) міститься в соці капусти. Оротова кислота сприяє загоєнню язви шлунку, стимулює білковий обмін речовин, прискорює синтез нуклеїнових кислот, підвищує плодючість тварин і покращує розвиток плоду. Калійна сіль оротової кислоти добре розчиняється у воді. У невеликій кількості оротова кислота міститься в печінці, молоці. *Добова потреба* – 0,5-1 до 3 г.

*Вітамін N* (ліпоєва кислота) регулює ліпідний і вуглеводний обмін в організмі. Ліпоєва кислота є детоксикантом при отруєнні важкими металами, оскільки утворює з металами комплекси, які легко виводяться з сечею.



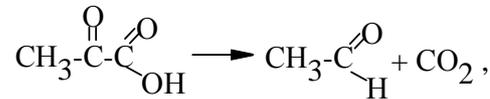
Ліпоєва кислота поширена у природі, особливо її багато в печінці, нирках, серці, молоці, капусті, рисі. *Добова потреба* ліпоєвої кислоти – 0,5 мг.

## Ферменти

Це природні каталізатори біохімічних процесів білкової природи. Зараз виділено близько 3500 ферментів і досліджено сотні. Жива клітина може містити до 100 різних ферментів, причому кожен каталізує один тип біохімічної реакції. Ферменти безперервно синтезуються у живому організмі.

Ферменти поділяються на *однокомпонентні* (білкові) та *двокомпонентні* (містять білок та небілкову речовину).

*Двокомпонентний фермент*  $\alpha$ -карбоксилаза розщеплює піровиноградну кислоту:



його активна група містить вітамін B<sub>1</sub>.

При температурі 0°C і нижче каталітична дія ферментів різко зменшується, однак зберігається після заморожування продуктів. При температурах від 0 до 50°C зростання температури на кожні 10 град. підвищує активність ферментів у 1,4-2 рази. Однак при нагріванні понад 80-100°C ферменти повністю втрачають каталітичну активність, оскільки настає денатурація білка. *Активаторами ферментів* є катіони металів і деякі аніони: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, SH<sup>-</sup>, HCN, H<sub>2</sub>S.

Про наявність у розчині ферменту судять за його дією.

У харчовій промисловості використовують ферменти для прискорення та покращення технології виготовлення продуктів.

## Контрольні запитання

1. У яких формах перебуває вода у харчових продуктах, що таке активність води?
2. Макроелементи у продуктах, їхня роль. Продукти, у яких їх найбільше.
3. Мікроелементи у продуктах, їхня роль. Продукти, у яких їх найбільше.
4. Які основні групи вуглеводів зустрічаються у харчових продуктах та сировині?
5. Що таке пектинові речовини, який їхній склад?
6. Що таке ліпіди, які кислоти входять у їхній склад?
7. Перелічіть фізичні та хімічні показники ліпідів.
8. Які групи речовин відносять до ліпоїдів?
9. Що таке воски, який їхній хімічний склад?
10. Яка відмінність простих і складних білків?
11. Які кислоти природного походження зустрічаються у продуктах та сировині?
12. Перелічіть основні жиророзчинні вітаміни. До яких класів сполук їх можна віднести?
13. Перелічіть основні водорозчинні вітаміни.
14. Які вам відомі вітаміноподібні речовини?
15. Як поділяють ферменти за хімічною природою та в яких умовах вони активні?

## 4. Забруднювачі харчових продуктів та їх нормування

### 4.1. Стандарти якості довкілля

Стандарти якості довкілля покликані встановити оптимальні характеристики природного середовища при існуючому рівні технічного прогресу і забезпечити збереження здоров'я населення, розвиток тваринного та рослинного світу. Нормативи якості довкілля встановлюються і запроваджуються спеціально уповноваженими державними органами у галузі охорони навколишнього природного середовища ДСТУ та Державного санітарно-епідеміологічного нагляду України, ДСанПіН.

**Екологічні та санітарно-гігієнічні стандарти** включають такі показники: граничнодопустима норма (ГДН); граничнодопустима концентрація (ГДК); граничнодопустимий рівень (ГДР).

**ГДК (граничнодопустима концентрація)** – така концентрація хімічної речовини у довкіллі, при дії якої на організм періодично або протягом всього життя (прямо або опосередковано через екологічні системи) не виникають фізичні та психічні захворювання (в тому числі скриті) або зміни стану здоров'я, що виходять за межі фізіологічних реакцій, виявлених сучасними методами дослідження відразу і у віддалені строки життя сучасного та наступного покоління.

Нормування здійснюють за принципом *лімітуючого показника* – найбільш чутливого показника, як наприклад неприємний запах, хоча концентрація речовини не викликає шкідливої дії.

На сьогодні встановлено ГДК для більш ніж 500 шкідливих речовин, забруднюючих повітря, біля 300 для ґрунтів і більше ніж 1500 для вод.

**ГДР** (граничнодопустимий рівень) нормує рівні вібраційного, електромагнітного, шумового забруднення.

**Тимчасові нормативи.** Для речовин, дія яких недостатньо досліджена, на певний відрізок часу, переважно 2-3 роки, встановлюють *тимчасові нормативи*. До таких нормативів належать **ОДК** (орієнтовно допустимі концентрації); **ТДК** (тимчасово допустимі концентрації) та **ОБРВ** (орієнтовно безпечні рівні впливу, переважно для викидів у повітря).

**Сумарний показник.** Нормування стосується вмісту конкретної хімічної речовини. Забруднювачів у довкіллі є декілька, всі вони разом впливають на процеси у довкіллі та на здоров'я людини, причому часто вплив не є сумою окремих впливів, а може бути сильнішим. Тому у випадку забруднення об'єктів довкілля користуються відносним *сумаційним показником* для речовин з подібною дією.

### **Характеристики токсичної дії хімічних речовин на живі організми**

**Токсичність**,  $1/ЛК_{50}$ , можна визначити як дозу, що викликає моментальну смерть. Токсична дія з часом збільшується, але не завжди монотонно.

**Верхня межа токсичності** характеризується показниками  $ЛД_{50}$  (летальна доза) та  $ЛК_{50}$  (летальна концентрація).  $ЛД_{50}$  та  $ЛК_{50}$  – це, відповідно, *доза та концентрація речовини, яка викликає смерть 50% піддослідних тварин*. Абсолютно смертельними є  $ЛД_{100}$  і  $ЛК_{100}$ . *Токсичність* – обернена величина до смертельної концентрації:  $1/ЛК_{50}$ .

**Нижньою межею токсичності** є поріг токсичної дії.

**Порогову дозу та концентрацію (ПД, ПК)** визначають як таку, при якій з'являються початкові явища на межі норми і патології. **Пороговою** вважається мінімальна доза (ПД<sub>50</sub>) речовини, яка з певною часткою імовірності спричиняє дію на організм.

**Підпорогова доза (ППД)** – це та неефективна доза, яка з певною часткою надійності не спричиняє жодної дії на організм.

Виходячи з визначеної верхньої і нижньої межі токсичності, визначають **зону гострої токсичної дії**:

$$\frac{ЛД_{50}}{ПД_{50}} \text{ або } \frac{ЛК_{50}}{ПК_{50}} .$$

Чим зона вужча (прямує до 1) і менша різниця між верхньою і нижньою межею токсичності, тим швидше інтоксикація при збільшенні дози речовини перетворюється на отруєння.

**Поріг хронічної дії** визначають експериментально на двох видах лабораторних тварин. Для цього вводять речовину у 2-3 концентраціях орально та інгаляційно і спостерігають її дію протягом 6-10 місяців у першому експерименті та 4-6 місяців у другому, проводячи систематично біохімічні та фізіологічні тести. Одна із концентрацій відповідає пороговій (ПК<sub>x</sub>), інші – менші. Визначивши порогову дозу та концентрацію хронічної дії на тваринах, для людини вводять **коефіцієнт запасу** шкідливої дії. **Коефіцієнт запасу** враховує співвідношення летальної дози для найбільш і найменш чутливого виду тварин,

$$\frac{ЛД_{50}(\max)}{ЛД_{50}(\min)} ,$$

кумулятивні властивості речовин і віддалені ефекти.

Є різні **класифікації токсичності хімічних речовин**. Одна з них передбачає поділ всіх речовин на класи та підкласи залежно від величин ГДК, ЛД<sub>50</sub> при введенні речовин в організм через органи травлення і на шкіру, ЛК<sub>50</sub> при інгаляційному введенні, від зони гострої і токсичної дії. Так оцінюють *продовольчу сировину і продукти харчування*, а також *відходи виробництва*, здійснюють *нормування речовин у повітрі* робочої зони.

Класифікація *пестицидів* проводиться дещо інакше. Одні нормативи є для людей, які безпосередньо з ними працюють – виробляють пестициди на заводах, працюють з ними у сільському господарстві. Інші нормативи є для населення, яке може їх споживати разом з продукцією. При класифікації пестицидів враховують такі показники: токсичність при введенні у шлунок; вплив на шкіру та на її резорбцію; леткість (викликає хронічну дію); кумуляцію; стійкість; дію канцерогенну, мутагенну (тератогенність); ембріотоксичну; алергічні властивості.

Гострі отруєння людей пестицидами спостерігаються тоді, коли  $ЛД_{50} \leq 25$  мг/кг.

До переліку особливо небезпечних пестицидів класу **Ia** включені: алдикарб, натрій фторацетат, димефокс, фонат, деметон, меркаптофос, метилпаратіон, фенілмеркурацетат, шрадан, тіофос, гексахлорбензол, дилдрин. Зокрема гексахлорбензол викликає порушення порфіринового обміну у людей; дибромхлорпропан має мутагенну і канцерогенну дію для тварин; лептофос є нейротоксичним, він спричинює параліч; фенілмеркурійацетат тератогенний для тварин, вражає нирки.

**Реакція живих організмів на токсичні речовини** є різною. Речовини-забруднювачі або *контамінанти*, які потрапляють в організм з довкілля, мають різну стійкість і відрізняються за дією, іноді перетворюючись у більш токсичні. Іноді дія речовин підсилюється внаслідок кумуляції, іноді організм при звичається до постійної дії токсичних речовин. Тому за впливом на організм розрізняють такі стадії впливу і явища, як адаптація, звикання, компенсація, інтоксикація, підсилення токсичності внаслідок кумуляції.

**Адаптація** – *істинне пристосування організму до зміни умов навколишнього середовища, яке відбувається без порушень біологічної системи і без змін її реагування*, тоді, коли після певного періоду дії речовини реакція на неї повністю і безповоротно зникає. Адаптація спостерігається тоді, коли концентрація діючої речовини невелика і її шкідлива дія на організм не настає.

**Звикання** проявляється у *послабленні реакції організму у відповідь на періодичну або неперервну дію речовини (подразника)*. Це може бути проявом істинної адаптації, але може бути лише одною із фаз інтоксикації, яка посилюється при зростанні в організмі дози токсичної речовини.

**Компенсація** – *пристосування організму до зміни умов довкілля, при якому біологічна система зазнає шкідливого впливу. Це скрита патологія, яка через певний відрізок часу проявляється в патологічних змінах організму і настає декомпенсація*.

**Інтоксикація** проходить стадії первинної декомпенсації (скрита патологія), фізіологічної адаптації, компенсації патологічного процесу, декомпенсації патологічного процесу (явні прояви патології).

**Хронічна інтоксикація:** первинні порушення, звикання (адаптація), декомпенсація. На третій стадії опорність організму зростає. На третій стадії можуть з'являтися якісно нові ефекти, особливо коли порогові концентрації є перевищені. Винятком такого розвитку хронічної дії є вплив канцерогенів.

**Кумуляцією** називають *максимально досяжене підсилення дії ксенобіотиків за час гострої, підгострої та хронічної інтоксикації*. Основні механізми кумуляції: хімічна (або матеріальна) і функціональна, змішаного типу.

*Хімічна кумуляція* полягає в тому, що токсична речовина взаємодіє з біологічними речовинами в організмі та ушкоджує їх. Так іони важких металів, які здатні взаємодіяти з групами SH- білків, вступають з ними у реакцію і блокують їхню дію. Одним із критеріїв кількісної оцінки хімічної кумуляції речовин є **період напівіснування** в організмі речовини – *час, протягом якого з крові зникає половина введеної речовини* ( $T_{50\%}$ ):

*Функціональна кумуляція* – речовина взаємодіє з біологічною речовиною, ушкоджує її, потім виводиться, а рецептор залишається ушкодженим. Так діють хімічні мутагени, які порушують вторинну і третинну структуру білка. Іноді токсична речовина виводиться з організму разом з фрагментом біологічної речовини, функція організму на деякий час порушується.

*Кумуляція змішаного типу* проявляється тоді, коли до рецептора в організмі приєднується частина молекули токсичної речовини (фосфорилування білкових речовин). Всієї токсичної речовини в організмі нема, але функція білкової речовини порушилась.

У випадку фосфорорганічних пестицидів ступінь кумулятивної дії зменшується при пониженні дози, яку вводять щоденно. Їхня токсична дія яскраво виражена, хронічні ефекти не спостерігаються, за винятком дії продуктів перетворення токсичних речовин. У випадку дитіокарбаматів на ступінь кумулятивної дії не впливає величина щоденної дози. При потраплянні в організм речовина викликає хронічне отруєння.

Для хлорорганічних вуглеводнів ступінь кумулятивної дії речовини зі зменшенням щоденної дози зростає. Хронічна дія проявляється навіть при дуже малій дозі речовини. Для низки хлорорганічних речовин та пестицидів (альдрину і дилдрину) встановлено, що зі зменшенням дози речовини ступінь кумуляції спочатку збільшується, а потім зменшується.

## 4.2. Забруднювачі продуктів харчування

Деякі речовини знижують вміст корисних речовин у рослинних продуктах харчування або перешкоджають їхньому засвоєнню організмом. Крім того при кулінарній обробці ксенобіотики мають *різну стійкість*, іноді можуть *перетворюватись* у значно більш токсичні речовини.

В основі дії сторонніх речовин (ксенобіотиків) лежить реакція первинної взаємодії речовини або її активного метаболіту (продукту перетворення) з біологічними макромолекулами, локалізованими у клітинах. Всі інші реакції розвиваються за умови, що первинна реакція досягає певного критичного рівня та певний час підтримується аж до летального кінця. *Час, протягом якого триває первинний акт взаємодії*, для різних речовин різний. Цим часом визначається *ступінь кумулятивної дії* ксенобіотика.

Небезпеку в харчових продуктах становлять трансгенні продукти рослинного походження. Такі рослини зручні для вирощування, зберігання (відпорні проти хвороб, шкідників, приморозків, тощо), однак їхня дія на людський організм ще не з'ясована остаточно. Іншою небезпекою є залишки пестицидів у рослинній сировині, оскільки зараз хімічні речовини для захисту рослин використовують дуже широко. Нез'ясованим є механізм дії на людський організм м'ясних продуктів з домішками гормональних препаратів, які додають для інтенсивного росту худоби. Небезпечними є токсичні хімічні речовини, які, як промислові викиди, забруднили ґрунти, води та повітря. Серед них на першому місці важкі метали, особливо плумбум, кадмій, арсен. До пріоритетних забруднювачів відносяться також нітрати, поліхлоровані біфеніли, пестициди.

### Небезпека важких металів у харчових продуктах

Токсичні метали присутні практично у всіх продуктах харчування, бо вони потрапляють антропогенним шляхом *через воду, повітря, тверді відходи, з обробки ґрунтів, а також з полімерних матеріалів, покриттів, обладнання та посуду при виробництві продуктів*. Вміст важких металів у окремих видах овочів і плодів залежить від їх будови, екологічного стану в регіоні, рухливості речовин у ґрунті та здатності до засвоєння рослинами.

20 токсичних важких металів поділені на **три класи небезпеки**:

1) Cd, Hg, Ni, Pb, Co, As; 2) Cu, Zn, Mn; 3) інші важкі метали.

**Плюмбум.** Фонове надходження з раціоном людини в організм становить 0,15 мг за добу. В Україні ця величина складає 0,06-0,17 мг за добу.

Найбільша кількість плюмбуму міститься в печінці, нирках тварин, у грибах, особливо печерицях, на листі рослин, у консервах (з припою у банках). Високі концентрації плюмбуму є в згущеному молоці. При пероральному надходженні плюмбум засвоюється на 30-40% дітьми і на 5-15% дорослими. Потім він виводиться з організму. *Час напіввиведення* його з крові і м'яких тканини складає 20 днів, а з кісток - 20 років. У зрілому віці загальний вміст плюмбуму в організмі становить 120-130 мг, у 60-70 років доходить до 200 мг. Загрозливий вміст плюмбуму в крові – 0,25 мг/л (для дітей) і 0,30-0,40 мг/л (для дорослих).

Одноразова смертельна доза неорганічних сполук плюмбуму становить 150-500 мг/кг, а тетраетилплюмбуму- 10 мг/кг.

Токсична дія плюмбуму визначається його сильною кумуляцією. він має ембріотоксичну дію, мутагенний та канцерогенний ефект. *Фізіологічними антагоністами* плюмбуму є Ca, Fe, Zn, Mg.

Отруєння плюмбумом з посуду, водогону (сатурнізм) відоме з античних часів.

Плюмбум може мігрувати з пластикових труб, які містять як стабілізатор стеарат плюмбуму. Зберігання рідин у полив'яному посуді також призводить до накопичення плюмбуму. У молоко матерів плюмбум потрапляє із косметики. Гостре отруєння супроводиться болями у животі, а хронічне безсимптомно. Уражається нервова, кровотворна (анемія), травна система, нирки. Плюмбум в організмі блокує SH- групи білків. Його нейротоксичність зумовлена блокуванням перенесення кальцію через мембрану клітин і надходження у нервові закінчення. Заміщення магнію порушує процес фосфорилування. Накопичення плюмбуму в організмі починається у внутрішньоутробний період, а потім - з молоком матері. Засвоєння плюмбуму збільшується у разі недоїдання, зниженому вмісті у їжі пектинів, білків, фосфору. Однак повноцінне харчування послаблює цей ефект. Плюмбум також викликає атеросклероз, уражає судини.

**Кадмій.** Смертельна доза становить для людини 30-90 мг/кг, але гострі отруєння спостерігаються рідко, лише при вживанні соків з металевих банок, торговельних автоматів, керамічного посуду з кадмієвим покриттям. Симптоми отруєння проявляються при дозі 15 мг/л кадмію. Проявом *хронічного отруєння* є *нефротоксичність*. До віку 40-50 років у людини накопичується до 30-40 мкг кадмію, а у курців більше. Виникає остеопороз та остеомалія і нейротоксичність - у Японії в 1946 р. зареєстрована хвороба ітай-ітай. Причиною було забруднення рисових полів річковою водою, яка містила промислові стоки, і добове споживання кадмію досягало 300 мкг. Основними проявами хвороби були деформація скелету, біль у попереку, анемія, гіпертензія.

Надходження природним шляхом кадмію становить від 3-5 до 30-40 мкг за добу, в останній час спостерігається тенденція до збільшення надходження, зокрема через удобрені рослини. Добове надходження з питною водою становить 3-5 мкг (ГДК 3 мкг/л), а в організм курців - до 3 мкг з димом, що еквівалентне 25 мкг з їжею. Найбільше кадмію у соняшнику, в зернових культурах, листових овочах, рибі, у наземних тварин - в печінці та нирках, трохи у молоці.

**Меркурій.** У 50-70 роки зареєстровано 10 випадків важких отруєнь сполуками меркурію, найважче – метилмеркурієм у 1956 р. в Японії в затоці Мінамата через вживання забрудненої риби. При отруєнні з'являється порушення зору, втрата слуху, у 15% випадках отруєння закінчується смертю.

Споживання отруєної риби веде до хронічного отруєння. Важким є отруєння плоду у вагітних жінок, бо органічні сполуки ртуті проникають через плаценту і спричиняють важкі церебральні паралічі за повної відсутності отруєння жінок. Прояви отруєння з'являються у людей, які споживають щоденно 5 мкг/кг  $\text{CH}_3\text{Hg}$ -. Таке саме отруєння викликають пестициди, що містять  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  і  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$  (гранозан і ріоген). При помірному споживанні риби надходження ртуті в організм становить 4-7 мкг на добу. Найбільше ртуті в океанічній хижій рибі – тунці, меч-рибі (1500 мкг/кг), менше у прісноводній рибі (5-50 мкг/кг). Добове надходження ртуті з водою невелике (0,5 мкг/л).

**Арсен.** Отруєння можливі неорганічними сполуками арсену переважно з води, алкогольних напоїв. Арсеніти взаємодіють з сульфгідрильними групами білків. Арсенати порушують цикл трикарбонових кислот, бо подібні на фосфати, але менш токсичні ніж арсеніти.  $\text{As}_2\text{O}_3$  смертельний у дозі 1-2 мг/кг. Гострі отруєння арсеном супроводжуються рвотою, діареєю, анемією, уражається нервова система, Описані отруєння через воду в Аргентині, Чилі, Мексиці, Китаї, які проявлялись ураженням периферичних судин, аномальною пігментацією, гіперкератозом шкіри, раком шкіри. Отруєння було зафіксоване також в Японії через споживання отруєного соєвого соусу. Були випадки отруєння та смерті дітей від вживання сухого молока.

У продуктах харчування арсен переважно є в рибі, морепродуктах, печінці, нирках, у грибах, іноді в м'ясі худоби і птиці внаслідок вживання регуляторів росту. ДДД арсену становить 0,05 мг/кг. Фактичне надходження арсену з їжею і водою не перевищує 2 мг на добу, в Україні -до 0,13 мг на добу. Цікаво, що отруєнь органічними сполуками арсену не спостерігається.

У районах з підвищеним вмістом у ґрунті **Mo, Se, Sr, F** зустрічаються випадки подагри, токсикозу з ураженням нігтів, волосся, дерматитами, жовтяниця, нервові розлади і флюороз. Можливе отруєння сполуками **Zn, Cu** у напоях з оцинкованого посуду, мідних труб, котлів. *Канцерогенним* для людини є  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

**Комбінована дія** токсичних елементів недостатньо розроблена. *Комбінації Cd, Pb і As спричиняють адитивну дію.* Антагоністом Pb, Cd є Zn, а за його низької концентрації підвищує засвоєння Cd. Антагонізм проявляють бінарні комбінації Cd і Hg; Fe і Co; Se і Hg; Se і Cd (Pb). Однак гострі та підгострі отруєння завжди пов'язують з одним елементом.

**Біогенні елементи.** З їжею надходять кількості Fe, Zn на добу значно менші від ГДК, а Mn (5 мг), Cu (3 мг), Mo (0,25 мг), Cr (0,3 мг), F (4 мг) – близькі до верхньої межі безпечного рівня. Для Sn визначена ГДК тільки у консервованих продуктах (200 мг/кг), яка у 1,5 разів вища, ніж мінімальна концентрація.

#### **Заходи зменшення вмісту важких металів у продуктах і сировині**

- Перед миттям овочі замочують на 1 год у воді. Встановлено, що у моркві зменшується вміст плумбуму на 23,6%, кадмію на 21,3%, арсену на 26,8%, купруму на 33,3.
- Варто уникати великих за розміром овочів. З них краще спочатку вичавити сік, а потім переробляти на пюре, пасти. Крім того у вижимках більше калію, кальцію, феруму, які мають радіопротекторні властивості.
- Бланшувати овочі слід не парою, а водою.
- Ягоди необхідно ретельно мити.

- З моркви, буряків, кабачків видаляють покривні тканини разом з шаром м'якоті.
- В їжу слід вживати *волохністі продукти, пектин*, які сприяють виведенню важких металів. Сирі фрукти і овочі мають до 10 речовин антиканцерогенної дії. Багато пектину містять яблука, сливи, абрикоси, персики, буряки, морква, капуста, баклажани, гарбузи, Вони ж містять  $\beta$ -каротин, вітаміни А, С, Е.
- Корисними є фрукти та ягоди, які містять *антоціани*: смородина, порічки, чорноплідна горобина, темний виноград, чорниця, ожина.

### **Небезпека нітратів та нітритів**

Багато нітратів містять баштанні культури, коренеплоди та листя. Нітрати малотоксичні і середньокумулятивні, нітрити – помірно токсичні і слабо кумулятивні. Нітрати під впливом мікрофлори під час травлення перетворюються у нітрити. Нітрити діють на гемоглобін крові, внаслідок чого  $\text{Fe}^{2+}$  окиснюється у  $\text{Fe}^{3+}$ , гемоглобін окиснюється у метгемоглобін, а кров стає темно-червоного кольору – гальмується процес передачі кисню. У нормі кров містить 2% метгемоглобіну, який під дією ферментів знову перетворюється у гемоглобін. До дії нітратів найчутливіші діти віком до 6 місяців, у яких ще не утворився повноцінний фермент для відновлення метгемоглобіну в гемоглобін. Найчастіше отруєння буває при штучному викормлюванні грудних дітей молочними сумішами на колодязній воді, соками і відварами. Проявом отруєння є ціаноз губів, задишка, посилене слиновиділення, рвота, пронос. Смертельною є доза 3,5 г  $\text{KNO}_3$  та 8-15 г  $\text{NaNO}_3$ .

На важких ґрунтах інтенсивніше накопичуються нітрати. Особливо зростає їх вміст у продукції, вирощеній у зимовий період у теплицях. *На світлі активізується фермент нітратредуктаза, який сприяє відновленню нітратів.* Тому перед збиранням врожаю рослина повинна перебувати при доброму освітленні протягом 12 год. Такі овочі, як редиска, шпинат, салат, капуста, ревен, петрушка інтенсивно накопичують нітрат, а томати, цибуля, баклажани, огірки – мало.

Нітрати у високих концентраціях впливають на засвоєння вітаміну А, на роботу щитоподібної залози, серце, нервову систему.

У продуктах харчування на зменшення вмісту нітратів впливає зберігання без *доступу повітря* (зелену цибулю зберігають у закритих пакетах). У моркві, шпинаті, петрушці при зберіганні вміст нітратів зростає, а в капусті зменшується. До збільшення вмісту нітратів призводить інтенсивний розвиток мікроорганізмів, тому в *забрудненій тарі* їх вміст зростає.

Для зменшення вмісту нітратів овочі бажано споживати провареними, відрізати верхки, картоплю заливати на добу водою. *У подрібнених овочах вміст нітратів зростає*, не можна зберігати відкритими соки, вживати розсол від маринування. Всі плоди слід ретельно мити і замочувати, знімати шкірки. Зелену цибулю слід витримувати у підкисленій воді. Гарбуз слід витримувати при 80-85°C у заливці протягом 30-60 хв. Добова норма нітратів становить 5 мг/кг  $\text{NaNO}_3$ .

*Нітросоаміни* – сполуки нітритів з амінокислотами, які утворюються у шлунку, є найбільш небезпечними, спричинюють утворення пухлин в усіх органах, крім кісток. N-нітрозометилсечовина та N-нітросоетилсечовина спричинюють вади розвитку плода. Гальмує всмоктування нітросоамінів у кров клітковина. Кількість їх, що потрапляє в організм людини за добу, не повинна перевищувати 5 мкг/кг. Багато харчових продуктів містять нітросоаміни: копчені ковбаси і риба, смажені

бекон та шинка, саламі, сухі ковбаси, сир, молоко, пшениця, борошно, гриби. Нітрузоаміни виявлені також у солоді, пиві та інших напоях.

### **Пестициди та їхня шкідлива дія**

*Пестицид* – речовина (або суміш речовин) хімічного чи біологічного походження, призначена для *знищення* шкідливих комах, кліщів, гризунів, збудників хвороб рослин та тварин, бур'янів, яка використовується також як *дефоліант* (сполука, що зумовлює опадання листя) або *десикант* (речовина для підсушування рослин, що прискорює досягання). До пестицидів відносяться і регулятори росту рослин (гальмування чи прискорення) – *ретарданти*, але не відносяться антибіотики та хімічні сполуки, які використовують у тваринництві як фармакологічні засоби і стимулятори росту.

Пестициди, залежно від біологічної дії поділяють на: *інсектициди* – для знищування комах, *афіциди* – проти попелиці. Вони бувають *контактні*, які уражають комах при контакті з будь-якою частиною їх тіла, кишкові, отруюючи комах з кормом, *системні*, які потрапляють в рослину і таким чином уражають комах, *фуміганти*, які потрапляють в організм комах через органи дихання. Крім того є препарати *побічної дії*, такі як *репеленти* – для відлякування комах, *атрактанти* – для приваблення, *препарати статевої стерилізації*; *гербіциди* – для знищування бур'янів, та подібної дії *арборициди* – для знищування чагарників; *альгациди* – для знищування морської рослинності; *акарициди* – проти кліщів; *фунгіциди* – проти грибків; *бактерициди* – проти збудників бактеріальних захворювань рослин і тварин; *антисептики* – для знешкодження мікроорганізмів; *родентициди* або *зооциди* – для боротьби з гризунами; *моллюскоциди* або *лімациди* – для боротьби з моллюсками; *нематоциди* – для боротьби з черв'яками; *ретарданти* – препарати для регулювання росту рослин; *дефоліанти* – для видалення листя; *десиканти* – для підсушування рослин, що сприяє кращому збору урожаю.

Виготовляють пестициди у вигляді порошків, емульсій, розчинів з поверхнево-активними речовинами, у мікрокапсульованій формі, мікрогранульовані. Переважно пестициди розпилюють на рослини.

Асортимент пестицидів весь час поповнюється більш ефективними та менш небезпечними препаратами і включає понад 1000 хімічних сполук. Небезпечними можуть бути також домішки, які містяться в препаратах пестицидів. Вони впливають на характер перетворення пестицидів у довкіллі і в живому організмі. Останнім часом особливо широко застосовують пестициди для нищення шкідників, бур'янів, грибків. Так у Європі на 1 га вноситься 5-6 кг пестицидів. Дотепер можна виявити залишки ДДТ, забороненого у 1972 році ВООЗ і ООН. У природних умовах за 20 років розкладається приблизно половина ДДТ. Якщо *фосфорорганічні* пестициди, хоч і більш токсичні, розкладаються у ґрунті протягом декількох тижнів, то *хлорорганічні* зберігаються впродовж декількох місяців і навіть років. У деяких препаратах пестицидів (карбаматах, сечовині, дитіокарбаматах, триазилах, деяких фосфорорганічних) містяться надзвичайно токсичні нітрузоаміни.

У ґрунті пестициди зв'язуються з гуміновими та фульвокислотами. Це призводить до значного забруднення ґрунтів і продукції, вирощеної на них, навіть після припинення їх застосування. У продуктах рослинного походження із 168 досліджуваних пестицидів, їх ізомерів і продуктів розпаду найчастіше виявляють

хлорорганічні, дитіокарбамати, похідні бензімідазолу. Тому важливо не допускати надлишкового внесення цих речовин.

За здатністю до нагромадженням у харчових продуктах пестициди бувають:

- надакумулятивні;
- з вираженою, помірною, слабо вираженою акумуляцією.

За стійкістю пестициди є:

- дуже стійкі з часом розпаду на нетоксичні речовини більше як 2 роки;
- стійкі – 0,5-2 роки;
- помірно стійкі – 1-6 місяців;
- малостійкі – до 1 місяця.

За токсичністю та дією на людину пестициди поділяють на 4 класи

- сильнотоксичні – 50-200 мг/кг (маси тіла);
- середньотоксичні – 200-1000 мг/кг;
- малотоксичні – понад 2000 мг/кг.

Сполуки I класу не використовують за винятком протруювачів зерна і зооцидів, а також гранульовані. Так само не використовують канцерогенні та такі, які викликають алергію, і які перетворюються у більш токсичні речовини. Пестициди II-III класів токсичності не здатні спричинити віддалені ефекти і тому їх можна застосовувати.

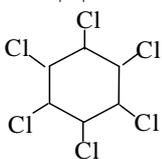
За попередні 25 років зареєстровано 50 000 випадків отруєння людей, причому 70% гострих захворювань – фосфорорганічними. Вони викликають порушення діяльності центральної нервової, серцево-судинної системи, народження дітей з аномаліями та ослабленою імунною системою; знижується тривалість життя людей та виникають онкологічні захворювання. Отруєння викликають і токсичні домішки пестицидів та продукти їх перетворення.

**Хлорорганічні інсектициди** одержують хлоруванням ароматичних чи гетероциклічних рідких вуглеводнів. Найпершими були галогенпохідні аліфатичних вуглеводнів, які є високолеткими і використовувались як фуміганти. Найширше застосування знайшли гексахлорбутадиєн та метилбромід.

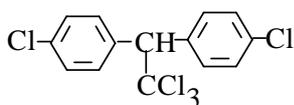
Велика група хлорорганічних пестицидів це хлоровані похідні циклодієну (елдрин, дилдрин, гептахлор); ізомери гексахлорциклогексану (ліндан) і раніше застосовуваний ДДТ (дихлордифенілтетрахлоретан) та його похідні. Період піврозпаду таких речовин –десятки років. Вони дуже стійкі до біодеградації. У воді часто зустрічаються поліхлорбіфеніли (ПХБ) – похідні ДДТ, всього 210 гомологів та ізомерів. Навіть у снігу в Антарктиді виявлено 0,03-1,2 нг/л ПХБ.

Ці речовини нерозчинні у воді, добре розчиняються в органічних розчинниках, а тому в живому організмі накопичуються у жировій тканині.

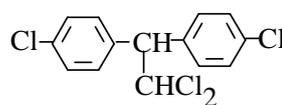
Деякі представники хлорорганічних пестицидів:



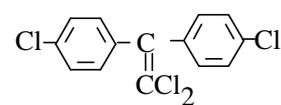
ліндан



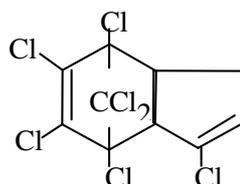
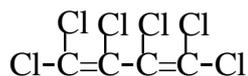
дихлордифеніл-  
трихлоретан (ДДТ)



дихлордифеніл-  
дихлоретан (ДДЕ)



дихлордифеніл-  
дихлоретен (ДДЕ)



*метилбромід*

*гексахлорбутадієн*

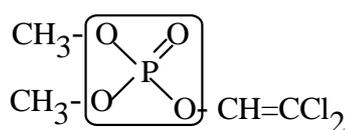
*гептахлор*

Вміст у продуктах тваринного походження пестицидів вищий, ніж у рослинних, через здатність до біоаккумуляції.

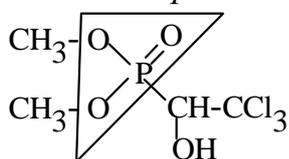
У людей з гострим отруєнням хлорорганічними пестицидами з'являється головний біль, запаморочення, нудота, болі в кінцівках.

Пестициди концентруються у місцях стікання з листя та в основі стебла, на плодах – біля черешка, в чашечці, у шкірці. У капусті – в зовнішніх листках та в качані. У цитрусових – переважно у шкірці. Миттям вдається зменшити кількість пестицидів у 4 - 18 разів

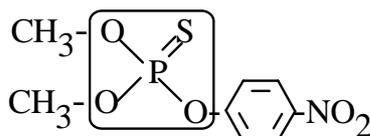
**Фосфорорганічні пестициди** – це складні ефіри спиртів і ортофосфатної, тіо- та дитіортофосфатної кислот, фосфонової кислоти. Вони мають більшу вибіркочу дію. Всі фосфорорганічні пестициди протягом місяця розкладаються біохімічно. Всього синтезовано 50 тисяч таких речовин, серед яких найпоширеніші паратіон, малатіон, фозалон, дурсбад. Більшість із фосфорорганічних пестицидів мають *інсектицидні та акарицидні* властивості.



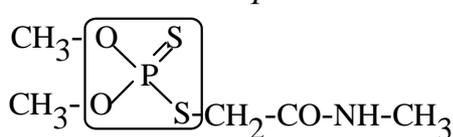
*дихлофос*



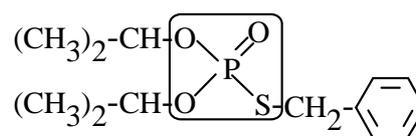
*трихлорфон (хлорофос)*



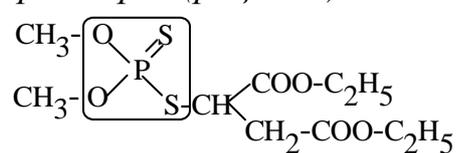
*метилпаратіон*



*диметоат (фосфамід)*

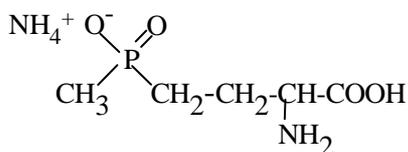


*іпробенфос (рицид II)*

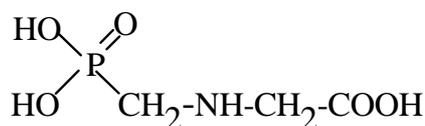


*малатіон (карбофос)*

Відомі також фосфорорганічні *гербіциди*:



*глуфосинат амоній*



*раундап*

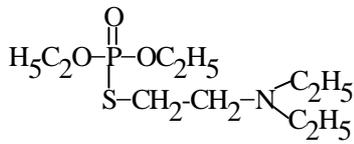
Отруїтися цими пестицидами можна лише сильно збільшивши дозу. Багато з них дуже токсичні, вражають шкіру, є нейротоксичними, ембріотоксичними.

Фосфорорганічні пестициди потрапляють частково з молоком. Овочі та фрукти, забруднені пестицидами, можна вживати після переробки, а забруднені метафосом, хлорофосом, тіофосом не дозволено квасити, маринувати, солити, бо пестициди тривалий час зберігаються у таких продуктах.

Найбільш відомий випадок отруєння стався у 1976 р. в Пакистані. З 7500 сільськогосподарських працівників, які обробляли малатіоном плантації бавовни, отруїлось 2800. Причиною став ізомалатіон, який утворився у змочуваному порошку препарату.

Інші пестициди цієї групи можуть містити токсичні домішки, такі як тіолові ізомери тіофосфатів.

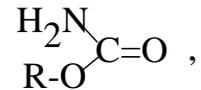
Інсектицид *амітон*, який використовували раніше у військових діях, належить до групи ефірів фосфатної кислоти:



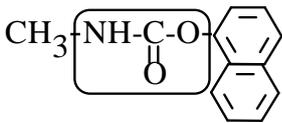
Його смертельна доза для людини становить 70 мкг/кг. У нейтральному та слаболужному середовищі сполука гідролізує з розривом зв'язку P-S і утворюються нетоксичні продукти.

Гідроліз у кислому середовищі призводить до утворення твердих амонієвих солей, не менше токсичних за вихідну речовину. Амітон є інсектицидом та акарицидом з обмеженим застосування. Найчастіше його випускають у вигляді гідрогеносалату і застосовують як отруту проти щурів (ЛД<sub>50</sub> 2 мг/кг).

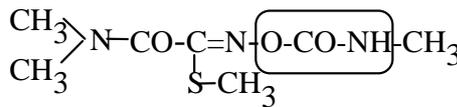
**Карбамати** – складні ефіри п-метакарбамінової кислоти



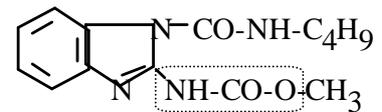
або уретани. Карбамінова кислота не існує у вільному стані. Солі її, які мають назву карбамати, є стійкі. Як пестициди використовують *уретани*, однак склалося, що їх помилково називають „карбаматами”. Ці пестициди мають вибіркочну дію, за біологічною активністю серед них є інсектициди, гербіциди, фунгіциди, молюскоциди. Деякі карбамати мають канцерогенну та тератогенну дію, тому їх виробництво останньо зменшилося. Приклади деяких карбаматів:



*карбарил*



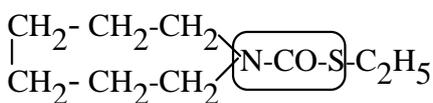
*оксаміл*



*беноміл (бенлат)*

Карбамати можуть накопичуватися в рослині і переходити у молоко корів. В організмі людини вони впливають на роботу гормональної системи, підшлункової залози, печінки.

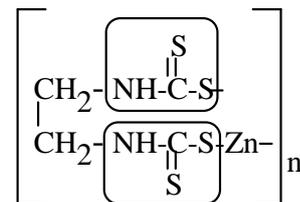
**Тіокарбамати** мають широкий спектр дії як гербіциди, інсектициди та фунгіциди. Це ефіри та солі тіокарбамінової кислоти:



*молінат*



*карбатіон*



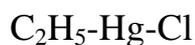
*цинеб (аспор)*

Під час нагрівання дитіокарбамати розкладаються на CS<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>S.

Раніше як фунгіциди застосовували солі купруму, сполуки сульфуру, меркурійвмісні сполуки – дуже токсичний хлорований метилмеркурій, менш токсичні ацетат фенілмеркурію та метоксиетилмеркурій. Деякі з них:



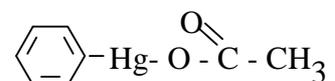
*метилмеркурій  
хлорид*



*етилмеркурій хлорид  
або гранозан*



*етилмеркурій  
фосфат*



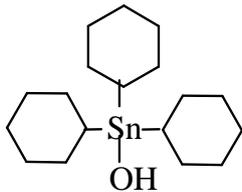
*фенілмеркурій  
ацетат*

У ґрунті під впливом мікроорганізмів сполуки меркурію розкладаються з виділенням вільної ртуті:

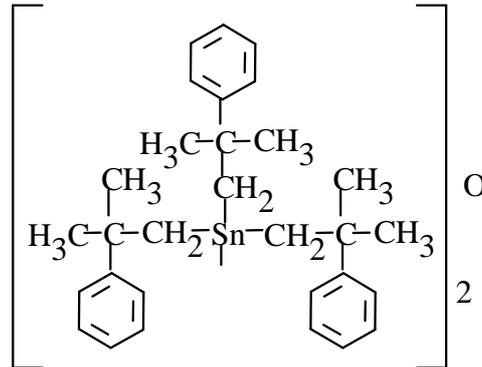


З *меркурійорганічних сполук* використовують переважно гранозан, яким протрують зерно. Він стійкий, діє на організм людини, порушуючи обмін речовин у тканинах, у нервовій системі, в судинах. Отруєння можуть бути смертельними, виникає металевий присмак, кровоточивість ясен, запаморочення.

**Сполуки з меркурієм та станумом.** Органічні сполуки стануму використовують як фунгіциди, а деякі як гербіциди (пліктран, фенбутатиноксид).



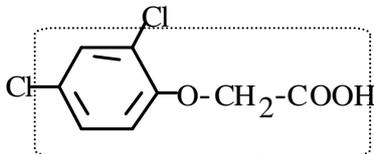
пліктран



торк

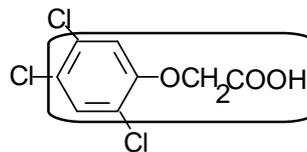
**Похідні феноксиацетатної кислоти** з сильною фізіологічною дією; **триазини** (симазин) і **заміщені сечовини** (монурон, діурон, піхлорам) – стійкі в ґрунті, розчинні у воді. Усі вони переважно використовуються як *гербіциди*.

Гербіциди на основі карбонових кислот – це аліфатичні, аліциклічні та ароматичні кислоти, які можуть мати вуглеводневий радикал, заміщений атомами хлору. Загальна формула *арилоксикарбонових кислот*:



Зокрема це – найбільш відомий гербіцид 2,4-дихлорфеноксиацетатна кислота (2,4-Д).

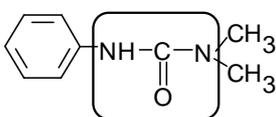
Інший відомий гербіцид – *іоксиніл*



У природному середовищі похідні арилоксикарбонових кислот легко гідролізують до вільних карбонових кислот.

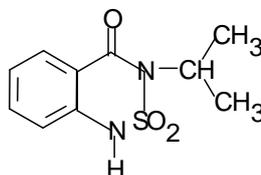
**Похідні сечовини** є одними з найбільш вживаних гербіцидів, однак деякі з них мають канцерогенну дію. Серед гербіцидів найсильніше діє піхлорам. Для повного знищення деяких видів рослин достатньо 60 г/га цієї речовини.

Заміщені сечовини

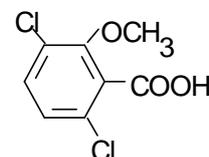


фенурон

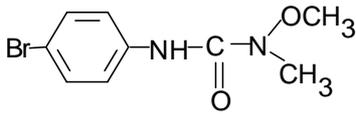
Інші гербіциди



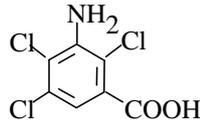
трихлорпір



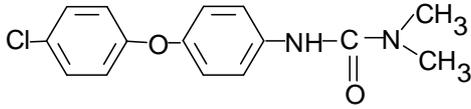
дикамба



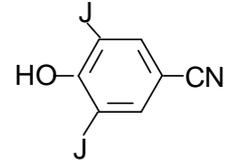
метабромурон



піхлорам

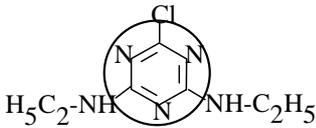


хлороксинурон

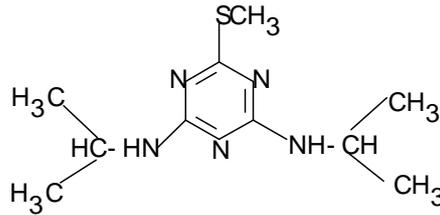


бромоксиніл

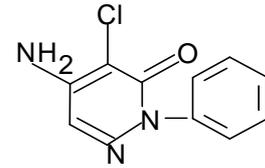
Серед гетероциклічних сполук широке застосування як гербіциди мають **тріазинові** похідні. Крім того застосовують також інші гетероциклічні сполуки:



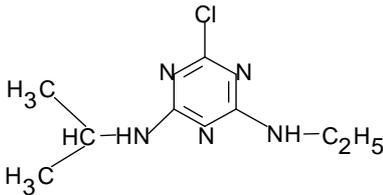
симазин



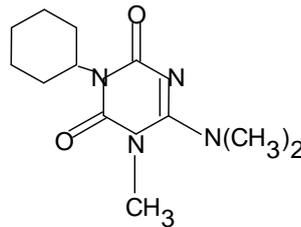
прометрин



хлорідазон

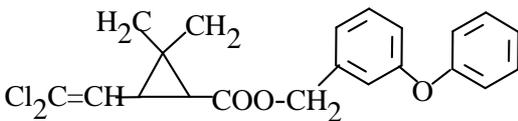


атразин

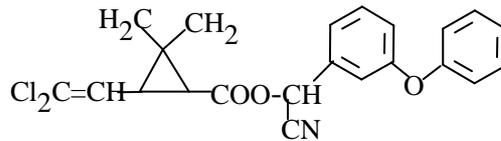


гексазінон

**Синтетичні аналоги природних пестицидів.** Природні пестициди або *піретроїди* зустрічаються в природі часто у вигляді пилку певних видів рослин і проявляють інсектицидну дію. Зараз синтезують низку аналогів природних піретренів:



перметрин



циперметрин

Найбільше застосування мають похідні *циклопропанкарбонОВОЇ кислоти* (децис), які є аналогами природних піретринів з квіток далматської ромашки. Вони малостабільні, слабо кумуються. У складі молекули вони містять групу  $CN^-$ , що і спричиняє високу токсичність для комах. У разі отруєння вражається печінка.

**Неорганічні препарати** – речовини, які містять ферум, купрум, фосфор, сульфур, що використовуються для захисту садів та плодових культур.

*Сполуки купруму* (бордоська рідина, купронафт,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $CuOHCl$ ) широко використовують для обробки садів. В організмі людини ці сполуки викликають отруєння, появу металевого присмаку, може розвинути гемолітична жовтяниця.

Сірку та препарати із неї використовують для боротьби з кліщами та грибками як *інсектицид*, *фунгіцид*, *акарицид*. Особливо токсичні  $\text{SO}_2$  і  $\text{CS}_2$ , які легко перетворюються у дуже токсичний  $\text{H}_2\text{S}$ .

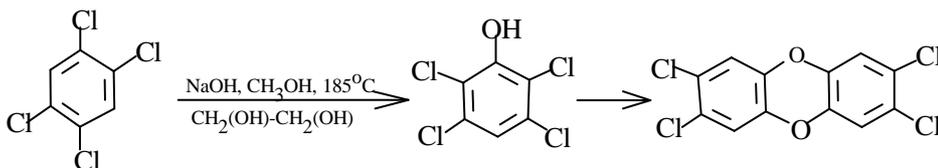
Свіжі овочі, фрукти з перевищеним вмістом сполук купруму, сульфуру вживати заборонено. Для того щоб продукти не були забруднені, збір урожаю проводять через певний відрізок часу після внесення хімічних речовин, які використовували для підживлення та захисту рослин – це *термін очікування в рослинництві*

### Канцерогенні речовини

**Поліхлоровані біфеніли  $\text{Cl}_2\text{-Cl}_7$ -біфеніли**, (всього 26); **Br-Br<sub>6</sub>-біфеніли**. Природних джерел цих речовин нема. Їх використовують у електротехнічній промисловості як діелектрики, змащувальні і охолоджувальні масла в гідравлічних системах. Вони є продуктом синтезу пестицидів і полімерів. В атмосферу потрапляють внаслідок спалювання міських відходів. Біфеніли розчинні в жирах і не розчинні у воді. Вони стабільні, акумулюються у рибі і гідробіонтах, потрапляють у молоко і м'ясо, яйця. Протягом доби з їжею в організм людини потрапляє до декількох десятків мг/кг. Біфеніли накопичуються у жировій тканині, печінці, головному мозку і повільно виводяться, спричиняють порушення обміну речовин, викликають рак печінки, шлунку, сечового міхура, порушення репродуктивної функції. Масові отруєння біфенілами спостерігались у Японії (*хвороба Юшо*) внаслідок споживання забрудненого рису. В отруєних дітей спостерігається кальцифікація черепу, неврологічні порушення, розумова відсталість. Хоча виробництво біфенілів тепер заборонене, однак їхня висока стабільність зумовлює залишки у довкіллі. У людей вміст ПХБ у крові сягає 10 мкг/л. Найнадійнішим способом знешкодження ПХБ є спалювання відходів, які їх містять, при  $1100^\circ\text{C}$  і надлишку кисню.

**Діоксини** – поліхлоровані ароматичні сполуки. Найсильнішою синтетичною отрутою, що переважає за токсичністю кураре і близька до дифтерійного токсину, є 2,3,7,8-тетрахлордibenзол-пара-діоксин. Він утворюється під час спалювання хлоровмісних полімерів. Джерелами забруднень діоксинами є підприємства хімічної, нафтопереробної, паперово-целюлозної, металургійної промисловості, продукти спалювання хімічних відходів та викидів автотранспорту, вони є відходами виробництва пестицидів.

Під час синтезу пестицидів на основі 1,2,4,5-тетрахлорфенолу внаслідок недотримання температурного режиму можуть утворюватися надтоксичні поліхлоровані дибензодіоксини:



В організм людини діоксини потрапляють з їжею. Найбільше діоксинів у молоці ( $3 \cdot 10^{-8}$  мг/л), м'ясі, рибі, коренеплодах. За добу в організм поступає близько  $1 \cdot 10^{-10}$  мг/кг. Їх ДДД –  $1 \cdot 10^{-9}$  мг/кг (в Японії –  $1 \cdot 10^{-7}$ ), а ГДК у питній воді –  $2 \cdot 10^{-7}$  мг/л.

**Афлатоксини** – найпоширеніші і достатньо вивчені мікотоксини, контроль за вмістом яких у харчових продуктах передбачений нормативними документами.

Вони є основними забруднювачами харчових продуктів. Нормативними документами передбачений контроль за вмістом у харчових продуктах афлатоксинів В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, М<sub>1</sub>, М<sub>2</sub>. *Мікотоксини* – це продукти життєдіяльності мікроскопічних грибів, які справляють токсичну дію на людей та тварин.

*Афлатоксини* вперше були виявлені у земляних горіхах (арахіс), нині їх частіше знаходять у кукурудзі. У деяких країнах Азії і Африки, де спостерігаються гострі афлатоксикози, виявлений зв'язок між захворюванням на рак печінки та вмістом афлатоксинів у харчових продуктах. Токсичність цих речовин зумовлена взаємодією з нуклеофільними ділянками молекул білків, ДНК, РНК. В Індії допустимий вміст афлатоксину В<sub>1</sub> встановлений на рівні 30 мкг/кг, у розвинених країнах (США, ФРН) – 5 мкг/кг. У кормах його вміст допускається до 50 мкг/кг. Потрапляючи з кормом в організм корів, афлатоксини В<sub>1</sub> і В<sub>2</sub> переходять в молоко у вигляді афлатоксинів М<sub>1</sub> і М<sub>2</sub>. Їхній вміст у вершковому маслі не повинен перевищувати 0,5 мкг/кг. Знизити вміст афлатоксинів у кормах можна детоксикацією: аміаком за підвищених температур і тиску та гідроген пероксидом.

*Патулін* виробляється грибом яблучної гнилі. Виявлений також в інших гнилих фруктах. Допустимий вміст його у різних харчових продуктах не повинен перевищувати 0 – 50 мкг/кг.

*Зеараленон* вперше був виявлений у 1962 році у кормовій кукурудзі, враженій цвілью. Корми, що містять зеараленон спричиняють гострі мікотоксикози у свиней та інших домашніх тварин. У харчових продуктах рослинного походження його вміст не повинен перевищувати 1 мг/кг.

*Охратоксини* виявлені у багатьох злакових та бобових культурах. Вражаючи нирки, вони викликають нефропатію. З кормів ці речовини потрапляють в організм домашніх тварин, викликаючи патологічні процеси у нирках. У Данії вміст охратоксинів у м'ясі обмежений вмістом 0,025 мг/кг.

*Трихотецени* виробляються багатьма видами грибків. Це 80 різних сполук, поділених на чотири групи – А, В, С, Д. Природними забруднювачами є тільки чотири – представники груп А і В. Так вміст токсину Т-2 (група А) у крупах не повинен перевищувати 0,1 мг/кг. Трихотецени викликають мікотоксикози, супроводжувані блюванням, носовими і горловими кровотечами, ураженнями шкіри, розладами нервової системи. Їх токсична дія пов'язана із блокуванням біосинтезу білків.

### **Антибактеріальні речовини у харчових продуктах**

Продовольчі товари тваринного походження можуть містити антибактеріальні речовини, внесені з кормових добавок (збереження доброякісності), лікарських (лікування тварин) та хімічних препаратів, які використовують для підвищення продуктивності тварин. Найпоширеніші з них *антибіотики, сульфаніламід, нітрофуран, гормональні препарати*. Антибіотики обмежені вмістом 0,01 од/г (пеніцилін) та 0,5 од/г (стрептоміцин).

Вживання молока і м'яса, збагаченого *антибіотиками*, призводить до алергічних реакцій та до виникнення **антибіотикостійких бактерій**.

**Природні антибіотики** містяться в цибулі, хроні, прянощах, ефірних оліях, меді, фруктах, зернових культурах. Деякі використовують для консервування.

**Антибіотики у тваринництві.** *Немедичні антибіотики* застосовують для прискоренні росту, підвищення продуктивності та активації захисних функцій організму тварин. Застосовують гризін та бацитрацин у складі добавок, комбікормів і замінників незбираного молока. Ці препарати виключають з раціону худоби не менше як за добу до забиття. *Медичні антибіотики*, які застосовують з лікувальною метою, здатні переходити у м'ясо, молоко, яйця, інші продукти. Деякі антибіотики затримуються в м'язах, печінці до 20 діб (тетрациклін).

Систематичне накопичення антибіотиків в організмі людини призводить до *порушення функціональних властивостей деяких органів*. Проявляється й інший ефект – вироблення стійкості мікроорганізмів до антибіотиків, а отже *втрати лікувального ефекту*. *Змінюється мікрофлора в кишківнику*, порушується синтез вітамінів, розмножуються патогенні мікроорганізми. Деякі (пеніцилін) проявляють *алергенну дію*. Залишки антибіотиків у молоці погіршують технологічний процес виробництва сирів, бо пригнічують молочнокислі бактерії. Такі сири при тривалому вживанні можуть викликати тератогенну, токсичну та мутагенну дію на організм. *Зменшити вміст* антибіотиків у молоці можна пастеризацією (зменшується до 28%). Після лікування худоби молоко не можна вживати до 7 діб.

У молоці, м'ясі, яйцях контролюють вміст дозволених антибіотиків. У м'ясі худоби і птиці визначають вміст гризіну, бацитрацину; тетрациклінової групи; левоміцетину. Молоко і продукти аналізують на вміст пеніциліну, стрептоміцину, левоміцетину, препаратів тетрациклінової групи. У яйцях і продуктах визначають бацитрацин; стрептоміцин, левоміцетин, препарати тетрациклінової групи. У меді не передбачено залишків антибіотиків.

Худобу і птицю забивають через певний відрізок часу (*термін очікування*) після введення їм у раціон різних хімічних речовин – ліків, гормонів. Обов'язково визначають у м'ясі худоби та птиці, яйцях і продуктах з них вміст антибіотиків гризіну, бацитрацину, тетрациклінової групи, левоміцетину. В молоці і молочних продуктах визначають пеніцилін, левоміцетин, стрептоміцин, антибіотики тетрациклінової групи.

**Антибіотики для консервування.** *Нізін (E234)* застосовують для консервування овочів (горошок, капуста, помідори). Він понижує опір спор термостійких бактерій до нагрівання, покращуючи ефективність пастеризації. Нізін використовують при дозріванні сирів. В організмі людини він швидко руйнується під час травлення. МДР: 100 мг/кг – овочі; 1 мг/кг – заливка; 12,5 мг/кг - сир. *Пімаріцин (E235)* – консервант поверхні сирів. МДР його 1мг/л з проникністю на глибину не більше 5 мм.

**Бактерицидні препарати у тваринництві.** *Сульфаніламід* застосовують для лікування тварин і птиці від інфекцій. Вони накопичуються у внутрішніх органах тварин і забруднюють продукти тваринництва. У молоці вміст може перевищувати 0,01 мг/кг, у меді – 0,1 мг/кг. Недопустимі залишки *сульфаніридину* та *сульфаметазину*.

*Нітрофуран* – мають бактерицидну і бактериостатичну дію, однак, більшість має мутагенні та канцерогенні властивості. Вони сильно накопичуються у тканинах худоби. З організму тварини та птиці ці речовини можуть потрапляти у молоко, яйця. Тому забій худоби можна проводити не раніше, ніж через 3-10 діб після, того, як їх дають худобі.

**Інші препарати**, вміст яких нормують у продуктах тваринництва – це *антигельмінтні* (до 5,0-0,01 мг/кг(л) у м'ясі, тканинах, молоці), *антипротозойні* (0,5 мг/кг у м'ясі і 3 мг/кг в печінці), *трипаноцидні* (0,1 мг/кг у жири, м'ясі, молоці; 12 мг/кг - в печінці).

**Гормональні препарати** використовують для стимуляції росту тварин, поліпшення засвоєння кормів, прискорення статевого дозрівання. Частина з них має *анаболітичну* активність. *Синтетичні препарати за дією перевищують природні у 100 разів*. Вони накопичуються в організмі, є стійкими при нагріванні (приготуванні їжі) та *викликають дисбаланс в обміні речовин*. Лише для трьох стимуляторів, які не є небезпечними для людини, нема встановлених МДР – естрадіолу-178, прогестерону, тестостерону. Дія інших детально не досліджена, але встановлено гранично допустимі залишки:

- *глюкокортикозостероїди* – 0,5 мкг/кг у м'ясі;
- *зеранол, тремболон* – 0,002 мг/кг у м'ясі та 0,01 мг/кг в печінці;
- *тренболдонацетат, карбадокс* – 0,002 мг/кг у м'ясі.

Передбачена відсутність у продуктах діетилстильбестролу. Вміст естрадіолу обмежений – 0,5 мкг/кг.

### **Генетично модифіковані речовини в продуктах**

Проблемою генетично модифікованих речовин, доданих у продукти харчування, займається багато організацій у світі. Точиться дискусія, з одного боку. про їхню абсолютну безпечність, а з другого – про поки-що невідомі наслідки від вживання таких речовин. Нові сорти і навіть види сільгоспкультур, одержані методами генної інженерії, привабливі своєю технологічністю: так, генетично модифікована картопля не боїться колорадського жука, груша – тлі, а морська капуста – дельфінів. Вирощувати такі культури простіше і дешевше. До того ж і виглядають вони апетитніше і бувають смачнішими від звичайних.

Найбільше генетично-модифікованих білків сої виявили в ковбасах, паштетах, шоколаді (до 70-80%) і навіть у продуктах дитячого харчування.

Учені дотепер не довели безпечність та безпечний вміст цих продуктів для споживачів. В той же час вже широко відомі дослідження, що ясно доводять шкоду ГМ-продуктів. Експерименти показали, що люди, які регулярно вживають таку їжу, гірше засвоюють антибіотики, частіше страждають гастритом, у них порушується імунітет. На проблему трансгенних продуктів по-різному дивляться у різних частинах світу. Наприклад, в Європі спочатку зовсім заборонили їх продавати, але пізніше заборону відмінили, зажадавши маркувати продукти з вмістом ГМ-складових понад 0,9%.

Найбільше дискусій точиться навколо соєвого білка, у склад якого входять усі незамінні амінокислоти. Продукти, багаті соєвим білком, значно знижують ризик захворювань серця, і це підтверджується десятками клінічних досліджень. Після аналізу результатів клінічних досліджень у 1999 році було дозволено поміщати на упаковці продуктів, багатих соєвим білком, інформацію про те, що щоденне вживання 25 г соєвого білка в поєднанні з дієтою, яка містить мало холестерину і насичених жирних кислот, може знижувати ризик захворювань серця. Щоденне вживання 4 порцій сої може на 10 % понизити вміст так званого "шкідливого холестерину" (ліпопротеїнів низької густини), який осідає на стінках кровоносних

судин і викликає атеросклероз. Вживання сої знижує ризик різних захворювань, зокрема остеопорозу, раку передміхурової залози і товстої кишки.

Сумніви відносяться не до соєвого білка, а до компонентів сої, зокрема ізофлавонів даїдзеїну і геністеїну. Ізофлавоони мають слабку естрогенну дію. У жінок ізофлавоони можуть підвищувати ризик розвитку раку молочної залози. Хоча в деяких умовах вживання сої може запобігати цьому раку.

Досліджують також вплив геністеїну, який може викликати збільшення молочних залоз у чоловіків. Компоненти сої можуть впливати на функції щитоподібної залози. Виявлено здатність геністеїну та даїдзеїну пригнічувати активність пероксидази щитоподібної залози.

**Полімерні матеріали** можуть потрапляти у продукти з обладнання, упаковки, посуду, водогінних труб. У середовище можуть виділятися акрилонітрил, стирол, вінілхлорид. Звичайно така міграція незначна і становить 1 мкг за добу, однак одночасно можуть мігрувати у продукти *важкі метали*, які використовували як каталізатори.

### 4.3. Нормування забруднювачів у продуктах харчування

За значенням ЛД<sub>50</sub> ксенобіотики поділяють на **4 класи** токсичності:

- надзвичайно токсичні – до 15 мг/кг; • високотоксичні – 15-150 мг/кг;
- помірно токсичні – 151-5000 мг/кг; • малотоксичні – понад 5000 мг/кг.

Нормування ксенобіотиків у довкіллі та в харчових продуктах відрізняється, тому що допустима доза повинна бути віднесена до всіх спожитих продуктів за день разом, а допустимий вміст визначають окремо для кожного продукту.

**Допустима добова доза (ДДД)** визначає *допустиме добове надходження (ДДН) у складі раціону*.

**Гранично допустиму концентрацію**, як норматив, використовують переважно для нормування вмісту важких металів (табл. 4.1). **ГДК** обмежує вміст ксенобіотика в одиниці маси чи об'єму продукту (мг/кг, мг/л) таким чином, щоб:

1. сумарний вміст речовини не перевищував у добовому раціоні ДДН;
2. не змінювалися харчові і біологічні властивості продукту.

Таблиця.4.1. ГДК важких металів у продуктах харчування

Харчовий продукт	Pb	Cd	Hg	As
Борошно, кондитерські	0,5(0,3)	0,1(0,03)	0,02	0,2
Хліб	0,3	0,05	0,01	0,1
Крупи	0,5(0,3)	0,1(0,03)	0,03	0,2
Зернобобові	0,5(0,3)	0,1(0,03)	0,02	0,3
Овочі	0,5	0,03	0,02	0,2
Фрукти і ягоди	0,4	0,03	0,02	0,2
Цукор	1	0,05	0,01	0,5
Молоко, кисломолочні	0,1(0,05)	0,03(0,05)	0,005	0,05
Тверді сири, сир	0,3	0,2	0,02	0,2
Масло	0,1	0,03	0,03	0,1
Олія	0,1	0,05	0,03	0,1
Яйця	0,3	0,01	0,02	0,1
М'ясо	0,5	0,05	0,03	0,1

Риба прісноводна хижа	1	0,2	0,6	1
Риба прісноводна нехижа	1	0,2	0,3	1
Риба морська	2	0,2	0,7	5
Риба тунцева	10	1	0,1	1
Чай	2	0,1	0,01	1

При нормуванні вмісту *антибіотиків, пестицидів* вживають термін **гранично допустимий вміст (ГДВ)**, для *харчових добавок* (барвників, підсолоджувачів, розпушувачів) – **гранично допустимі межі (ГДМ)**.

**Максимально допустимий рівень (МДР)** – *допустимий вміст забруднювача у продукті рослинного та тваринного походження*. МДР використовують для нормування вмісту *нітратів* (табл.4.2) та *пестицидів*. Міністерством охорони здоров'я встановлені МДР для нітратів у продукції та сировині.

Таблиця 4.2. Максимально допустимий рівень  $\text{NO}_3^-$  у деяких рослинах, мг/кг

Продукт	Вміст	Продукт	Вміст
Картопля: рання	240	Помідори	400
пізня	120	Капуста	
Морква: рання	600	Буряк	1400
пізня	300	Гарбузи, диня	45
Огірки: відкритий ґрунт	200	Салат, петрушка, кріп: відкритий ґрунт	1500
захищений ґрунт	400	захищений ґрунт	3000
Цибуля: відкритий ґрунт	400	Виноград, яблука, груші	60
захищений ґрунт	800	Консерви для дітей: овочеві фруктови	100
ріпчаста	90		50

Люди мають різну індивідуальну чутливість до дії ксенобіотиків. Найбільш чутливі організми реагують на дози, нешкідливі для решти людей.

**Допустима добова доза (ДДД)** – *добова кількість речовини, надходження якої в організм людини протягом всього життя не повинно негативно діяти на організм*. ДДД обчислюють з розрахунку певної кількості мг речовини на одиницю маси тіла людини (мг/кг). Якщо речовина є природного походження, то враховують її фоновий вміст у величину ДДД. Це стосується і мікроелементів.

**Допустиме добове надходження або споживання (ДДН)** – *максимальна доза (мг), цілодобове надходження якої в організм людини протягом всього життя безпечно для здоров'я людини і потомства*. Допустима добова доза і надходження зв'язані між собою:  $\text{ДДД} \cdot m(\text{тіла}) = \text{ДДН}$  або  $\text{ДДН} = 60 \text{ ДДД}$ .

Величини ГДК та ДДН зв'язані між собою:

$$\text{ГДК} = \frac{\text{ДДН} \cdot \omega(\text{ксен.})}{m(\text{прод.}) \cdot 100}, \text{ де}$$

$\omega$  (ксен.)- фактичний або прогнозований вміст ксенобіотика у продукті,

$M$  (прод.) - маса (кг) даного продукту у раціоні харчування.

*Нормативи встановлюють експериментально, вивчивши дію речовин на дослідних тваринах. Беруть до уваги три показники: токсикологічний, загальногігієнічний та органолептичний. При встановленні нормативу для людини враховують коефіцієнт запасу (в межах 0,1-0,005). Це означає, що визначений для тварини вміст поллютанту повинен бути для людини у 10-500 разів меншим.*

Найменша з трьох показників концентрація визначає лімітуючий показник шкідливості. Для харчових добавок та пестицидів беруть величину, меншу за цю межу.

### **Додаткові показники**

**Фактична забрудненість продуктів** – вміст залишків забруднювача у продукті на момент визначення. Найчастіше ідеться про залишки пестицидів.

Іноді встановлюють **тимчасові гігієнічні норми** вмісту елементів у продуктах харчування. **Тимчасово допустима добова доза (ТДД)** – допустима добова доза, величину якої вибирають з врахування токсичної дії речовини і ступеня її небезпеки. Норматив встановлений на обмежений термін дії, поки не визначено ДДД для речовини. **Умовно допустима доза (УДД)** встановлюється для пестицидів з метою тимчасового і обмеженого використання, коли їх неможливо замінити більш безпечними препаратами. Оскільки певний допустимий залишок забруднювача у продуктах завжди залишається, то його теж слід врахувати. Переважно це стосується пестицидів.

**Фонові допустимі залишки (ФДЗ)** – допустима залишкова кількість стійких пестицидів, які неминуче наявні у продуктах харчування внаслідок їх використання та міграції у природних умовах.

Переважно проявляється **дія декількох ксенобіотиків**. Для сумісної дії не розроблені нормативи. Однак вважають, що розроблені нормативи перекривають у 100 і більше разів можливий **синергізм (потенціювання)** дії комбінацій ксенобіотиків у їжі, воді. Припускають адитивність доз різних речовин.

### **Контрольні запитання**

1. Охарактеризуйте реакцію живих організмів на токсичні речовини.
2. Що таке верхня і нижня межа токсичності речовин?
3. У чому шкідлива дія нітратів та нітритів на живі організми?
4. У чому шкідлива дія важких металів на живі організми?
5. Хлорорганічні пестициди та їхня шкідлива дія.
6. Фосфорорганічні пестициди та їхня шкідлива дія.
7. Карбамати і тіокарбамати та їхня шкідлива дія.
8. Пестициди станум у і меркурію та їхня шкідлива дія.
9. Пестициди на основі феноксиацетатної кислоти та їхня шкідлива дія.
10. Триазинові пестициди і похідні сечовини та їхня шкідлива дія.
11. Перелічіть речовини, домішки яких у продуктах можуть мати канцерогенну дію.
12. Що таке афлатоксини та де вони зустрічаються?
13. Залишки яких груп антибактеріальних речовин можуть зустрічатись у продуктах?
14. У чому небезпека гормональних препаратів та генетично-модифікованих речовин у продуктах?
15. Як нормують вміст важких металів, пестицидів, нітратів у продуктах?
16. Які нормативи характеризують надходження забруднювачів в організм людини з продуктами?
17. Які додаткові показники характеризують забруднення харчових продуктів та сировини?

## 5. ФАЛЬСИФІКАЦІЯ ПРОДОВОЛЬЧИХ ТОВАРІВ ТА СПОСОБИ ЇЇ ВИЯВЛЕННЯ

### 5.1. Види фальсифікації продуктів харчування

З метою встановлення можливостей використання товару відповідно до його функціональних властивостей проводить її **ідентифікацію**. *Асортиментна (видова) ідентифікація* – встановлення відповідності даного товару до певної асортиментної групи. *Ідентифікація якості товару* – встановлення відповідності якості товару вимогам, передбаченим нормативами. *Ідентифікація товару за партіями* – встановлюють належність товару до конкретної товарної партії.

**Фальсифікація** (від лат. *falsifico* – підробляю) – це дія, спрямована на обман покупця та споживача шляхом підробки товару з корисливою метою. Фальсифікований товар це не те саме, що *товар-замінник* (сурогат, імітатор за умови маркування на упаковці) чи *дефектний товар*.

#### Види фальсифікації

За характеристикою товару	За місцем
Асортимента	Технологічна
Фальсифікація якості	Передреалізаційна
Фальсифікація кількості	
Вартісна	
Інформаційна	

*Асортиментна фальсифікація* – підробка товару внаслідок повної або часткової заміни його замінником. Такі *імітатори* бувають природними (цикорій у каві, концентрати сиропів у соках) та синтетичні (барвники і ароматизатори у напоях). Нехарчовими замінниками є крейда, гіпс, вапно, які додають до борошна.

*Пересортування* – це дія, спрямована на обман споживача заміною товарів вищих сортів на товари нижчих сортів. Варену ковбасу I-го сорту реалізують як вищого, каву Робусту, як каву Арабіку, масло Бутербродне, як Селянське.

*Фальсифікація якості* – підробка оригінальних товарів харчовими та нехарчовими добавками, часто нижчої якості.

*Кількісна фальсифікація* – обман споживача внаслідок відхилення кількісних характеристик товару, тобто недомір, недовага.

*Вартісна фальсифікація* – обман споживача шляхом реалізації завідомо низькоякісних товарів за цінами високоякісних; реалізація товару меншої маси за ціною, яка відповідає більшій масі. Фальсифіковані товари реалізують за цінами високоякісних, хоча іноді за нижчими цінами, а іноді за вищими.

*Інформаційна фальсифікація* – це обман споживача з використанням неточної чи перекрученої інформації про товар. Одним з різновидів фальсифікації є упаковка. Використовують фірмову упаковку як зовнішній засіб інформації про високу якість товару, однак видозмінюють її (замість Dilmah пишуть Dīman тощо).

*Технологічна фальсифікація* – підробка товару у процесі технологічного циклу виробництва. Так під час випікання хліба практикують заміну борошна вищого сорту борошном нижчого.

*Передреалізаційна фальсифікація* – підробка товарів під час підготовки до продажу або в процесі реалізації. Прикладом може бути реалізація м'яса низької категорії, на якому замінили етикетку.

## 5.2. Фальсифікація продуктів та методи її виявлення

*Визначають фальсифікацію круп* органолептично та за масою сирої золи і золи після дії 10% розчином HCl.

*Додавання крейди, золи, гіпсу до борошна* можна виявити, проаналізувавши величину рН водної витяжки, додаючи до борошна розчин кислоти – виділення CO<sub>2</sub>, свідчить про домішка вапняку.

**Хліб** в Україні випускається понад 100 найменувань і різних сортів. *Якісна фальсифікація* полягає у заміні дріжджів хімічними розпушувачами, які прискорюють процес виготовлення тіста. Для покращення вигляду хліба додають барвники, зате зменшують вміст масла, яєць, цукру. *Інформаційна фальсифікація* полягає у перекрученні інформації про маркування та товар.

**Крохмаль** фальсифікують заміною вищих сортів нижчим (другий сорт призначений лише для технічних цілей) та підмішуванням замість нього борошна, крейди, соди. Картопляний крохмаль другого сорту сірий, вищого – білий з відблиском.

• *Визначити належність крохмалю до сорту* можна за вимірюванням кислотності, яка для сорту екстра та вищого становить 6,0 та 10,0 мл/100 г 0,1 М КОН, а для першого – 14,0. • *Крейдю та соду виявляють* дією кислоти.

• *Наявність борошна визначають*, додаючи холодну воду. Якщо крохмаль містить борошно, то на дні склянки з'явиться клейковина.

**Цукор** повинен бути сипким, білого кольору, а лише для технічних цілей придатний жовтуватий.

**Бджолиний мед** є двох видів – *квітковий*, зібраний бджолами з нектару різних квіток, та *падевий*, що є продуктом біологічної переробки бджолами солодких рідин, виділених комахами, які перебувають на листі, солодкого соку, виділеного листками та голками хвої. Падевий мед більш темного кольору – від бурштинового до майже чорного, має в'язку липку консистенцію. *Натуральний мед* містить невелику кількість фенольних сполук, які подразнюють слизову оболонку ротової порожнини.

При *асортиментній фальсифікації* підмінюють кращі сорти меду (липовий, малиновий, травневий) на гірші. Підміну можна виявити за різними показниками.

• *Визначають кількість пилку* в меді, яка для даного виду квітів є стабільною.

• *Визначають вміст сахарози*, якої найбільше в акацієвому та соняшниковому меді. Для липового меду характерна величина рН 4,5-7,0, а для всіх інших – 3,8-4,1.

• *Виявлення сахарози.*

1) Одержують 0,25% розчин меду, до 5 мл якого додають 0,2 мл 40% NaOH і витримують у киплячій водянній бані 10 хв та охолоджують. До 1 мл одержаного розчину додають 2 мл 1% розчину камфори в концентрованій HCl і перемішують. Якщо у меді є сахароза, то розчин набуває вишнево-бордового кольору.

2) До 5 мл 20% розчину меду додають 2,5 г (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pb та 22,5 мл CH<sub>3</sub>OH. Якщо утворюється жовто-білий осад, то мед містить цукровий сироп.

• *Виявлення цукрової патоки.* До 5 мл водного розчину меду (1:2) додають 5-10 крапель 5% розчину AgNO<sub>3</sub>. Якщо у меді є патока, то випадає білий осад.

• *Виявлення крохмалю.* До розбавленого водою меду додають декілька крапель розчину йоду, який за наявності крохмалю синіє.

- *Виявлення штучного меду (кукурудзяного сиропу).* До 5 крапель розмішаного з водою меду (1:10) додають 5 крапель 0,5% розчину йоду. Якщо колір змінюється на вишнево-бордовий, то в мед додано кукурудзяний сироп.

- *Виявлення желатину або клею.* До водного розчину меду (1:2) додають розчин NaOH і нагрівають до кипіння. Над парами тримають змочений водою фенолфталеїновий папірець. Якщо у меді є желатин або клей, то виділяється  $\text{NH}_3$  і папірець червоніє.

- *Виявлення домішки крейди.* До 5 мл водного розчину меду (1:2) додають розчин будь-якої кислоти. Якщо виділяється газ ( $\text{CO}_2$ ), то наявний карбонат.

- *Виявлення домішки падевого меду.*

- 1) До 1 мл водного розчину меду (1:2) додають 2 мл вапняної води або 0,5 мл 2% розчину  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$  перемішують і повільно нагрівають. При позитивній реакції суміш каламутніє. з'являються згустки.

**Шоколад чорний та білий** відрізняється вмістом цукру, какао-масла, тертого какао. У білому шоколаді нема тертого какао і тому нема теоброміну та клітковини. Масова частка золи, нерозчинної у 10% HCl, не повинна перевищувати 10%. У натуральному шоколаді 5-7% білків, а у штучному до 20-25%.

- При розламуванні натурального шоколаду відчувається характерний хрускіт, у випадку штучного такого звуку нема.

**Цукристі кондитерські вироби** – карамелі, цукерки, драже. Іноді замість дорогих шоколадних цукерок продають глазуровані шоколадом.

**Борошняні кондитерські вироби** фальсифікують, замінюючи більш дорогі компоненти дешевшими, а повидла, мармелад, пастилу – порушенням рецептури щодо кількості компонентів і заміною більш дорогих компонентів дешевшими.

**Плоди та овочі.** Можна *сфальсифікувати якість* плодів, замінюючи сорти вищого ґатунку на нижчий. Найлегше це робити з субтропічними плодами.

Фальсифікацією є обробка ранніх сортів черешні та полуниці нітратами, щоб вони швидше почервоніли. Це можна помітити за *недостатньо солодким смаком, недозрілою кісточкою, плоди важко відділяються від плодоніжки.*

**Смакові товари:** приправи і прянощі, чай та кава, безалкогольні та алкогольні напої. Додавання води є найбільш поширеним заміником до горілки, спирту, наливки, білого вина, мінеральних вод. Для забарвлення напоїв додають підфарбовану воду. Більшість *напоїв* типу Кола насправді не містять екстракту коли, замість нього доданий ароматизатор, а належний колір одержують підфарбовуванням карамелізованим цукром. Напій Фанта переважно не містить натурального апельсинового соку, має штучні барвники, загусники, консерванти.

- *Виявляють штучні барвники* за зміною кольору напою при зміні рН, температури. До порції напою додають такий же об'єм розчину лугу. Якщо барвник натуральний з *групи антоціанів*, то при зміні рН він змінює свій колір (синій і фіолетовий на червоний).

- Для ідентифікації *жовтих барвників* (каротин, хлорофіл) напоїв нагрівають, у результаті чого барвник розкладається, змінюючи свій колір чи відтінок. Синтетичні барвники не реагують на зміну рН і на нагрівання.

**Пиво** можна фальсифікувати у процесі виробництва. Солод та хміль є дорогими складовими, тому частину солоду підмінюють непророщеним зерном

кукурудзи, рису, пшениці. Якщо така заміна є повною, то це *технологічна фальсифікація*. *Асортиментною фальсифікацією* є заміна пива з початковою екстрактивністю суслу 13% на пиво з екстрактивністю 18%. •Цю фальсифікацію виявляють вимірюванням густини пива рефрактометрично та за кількістю екстрактивних речовин.

•Фальсифікацію *розведенням водою* під час продажу пива легко виявити по тому, що *піна на ньому тримається значно коротше*. Тому часто для підвищення стійкості піни до пива додають поверхневоактивні речовини.

**Алкогольні напої** фальсифікують особливо часто, причому це *фальсифікація якості*. Найбільш поширена заміна спирту технічним, який містить сивушні масла, кетони, альдегіди, метиловий спирт, фурфурол, що може викликати важкі отруєння і навіть смерть.

**Лікєро-горілочні напої** фальсифікують заміною натуральної сировини синтетичними ароматизаторами, барвниками, а для загущення додають гліцерин.

•*Виявляють синтетичні ароматизатори* на жирових основах, розтираючи декілька крапель рідини пальцями. Коли випаровується вода і спирт, то залишається відчуття маслянистості.

•*Розбавлення водою* напою виявляють за зміною густини напою.

•Присутність у напої *технічного спирту* виявляють хроматографічними методами, визначивши вміст сивушних масел, ефірів, кислот.

•*Виявлення фурфуролу в горілці*. До 20 крапель проби додають 3 краплі концентрованої HCl, перемішують, додають 10 крапель аніліну. За наявності фурфуролу розчин забарвлюється у малиновий колір.

•*Виявлення сивушних масел, 0,1%* яких надають горілці специфічний запах.

1) Розтирають пальцями декілька крапель горілки. Якщо з'явився характерний запах, то наявні сивушні масла.

2) До напою у пробірці додають 2-3 краплі концентрованої H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і 2-3 краплі бензолу, повільно нагрівають до початку кипіння, а тоді охолоджують. Якщо розчин набуває темно-бурого кольору, то напій містить сивушні масла, якщо світло-жовтий, то масел нема.

3) Стандартний метод виявлення полягає у взаємодії сивушних масел за наявності концентрованої H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> зі спиртовим розчином саліцилового альдегіду. Суміш залишають при кімнатній температурі на 20 хв. Якщо є масла, то з'являється забарвлення, яке в порівнянні зі сліпою пробою є більш інтенсивним.

4) Найпростіше понюхати свіжо відкриту пляшку горілки і звернути увагу, чи нема запаху ацетону.

•*Виявлення альдегідів і кетонів*. Спочатку одержують розчин фуксину у воді кип'ятінням протягом 1 год, охолоджують, додають розчин Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, концентровану H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і витримують 12 год при температурі 8-10°C.

До 20 мл проби горілки додають 1 мл розчину фуксину, закривають і нагрівають на водяній бані при 20-30°C протягом 30 хв. За наявності речовин з карбонільними групами утворюється червоно-фіолетова сполука, яку визначають фотометрично при  $\lambda=536$  нм.

•*Виявлення розбавлення водою горілки.* У кришечку від пляшки наливають горілку і підпалюють. Якщо вона нормально горить, то не є розбавлена. Якщо не горить або навпаки спалахує, то горілка фальсифікована.

**Виноградні вина** фальсифікують додаванням технічного спирту, синтетичних барвників, замінників цукру. До кислого, низької якості вина додають воду, спирт (галізація вина). У випадку розведення водою неякісні білі вина підфарбовують у червоні природними і синтетичними барвниками (індигокарміном, антраценовою чи аніліновою фарбою, фуксином).

Дешеві мало настояні кислі вина консервують саліциловою кислотою. Штучні вина виготовляють з суміші компонентів, які імітують смак виноградного вина (тартрата, лимонна кислота, гліцерин, етиловий та енантовий спирт).

*Дешеві шампанські вина* – переважно білі дешеві вина, насичені CO<sub>2</sub>. Іноді це взагалі суміш спирту, синтетичних ароматизаторів, цукру, лимонної кислоти.

Фальсифікація **коньяку** полягає у прискоренні процесу витримки його додаванням у бочку дубової стружки, підігріванням коньячного спирту, заміною коньячного спирту водно-спиртовою сумішшю з додаванням карамелізованого цукру для інтенсивнішого кольору, додаванням ароматизаторів „бренді”.

•*Виявити натуральний коньяк* можна по тому, що при наливанні у келих на стінках залишається зеленуватий відтінок, зумовлений хлорофілом, екстрагованим у спирт з дубової бочки під час тривалої витримки.

**Чай** є продуктом переробки молодих верхніх пагонів чайної рослини. Найчастіше проводять *асортиментну фальсифікацію* чаю, замінюючи сировину вищого ґатунку на нижчого. Немає китайських та індійських чаїв, на яких вказано Made in China, Made in India. Назви виробника цих країн значно довші, у них зазначено провінцію, з якої експортовано чай. Відомі індійські фірми – Devenport, A.Toch, C.T.C., відомі цейлонські фірми – Dilmah, Annabel.

*Якісна фальсифікація* чаю зустрічається досить часто. Замінюють свіжий чай протермінованим. Заварений чай має темний колір і каламутний. До листків чаю додають листя вишні, кіпрею, дуба. •*Виявляють фальсифікацію* за вмістом у ньому катехинів. Інтенсивність забарвлення чаю підвищують додаванням NaHCO<sub>3</sub>. •*Виявляють* це за слабким ароматом і смаком напою, відсутністю червоного відтінку та за виділенні CO<sub>2</sub> під час додаванні лимонної кислоти, за величиною рН розчину.

Іноді чай підфарбовують карамелем і барвниками. •*Для виявлення барвника* чай заливають холодною водою. Натуральний чай у холодній воді не настоюється, а барвники переходять у розчин. •*Можна випробувати чай* додаванням лимона. Натуральні барвники при цьому окиснюються і знебарвлюються, а штучні не втрачають кольору.

**Кава** налічує багато сортів. Основні з них три: Coffea Arabica (аравійська), Coffea Liberica (ліберійська), Coffea robusta (робуста). Заварена натуральна кава може мати три основні присмаки: кислий, гіркий, терпкий.

*Якісну фальсифікацію* кави здійснюють часто, коли вона змелена. До кави додають мелені коріння цикорію, кульбаби, овес, ячмінь, жито і, навіть, горох, боби, жолуді певних видів дуба. •*Домішки можна виявити, коли розглянути частинки*

*меленої кави.* • При заварюванні такої кави на дно осідає драглиста гуща, утворена клейковиною з крохмалю, а на смак така кава є лише гіркою без інших присмаків.

*Інформаційна фальсифікація* кави полягає у заміні вищих сортів нижчими. При цьому реалізують дорогу фірмову каву у непритаманній їй упаковці (розчинна Jacobs у жерстяній банці, ніби виготовлена в США).

**Харчові жири** – це тваринні топлени, рослинні олії, маргарин (гідрогенізована рослинна олія), майонез. **Тваринні жири** вищого сорту повинні бути білого кольору (свинячий) чи з ледь помітним жовтуватим відтінком, без запаху і стороннього присмаку. *Якісна фальсифікація жирів* полягає у *пересортуванні* і продажі жиру нижчого сорту за ціною вищого.

Для виробництва **олії** використовують насіння соняшника, кукурудзи, гірчиці, бавовни, оливок, арахісу, кунжуту, ріпаку, кокоса, пальмові ядра. *Нерафіновану олію* піддають очищенню від механічних домішок фільтруванням та центрифугуванням. Якщо таку олію піддають термічній обробці, то вона забарвлюється у темний колір внаслідок перетворення гліцерину на альдегід акролеїн з канцерогенними властивостями. Слід зазначити, що *нерафінована олія II сорту та соняшникова олія II сорту мають лише технічне застосування.*

Часто зустрічається *асортиментна фальсифікація* дезодорованої рафінованої олії – підміна більш якісних сортів менш якісними. • Виявити підміну можна лише провівши хроматографічний аналіз. *Якісна фальсифікація* полягає у реалізації неякісної олії і навіть забороненої для споживання як якісної з відповідною ціною.

**Маргарин** одержують з рідких олій гідрогенізацією і добавлянням води, іноді вершкового масла (вершковий маргарин), цукру, емульгаторів, барвників. Імпортні маргарини містять антиоксиданти, консерванти. Підміна високожирних маргаринів (82%) низькожирними (до 72%) є способом *асортиментної фальсифікації*. *Якісна фальсифікація* можлива під час виробництва, коли збільшують вміст води, а для забезпечення стійкості емульсії додають ще інші емульгатори.

**Майонези** за вмістом жиру поділяються на три групи: Провансаль, Любительський, Молочний. Часто зустрічається *асортиментна фальсифікація*, коли майонези з меншим вмістом жирів видають за більш жирні та дорожчі. При *якісній фальсифікації* змінюють рецептуру, замінюючи яєчний порошок молочним, додаванням стабілізаторів та емульгаторів, взагалі замінюють яєчний та молочний порошок емульгаторами.

**Молоко** перед реалізацією піддається різним видам підготовки. *Натуральне молоко* – сире або пастеризоване. *Нормалізоване молоко* – перероблене, під час чого змінюють вміст жирів та білків. *Відновлене молоко* – змішують сухий молочний порошок з водою у певній пропорції та додають до належного вмісту молочний жир. *Пряжене молоко* – нормалізоване, але витримане при 90-95°C протягом 3 год. *Вітамінізоване молоко* – до нормалізованого та пастеризованого молока додають аскорбінову кислоту. *Білкове молоко* одержують додаванням у натуральне сухого знежиреного. *Знежирене молоко* – натуральне або нормалізоване, з якого на сепараторі видалена частина жиру. *Асортиментна фальсифікація* полягає у заміні молока одного сорту молоком іншого нижчого. Є різні види *якісної фальсифікації*. Найчастіше це розбавлення молока водою, змішування сирого та пастеризованого молока без інформації для споживачів. Іноді до підкислого молока додають

речовини з лужною реакцією. До знежиреного молока для кращої консистенції додають крохмаль або борошно.

•*Розведення молока водою виявляють декількома способами.*

1) Змішують молоко і спирт (1:2) і виливають на тарілочку. У нерозбавленому молоці через 5-7 хв з'являються згустки денатурованого білка. Якщо молоко розбавлене, то згустки з'являються через більший відрізок часу.

2) Крапля жирного молока на гладкій поверхні випукла, а молока, розведеного водою, розтікається.

3) Вимірюють густину молока – зменшення свідчить про розбавлення водою.

4) Якщо капнути жирне молоко у склянку з водою, то крапля повільно опускається, а розбавленого водою розпливається у воді.

5) Визначають вміст жиру в молоці.

•*Сполуки з лужною реакцією* (сода, крейда, аміак) у молоці виявляють за кольором індикатора; додаванням будь-якої кислоти, при дії якої виділяється CO<sub>2</sub>.

•*Крохмаль* або борошно в молоці виявляють якісно реакцією з йодом, крім того при кип'ятінні такого молока випадає в осад клейстер.

Іноді для збільшення терміну придатності молока до нього додають *саліцилову або борну кислоту*. •*Виявляють кислоти за зміною кольору синього лакмусового папірця, який у молоці червоніє.*

Фальсифікують відновлене молоко *рослинним жиром*. •*Виявляють це, визначивши склад жирних кислот хроматографічними методами.*

*Кількісна фальсифікація* молока полягає у меншій його масі в упаковці.

**Кисломолочні продукти** поділяють на такі, що утворилися під час молочнокислого бродіння (*кисле молоко, ряжанка, одержана з пряженого молока і вершків, йогурти, ацидофільні продукти*) та змішаного молочнокислого і спиртового (*кефір, кумис*).

**Сметана та сир кисломолочний.** *Якісною фальсифікацією* є заміна сортів з вищим вмістом жиру на сорти з нижчим вмістом, розбавлення сметани кефіром, молочнокислих напоїв водою. Способом фальсифікації є додавання консервантів, а також стабілізаторів денатурації білка при нагріванні, щоб продукція зберегла свою якість під час транспортування.

•*Додавання води* у кисломолочні продукти визначають після визначення вмісту жиру кислотним методом. Аналогічно визначають домішки кефіру у сметані.

•*Додавання сиру* до сметани можна виявити, якщо розтерти сметану тонким шаром на склі і розглянути його на світло. Часточки сиру є непрозорими.

•*Домішку крохмалю* виявляють якісною реакцією з йодом.

**Коров'яче масло** виготовляють з молочних вершків, воно є декількох сортів. Фальсифікують масло підміною одних сортів іншими (*асортиментна фальсифікація*) або реалізацією протермінованого продукту. Широко зустрічається *якісна фальсифікація* масла. У маслі понижують вміст жиру, додають маргарин і барвники, додають комбіновані тваринно-рослинні жири, іноді жири риб.

•*Заміну високожирних масел низькожирними виявляють* як за масовою часткою жиру, так і вологи.

•*Наявність рослинних жирів* виявляють та визначають 1) за складом жирних кислот хроматографічними методами.

2) Виявити наявність *рослинних жирів* можна пробою з резорцином. У склянці змішують рівні кількості масла, насиченого бензольного розчину резорцину і концентрованою  $\text{HNO}_3$ . Якщо у маслі є олія, то розчин набуває фіолетового кольору.

3) Для виявлення доданого маргарину у суміш спирту та концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2:1) вливають розтоплене масло (2:1). Одержану суміш нагрівають до кипіння, охолоджують. Якщо суміш має запах ананасу, то це масло з коров'ячого молока, якщо неприємно пахне, то містить маргарин.

**Сичужні жири**, тверді, м'які, фальсифікують *заміною сортів*. Виявити це можна після визначення вмісту жирних кислот. Фальсифікацією є заміна молочного жиру рослинним, пальмовою олією, олією генетично модифікованої сої.

**М'ясо**. Найціннішим м'ясом є яловичина I-ї категорії. Біле м'ясо – куряче, світлою є свинина, яловиче м'ясо червоне, баранина та козлятина – цеглисто-червоного кольору. Крім того м'ясо молодих тварин завжди світліше, ніж старих.

М'ясо свіжо забитої худоби називають *теплим*, з температурою до  $12^\circ\text{C}$  – *остиглим*, з температурою, не вищою за  $4^\circ\text{C}$  – *охолодженим*, промерзле до  $-5^\circ\text{C}$  – *підмороженим*. *Заморожене* м'ясо – це таке, що зберігається при температурі, не вищій за  $-8^\circ\text{C}$ . Перед реалізацією на м'ясо ставлять клеймо різної форми залежно від виду тварини та від категорії м'яса.

При реалізації м'яса в кусочках можлива *асортиментна фальсифікація*.

•*Підміну можна виявити* за кольором звареного м'яса (свинина, телятина, птиця – біле м'ясо, дичина – сіре); за ідентифікацією кісток скелета; за кольором та консистенцією жиру; після визначення у м'ясі вмісту глікогену (його найменше у яловичині, найбільше в конині – 0,37-1,1%).

•*Виявляють вміст глікогену* таким способом. До проби м'яса 15 г додають 60 мл води і кип'ятять 30 хв. Бульйон фільтрують, до аліквоти 5 мл додають 5-10 крапель Люголю ( $\text{J}_2 : \text{KJ} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 4 : 100$ ). При позитивній реакції розчин стає вишнево-червоного кольору, при негативній – жовтий. Позитивну реакцію на глікоген дає м'ясо коня, собаки, кішки та м'ясо більшості молодих тварин.

Можлива продаж *несвіжого м'яса* за умови, що в ньому не помітні явища псування. •Виявити це можна за зрізом м'яса. Якщо до нього прикласти фільтрувальний папір, то від несвіжого м'яса з'явиться волога пляма. Крім того свіже м'ясо має кислу реакцію середовища, а несвіже – від нейтральної до лужної.

Фальсифікують м'ясо додаванням води або крові, збільшенням об'єму впорскуванням повітря під шкіру, особливо м'ясо птиці. Для наводнення м'ясо занурюють на декілька годин у воду, що збільшує масу на 25%. Можна також наморозувати воду на попередньо заморожене м'ясо. Для фальсифікації м'яса кров'ю у пустоти, утворені під час заморожування, шприцом вводять кров з водою.

**Ковбасні вироби** виготовляють з фаршу різних тварин, піддаючи його термічній обробці або ферментації. Часто зустрічається *якісна і, як результат, цінова фальсифікація*. Частину яловичини чи свинини замінюють курятиною. Нетрадиційним компонентом у ковбасах часто є молочний та соєвий білок, соєві гідролізати, субпродукти, шкіра. У фарш навіть додають продукти гідролізу кісток, крохмаль, кристалічну целюлозу, камеді, харчові барвники. Іноді м'ясо замінюють умовно придатним. Його наявність у ковбасах можна *запідозрити*, коли у виробі міститься велика кількість ароматних речовин (часнику, прянощів), які скривають

запах і присмак несвіжого м'яса. У варених ковбасах ароматних речовин взагалі не повинно бути. Якщо до м'яса додають сало або сполучну тканину, то її видно у виробі як білі чи жовтуваті краплі. •*Виявляють наявність крохмалю* у ковбасі нанесенням на зріз декількох крапель розчину йоду. Більшість дешевших ковбас *підфарбовують барвниками*. •*Це виявляють*, заливаючи невелику кількість подрібненого виробу спиртом. Якщо наявні анілінові барвники, то спиртовий розчин забарвлюється, а кусочки сала в такій ковбасі теж мають рожевуватий відтінок, оскільки барвники жиророзчинні.

**М'ясні консерви.** *Асортиментна фальсифікація* полягає у заміні одного виду консервів іншим (з цільного м'яса подрібненим або навіть сумішшю м'яса і рослинного наповнювача). *Фальсифікують якість* під час виготовлення консервів, замінюючи високоякісне м'ясо низькосортним, порушуючи рецептуру, додаючи рослинні добавки.

•*Виявляють надлишок води* по тому, що після відкриття консерви у ній міститься велика кількість желе.

**Риба** буває морська (тріска, скумбрія, окунь, ставрида) і прісноводна (короп, форель, товстолобик), прохідна (лосось, осетер, севрюга, білуга), напівпрохідна (сибірський осетер, лящ, сом, бички).

*Жива риба* за якістю поділяється на бадьюру, слабку і заснулу (дуже слабку). Дві останні категорії не дозволено реалізувати, а можна лише відправляти на замороження. Реалізація слабкої і заснулої риби є *асортиментною фальсифікацією*, так само, як і підміна під час заморожування шматків риби рибою нижчої якості.

*Фальсифікація якості* – реалізація замороженої риби. Після розморожування риби у ній дуже швидко розвиваються гнильні мікроби. Фальсифікацією є і обробка риби антибіотиками та консервантами без інформації про це. Якщо такій обробці піддавали оселедці, то під час маринування м'язові тканини біля хребта не замариновуються і зберігають червоно-кривавий колір.

**Копчену рибу** одержують обробкою тушки димом або копильним розчином (копчення холодне, гаряче, напівгаряче, з додаванням копильної рідини, комбіноване) з температурами копчення від 40°C (до 3 діб) до 140°C (10-15 хв). Копильною рідиною є конденсат неповного згорання диму, розведений у воді зі зменшеним вмістом нерозчинної смоли, яка має канцерогенну дію. Спочатку рибу занурюють у конденсат на 20 хв, потім підсушують і коплять 15 год. Фальсифікація полягає у заміні риби одного сорту іншим, підміною якісної сировини некондиційною. Некондиційну сировину коплять тривалий час димом, щоб забити запах несвіжої риби.

Найціннішою є **ікра** осетрових риб, особливо чорна ікра білуги. Червона ікра – лососева та ікра форелі. За стадіями підготовки розрізняють три види ікри.

*Зерниста ікра* є повністю дозріла, може бути засолена і має менший термін зберігання, пастеризована (оболонка ікринок твердіша внаслідок часткової денатурації білка). *Паюсна ікра* має ікринки неповністю відділені від ястиків. При засолюванні її частково пресують, через що ікра має вигляд однорідної маси. *Ястикова ікра* – засолені розрізані на шматки незрілі ястики. *Фальсифікацією якості* є заміна натуральної ікри штучною (до 10% добавки штучної ікри не вдається виявити) і додавання надлишку олії, роль якої полягає у попередженні злипання ікринок, використання замість рафінованої олії.

### Контрольні запитання

1. Поясніть, що таке фальсифікація харчових продуктів.
2. Перелічіть основні види фальсифікації продуктів.
3. Як фальсифікують борошняні вироби та як виявити фальсифікацію?
4. Як фальсифікують кондитерські вироби та як виявити фальсифікацію?
5. Як фальсифікують ковбасні вироби та як виявити фальсифікацію?
6. Як фальсифікують каву і чай та як виявити фальсифікацію?
7. Як фальсифікують борошняні вироби та як виявити фальсифікацію?
8. Як фальсифікують борошняні вироби та як виявити фальсифікацію?
9. Як фальсифікують м'ясні вироби та як виявити фальсифікацію?
10. Як фальсифікують алкогольні напої та як виявити фальсифікацію?
11. Як фальсифікують тваринні і рослинні жири та як виявити фальсифікацію?
12. Як фальсифікують рибу та ікру та як виявити фальсифікацію?
13. Як фальсифікують масло та як виявити фальсифікацію?
14. Як фальсифікують кисломолочні вироби та як виявити фальсифікацію?

## 6. ВІДБІР ТА ПІДГОТОВКА ПРОБИ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ І СИРОВИНИ ДО АНАЛІЗУ

Спочатку визначають якість продукту чи сировини за спостереженням зовнішнього вигляду. Потім відбирають пробу, причому у випадку сумнівів у якості, звертаючи увагу на місця пошкоджені, несвіжі чи уражені пліснявою.

**Органолептичне дослідження** полягає у визначенні загального вигляду тари, вигляду продукту, його кольору, запаху, смаку.

Продукти мають низку **фізичних характеристик**. Вимірюють густину рідини (піднометром, ареометром, спиртометром); проводять поляриметричне дослідження на визначення площини повертання плоскополяризованого світла для можливих оптичних ізомерів у продукті, проводять рефрактометричне дослідження – вимірювання показника заломлення світла (аналізують соки, варення, пасти), визначають у продукті вміст вологи, у жирному – жиру, у напоях – спирту, цукру.

За *агрегатним станом* продукти бувають твердими з кристалічною структурою та аморфні; твердо-рідкі (тісто, студні); рідкі (бульйон, молоко).

За *структурно-механічними властивостями* продукти можуть бути міцні, тверді, еластичні, пластичні, в'язкі, текучі, *теплопровідні і непровідні*.

*Оптичні властивості* – колір продукту, прозорість, оптичну активність (оптичні ізомери можна розрізнити), здатність заломлювати світло – рефракцію.

*Сорбційні властивості* – важлива характеристика, яка обумовлює здатність певних продуктів до інтенсивної сорбції сторонніх речовин, хемосорбції. Одні продукти легко втягують вологу, інші висихають при зберіганні. Гігроскопічність продуктів залежить від температури, вологості, дисперсності продукту.

При аналізі визначають *густину продукту* по відношенню до густини стандартної речовини. Часто такою речовиною є вода. Показниками густини користуються при визначенні вмісту солі у розсолі, спирту, горілки, молока.

У лабораторії проводять низку досліджень, серед яких хімічні та фізико-хімічні. Одночасно з хімічним дослідженням проводять бактеріологічне дослідження.

### 6.1. Відбір проб харчових продуктів різного типу

Відбір проб здійснюється згідно *вимог стандартів* та *технічних умов* дослідження. Завжди відбирають *середню пробу*.

**Відбір вегетуючих рослин.** Вміст речовин у рослині залежить від виду рослини, від місця, на якому її вирощують, від стадії вегетації, він є різний у різних частинах рослини. Якщо аналіз проводять в екологічних лабораторіях, то особливу увагу звертають на вміст речовин, які можуть забруднювати рослину – нітрати та нітроти, важкі метали, пестициди.

У вегетативних частинах рослини нітрату на 60-80% менше, ніж у генеративних, його вміст збільшується в такому порядку: листкова пластина – листковий черешок – стебло. Якщо у корені моркви поверхневий шар містить на 80% менше нітрату, ніж стержневий, то в корені редиски та у плоді огірка поверхневий шар має його на 70% більше, ніж внутрішній. Крім того найбільший вміст речовин у рослині на початкових стадіях її вегетації.

Вміст важких металів неоднаковий у плодах різного розміру: в малих буряках, моркві, кабачках більше сполук Pb, проте менше Cu, As, Zn. Відрізняється вміст металів у покривних тканинах та м'якоті. Так у морквяному соку більше сполук Cd, зате у соку яблук, гарбузів, буряків його менше, а більше у вичавках. У шкірці та насінні гарбузів значно більше Cr, Ni, натомість у соку більше Cu.

Пестициди теж мають різну локалізацію в рослині. Найбільше вони сконцентровані в місцях стікання з листків – у основі стебла, в плодах їх найбільше біля черешка, багато у шкірці цитрусових, в зовнішніх листках капусти.

**Відбір** у польових умовах **рослин** слід проводити за сухої погоди, причому краще в першій половині дня і обов'язково з різних точок території. Найчастіше відбирають рослини по діагоналі поля. Якщо доступ до середини поля ускладнений, то тоді відбір здійснюють з двох суміжних полів.

**Кількість просапних рослин** з поля становить 20-40 штук. З культур, які транспортують, відбирають проби з кожної машини, фури. Відібрані рослини, наприклад коренеплоди (30-40 штук з кожної партії), розкладають у ряд за величиною і відбирають кожну третю-п'яту.

Орієнтовна **величина проби**, яка після усереднення поступає в лабораторію, повинна бути у межах 0,25-0,5 кг для зернових, овочів, фруктів, ягід. Якщо проба надто велика, то квартуванням з неї відбирають середню масою 50-100 г.

Велика проба зерна, соломи, сіна складає 50-100 кг, а після декількаразового квартування вона зменшується до 2-4 кг.

Відбір насіннячкових рослин проводять з території площею 2 га, коренеплоди відбирають з територій 3 га, а картоплі – з 10 га.

У випадку культур, які транспортують, відбирають проби з кожної машини.

**Відбір для визначення вмісту нітратів** проводять спочатку в польових умовах, потім у торговельних приміщеннях чи на підприємствах з переробки. На полі картоплю відбирають з площі 10 га, коренеплоди з площі 3 га, зелені овочеві культури (капуста, салат, шпинат) з площі 1 га, насіннячкові – 2 га.

**Відбір продуктів в упаковках.** У торговельні організації продукти поступають великими партіями. Проби відбирають з *однорідної партії*. **Однорідна партія** – товари одного найменування в однаковій упаковці, вироблені одною

*бригадою за одну зміну.* Якщо тара пошкоджена, то з партії роблять дві чи декілька однорідних партій, відокремлюючи в окрему партію пошкоджені. Партії продукції аналізують окремо. Для відбору з декількох одиниць партії відбирають невеликі вибірки продуктів і одержують *велику пробу*. З неї відбирають *середню пробу*, величина якої залежить від методики визначення і відповідає вимогам стандартів та методиці виконання аналізу.

1. Рідкі продукти (молоко, сметана, олія, мед, варення) перед відбором перемішують до однорідності.

2. Із сипких продуктів (борошно, зерно, цукор) відбирають пробу щупом з верхніх, середніх та нижніх шарів упакування.

3. Із в'язких продуктів (сир, масло, солонина, риба, овочі, маргарин, кондитерські вироби, мармелад) відбір проводять щупом, а якщо це неможливо, то із значної глибини продукту.

4. У продукту з підозріло несвіжими місцями відбір проводять саме з цих місць.

**Відбір штук.** Часто доводиться аналізувати рослинні продукти у *торговельній мережі*. Якщо *товар* є в *пучках, коробках* та *іншій відкритій тарі*, то відбирають декілька штук, але не менше 5 одиниць. Якщо упаковок товару є 500 одиниць, то з них відбирають 3%, якщо понад 500 одиниць – 2% продукції. При об'ємі тари 1-3 л відбирають 5 одиниць, при об'ємі до 1 л – 10 одиниць.

Встановлена така **орієнтовна величина проби** різних продуктів:

- зернові, овочі, фрукти, ягоди – 0,25-0,5 кг;
- м'ясо, внутрішні органи тварин – 0,2-0,3 кг; •птиця і дичина – 0,1-0,3 кг;
- яйця – 20 штук; •молоко – 0,5 л; •риба – 0,5 кг; •ікра – 0,1 кг;
- консерви – з 1-3 відкритих бочок. Якщо це мариновані овочі, то окремо аналізують розсіл, а окремо овочі; •продукти зі складів, баз, транспортних засобів – 0,2-0,5 кг.

Проба під час **транспортування** в лабораторію повинна не змінювати свого стану і складу. Тому зразки відразу зважують, поміщають у скляні банки, поліетиленові мішки, вказують місце, дату та час забору проби і інформацію про того, хто проводив забір. Корок обгортають поліетиленовою плівкою та запломбовують. Якщо проба відібрана у пакет, то його теж обгортають та запломбовують. Продукти, які швидко псуються, поміщають у термос або ємність з льодом. Пробу якнайшвидше транспортують у лабораторію.

Орієнтовна **величина лабораторної проби** повинна бути: для зернових, овочів та фруктів, ягід 250-500 г; кори і коренів не меншою за 600-650 г, а подрібненої кори та коренів – 100 г; цілої рослини – 400-600 г; квітів – 300 г; листя і подрібненої трави – 200 г.

## **6.2. Підготовка проби продуктів до аналізу**

Велику пробу перед початком аналізу **подрібнюють** і старанно **перемішують**.

Якщо аналізують зерно чи іншу *зернисту речовину*, то пробу перемелюють на спеціальних млинках, потім просіюють через сито з розміром пор 1 мм. Залишок знову перемелюють і всю процедуру повторюють доти, поки не доведуть до однорідності усю пробу.

Брикети з *в'язкою речовиною* розминають і кватруванням доводять до однорідності, при потребі також перемелюють.

Пробу *свіжих овочів і фруктів* подрібнюють після старанного промивання їх щіткою у воді та обсушування на повітрі. З кожної одиниці рослинної проби (качана капуста, коренеплоду та іншого плоду) вирізають 1/4 або 1/8 частину по довжині. Потім зразки перемелюють млинками. Суміш доводять до однорідності квартуванням. Пробу не очищають у випадку аналізу на вміст водорозчинних пестицидів. Насіння, кісточки, товсту шкірку (цитрусові) перед подрібненням видаляють. Цього не роблять у випадку одержання проби рослин, які повністю споживають: помідорів, огірків, перців, баклажанів. Однак, після подрібнення проби, шкірку видаляють протиранням через капронове сито.

**Подрібнений або перемелений** рослинний матеріал розкладають на поліетиленовій плівці та розрівнюють тонким шаром. Якщо рослина має товсті стебла або це коренеплоди, то їх розрізають на тонкі шматки, розкладають та розрівнюють. При одержанні проби з *м'яса та риби* з неї видаляють кістки і неїстівні частини. З *консервів* зливають рідину, а компактний залишок подрібнюють на млинку. Після цього змішують тверду та рідку фракції і розтирають у чашці до однорідності.

Для консервування проби доводять до повітряно-сухого стану, або фіксують.

**Фіксування проби** полягає у її нагріванні протягом короткого часу до температури 80-90°C або пропарюванням гарячою водяною парою протягом 5-15 хв.

Рослинний матеріал, а також зерно, розкладають на поліетиленовій плівці або на кальці чи пергаменті та розрівнюють тонким шаром. Пробу **доводять до повітряно-сухого стану** висушуванням тривалий час у добре провітрюваному приміщенні або в сушильній шафі за температури 30-40°C. Можна витримувати проби у термостаті 30-40 хв за температури 80-100°C, а потім досушувати на повітрі без доступу прямого сонячного випромінювання.

Висушену пробу **подрібнюють** ножем, у ступці або на млинку до часточок розміром 0,1-5 мм. Щоб не потрапили мікроелементи з застосовуваних інструментів (Fe, Mn, Zn) у пробу, найкращі млинки, корпус яких полімерний, ножі нержавіючі. Застосовують і спеціальні подрібнювачі для рослин та коренеплодів.

**Зберігання зразків.** Подрібнені зразки зберігають у склянках з притертим корком чи в пакетах з поліетилену. Перед початком аналізу зразок обов'язково перемішують, щоб частинки не перерозподілялися залежно від маси.

### **Підготовка проби продуктів для визначення вмісту важких металів**

Пробу повністю розкладають (*мінералізують*) для руйнування органічних речовин. Використовують або термічний розклад, або хімічне обзолнення концентрованими кислотами за наявності окисників.

**Маса** проби залежить від того, що планують визначати: визначення Zn – 0,05-0,2 г; Cu – 0,2-0,5 г; В – 0,25-1,0 г; Mn – 1,0-2,0 г; Mo – 1,0-4,0 г; Co – 5,0-10,0 г. Більшість мікроелементів можна визначати з одної проби, а лише Co з більшої.

**Термічне (сухе) обзолнення проби.** Рослина на ~95% складається з води та органічних речовин. Залишок після термічного видалення органічних речовин і води, що містить неорганічні сполуки, називають **золюю** (містить стійкі солі, оксиди, карбонати лужних та лужноземельних металів). У її склад входять макроелементи – фосфор, сульфур, нітроген, кальцій, магній, натрій, калій, та мікроелементи – низка важких металів. Для визначення зольності суху пробу (висушену при 105°C) у тиглі спочатку обзолнюють на відкритому полум'ї або дуже повільно у муфельній печі при

200°C, потім при 500-550°C до повного просвітління та до сталої маси. Процес обзолення триває до 6 год. Для уникнення втрат під час прожарювання температуру не варто підвищувати понад 500°C, при цьому обзолення триває 5-8 год. Для кращого доступу кисню піч час від часу відкривають. Якщо в золі залишились обвуглені часточки, то додають декілька крапель гарячої води або розведеного розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  і знову прожарюють, можна додати концентровану  $\text{HNO}_3$  і підсушити на плитці, а далі продовжити обзолення. За зменшенням маси можна обчислити **вміст органічних речовин** у пробі, а за масою залишку *вміст золи* або **зольність**. Неорганічні речовини під час обзолення утворюють оксиди, тому золу називають „**сирую**”. На хід обзолення впливає природа зразка. Рослини, які містять більше вологи, обзолюються повільніше. Ті самі види рослин, вирощені у південних зонах, піддаються обзоленню швидше, ніж вирощені у північних, що спричинене більшим вмістом в останніх силікатів. Вільна силікатна кислота у золі може сорбувати мікроелементи. Крім того молоді рослини мають більшу зольність, ніж наприкінці вегетації.

„Сиру” золу розчиняють у 10%  $\text{HCl}$  і фільтрують у мірну колбу. Якщо на фільтрі залишається осад, можливо  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , то її руйнують. Для цього фільтр підсушують і спалюють у тиглі на відкритому полум’ї, а потім у муфельній печі при 450-500°C. До сухого залишку додають декілька крапель води, концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{HF}$ , нагріваючи, випаровують насухо до початку виділення пари  $\text{SO}_2$ . Це – „**суха зола**”. Залишок розчиняють у 10%  $\text{HCl}$  і 1-2 мл 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  і долучають до попереднього фільтрату.

Для прискореного обзолення пробу в чашці з термостійкого скла або кварцу нагрівають на пальнику до появи диму, після чого матеріал запалюють і дуже швидко обзолюють за 400°C. Чашку з золою поміщають у пристрій, в якому, подібно як і для ґрунту, парами нітратної кислоти руйнують органічні речовини. Припиняють обзолення, коли проба стає майже білою або червонуватою, якщо в ній багато  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{MnO}_2$ . Потім пробу розчиняють кислотою, як це описано вище.

**Хімічне (мокре) обзолення проби** полягає у дії на пробу сильними кислотами-окисниками під час нагрівання.

При застосуванні концентрованих  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{HNO}_3$  пробу (до 5 г) поміщають у колбу К’ельдаля або іншу термостійку колбу, додають кислоти (по 5 мл на 1 г проби) і повільно нагрівають до припинення видалення пари кислот. При потребі додають ще нітратну кислоту, поки не одержать прозорий безбарвний розчин. Після охолодження прозорого розчину його переносять у мірну колбу та доводять дистильованою водою до мітки.

За іншим способом спочатку пробу заливають відповідною кількістю концентрованих кислот і витримують без нагрівання 1 год, або й ніч, поки рослинна маса не почне обвуглюватися, після цього окиснюють під час нагрівання.

Перхлоратна кислота краще руйнує органічні речовини. Застосовуючи суміш  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{HNO}_3$  із  $\text{HClO}_4$ , слідкують, щоб у пробі залишалась  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , інакше може утворитись  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , який розкладається з вибухом:



Спочатку виділяється бурий газ  $\text{NO}_2$ , після чого колбу повільно охолоджують, потім знову нагрівають до виділення пари  $\text{SO}_2$ , а тоді ще 5-10 хв і 1-2 хв підвищивши температуру. Якщо залишилась зола, пробу доокиснюють нітратною кислотою. Залишок, аналогічно як і в першому випадку, розчиняють розведеною

кислотою. Процес окиснення повинен відбуватися без запінювання і кипіння рідини у колбі. Перевагою хімічного окиснення органічних речовин є значно більша швидкість процесу.

### **Екстрагування жирів**

У випадку аналізу *продуктів з високим вмістом жиру* пробу жиру кип'ятять з розбавленою хлоридною або нітратною кислотою. При цьому відділяються жири.

**Одержання витяжок.** У випадку, коли визначають у продукті вміст хлоридів, нітратів або нітритів, з попередньо подрібненої проби одержують витяжку в гарячій воді, іноді у розчині солі (калій сульфат, калій хлорид), витримують певний час, відфільтровують, а потім аналізують фільтрат. Іноді вичавлюють з продукту сік і аналізують. Для визначення вмісту кислоти отримують водну витяжку з продукту.

Аналіз продукту на вміст органічних речовин, як наприклад барвників, пестицидів, підсолоджувачів вимагає екстракції їх відповідними органічними розчинниками.

### **Контрольні запитання**

1. Як проводять органолептичне дослідження продукту, які показники беруть до уваги?
2. Їкі фізичні властивості мають різні продукти?
3. Як відбирають проби вегетуючих рослин?
4. Як відбирають проби упакованих продуктів?
5. Як готують лабораторну пробу продукту?
6. Навіщо пробу продукту висушують або фіксують?
7. У яких випадках аналізу піддають пробу термічному обзоленню?
8. Що таке "с ира" і "суха" зола?
9. Як і навіщо проводять хімічне обзолення проби?
10. У випадку аналізу яких речовин готують витяжки з продуктів або сировини?

## **7. ХІМІЧНИЙ КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ ХАРЧОВОЇ ПРОДУКЦІЇ**

### **7.1. Загальні визначення під час дослідження продуктів харчування**

**Органолептичне дослідження продукту.** Для кожного з видів продукції обирають найбільш характерні сенсорні признаки і їх оцінюють. Загалом органолептичну оцінку разом з оцінкою фізичних параметрів проводять за 10- або 100-бальною шкалою, хоча використовується також 30-бальна система оцінювання. Сенсорним методом оцінюють загальний вигляд тари та продукту; колір, запах, смак, його консистенцію. У лабораторії повинна бути постійна температура та вологість у межах 70-75%, хороше освітлення, відсутні будь-які сторонні запахи.

Для оцінки *запаху* щільних продуктів у найбільш підозрілі місця вводять дерев'яну голку або розігрітий ніж і оцінюють запах. Для посилення запаху продукт розтирають, заморожений продукт розморожують, іноді варять і лише тоді визначають запах.

*Консистенцію* оцінюють дотиком та надавллюванням, іноді продукт проколюють, розрізають, розмазують, а заморожені простукують.

Солодкий *смак* найкраще помітний при 37°, солений при 18°, гіркий при 10°C. Найкраще оцінювати смак при температурах 20-40°C.

**Визначення фізичних властивостей.** Часто визначають *густину* рідкого продукту відносно води при 4 або 20°C. Таким чином встановлюють вміст солі у розсолі, досліджують спирт, горілку, молоко, вміст сухих речовин у екстракті.

Вимірюванням *показника заломлення світла* (рефрактометрією) контролюють якість соків, варення, паст; вміст вологи жиру, спирту, цукру у продукті.

Визначають *здатність повертати площину плоскополяризованого світла* (поляриметрію) прозорою речовиною з метою виявлення оптичних ізомерів.

Оцінюють *сорбційні властивості* продукту, *гігроскопічність*.

Визначають *вологість* продукту просушуванням і за різницею маси встановлюють її вміст. Залежно від виду продукту його подрібнюють і іноді висушують разом із сухим піском. Висушують пробу при температурі 110-120°, а м'ясні продукти при 150°C. Жири висушують при температурі до 180°C до побуріння і до припинення виділення вологи (по запотіванню прикладеного холодного дзеркала). *Відгонкою води* визначають вологість соленої, копченої риби, жирів, пряностей, овочів, фруктів, консервів. Використовують пристрій, що складається з колби для нагріву, холодильника та пастки. На пробу діють органічним розчинником (ксилолом, толуолом, бензолом) і суміш нагрівають до кипіння. Випаровується суміш води з розчинником, причому за температури кипіння нижчої за 100°C. Пара в холодильнику конденсується і стікає в градуйовану пастку, в якій розділяється на верхній шар – органічний розчинник, та нижній – воду. Шар розчинника через верхню відвідну трубку стікає в колбу, а вода залишається на дні пастки. Після охолодження до кімнатної температури визначають об'єм.

*Непрямими методами* вологу у продуктах визначають за густиною, електропровідністю рідини, рефрактометрично, під час взаємодії води з певним реагентом.

Визначають *зольність*, як це було описано про підготовку проб до аналізу обзоленням. Фізіологічна цінність продукту визначається за залишком після обзолення і розчинення в 10% HCl. Обзолення проводять у порцеляновому тиглі до постійної маси при 500-600°C. Якщо продукт вологий, то його попередньо висушують.

### **Визначення кислотності**

*Активна кислотність* обумовлена вільними кислотами у продукті. Вона характеризує якість більшості продуктів і є показником перебігу біохімічних процесів. Визначають активну кислотність потенціометрично.

*Загальну кислотність* визначають титруванням розчином лугу. Тверді і напівтверді зразки подрібнюють і розтирають у ступці, додають нагріту до 80°C дистильовану воду та струшують декілька хвилин. Розчин охолоджують, фільтрують у мірну колбу та доводять до мітки водою. Рідкі продукти (соки, сиропи, маринади, розсоли) фільтрують, фільтрат доводять до мітки колби водою.

За результатами титрування через відповідний коефіцієнт можна перерахувати загальний вміст кислот на окрему карбонову кислоту:

$$H^+ = \frac{100 \cdot \bar{V}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{витяжки}) \cdot K}{m(\text{проби}) \cdot V(\text{аліквоти})} (\%)$$

Коефіцієнти перерахунку (К) концентрації іонів гідроксонію на природні кислоти, які переважають у даному продукті, показані нижче:

Продукт	Кислота	Коефіцієнт
Свіжі фрукти з кісточками і продукти переробки	Яблучна	0,0067
Свіжі ягоди, крім цитрусових та винограду	Лимонна	0,0064
Свіжий ревінь, щавель, шпинат	Оксалатна	0,0063
Солені, квашені, мочені плоди і овочі	Молочна	0,0090
Маринади	Ацетатна	0,0060
Свіжий виноград і продукти з нього	Винна	0,0075

### Визначення вмісту NaCl

Пробу продукту подрібнюють, перемішують і одержують водну витяжку в гарячій (80°C) воді. У фільтраті титриметрично визначають хлорид. Найкраще проводити визначення меркурометрично з індикатором дифенілкарбазидом. Якщо продукти містять *багато білків та крохмалю*, то пробу *не нагрівають*, а настоюють 30 хв при 30°C, після чого фільтрують. У квашених продуктах та маринадах хлорид визначають у розсолі без додаткової підготовки.

### Визначення вмісту сахаридів

У продуктах переважно визначають загальний вміст сахаридів. Для оцінки стійкості вуглеводів визначають сахариди з відновними властивостями (редуючи).

*Фізичні методи* визначення ґрунтуються на здатності сахаридів повертати площину поляризації плоскополяризованого світла.

*Хімічні методи* полягають в окисненні сахаридів у лужному середовищі. Визначають окремо сахариди, які мають альдегідну групу і можуть окиснюватися, і *нередуючі*, які не окиснюються. Діють різними окисниками: CuO, HgO; K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]; J<sub>2</sub> (лише на сахариди з альдегідними групами); H<sub>3</sub>[P(Mo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)], який відновлюється до продукту синього кольору.

*Лужний розчин солі Cu(II)* здатний окиснити глюкозу, фруктозу, лактозу, мальтозу, інвертний цукор.

При дії лужного розчину J<sub>2</sub> окиснюються глюкоза і глюкоза інвертного цукру, лактоза, мальтоза.

Перед аналізом з продукту одержують витяжки.

- У *холодній воді* пробу настоюють тривалий час. Іноді процедуру повторюють 8-10 разів. Недолік – у холодному розчині діють ферменти, які можуть призвести до перетворень сахаридів і зміни складу витяжки у порівнянні з пробєю.

- У *гарячій воді* у витяжці інактивуються ферменти, але метод непридатний тоді, коли продукт має багато *крохмалю*, який перетворюється у клейстер.

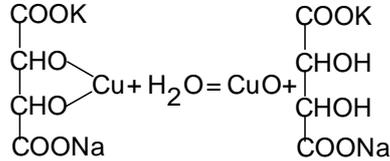
Після одержання витяжки *розчин освітлюють* нейтральним розчином (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pb, надлишок якого зв'язують сульфатом. Одержана витяжка з нейтральною або слаболужною реакцією придатна для визначення *сахаридів відновників*. Реакція розчину під час визначення повинна бути близькою до нейтральної, інакше відбувається гідроліз дисахаридів, а при рН 9,1-9,8 амінокислоти перешкоджають окисненню глюкози.

Для визначення сахаридів без відновних властивостей (нередуючих) одержану слабколужну витяжку *підкислюють HCl* та нагрівають до 70°C. При

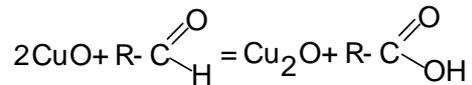
цьому ди-, трисахариди гідролізують до моносахаридів і тоді їх визначають. За різницею вмісту сахаридів у цих двох витяжках визначають вміст *нередукуючих сахаридів*.

Якщо продукт розчинний, то пробу розчиняють у воді.

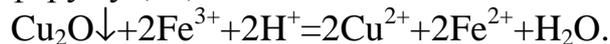
*Визначення сахаридів дією CuO.* У лужному середовищі за участю сегнетової солі утворюється комплекс Cu(II), який під час гідролізу перетворюється в оксид CuO:



Останній під час взаємодії при нагріванні з альдегідною групою сахариду дає червоний осад Cu<sub>2</sub>O:



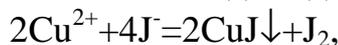
Синій розчин над червоним осадом є свідченням надлишку солі купруму (II) і сахариди повністю окиснені. Кількість сахаридів (альдегідних груп) еквівалентна до кількості Cu<sub>2</sub>O. Осад Cu<sub>2</sub>O відділяють фільтруванням і на фільтрі його розчиняють сульфатом феруму (III):



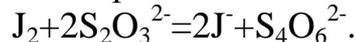
Визначають кількість Cu<sub>2</sub>O по-різному.

- Утворений FeSO<sub>4</sub> відтитрують у кислому середовищі стандартизованим розчином KMnO<sub>4</sub>.

- До розчину солі Cu(II), який залишився над осадом, додають калій йодид:



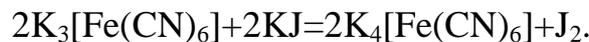
а виділений I<sub>2</sub> відтитрують стандартизованим натрій тіосульфатом:



*Визначення сахаридів дією K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].* Сахариди в лужному середовищі під час нагрівання окиснюються фероціанідом:

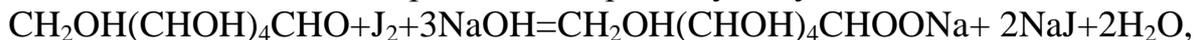


Утворений K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] зв'язують додаванням ZnSO<sub>4</sub>, а залишок K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] відновлюють йодидом:



Виділений йод титрують розчином тіосульфату.

*Визначення альдоз дією I<sub>2</sub>.* У лужному середовищі йод окиснює альдози. На розчин діють надлишком стандартизованого розчину йоду в йодиді:



а його залишок після взаємодії відтитрують розчином тіосульфату.

### Визначення вмісту нітрогену

Для визначення загального вмісту нітрогену у продукті його пробу мінералізують дією концентрованої сульфатної кислоти за наявності як каталізатора Se, CuSO<sub>4</sub> або H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Кип'ятіння припиняють, коли розчин стає зовсім прозорим. Тоді розчин переносять у мірну колбу та доводять до мітки.

Порції розчину переносять у ємність для відгонки аміаку. Відганяють аміак у розчин сульфатної кислоти, поки об'єм рідини у колбі для відгонки збільшиться в

2,5-3 разів. У розчині визначають вміст  $\text{NH}_4^+$ . Так визначають **загальний вміст нітрогену** у білкових речовинах, нуклеїнових кислотах, фосфатидах, пуринових та піримідинових основах рослинного та тваринного походження.

Визначення **вмісту білкового та небілкового нітрогену** проводять за методом К'ельдаля, але спочатку осаджують білки солями важких металів. Продукт подрібнюють, доливають воду та кип'ятять (за наявності крохмалю нагрівають не вище ніж до 40-50°C). Тоді у суміш доливають розчини  $\text{CuSO}_4$  і  $\text{NaOH}$ . Утворюється осад  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , який співосаджує білки. Осад відстоюють, відфільтровують та відмивають від іонів  $\text{Cu}^{2+}$ . Фільтр з осадом висушують та обзолують концентрованою сульфатною кислотою. Визначають в одержаному розчині **вміст нітрогену білків**. Це визначення часто проводять з метою виявлення сечовини у фальсифікованих продуктах. Сечовину додають до продуктів зі штучно заниженим вмістом білків для імітації їхнього більшого вмісту – 1 г сечовини відповідає вмісту білка у 20 г м'яса.

### **Визначення сирого жиру в апараті Сокслета**

Жири з продуктів відділяють у апараті Сокслета етиловим або петролейним ефіром. Спочатку жирні продукти зневоднюють. Потім жирний продукт упаковують у фільтрувальний папір і поміщають в ексікатор в апараті Сокслета.

В апараті нагріта пара ефіру по трубці потрапляє у зворотний холодильник, в якому ефір конденсується і стікає в ексікатор, деперебуває зневоднений жирний продукт у паперовому пакеті. Продукт поступово занурюється в ефір. Коли ефіру стане надто багато, він проливається в приймальну колбу разом з жиром. У цій колбі суміш знову нагрівають, ефір випаровується в холодильник, а жир залишається. У холодильнику ефір конденсується і знову скапує на продукт – процес відбувається циклічно доти, поки весь жир не перейде у приймальну колбу, а проба повністю знежириться.

Розчинник видаляють випаровуванням і визначають масу жиру. Можна визначити масу жиру за зменшенням маси зневодненої проби та проби після видалення жиру. Такий жир називають *сирим*, бо розчинниками видаляються не лише жири, а і вільні жирні кислоти, фосфатиди, ефірні масла, воски, смоли, барвники, альдегіди, кетони.

### **Визначення вмісту аскорбінової кислоти**

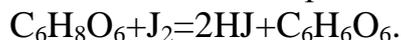
Вітамін С у продуктах харчування може міститися як у відновленій (аскорбінова кислота), так і в окисненій (дегідроаскорбінова кислота) формі. Остання може утворюватися при кулінарній обробці харчових продуктів.

З подрібненого продукту одержують витяжку або беруть порцію рідини. Щоб не допустити окиснення вітаміну, до розчину додають  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Розчин фільтрують.

•Рідину *титрують* розчином 2,6-дихлорфенол-індофенолом до переходу синього забарвлення у рожеве. Таким методом можна визначити вміст *аскорбінової кислоти*. Для визначення окисненої *дегідроаскорбінової кислоти* її спочатку відновлюють у витяжці сульфідом до аскорбінової, а потім визначають.

•Амоній молібдат та фосфат утворюють фосфорномолібденову кислоту  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ , молібден у якій відновлюється аскорбіновою кислотою під час нагрівання до продукту синього кольору, який визначають *фотометрично*.

•Визначають достатньо велику кількість аскорбінової кислоти методом *йодометричного титрування* за залишком. Для цього до аліквоти рідини, соку (40,0 мл) додають відомий об'єм стандартизованого розчину  $J_2$  та підкислюють сульфатною кислотою і відстоюють в темноті. Протікає взаємодія:



Після відстоювання залишок йоду титрують розчином тіосульфату.

•У каламутних розчинах аскорбінову кислоту краще визначати *кулонометричним титруванням*. Досліджуваний розчин розводять водою у мірній колбі. Додають підкислений розчин КJ, який у кулонометрі на платиновому електроді окиснюється до йоду. Утворений йод взаємодіє з аскорбіновою кислотою, окиснюючи її. Реєструють кількість електрики та кількість аскорбінової кислоти.

### Визначення ароматичних сполук

Ароматичні сполуки містяться в продуктах у дуже малій концентрації, тому їх спочатку видаляють з продукту.

*Видаляють ароматичні сполуки по-різному:*

- відгонкою з парою, недоліком чого є розклад деяких сполук;
- вакуумною дистиляцією, що є найкращим способом;
- відгонкою в інертному газі при пониженому тиску;
- екстракцією легколеткими розчинниками, однак одночасно захоплюються нелеткі пігменти, ліпіди.

Інший метод одержання ароматичних сполук – відбирають *насичену пару* над поверхнею подрібненого продукту, який попередньо або заливають гарячою водою, або витримують у закритому посуді декілька годин.

Пару відігнаних летких речовин подають у газовий хроматограф і розділяють.

## 7.2. Контроль якості окремих видів харчових продуктів

### Контроль за якістю напоїв – пива, соків, сиропів, вин

**Органолептично** визначають колір, прозорість, смак продукту.

Пляшку з *горілкою* досліджують на наявність осаду, кілець на стінках, герметичність упаковки, якість наклейки етикетки. Прозорість горілки і дистильованої води повинна співпадати. Міцність горілки визначають за густиною ареометром або спиртометром. Густина обумовлена кількістю спирту та доданими речовинами (цукор, лимонна кислота, сода), завдяки чому одержується перевищена міцність. Істинний вміст спирту визначають у дистиляті, одержаному після його відгонки з горілки.

У випадку *пива* визначають його прозорість, насичення вуглекислотою, наявність піни, аромат та смак. Пиво дегустують при 12°C.

Прийнята така градація *вин* за прозорістю: кристалічне, прозоре, блискуче, іскристе, опалесціююче, сизе, тускле, мутне, дуже каламутне.

Аромат вин залежить від запаху винограду та летких речовин, які утворились під час бродіння. Букет вин зумовлений природним ароматом винограду, летких речовин та тих речовин, які потрапили у вино під час бродіння та витримки.

*Потенціометричним титруванням* розчином лугу визначають **кислотність** пива, спирту, напоїв. Кислотність обумовлена органічними кислотами та солями (фосфатами, карбонатами). При оцінці якості *вина* кислотність має велике значення, так як надто кисле чи сухе вино не відповідає відповідним стандартам.

Перед визначенням кислотності пива з нього попередньо видаляють CO<sub>2</sub>, тоді титрують розчином лугу з фенолфталеїном.

У випадку спирту порцію його змішують з порцією води (1:1) та кип'ятять 15 хв з холодильником. Після охолодження розчин титрують розчином лугу.

**Визначення летких кислот у винах.** У виноградних винах побічним продуктом бродіння є леткі кислоти: ацетатна, форміатна, пропіонова, масляна, валеріанова. Всі леткі кислоти відганяють з вина.

У пристрій для перегонки вводять порцію (10,0 мл) вина і починають нагрівати. Коли у пастці набереться 6 мл рідини, в колбу додають ще 6 мл дистильованої води і продовжують перегонку. Припиняють перегонку тоді, коли в приймачі набереться 24 мл рідини. Дистилят переносять в колбу та нагрівають до 60-70°C, після чого титрують розчином лугу з фенолфталеїном. Визначають загальну кількість летких кислот або їхній вміст перераховують на CH<sub>3</sub>COOH.

**Визначення вмісту глюкози в напоях.** Метод ґрунтується на окисненні альдегідної групи глюкози йодом у лужному середовищі. Кетози при цьому не окиснюються.



Надлишок йоду титрують натрій тіосульфатом.

**Визначення вмісту спирту в пиві.** Для кожного виду пива готують сусло з певним вмістом екстрактивних речовин. Частина їх у процесі бродіння перетворюється в етиловий спирт і вуглекислоту, частина залишається незбродженою.

З пива видаляють CO<sub>2</sub>, струшуючи тривалий час, потім фільтрують. Вміст спирту визначають дистиляційним методом. Порцію пива переносять в апарат для перегонки і під час нагрівання відганяють спирт. Визначають *густину дистиляту* (відгону) пікнометром і за нею встановлюють вміст спирту у відгоні.

Визначають *густину залишку* після відгонки і за нею вміст твердих екстрактивних речовин, порівнюючи з табличними даними.

**Визначення кофеїну в чаї.** Кофеїн у хлороформі утворює сполуку, яка поглинає УФ випромінювання при 272 нм. Таніни та пігменти визначенню не заважають.

Пробу сухого чаю (1-1,5 г) заливають хлороформом і збовтують протягом 1 год. Екстракт відфільтровують, залишок промивають. Розчин доводять до мітки у мірній колбі хлороформом. Розбавляють розчин у 10 разів та *фотометрують*.

### **Контроль якості жирів**

Спочатку якість жирів оцінюють **органолептично**: прозорість розтопленого, консистенцію, запах, смак. Колір олії визначають за кольорами стандартних розчинів йоду в калій йодиді.

Жир розтоплюють і визначають масу та величину відстояних часток. Визначають густину рідкого жиру. Підвищення густини свідчить про перебіг процесу окиснення жирів. *Показник заломлення* жиру дозволяє оцінити чистоту жиру, його ступінь ненасиченості. Температура плавлення жиру вказує на його чистоту.

**Визначення температури застигання жирних кислот.** Твердий жир розтоплюють, діють 40% розчином лугу і етилового спирту. Суміш кип'ятять на водяній

бані з холодильником. Відбувається омилення жирів з утворення натрієвих солей жирних кислот. З одержаного розчину нагріванням випаровують етиловий спирт.

До розчину додають сульфатну кислоту (за почервонінням метилового оранжевого), при цьому солі перетворюються у жирні кислоти, які спливають наверх. Розчин кип'ятять, додають воду для промивання одержаних жирних кислот від сульфатної кислоти, знову кип'ятять та гарячим фільтрують. Жирні кислоти відливають та охолоджують і визначають їхню температуру застигання.

**Визначення вмісту NaCl у маргарині.** Маргарин змішують з водою і розтоплюють, добре струшують та охолоджують. Жир, який спливає на поверхню, пробивають, піпеткою відбирають аліквоту витяжки.

В одержаній після відділення жиру витяжці титриметрично визначають вміст хлориду (титрують аргентум нітратом з розчином калій біхромату до появи слабого коричневого забарвлення, що не зникає при збовтуванні).

**Визначення кислотності маргарину.** Визначають кислотність у градусах Кетсторфера: *1 градус кислотності – кількість 0,1 М розчину лугу, необхідного для нейтралізації 1 г маргарину.*

Пробу (5,0 г) маргарину розтоплюють нагріванням, додають спиртово-ефірну суміш (20 мл), фенолфталеїн та титрують лугом. Обчислюють вміст кислоти:

$$H^+ = \frac{NV(\text{NaOH})}{m(\text{маргарину})} (\text{моль / г}).$$

**Визначення числа омилення жиру (ЧО) – кількості лугу (мг), який затрачено на омилення зв'язаних жирних кислот і нейтралізацію вільних кислот.**

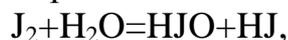
Пробу жиру (2,00 г) вносять у колбу та піддають його гідролізу. Для цього з бюретки додають точну кількість 0,5 М КОН, сполучають колбу зі зворотним холодильником та кип'ятять суміш протягом 1 год.

У одержаному охолоджену розчині після завершення гідролізу титрують залишок лугу за фенолфталеїном. Методом зворотного титрування визначають кількість лугу, затраченого на гідроліз, а за ним число омилення.

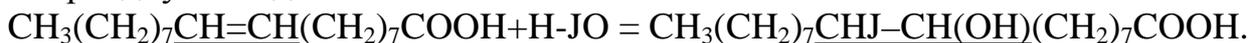
**Визначають ефірне число жиру (ЕЧ) як різницю  $EЧ = ЧО - КЧ$ .** Якщо жир не містить вільних жирних кислот, то  $EЧ = ЧО$ .

**Визначення йодного числа жирів – кількості йоду, який приєднується до ненасичених жирів, з розрахунку на 100,0 г жиру.**

У спиртовому розчині йоду утворюється гіпойодитна кислота



і вона приєднується до ненасичених кислот:



Для аналізу пробу жиру розчиняють при нагріванні у спирті, потім охолоджують. До одержаної суміші додають стандартизований спиртовий розчин йоду і воду, струшують, витримують певний час. Надлишок йоду титрують розчином тіосульфату. За кількістю йоду, що вступив у реакцію, вираховують кількість ненасичених жирних кислот – *йодне число*.

### **Контроль якості молочної продукції та яєць**

Оцінюють колір молока на стінках посуду на білому фоні. Червонуватий відтінок вказує на наявність крові від хворої тварини. Гіркий присмак свідчить про те, що корова харчувалася полином, інші запахи і присмаки є причиною нечистого доїння.

Визначають консистенцію молока. Молоко не повинно бути тягучим, що вказувало б на розвиток бактерій, які виділяють слиз.

Лактоденситометром визначають **густину** молока в градусах Кевена.

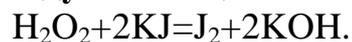
Пробу молока фільтрують, фільтр висушують та визначають, чи є у ньому **тверді частинки**. Залежно від цього молоко ділять на три групи – без забруднень, з незначними та з помітними забрудненнями.

**Визначають сухий залишок молока.** У бюкс поміщають промитий кислотою і водою пісок і висушують при 105° С. До піску додають порцію (10,0 мл) молока, закривають бюкс і зважують. Потім відкритий бюкс просушують при 105°С до постійної маси. Різниця маси відповідає вмісту органічних та неорганічних речовин в молоці.

**Виявлення аміаку в молоці.** Аміак визначають у молоці через 2 год після доїння. У склянку наливають 20,0 мл молока, нагрівають на водяній бані 2-3 хв, додають 1 мл 10% ацетатної кислоти для осадження казеїну та залишають на 10 хв.

Піпеткою відбирають відділену сироватку у пробірку і додають до неї реактив Неслера, струшують 1 хв. Лимонно-жовтий колір свідчить про допустимий вміст аміаку, а оранжевий – про його надмір.

**Виявлення гідроген пероксиду в молоці за взаємодією з йодидом:**



Для виявлення пероксиду в пробірку відбирають 1 мл молока та додають 2 мл калій йодиду і крохмаль, залишають на 10 хв. За наявності пероксиду з'являється синє забарвлення адсорбційної сполуки йоду з крохмалем.

**Визначення кислотності молочних продуктів.** Кислотність молока вказує на його свіжість і натуральність (не з порошку). Кислотність свіжого молока зумовлена білками, фосфатами, цитратами, невеликою кількістю розчиненої карбонатної кислоти і органічних кислот.

Вираховують кислотність молока у *градусах Тернера* – одиницях 0,100 М розчину лугу, який витрачається на титрування 100,00 мл молока. *Один градус кислотності* – 1,00 мл 0,100 М розчину лугу, затраченого на титрування. В нормі кислотність молока становить 16-19 до 21 градусів, а білкового – 25 градусів. Коли молоко розбавлене водою, то його кислотність нижча за 16° Терн., а коли несвіже, то кислотність перевищує 23° Терн. Визначають кислотність потенціометричним титруванням стандартизованим розчином лугу з індикатором фенолфталеїном.

**Визначення вмісту CaCl<sub>2</sub> у плавленому сирі.** Для покращення скисання молока до нього додають 30-40% розчин CaCl<sub>2</sub>. Пробу подрібненого сира (1,5 г) переносять у мірну колбу та заливають водою і старанно перемішують, після чого доводять водою до мітки. Аліквоту розчину титрують розчином ЕДТА за наявністю індикатора еріохрому чорного Т і визначають вміст солей Ca<sup>2+</sup>.

**Визначення загального вмісту солей у сирній сироватці.** Сир та сирна маса містять багато легкозасвоюваних солей органічних кислот кальцію. Хлориди, фосфати, лактати та цитрати Na, K, Ca, Mg використовується для одержання харчових продуктів та молочного цукру.

Сироватку відфільтровують від білка. Сироватку пропускають через катіоніт R-H, під час чого катіони металів обмінюються на іони гідроксонію. Виділену з катіоніта кислоту титрують стандартизованим розчином лугу.

## Контроль якості м'ясної продукції

Під час оглядіу сирого м'яса звертають увагу на вигляд поверхні та кірки підсихання. Для визначення консистенції злегка надавлюють пальцем на свіжий розріз та спостерігають за швидкістю відновлення ямки. Оцінюють запах та вигляд жиру. У несвіжому м'ясі жир має зеленуватий відтінок, у свіжому – білий або жовтуватий. Торкнувшись м'яса рукою, визначають його липкість. Свіже м'ясо не залишає на прикладеному фільтрувальному папері плям, а коли м'ясо несвіже, то папір намакає.

**Визначають якість м'ясного бульйону.** Пробу перемеленого м'яса (20 г) заливають 60 мл води та кип'ятять 10 хв, після чого рідину відфільтровують. Визначають запах, смак, прозорість, одержаного бульйону і стан жиру в ньому.

Наливають у пробірку 2 мл бульйону, додають 3 краплі 5% розчину  $\text{CuSO}_4$ , струшують суміш і витримують 5 хв. Якщо м'ясо свіже, то бульйон прозорий, якщо м'ясо розморожене, то в бульйоні помітне помутніння та пластівці, а коли бульйон з несвіжого м'яса, з'являється желатиноподібний осад.

**Оцінювання свіжості м'яса за солями амонію.** М'ясо (ковбасу) двічі перемелюють на м'ясорубці. Сирокопчені ковбаси можна нарізати ножом на шматочки товщиною до 1 мм, а потім подрібнювати на маленькі шматочки діаметром 1 мм. Фарш змішують з панірувальними сухарями до однорідності. Пробу поміщають у суху скляну банку і закривають. Перед кожним відбором порції суміш знову перемішують.

Готують витяжку з м'ясного фаршу. Відбирають порцію одержаного розчину і додають до нього розчин реактиву Неслера. Виявляють якісно, чи є солі амонію, утворення яких свідчить про несвіжість м'яса.

**Визначення крохмалю в м'ясних виробках.** На свіжий зріз ковбаси наносять краплю розчину Люголю ( $\text{J}_2$  в  $\text{KJ}$ ). За наявності крохмалю поверхня забарвлюється у темно-синій колір.

Для кількісного визначення пробу фаршу заливають розчином  $\text{HCl}$  і кип'ятять зі зворотним холодильником. У цих умовах крохмаль піддається гідролізу з утворенням глюкози. Після охолодження суміш доводять до мітки водою у мірній колбі, потім фільтрують. Розчин нейтралізують лугом, осаджують білки та відфільтровують осад. Визначають утворені моносахариди окисненням їх  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

**Визначення вмісту  $\text{NaCl}$  у м'ясі.** З проби фаршу готують водну витяжку. У фільтраті *титриметрично* за методом осадження визначають вміст хлориду.

**Визначення загального вмісту фосфору в м'ясі.** Подрібнену пробу м'яса обзолюють у концентрованій сульфатній кислоті та  $\text{H}_2\text{O}_2$  під час нагрівання до одержання прозорого розчину. Кислоту в розчині нейтралізують розчином лугу.

У колбу додають амоній молібдат, гідроксидон і розчин  $\text{NaHSO}_3$ . Синій розчин молібденової гетерополікислоти визначають *фотометрично*.

**Визначення вмісту летких кислот.** Наважку фаршу (25,0 г) поміщають у круглодонну колбу і додають 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (150 мл), закривають корком з двома отворами. З одного отвору відводять трубку до каплевловлювача (колби з дистильованою водою) і зворотного холодильника, а з другого – до випаровувача. Обидві колби (з пробєю та з водою) поміщають у водяну баню і доводять у ній воду до кипіння.

*Леткі органічні кислоти* випаровуються і потрапляють у приймач з дистильованою водою (набирається до 200 мл дистилату). Одержаний дистилат

титрують 0,100 М розчином лугу з фенолфталеїном. Визначають кількість летких кислот, що припадають на одиницю маси проби:

$$X = \frac{V(\text{NaOH})C(\text{NaOH}) \cdot 100}{m(\text{зразка})} \text{ (моль / кг) .}$$

**Визначення вмісту жиру у м'ясі.** Пробу м'яса (5,0 г) подрібнюють, додають  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1:2) для просушування, потім струшують з хлороформом (1:3) протягом 15 хв. Жири екстрагуються хлороформом. Розчин відфільтровують.

• *Гравіметрично* визначають вміст жиру. Для цього 10,0 мл фільтрату у порцеляновій чашці нагрівають на водяній бані протягом 10 хв, потім висушують при  $105^\circ\text{C}$  до постійної маси. Маса залишку відповідає масі жиру.

Визначають **кислотне число** (описано вище), яке відображає глибину гідролітичного розпаду жирів. Накопичення продуктів розкладу свідчить про несвіжість м'яса. *За одиницю приймають масу (мг) NaOH, необхідну для нейтралізації кислот у 1 г жиру.*

• *Потенціометричним титруванням* визначають вміст жирних кислот. Для цього 10,0 мл фільтрату нагрівають у склянці при  $100^\circ\text{C}$  для видалення хлороформу. До залишку додають 20 мл нейтральної спиртово-ефірної суміші, перемішують і титрують 0,0100 М розчином NaOH. Визначають вміст кислот:

$$X = \frac{C(\text{NaOH})V(\text{NaOH})M(\text{NaOH})}{m(\text{жиру})} \text{ (мг / г) .}$$

**Визначення природних ліпідів.** Ліпіди *екстрагують*, причому без доступу повітря в атмосфері азоту, щоб не відбувався процес окиснення ненасичених ліпідів.

Різні речовини екстрагують різними сумішами:

- *карбонові кислоти* – ацетатною кислотою та водою (24:1);
- *кислоти і їх метилові ефіри* – ацетатною кислотою та водою (3:1);
- *холестеринові ефіри кислот* – метилетилкетонем та ацетонітрилом (7:3);
- *дигліцериди* – хлороформом, метанолом та водою (5:15:1).

Для *розділення* ліпідів на шарі силікагелю використовують ефіри в суміші з ацетатною кислотою, гексан, хлороформ.

*Фосфоліпідів* проявляють на пластинці, помістивши її в ексікатор з парами  $\text{J}_2$  або сприскують *2,7-дихлорфлюоресцеїном* і спостерігають свічення в УФ діапазоні випромінювання.

*Фосфоліпід* з аміногрупами проявляють розчином *нінгідрину*, *цереброзиди* – *молібдатом амонію* в кислотах.

Для кількісного визначення ліпідів плями з пластини зішкрібають і заливають метанолом, відстоюють та центрифугують. У розчині проводять визначення ліпідів. *Фосфат* визначають фотометрично у формі відновленої  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ .

**Визначення амінокислот у гідролізаті.** Вміст їх контролюють при дослідженні складу білків і розчинів після гідролізу білків для вибору технології переробки м'яса.

*Якісний аналіз.* Амінокислоти розділяють дією бутилового спирту та ацетатної кислоти у воді. Після висушування хроматограму проявляють розчином нінгідрину в н-бутиловому спирті – амінокислоти з нінгідрином утворюють продукт блідо-рожевого кольору. Розміщення амінокислот таке: аргінін, аспарагінова кислота, глутамінова кислота, валін.

**Кількісне визначення амінокислот.** Визначають вміст аспарагінової, глутамінової кислот та валіну. Застосовують той самий розчинник та проявник. Попередньо папір оброблюють розчином 8-гідроксихіноліну для зв'язування важких металів. Папір очищають від важких металів розчином 8-гідроксихіноліну (витримують 36-48 год).

Спочатку папір насичують на 2/3 довжини розчинником, висушують, а потім ще раз пропускають розчинник. Так поступають три рази. Після проявлення вирізають плями та подрібнюють папір ножицями. Кусочки паперу вносять у пробірки з розчином елюента ( $5 \cdot 10^{-4}$  % розчин  $\text{CuSO}_4$  в етиловому спирті) та залишають на 2 год. Одержується оранжевий комплекс  $\text{Cu}^{2+}$  з амінокислотою, який фотометрують при 530 нм.

**Визначення фенолів у копчених ковбасах.** При коптінні у склад диму входять консерванти, які вбивають мікрофлору та знижують інтенсивність окиснення білків і жирів на поверхні. Це *альдегіди, феноли*

Наважку перемеленої ковбаси (30 г) розтирають з водою (100 мл), переносять у колбу, до якої під'єднують зворотний холодильник, і в присутності  $\text{H}_2\text{SO}_4$  відганяють леткі феноли протягом 1 год. Дистилят підлужнюють до рН 8-8,5 і з нього екстрагують органічні речовини етилацетатом. Органічний шар висушують  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , додають *n*-бутиловий спирт та вводять суміш у концентратор.

Феноли та альдегіди розділяють на газовому хроматографі з полуменево-іонізаційним детектором. Ідентифікують компоненти суміші за часом утримання кожної сполуки.

### **Контроль якості риби**

**Якісний контроль свіжої риби.** Під час псування риби в результаті розпаду амінокислот виділяється аміак і аміни, гідрогенсульфід.

**Контроль за виділенням  $\text{NH}_3$ .** Дослідження проводять у пробірці, в яку наливають 2-3 мл розчину реактиву Ебера (суміш 25%  $\text{HCl}$  :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  : ефіру = 1:3:1). На прикріплену до корка зігнутому скляну паличку підвішують кусочок риби, так щоб вона не занурювалась у розчин, і щільно закривають пробірку. Якщо з'явився білий дим  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , то виділяється аміак з несвіжої риби.

**Контроль за виділенням  $\text{H}_2\text{S}$ .** У тигель поміщають фарш з риби, над тиглем тримають папір, зволожений розчином  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Поява чорної плями  $\text{PbS}$  свідчить про виділення сірководню. Якщо з'являється бура пляма, то наявний  $\text{H}_2\text{S}$  у помірній кількості, якщо темно-бура пляма – то його багато.

**Визначення вмісту  $\text{NaCl}$  у соленій рибі** проводять з водної витяжки, однак першу порцію фільтрату відкидають.

Вміст солі впливає на тривалість зберігання риби: 6-9%, то риба слабосолена, 9-14,5 – середньо солена, понад 14% – сильно солена. Для риби гарячого копчення вміст солі повинен бути 2-4%, холодного копчення – 5-13%, в'ялення – 11-14%.

**Ступінь прокопченості риби** визначають за вмістом фенолів. У копченій рибі леткі феноли: *фенол, гваякол, метилгваякол, тимол, анізол* надають їй специфічний аромат.

Відганяють леткі феноли із суміші фаршу з водою за наявності винної кислоти, яка зв'язує іони металів у комплекси. Відігнаний розчин нейтралізують до

лужної реакції, при цьому утворюються нелеткі феноляти. Знову відганяють рідину, поки не залишиться сухий залишок.

У відгоні визначають феноли дією 4-аміноантипірину,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  фотометрично у формі продукту червоного кольору, як було описано вище.

### **Контроль якості консерви**

*Консерви* – харчові продукти в герметично закупореній тарі, піддані стерилізації. Вони бувають м'ясні, рибні, овочеві, м'ясно-рослинні, фруктові.

*Пресерви* – продукти, консервовані без стерилізації маринуванням чи солінням.

Якщо об'єм консерви 50-200 мл, то відбирають 5 одиниць, якщо 200-300 мл – 3, від 300 до 1000 мл – 2 одиниці, а з об'ємом 3 л – 1 одиницю фасування.

Визначають зовнішній вигляд консерви і дату виготовлення, перевіряють її на **бомбажність**. *Фізична бомбажність* виникає при надмірному наповненні банки, а також заморожуванням або нагріванням її. При цьому здувається одна кришка, а якщо на неї надавити, то вона прогинається і не зразу повертається у попереднє положення (нема всередині газу). *Істинна бомбажність* обумовлена утвореними всередині газами, які є продуктами розкладу та гниття продукту:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ . При надавлюванні на кришку вона не піддається прогинанню. Таке ж явище може бути спричинене взаємодією кислих продуктів з металом банки і з виділенням  $\text{H}_2$ . Перевіряють герметичність упакування, занурюючи банку в гарячу воду і при цьому спостерігають, чи не з'явиться струмінь газу. Перевіряють, чи на зовнішній поверхні нема темних плям, спричинених взаємодією продукту з металом всередині банки.

Консерву розкривають, оцінюють її *запах*, втикаючи ніж у різні ділянки. Дивляться, чи нема у ній ділянок потемніння або жовтувато-оранжевого забарвлення.

**Визначення вмісту бури у консервованій ікри.** Пробу ікри подрібнюють, додають 1М розчин  $\text{NaOH}$ , висушують і термічно обзолюють. До золи додають розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , гарячу дистильовану воду, а після розчинення залишку фільтрують. Фільтрат нагрівають для видалення  $\text{CO}_2$ , після охолодження нейтралізують лугом за фенолфталеїном. До нейтрального розчину додають гліцерин і титрують утворену  $\text{H}_3\text{BO}_3$  розчином  $\text{NaOH}$  з фенолфталеїном.

### **Контроль якості виробів з зерна та борошна**

Проводять **органолептичне дослідження хліба**: оцінюють колір, смак, стан м'якоті. Скоринка житнього хліба повинна бути темно-коричневого кольору, пшеничного – світло- чи темно-жовтувата, м'якоть повинна бути без грудок, прошарків борошна, вдавлювання повинно швидко зникати. Гіркуватий присмак може свідчити про забруднення зерна пестицидами, домішками грибків або отруйних рослин.

**Визначення вмісту вологи у хлібі** проводять висушуванням проби у бюксі при температурі  $130^\circ\text{C}$  до сталої маси. Вологість є показником живильної цінності хліба, а за підвищеної вологості хліб швидко пліснявіє.

**Визначення кислотності хліба**, яка залежить від кислот, утворених під час бродіння (молочна, ацетатна). Для визначення водну витяжку титрують розчином лугу та обчислюють *кислотність* у градусах. *Один градус кислотності* – кількість мл 1 М розчину лугу, який іде на нейтралізацію кислот у 10 г м'якоті хліба. Кислотність хліба вищого та першого сорту –  $3-4^\circ$ , а найбільш кислого –  $12^\circ$ .

**Визначення вмісту цукру у хлібі.** З наважки хліба одержують витяжку. У витяжці піддають сахариди гідролізу дією лугу, а потім визначають вміст одержаних моносахаридів, як описано вище.

**Визначення вмісту калію у зерні.** Пробу зерна перемелюють. Наважку борошна нагрівають з водою (1:4), фільтрують. Білки у фільтраті осаджують барвником амідом чорним і відцентрифугують їх. Розчин після центрифугування розводять водою. Калій можна визначати *потенціометрично з іоноселективним електродом*, можна методом емісійної полуменевої фотометрії, однак у цьому випадку слід врахувати заважаючий вплив сполук натрію.

### **Контроль якості цукру та кондитерських виробів**

Спочатку проводять **органолептичні дослідження**. Визначають колір, смак, запах виробу, чистоту розчину цукру. При огляді цукру звертають увагу на однорідність кристалів, визначають колір і блиск, наявність грудок і сторонніх домішок. Карамель оцінюють за станом упаковки, за формою і кольором, за консистенцією начинки та ароматом. Визначають **кислотність карамелю, вміст редуруючих сахаридів**, які обумовлюють гігроскопічність карамелю.

**Визначають лужність** кондитерських виробів, спричинену залишком доданих розпушувачів тіста: соди, аміаку, підвищений вміст яких недопустимий.

Зразок подрібнюють, з нього одержують водну витяжку, яку титрують розчином  $H_2SO_4$  з індикатором бромтимоловим синім.

### **Контрольні запитання**

1. Як визначають вологість продуктів різних типів?
2. Як визначають активну кислотність продукту?
3. Як визначають в продуктах вміст хлоридів, нітратів і як готують проби?
4. Якими реактивами оксинюють альдозу у продуктах?
5. Як готують проби для визначення ди- і полісахаридів без відновних властивостей?
6. Як визначають загальний вміст нітрогену у продуктах, а як окремо білкового і небілкового?
7. Які методи використовують для визначення вмісту аскорбінової кислоти?
8. Як визначають наявність жирних кислот у жирах?
9. Що таке кислотне число, число омилення та ефірне число жирів та як їх визначають?
10. Як визначають ступень ненасиченості жирів?
11. Якими пробами контролюють якість м'яса?
12. Якими якісними пробами оцінюють свіжість риби?
13. Як за наявністю фенолів контролюють ступень прокопченості риби?
14. Як контролюють вміст бури у консерви ыкри?
15. Якими показниками контролюють якість хліба?
16. Як визначають вміст лыпыдыв у продуктах?

## 8. ХІМІЧНИЙ КОНТРОЛЬ ЗА ЗАБРУДНЕННЯМ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

Харчові продукти поділяють на *істивні* (придатні) та *неістивні* (непридатні). Істивні можуть бути *стандартними* і *нестандартними*. Нестандартні продукти можуть бути пониженої харчової цінності або містити певні домішки, тому їх можна реалізувати після відповідної переробки, у результаті якої вони стають нешкідливими.

### 8.1. Перетворення у продуктах харчування під час зберігання

Продукти, які *швидко псуються*, містять багато *вологи* (плоди, м'ясо, молоко); містять *білки, вітаміни, жири*, які створюють умови для розвитку в них мікроорганізмів. Продукти, які *добре зберігаються*, містять мало вологи – це цукор, борошно, зерно, сухарі, рослинний жир. Продукти з *консервантами* (консерви, пресерви: маринади, засолки), *варення з цукром* зберігаються досить добре.

**Фізичні процеси** це *сорбція* і *десорбція вологи*, яка погіршує органолептичні характеристики. Деякі продукти *втрачають ароматичні речовини*. До фізичних процесів відносять і *денатурацію білка* та *клейстерування крохмалю*, в результаті чого настає його кристалізація. Цей процес обумовлює черствіння хліба з втратою кристалізаційної води. Мед, який зберігається тривалий час, втрачає товарну якість через *кристалізацію цукру*. *Старіння білків* відбувається в борошні, крупах, бобових культурах, білки втрачають здатність до набухання. *Механічне пошкодження тари* спричинює втрату властивостей продукту.

**Хімічні процеси** протікають без участі ферментів та мікроорганізмів. *Згіркнення жирів* є результатом їхнього окиснення з утворенням пероксидів, особливо у продуктах з ненасиченими жирними кислотами. Жир дістає неприємний запах і гіркий смак, утворюються токсичні речовини. Хімічним є *неферментне потемніння при карамелізації цукрів*, під час взаємодії *амінокислот з відновниками-сахаридами*. Інгібітором останнього процесу є  $\text{SO}_2$ , який взаємодіє з карбонілом сахаридів. *Розчинення металу з тари* і накопичення його одночасно з  $\text{H}_2$  у продукті спричинює бомбажність продукту.

**Біохімічні процеси** проходять за участю ферментів, найголовніші з яких: *окиснення сахаридів, білків, жирів; гідролітичні процеси* (гідроліз крохмалю, білків, жирів, що веде до зростання кислотного числа жиру); *автоліз* (самочинне розчинення) у тканинах м'яса, риби. У результаті глікоген перетворюється в молочну кислоту.

**Мікробіологічні процеси** – *бродіння; гниття* (аеробне та анаеробне), наприклад:



*Утворення плісені* полягає у розщепленні білків, жирів та вуглеводів під дією плісневих грибків, а кінцевим продуктом є утворення токсичних *афлатоксинів*.

### 8.2. Контроль за забрудненням продуктів

У *сільськогосподарській сировині* контролюють вміст **нітратів, нітритів** у витяжках та вміст **важких металів** після повного розкладу проби. Часто як природні органічні добрива використовують *стічні води тваринництва*, а елементи живлення вносять з *мінеральними добривами*. Заклади санітарно-епідеміологічної служби проводять вибірковий контроль за вмістом канцерогенних N-нітрозоамінів,

нітратів, та нітритів у вирощеній продукції. Канцерогенний ефект N-нітрузоамінів проявляється у дозі 0,075 мг/кг маси тіла. У продуктах переважно міститься N-нітрозодиметиламін, N-нітрозодидетиламін, N-нітрозопіперидин і навіть N-нітрозодибутиламін

**Визначення легких N-нітрузоамінів** полягає на денітрозуванні їх у продуктах, одержанні взаємодією з 7-Cl-4-NO<sub>2</sub>-бензо-2-окса-1,3-діазолом флуоресціюючих продуктів, які можна визначити методом тонкошарової хроматографії. Для кількісного визначення їх елюють з хроматограми і визначають вміст фотометрично (при вмісті у продукті до 1 мкг/кг).

**Визначення вмісту легких амінів та аміаку у несвіжій рибі.** Пробу фаршу з риби переносять у апарат для перегонки, додають MgO і трохи парафіну, щоб суміш не запінювалася, та доливають дистильовану воду. Відганяють утворений аміак та аміни протягом 30 хв. У колбу-приймач наливають стандартизований розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Після завершення відгонки залишок кислоти у приймачі титрують розчином лугу з фенолфталеїном. Так визначають всі *легкі амонійні сполуки*.

$$X = \frac{[NV(H_2SO_4) - NV(NaOH)] \cdot 1,4 \cdot 100}{m(\text{фаршу})} (\%),$$

де 1,4—кількість N, еквівалентного до 1 мл 0,100 М розчину лугу.

До відтитрованої рідини додають індикатор бромтимоловий синій в суміші з феноловим червоним і формалін, нейтралізований попередньо лугом. Розчин стає жовто-зеленим. При цьому формалін виділяє додатково кислоту, яку титрують розчином лугу з сумішшю індикаторів до переходу забарвлення з жовто-зеленого у фіолетове. Так визначають нітроген *триметиламіну*.

$$X = \frac{[NV(H_2SO_4) - NV(NaOH) - N'V'(NaOH)] \cdot 1,4 \cdot 100}{m(\text{фаршу})} (\%).$$

**Визначення нітриту в м'ясних продуктах.** Для консервування та надання червоного кольору м'ясу до нього додають нітрат та нітрит. Однак надлишок нітриту при потраплянні в організм людини руйнує гемоглобін крові, а нітрити під час термічної обробки перетворюються в м'ясі у канцерогенні нітрузоаміни. У м'ясних продуктах допускається залишок 0,003-0,005% NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Визначають нітрит *фотометрично* з *реактивом Гріса*. М'ясо подрібнюють та заливають водою (1: 8) та нагрівають до 80°C при перемішуванні, доливають воду і ще гріють 2 год при 100°C. Розчин фільтрують, фільтрат доводять у мірній колбі до мітки. Для визначення нітриту розчин ще раз розводять водою у 2-2,5 рази та додають реактив Гріса. Через 1 год червоний розчин фотометрують. Заважають визначенню сильні оксиніки, відновники, аліфатичні аміни.

**Виявлення карбонату та гідрогенкарбонату натрію в молоці.** У пробу молока занурюють папірець, насичений бромтимоловим синім у спирті або додають індикатор додають у пробу молока (на 5 мл молока – 7-8 крапель). Через 10 хв спостерігають за забарвленням. Якщо колір стає світло- чи темно-зелений, то в молоці наявна сода. Якщо розчин жовтий, то соди нема.

**Визначення фосфору в молоці.** Молоко розводять у 10 разів водою. Пробу молока (3 мл) нагрівають з концентрованими HNO<sub>3</sub> і H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до кипіння, поки перестане виділятися бурий газ NO<sub>2</sub>. Після охолодження розчин ще трохи підкислюють, переносять у мірну колбу, нейтралізують лугом за фенолфталеїном та

трохи підкислюють, доводять у мірній колбі водою до мітки. Підготовлену Пробу розводять ще в 10 разів водою, додають гідрохінон, молібденову рідину і через 30 хв *фотометрують* одержаний синій розчин  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ .

**Визначення магнію в молочних продуктах.** Сполуки магнію є домішкою у молочних продуктах. Для проведення аналізу сир чи кефір розтирають у порцеляновій чашці, переносять у склянку, розбавляють водою та нагрівають до  $70^\circ\text{C}$ . Одержаний розчин фільтрують, доводять водою до мітки у мірній колбі. У розчині зв'язують білки додаванням амідю чорного, осад відцентрифугуюють, центрифугат знову доводять до мітки водою. В одержаному розчині визначають вміст  $\text{Mg}^{2+}$  *потенціометрично з іоноселективним електродом або атомно-абсорбційно*.

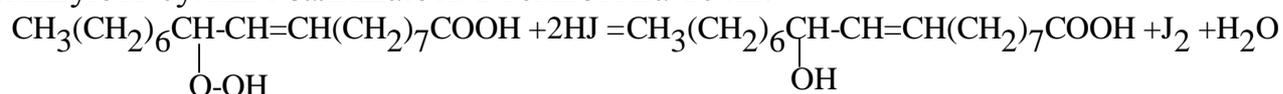
### Дослідження жирів на вміст токсичних речовин

Для жарення використовують рафіновані рослинні жири і кулінарні жири, тому **якість фритюрних жирів** необхідно контролювати.

**Виявлення продуктів термічного окиснення жиру.** Окиснені речовини у неодноразово використовуваному фритюрному жири взаємодіють з *метиленовим синім* з утворенням забарвленого продукту. Для дослідження у пробірку вносять 3 мл рідкого або розплавленого жиру, додають 7 мл 2% спиртового розчину  $\text{KOH}$ , закривають корковим корком та струшують 30 с. Після розділення спиртово-лужний шар фільтрують через паперовий фільтр у колбу. Відбирають 1 мл фільтрату у пробірку, додають 5 крапель 0,01% водного розчину метиленового синього та струшують 5 хв. Якщо жир містить 1% окиснених речовин, то розчин стає рожевим, якщо більше за 1 % (перевищено МДР), то колір стає жовто-коричневим.

**Визначення пероксидного числа** – вмісту в жири первинних продуктів окиснення.

Жир попередньо розтоплюють, додають хлороформ для повного його розчинення, льодяну ацетатну кислоту та насичений водний розчин  $\text{KI}$ , перемішують суміш і залишають в темноті на 10 хв:



Виділений йод титрують розчином тіосульфату з крохмалем як індикатором. Визначають **пероксидне число** як *кількість грамів йоду, виділеного при взаємодії пероксидів з йодидом*.

Ступінь окиснення жиру можна визначати і за показником заломлення світла.

**Виявлення альдегідів.** Жир розчиняють в діетиловому ефірі, підкислюють  $\text{HCl}$  і додають розчин *флороглюцину* в діетиловому ефірі – з'являється червоно-рожевого забарвлення продукт.

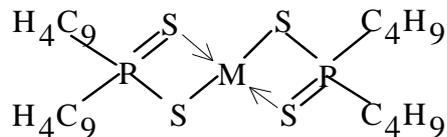
*Фуксинсульфатна кислота* у петролейному ефірі дає з альдегідами продукт червоно-фіолетового кольору (нижній шар розчину).

**Виявлення кетонів.** *Салициловий альдегід* з кетонами дає продукт червоного кольору. До жиру додають насичений розчин  $\text{NaCl}$  та нагрівають з повітряним холодильником до кипіння. Леткі кетони відганяють і вловлюють у градуйовану пробірку, додають до неї салициловий альдегід і розчин  $\text{HCl}$ , нагрівають на киплячій водяній бані. До розчину додають хлороформ – якщо у жири є кетони, то нижній шар забарвлюється в рожевий або червоний колір, утворивши зверху червоне кільце.

**Визначення важких металів у воді**

Роздільне і експресне визначення важких металів проводять з попереднім сорбційним концентруванням дибутилдитіофосфатних комплексів металів, легко розчинних у толуолі або гексані.

У склянці до води додають калій дибутилдитіофосфат, одержану суспензію



пропускають через колонку, заповнену інертним носієм, насиченим *толуолом*. Комплекси добре затримуються колонкою. Їх елюють толуолом. Вимірюють оптичну густину елюату.

### Визначення вмісту органічних кислот у хлібі

Для виготовлення хліба одержують біохімічно кисле тісто. Кислоти (лактатна, яблучна, цитратна, тартратна) містяться в заквасці, заварці та в м'якоті, їх недостача як і надлишок впливають на смак хліба.

*Очистку та концентрування* кислот здійснюють методом *іонообмінної хроматографії*, а *аналіз* – *паперово*.

З наважки подрібненого хліба органічні кислоти екстрагують ізопропіловим спиртом. Екстракт пропускають через колонку з катіонітом R-H, а потім через колонку з аніонітом R-OH. Елюють кислоти пропусканням через колонку з аніонітом розчину NaOH – одержуються натрієві солі кислот.

Одержані натрієві солі перетворюють у кислоти, пропускаючи розчин знову через катіоніт R-H, Кислоти з нього елюють дистильованою водою, поки реакція елюату не стане нейтральною. Розчин концентрують випаровуванням на водяній бані.

На хроматографічному папері розділяють кислоти під дією розчинника н-бутилового спирту з форміатною кислотою та водою (10:2:5). Проявляють хроматограму розчином *бромфенолового синього*.

### Визначення карбонільних сполук у хлібі

Під час випікання хліба при високій температурі утворюються альдегіди, які надають йому запах.

Альдегіди відганяють з хліба під вакуумом разом з водяною парою і поглинають розчином *2,4-динітрофенілгідразину*. Утворюються *гідразони*, які екстрагують 4-5 порціями бензолу. Надлишок бензолу відганяють під вакуумом.

Готують стандартні розчини гідразонів.

Екстракт гідразонів наносять на хроматографічний папір, підсушують. Насичують папір сумішшю розчину формаміду з метиловим спиртом та поміщають у камеру – речовини на папері розділяються під дією розчинника циклогексану протягом 3 год.

Для кількісного визначення плями вирізають, переносять у пробірки з етиловим спиртом та витримують у ньому 5 год. Суміш центрифугують. Забарвлені сполуки у центрифугаті *фотометрують* при  $\lambda=500$  нм.

### Визначення вмісту консервантів у напоях, сиропях

**Визначення бензойної кислоти у фруктових сиропях.** На повітрі мікрофлора спричинює процеси окиснення водорозчинних вуглеводів, тому соки та сиропи консервують дією  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ .

Бензойну кислоту з сиропу, змішаного з 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , екстрагують бутилацетатом, а потім сушать над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в ексікаторі. Одержаний розчин наносять на хроматографічну пластинку і насичують розчином  $\text{HCOOH}$  і  $\text{H}_2\text{O}_2$  та підсушують. У цих умовах кислота окиснюється у *p*-гідроксибензойну кислоту. Через пластинку пропускають суміш петролейного та діетилового ефірів у хлороформі.

Виявляють *p*-НО- $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  в ультрафіолетовому випромінюванні (254 нм) – на флуоресціюючому фоні окиснена бензойна кислота дає темну пляму. Для кількісного визначення зішкрібають пляму, переносять у склянку з етилацетатом та елюють *p*-гідроксибензойну кислоту. Вимірюють оптичну густину розчину при 272 нм.

**Визначення бензойної і сорбінової кислоти у напоях.** Безалкогольні напої консервують сумішшю бензойної і сорбінової кислот. Кислоти з рідини екстрагують етилацетатом, осушують. В аналогічних умовах, як описано вище, їх розділяють на пластинці. Якісно виявляють кислоти за коефіцієнтом утримування  $R_f$ , а кількісно – за відсутністю флуоресценції на флуоресціюючій основі.

### **Визначення формальдегіду в цукровій мелясі**

Відходи цукрового виробництва містять низку забруднювачів: хімічних препаратів; продуктів деструкції синтетичних конструкційних матеріалів (формальдегід, поліфеноли, поверхнево-активні речовини); компонентів біохімічних реакцій. У жомі, мелясі та цукрі міститься багато формальдегіду.

Для аналізу мелясу змішують з водою та  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  і екстрагують з неї формальдегід. З екстракту відганяють формальдегід та вловлюють його димедоном. Леткий формальдегід під час нагрівання з димедоном в етиловому спирті перетворюється у нелеткий *формальдимедон*.

Формальдимедон екстрагують двічі хлороформом, пропускають через колонку з активованим вугіллям для очищення від домішок, тоді через колонку з  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  для просушування. Після цього розчин трохи випаровують.

На хроматографічну пластинку наносять пробу, що містить формальдимедон, а також проби підготовлених стандартів і хроматографують, пропускаючи хлороформ. Проявляють пластинку розчином йоду в хлороформі.

### **Визначення вмісту складних ефірів**

При бродінні і тепловій обробці браги під час взаємодії спирту з карбоновими кислотами утворюються прості та складні ефіри. При ректифікації спирту їх вміст зростає. Ефіри шкідливі для людини, а особливо недопустимі в медичному спирті. Тому їхній вміст контролюють.

Спочатку лугом нейтралізують вільні кислоти в спирті. До нейтралізованого спирту додають розчин  $\text{NaOH}$  і кип'ятять суміш зі зворотним холодильником протягом години. Відбувається гідроліз складних ефірів. Після охолодження (закривши холодильник трубкою з  $\text{NaClO}$ ) розчин переносять у колбу і додають стандартизований розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Залишок кислоти *титрують* розчином лугу. За кількістю  $\text{NaOH}$ , що вступив у взаємодію, визначають вміст ефірів, які утворились внаслідок гідролізу.

Можна визначати ефіри також методом газоадсорбційної хроматографії з полуменево-іонізаційним детектором. Безпосередньо без підготовки пробу спирту (1 мкл) вводять у хроматограф. За часом утримування ідентифікують кожен з ефірів, а їхній вміст визначають за площею піку.

### Визначення летких кислот у молочних продуктах та хлібі

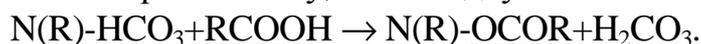
Леткі кислоти (ацетатна, пропіонова, масляна) з'являються у *молочних продуктах* при порушенні технологічного процесу і при зміні мікрофлори. Вони надають сиру кислого смаку і неприємний запах, особливо масляна. Їх визначають методом *газорідинної хроматографії з полуменевіо-іонізаційним детектором*.

Пробу продукту підкислюють розчином HCl до рН 4,6 для осадження білків, відцентрують казеїн. До центрифугату додають HCOOH. Одержану пробу вводять у газовий хроматограф. Ідентифікують кислоти за часом утримування.

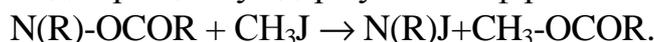
У *хлібі* контролюють вміст карбонових кислот, а особливо масляної та ізовалеріанової, які впливають на запах та смак продукту. Леткі кислоти екстрагують бутанолом-2. Визначення проводять методом газорідинної хроматографії з рідким носієм поліетиленгліколь адипінатом. Кількість визначають методом нормування.

### Визначення вільних жирних кислот

Кислоти з вмістом карбону C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> є нелеткими, тому їх спочатку *переводять у леткі сполуки*. Найчастіше це метилові, рідше етилові ефіри. Метилування проводять в колонці. Для цього готують іонообмінну смолу таким чином, щоб вона була у HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> формі. Розчин пропускають через колонку, в якій відбувається обмін:



Смолу промивають CCl<sub>4</sub>, після цього пересипають у розчин CH<sub>3</sub>-J в ефірі і витримують в ньому 24 год. При цьому одержуються ефіри:



З іонообмінної смоли вимивають одержані складні ефіри ефіром, а надлишок його випаровують. Одержані складні ефіри жирних кислот розділяють методом газодсорбційної хроматографії.

## 8.3. Контроль якості супутніх матеріалів

Посуд і тару готують з металів і сплавів, полімерних матеріалів, еластомерів (гуми та каучуку). Для декору упаковок застосовують лаки, фарби, емалі. Ці матеріали не повинні завдавати шкоди здоров'ю людини і впливати на органолептичні характеристики харчових продуктів. У випадку міграції матеріалу в харчовий продукт його вміст не повинен перевищувати встановлені гігієнічні норми.

### Дослідження міграції важких металів у продукти

Найстійкішими до впливу харчових продуктів є *нержавіюча сталь та алюміній*. Залізо, не покрите емаллю, цинком чи оловом, для харчових продуктів недопустиме. *Оцинкований посуд* використовують для зберігання води та сипких продуктів; *покритий оловом посуд* – для варіння їжі. *Емальований посуд* шкідливий у випадку виникнення тріщин, бо з емалі можуть потрапляти в їжу токсичні елементи, такі як В, F, Ni, Co. *Глиняний гончарний посуд* у глазурі містить плюмбум. Можна вживати лише заводський глиняний посуд, глазурований при 1200°C.

**Виявлення міграції плюмбуму.** Гончарний глиняний посуд миють гарячою водою, заливають 4% розчином CH<sub>3</sub>COOH на 2/3 об'єму, нагрівають і кип'ятять 30 хв. У міру випаровування рідини доливають нові порції розчину. У розчині виявляють плюмбум дією етилового спирту і концентрованої H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Поява осаду свідчить про наявність у витяжці плюмбуму, а осаду через добу – про слідові домішки.

## Визначення міграції речовин з полімерного матеріалу

Визначають міграцію органічних речовин у воду, що по суті є визначенням водостійкості **полімерного матеріалу**. Аналіз полягає у встановленні *загальної кількості органічних речовин*, які мігрували у воду. Для цього спочатку певний відрізок часу витримують полімерний матеріал у контакті з водою. В одержаному розчині визначають загальний вміст органічних речовин за хімічним споживанням кисню біхроматометричним методом.

**Визначення міграції летких речовин.** У випадку *незволужених продуктів* (до 15% вологи) їх досліджують на здатність сорбувати леткі речовини з упаковки чи посуду та на виявлення летких речовин, які виділяються з упаковки у повітря.

Для дослідження **сорбції летких речовин продуктами** у вимитий і витертий посуд вносять харчовий продукт-сорбент (хліб, сир печінка, цукор) і поміщають в ексикатор. Для контролю такий же продукт поміщають у закриту *скляну тару* (сліпа проба). Через певний відрізок часу аналізують запах, колір і смак продукту та сліпої проби.

Якщо змін немає, то досліджують матеріал на *виділення летких речовин у повітря*, аналізуючи леткі речовини в повітрі методами газової хроматографії. Зразок *упаковки* поміщають у скляний посуд, закривають і витримують 2-10 діб. Через посуд пропускають очищене повітря і вловлюють леткі речовини у два послідовно сполучені поглинальні пристрої з поглинальними розчинами. В одержаному розчині виявляють досліджувану речовину (наприклад, леткі альдегіди). Залежно від складу упаковки досліджують вміст у розчині *фенолу, формальдегіду, метилового спирту, Е-капролактаму, стиролу*.

У випадку *зволужених продуктів* (більше 15%) використовують різні модельні розчини. Зразок тари занурюють у модельний розчин або наливають розчин у тару і витримують від 2 год до 10 діб. Для дослідження впливу тари на *молоко* використовують 0,3-3% розчин молочної кислоти, для напоїв та гарячих *страв* – 1% розчин  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , для зберігання *м'яса* – 5% розчин  $\text{NaCl}$ . Визначають органолептичні показники та наявність осаду. Якщо з'являються зміни, то упакування вважають непридатним. Якщо змін немає, то продовжують дослідження хроматографічним методом.

### Контрольні запитання

1. Які перетворення можуть відбутися у продуктах під час тривалого зберігання?
2. Як контролюють у молочних продуктах наявність карбонату, вміст фосфору, магнію?
3. Якими якісними пробами контролюють непридатність до використання фритюрних жирів?
4. Як визначають наявність оксидів та пероксидів у неякісних жирах?
5. Як визначають загальний вміст важких металів у воді?
6. Пояснити, у чому суть визначення органічних кислот у хлібі.
7. Як можна хроматографічними методами визначити наявність і вміст карбонільних сполук у хлібі?
8. Як визначають вміст формальдегіду у цукровій мелясі?
9. Як контролюють наявність і вміст консервантів у напоях і сиропях?
10. Як контролюють міграцію речовин з полімерного упакування у продукти, якщо продукти сухі, якщо вологі?

## 9. ЗАСТОСУВАННЯ СУЧАСНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ В ХІМІЧНІЙ ЕКСПЕРТИЗІ ПРОДУКТІВ ХАРЧУВАННЯ

Законодавство європейських країн як арбітражні рекомендує методи газової капілярної та високоефективної рідинної хроматографії. Сучасні хроматографічні методи аналізу дозволяють автоматизувати контроль, не допускають викидів токсичних речовин у повітря, дозволяють виконати аналіз без доступу світла, щоб запобігти природним процесам перетворення у продуктах.

### Методи аналізу консервантів

У продуктах харчування використовують як природні, так і штучні консерванти. У більшості європейських країн заборонені до як консерванти борна кислота та борати, саліцилова та ацетатна кислоти,  $H_2O_2$ , гексаметилентетрамін. Категорично заборонені консерванти в продуктах дитячого харчування. Тому необхідним є контроль за вмістом консервантів, щоб перевірити, чи не перевищена їхня кількість і чи не використовуються заборонені, а також, чи не використовують консерванти у продуктах, якщо про їх наявність не зазначено.

**Аналіз сорбінової, бензойної, п-оксибензойної кислот.** Якщо продукт містить небагато жиру, то після його подрібнення консерванти екстрагують у витяжці  $CH_3COOH$ ,  $CH_3COONH_4$  та  $CH_3OH$  при такому значенні рН, щоб кислоти не могли дисоціювати. Розчин відфільтровують через мембранний фільтр. Якщо розчин каламутний, то його очищають методами твердофазової або рідинної екстракції. Часто *кислоти відганяють* з продукту з водяною парою.

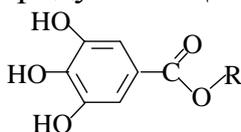
•Аналізують одержаний розчин методом *високоефективної рідинної хроматографії*. Рухомою фазою є розчин  $CH_3COONH_4$  з рН 3,8 та ацетонітрил ( $CH_3CN$ ). Кислоти *бензойна, сорбінова, саліцилова, ефіри п-оксибензойної кислоти* поглинають ультрафіолетове випромінювання, тому для аналізу застосовують *спектрофотометричний* детектор або детектор з *діодною матрицею*.

У випадку попереднього перетворення кислот бензоїлуванням отримані сполуки можна визначати *флуориметричним детектором*.

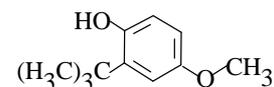
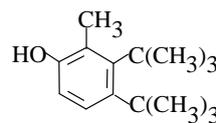
•Якщо продукт містить *багато жиру*, то для екстракції кислот-консервантів подрібнений продукт наносять на шар силікагелю в колонці, а елюють консерванти сумішшю гептану, ацетатної та сульфатної кислот та ізопропілового спирту.

При аналізі методом *високоефективної рідинної хроматографії* рухомою фазою є суміш гептану, ацетатної кислоти та діізопропілового спирту, а детектор *спектрофотометричний* зі змінною довжиною хвилі.

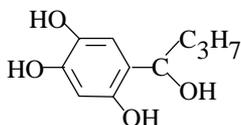
**Аналіз штучних антиоксидантів**, які можуть бути в маслах, жирних обсмажених продуктах. Це такі речовини:



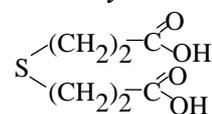
пропілгалат, октилгалат, додецилгалат



бутил-гідрокситолуол, гідроксианізол



2,4,5-тригідроксибутирофенон



3,3'-тіодипропіонова кислота

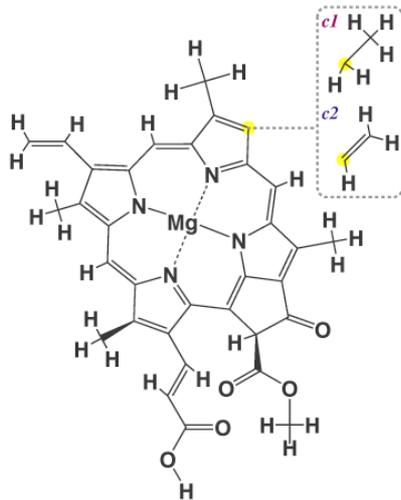
Групу антиоксидантів *екстрагують* з однорідного подрібненого продукту сумішшю розчинників: етанолом, ацетонітрилом, ізопропанолом. *Видаляють жир*, який заважає аналізу. Для цього розчин охолоджують до  $-18^{\circ}$  і відфільтровують. Бажано також видаляти білки. *Аналіз бажано проводити без доступу світла*.

Визначають вміст антиоксидантів методом високоефективної рідинної хроматографії при  $40^{\circ}\text{C}$  у колонці з полярним сорбентом, пропускаючи як рухома фаза 5 мМ розчин  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  і  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Використовують *спектрофотометричний* детектор (виявляють речовини при  $\lambda=260$  нм) або детектор з *діодною матрицею*.

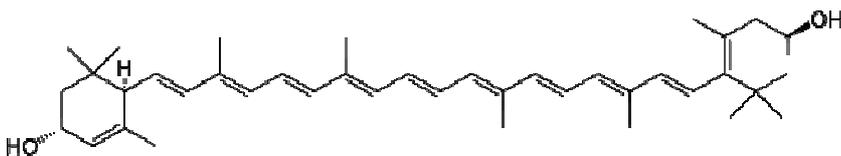
### Методи аналізу барвників

Барвники, як природні, так і штучні, використовують для надання кращого товарного вигляду продуктам. Однак це може бути способом фальсифікації продуктів з метою скрити несвіжість.

**Аналіз природних барвників – хлорофілу та каротиноїдів.** Визначають такі речовини: *каротиноїди, хлорофіл, ксантофіл, лютеїн, віолаксантин, кеоксантин, неохром, ауроксантин, епоксид лютеїну*. Деякі з них:



Хлорофіл



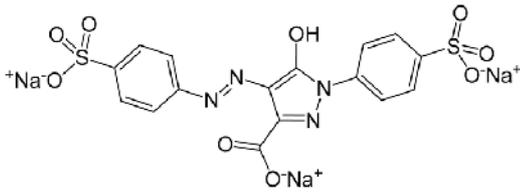
Лютеїн (з групи ксантофілів)

З фруктів одержують пасту, до неї домішують  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і з цієї суміші барвники *екстрагують* ацетоном, центрифугують декілька разів, поки осад не знебарвиться. Якщо барвники є у розчині, то їх відділяють екстракцією діетиловим ефіром, надлишок якого випаровують. Залишок аналізують методом *високоефективної рідинної хроматографії* при  $30^{\circ}\text{C}$ ; рухома фаза є суміш метанолу, ацетонітрилу та тетрагідрофурану. Для визначення використовують *спектрофотометричний* детектор (довжини хвиль для виявлення  $\lambda=400, 425, 504$  нм) або детектор з *діодною матрицею*. *Аналіз слід проводити в темноті, оскільки барвники чутливі до світла*.

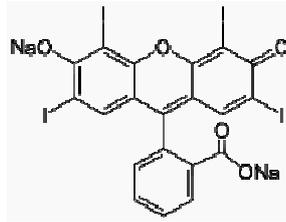
**Штучні барвники** (азинові, індоллові, трифенілметанові, метинові) є найчастіше *кислотними* та *аніонними* речовинами. Якщо аналізують вміст одного барвника, то найкраще його виявляти спектрофотометрично. У випадку декількох барвників у продукті їх необхідно розділяти. Це можна виконати *методами тонкошарової та паперової хроматографії* та сучасними хроматографічними методами. Найскладнішим

є етап екстрагування барвників із складної основи. Якщо вміст барвника надто малий, то необхідно його концентрувати в одержаному розчині.

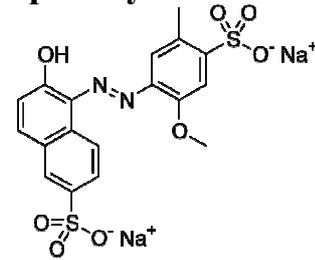
### Аналіз крезидин-сульфо кислоти, еритрозину, тартразину:



тартразин



еритрозин



сіль крезидин сульфо кислоти

Гомогенізований зразок розмочують у підкисленій воді і наносять на поліамідний порошок або на волокно, на якому барвники адсорбуються, після чого їх вимивають етанольним розчином  $\text{NH}_3$ . Розчин вводять у *високоєфективний рідинний хроматограф*, заповнений іонообмінником, пропускають водний 0,01 М  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  або 0,2 мМ  $\text{NaClO}_4$  в 0,01 М  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Використовується *спектрофотометричний* детектор. Для **крезидин-сульфо кислоти** вимірювання проводять при  $\lambda=254$  нм, для **тартразину** при  $\lambda=358$  нм.

### Методи аналізу підсолоджуючих речовин

**Аналіз сахарину, цикламату, аспартаму, ацесульфаму.** Якщо вміст жиру в продукті невеликий, то підсолоджувачі екстрагують з проби розчином суміші  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Розчини освітлюють і фільтрують через мембранний фільтр. У випадку складної основи продукту перед початком визначення застосовують для очищення твердофазову або рідинну екстракцію, а також відгонку летких речовин з водяною парою.

Аналізують суміш *методом високоєфективної рідинної хроматографії* з фосфатним буфером та метанолом як рухомою фазою, використовуючи *спектрофотометричний* детектор. **Сахарин** визначають при  $35^\circ\text{C}$  і  $\lambda=235$  нм, **ацесульфам** – при кімнатній температурі і  $\lambda=227$  нм; **аспартам** – при  $40^\circ\text{C}$ ,  $\lambda=338$  нм.

### Методи аналізу органічних кислот

Органічні кислоти є складовими харчових продуктів, іноді солі цитратної, лактатної кислот додають для покращення якості продукту. У м'ясних продуктах вони сприяють збільшенню об'єму продукту.

Наявність у продукті одержаному з яєць, масла і молока, **молочної кислоти** вказує на те, що він несвіжий – при метаболізмі мікроорганізми виділяють молочну кислоту. Аналіз важливий для оцінювання активності мікроорганізмів у продукті. Тому в продуктах є встановлені нормативи на вміст молочної кислоти.

Наявність **масляної кислоти** вказує на те, що продукт містить масло. Однак **3-оксималяна кислота** утворюється в результаті окиснення за участю мікроорганізмів, що свідчить про несвіжість продукту. Кількість **оротової кислоти**, окрім лактози, вказує, чи було використане для виготовлення продукту молоко.

**Лимонна та ізолимонна кислоти** є показником фальсифікації соків. У натуральному соку міститься лимонна та ізолимонна у певному співвідношенні, причому ізолимонна значно дорожча за лимонну. Оскільки часто розбавляють ананасовий або апельсиновий сік розчином лимонної кислоти, то її вміст

контролюють. Якщо співвідношення цих кислот відповідає натуральному соку, то сік натуральний, якщо є надмір лимонної – то сік фальсифікований.

Вміст **винної кислоти** у вині є специфічним показником його якості та смаку. Виконуючи аналіз на вміст винної кислоти, можна навіть визначити, звідки був зібраний урожай винограду. Аналіз виконують, як описано вище.

Кислоти: **оксалатну, цитратну, тартратну, бурштинову, форміатну, ацетатну, пропіонову**, екстрагують з подрібнених продуктів водним розчином кислоти, а потім відфільтровують. Аналізують фільтрат методом *високоєфективної рідинної хроматографії* з колонкою, що містить *іонообмінник*. Рухомою фазою є 0,004 М розчин  $H_2SO_4$ , яким елюють кислоти при  $40^\circ C$ . Використовують *спектрофотометричний* детектор, яким вимірюють інтенсивність поглинання при довжинах  $\lambda=190$  і  $200$  нм. Цим методом можна одночасно виявити також *глюкозу, фруктозу, гліцерин, етанол*.

### Методи аналізу жирів та жирних кислот

**Визначення ступеня рафінування жиру.** У випадку *рафінування* рідких жирів у них змінюється кількість спряжених подвійних зв'язків: *з'являються ізольовані подвійні зв'язки, а кількість спряжених зв'язків зменшується, з'являються трієнові і навіть тетраєнові зв'язки.* У процесі *старіння* число *дієнових зв'язків збільшується.*

Визначити ступінь рафінації жиру можна за співставленням спектрів поглинання нерафінованого та рафінованого жиру. Ізольовані подвійні зв'язки поглинають при  $\lambda=210$  нм, спряжені дієнові – при  $\lambda=230-240$  нм, спряжені трієнові у трьох зонах –  $\lambda=258, 268, 279$  нм, спряжені тетраєнові – в області  $\lambda=300-316$  нм.

Для ідентифікації **масла та маргарину** визначають вміст **масляної кислоти**, оскільки масло містить відому кількість масляної кислоти в тригліцериді. Це дозволяє виявити фальсифікацію масла.

Ідентифікація жирних кислот у міцелах жиру в **молоці** дозволяє по-перше, встановити, від якої тварини молоко, а по-друге, чи молоко має достатню жирність. Так до дорожчого овечого молока може бути підмішане дешевше коров'яче. Ефір масляної кислоти дає можливість виявити у продукті молочний жир.

Важливим є аналіз жирів у шоколаді з метою встановлення, чи не підмішаний замість масла какао жир кокосового горіха. Слід зазначити, що в *жирі какао* містяться специфічні жирні кислоти.

Аналізують вміст **моногліцеридів, дигліцеридів, тригліцеридів**, а також **ситостерину, сигмастерину, холестерину**. Перед початком аналізу жир розчиняють діетиловим ефіром.

•Триацилгліцериди можна безпосередньо вводити у газовий хроматограф і аналізувати за високих температур ( $360^\circ C$ ) методом *газо-адсорбційної хроматографії* з використанням *полуменево-іонізаційного* детектора. Тригліцериди виводяться з колонки у порядку зростання числа атомів карбону у вуглеводневому ланцюгу. Однак, це є недоліком, оскільки колонка не дозволяє розділити різні речовини, які містять однакову кількість атомів карбону.

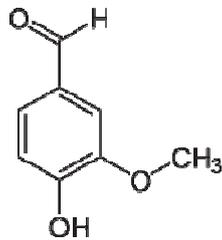
•За іншим способом аналізу спочатку жири піддають гідролізу сумішшю лугу з метанолом під час нагрівання протягом 1 год. Після охолодження суміш нейтралізують. Одержуються *метилові ефіри карбонових кислот*, що містять від

4 до 24 атомів карбону. Розділяють та визначають ці ефіри методом *газової хроматографії* з *полуменево-іонізаційним* детектором.

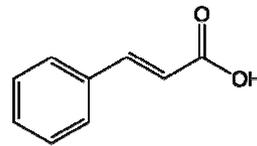
• Найбільш повний аналіз **тригліцеридів** проводять методом *високоєфективної рідинної хроматографії*. При цьому визначають крім жирів їхні гідроксиперокси. Для аналізу жири екстрагують з однорідного зразка петролейним ефіром. Рухомими фазами при хроматографуванні є вода та суміш ацетонітрилу з метилбутиловим ефіром (9:1). Визначення проводять при 60°C з детектором з *діодною матрицею*, виявляють речовини при  $\lambda=215, 240, 280, 400$  нм.

### Аналіз ароматичних речовин

**Аналіз складових ванілі.** Ваніль одержують як природний ароматизатор з чотирьох різних типів зерен. Часто застосовують штучно одержаний ваніль. Аналізують такі речовини як: *протокатехова кислота, оксибензойна кислота, альдегід п-оксибензойної кислоти, ванілінова кислота, ванілін, бензальдегід, 3,4,5-триметилоксибензойна кислота, коричний спирт, 3,4-диметилоксикорична кислота, корична кислота*. Деякі з них:



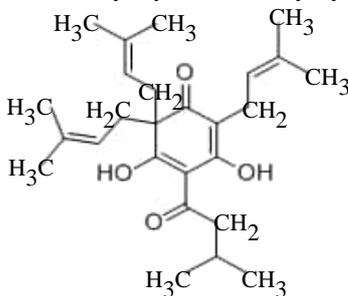
ванілін



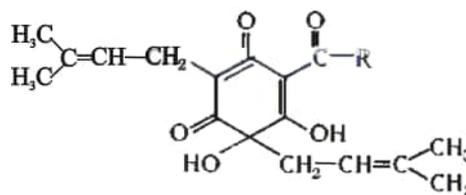
корична кислота

З твердих подрібнених зразків ароматичні речовини екстрагують етанолом і фільтрують. Якщо проба містить багато білків, то їх попередньо осаджують. Видаляють також з проби жири. Одержаний розчин аналізують *методом високоєфективної рідинної хроматографії*. Використовують для елювання водний розчин фосфатної кислоти, рН=2,5; метанол. Для визначення використовують *спектрофотометричний детектор* (поглинання при  $\lambda=260$  нм) або детектор з *діодною матрицею*.

**Аналіз гірких речовин.** Гіркі речовини одержують з хмелю і найчастіше застосовують для виготовлення пива. Аналізують такі гіркі речовини: *N-гумулон, п-лупулон, когумулон, колулулон, адлупулон, адгумулон*. Деякі з них:



лупулон



$\alpha$ -гіркі кислоти (гумулони)

З проби гіркі речовини екстрагують сумішшю метанолу з діетиловим ефіром (1:5) упродовж 30 хв, тоді додають HCl і ще раз екстрагують. Відбирають органічну фазу, розбавляють її метанолом, фільтрують та центрифугують. Речовини з розчину розділяють методом *високоєфективної рідинної хроматографії*, пропускаючи два розчинники: 0,03 мМ розчин  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , метанол. Застосовують *спектрофотометричний детектор*, яким реєструють речовини з елюату при  $\lambda=338$  нм. Однак в

екстракт можуть потрапити інші речовини, здатні поглинати ультрафіолетове випромінювання з близькими довжинами хвиль. Тому застосовують інші методи індикації: *кондуктометричний, поляриметричний*.

**Аналіз меркаптанів R-S-H.** Ці високоароматичні сполуки застосовують для надання запахів продуктам з фруктів та косметичним виробам.

Речовини відділяють з рідкої проби (соків, концентратів соків) методом неперервної рідинної екстракції впродовж 16 год при 40°C сумішшю дихлорметану та пентану. Екстракт зневоднюють натрій сульфатом і відфільтровують. Надлишок розчинника видаляють випаровуванням. Розчин летких ароматичних речовин вводять при 220°C у *газовий* хроматограф, через який продувають гелій. Для визначення використовують *полуменеву-іонізаційний* детектор.

### Методи аналізу вітамінів

Найкращими для розділення вітамінів є *капілярний електрофорез* та *рідинна розподільча хроматографія*.

Для підвищення чутливості при застосуванні методу *високоєфективної рідинної хроматографії* застосовують детектор з *діодною матрицею*, який дозволяє більш селективно визначати кожен окремо вітамін. Вітаміни, які здатні окиснюватися – А, В<sub>2</sub>, С, D, Т, краще визначати *електрохімічним* детектором.

**Аналіз групи водорозчинних вітамінів.** •Аналізують вітаміни *нікотинамід, тіамін, піридоксин, пантотенат, аскорбінову кислоту*. Розділення та аналіз проводять методом *електрофорезу* з використанням кварцового капіляру; рухомою фазою є розчин NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> з рН=7,0. Визначення проводять з *спектрофотометричним* детектором за поглинанням при  $\lambda=215$  нм.

•Аналізують вітаміни: *тіамін, нікотинамід, ніотинову кислоту, піридоксин, рибофлавін, ціанокобаламін, фолієву кислоту*. Розділення проводять методом *високоєфективної рідинної хроматографії* при 35°C, використовують дві рухомі фази: розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> з рН=2,1 та ацетонітрил у розчині сульфатної кислоти. Визначення проводять, використовуючи *спектрофотометричний* детектор за поглинанням при  $\lambda= 220$  та 270 нм. Краще застосовувати детектор з *діодною матрицею*, бо кожен вітамін поглинає випромінювання при іншій довжині хвилі, чим підвищується селективність аналізу.

**Аналіз групи жиророзчинних вітамінів.** Аналізують вітаміни: *A1, A2, D2, D3, E, K1, K2*. Вітамін А має 16 різних ізомерних форм, але найважливіший А1 (*ретинол*), який в природі існує у формі ефіру.

Для проведення аналізу природні ефіри піддають гідролізу, потім екстрагують одержані продукти діетиловим ефіром і очищають розчин методом *гель-хроматографії*. Одержаний розчин випаровують, залишок розчиняють в ізопропанолі. Для розділення застосовують метод *високоєфективної рідинної хроматографії* зі *спектрофотометричним* детектором.

### Методи аналізу неорганічних іонів

У продуктах аналізують переважно токсичні **важкі метали**: Pb, Cd, Cu, Hg, причому визначають їхній загальний вміст.

Пробу повністю руйнують окисненням (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>). Можна також піддавати пробу термічному обзоленню. Після цього залишок розчиняють у розведеній кислоті. У розчині виявляють важкі метали методом *атомної абсорбції*.

На вміст катіонів **головних елементів**  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  аналізують питну воду, напої, молоко. У цьому випадку спеціальної підготовки проби проводити не потрібно. У випадку дослідження інших продуктів катіони екстрагують водою або буферним розчином з рН 5,8 чи розбавленою  $\text{HCl}$ .

- Аналіз проводять *методом високоефективної рідинної хроматографії* на іоніті. Рухомою фазою є розведений розчин  $\text{Cr}^{3+}$ , світлопоглинання якого реєструють *спектрофотометричним* детектором.

- Розділення катіонів можна проводити *методом капілярного електрофорезу*.

**Аналіз аніонів.** Коли аналізують вміст неорганічних забруднювачів, то визначають вміст **нітрату та нітриту** в м'ясних продуктах. У *ковбасах* визначають вміст **фосфату**, який використовується для кращого зв'язування з водою білків. В *інших продуктах* визначають вміст галогенідів, сульфатів, тіоціанатів, а загалом таку групу аніонів:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Для *соків* є точно відомий перелік та співвідношення неорганічних аніонів. Якщо співвідношення відхиляється, то це вказує на можливу підробку соку. Сік випаровують, сухий залишок термічно обзолюють. У *винах* аналізують вміст **сульфіту**, який іноді використовують як консервант, допустимий вміст якого у білому вині – 160, у червоному – 225 мг/л.

- З подрібненої проби аніони екстрагують гарячою водою, розчин фільтрують. Фільтрат аналізують *методом високоефективної рідинної хроматографії* зі *спектрофотометричним* детектором (поглинання при  $\lambda=266$  нм). Рухомою фазою є водний розчин луку, з якого видалений карбонат, та ацетонітрил при рН=8,6.

### Методи аналізу амінів

Наявність біогенних амінів є показником свіжості білкових продуктів. Визначають велику **групу амінів** у тканинах тварин та людини: *путресцин, ацетилпутресцин, кадаверин, ацетилкадаверин, гістамін, спермідин, спермін, ацетилспермідин*.

З продукту одержують витяжку 0,9% розчином  $\text{HCl}$ , з неї осаджують білки 0,2 М розчином  $\text{HCl}$ , фільтрують. Визначають аміни методом *високоефективної рідинної хроматографії* при  $35^\circ\text{C}$  з внутрішнім стандартом 1,7-діаміногептаном. Елююють аміни такими рухомими фазами: ацетатною буферною сумішшю (рН=4,5) з октан-сульфо кислотою та ацетатною буферною сумішшю з ацетонітрилом та октан-сульфо кислотою. Після розділення одержують похідні амінів дією діальдегіду ортофталевої кислоти і 2-меркаптоетанолу. Для аналізу застосовують *флуориметричний* детектор (збудження при  $\lambda=345$ , випромінювання при  $\lambda=466$  нм).

У *рибних продуктах* визначають вміст **триметиламіну**, який продукують мікроорганізми у процесі псування риби, та **гістамін**, який є також показником псування.

**Визначення нітрозамінів.** Це високотоксичні канцерогенні речовини, які найчастіше утворюються під час обжарювання м'яса, особливо при контакті з полум'ям. Нітрузоаміни можна визначити у суміші інших нітрогеновмісних сполук. Оскільки ці речовини леткі, то їх видаляють з проби методом рівноважної пари. Визначають нітрузоаміни методом *газорідинної хроматографії* (стаціонарна фаза – пропанол з водою) при температурі вхідного каналу  $210^\circ\text{C}$ .

## Методи аналізу спиртів та альдегідів у продуктах

**Аналіз етандіолу, 2,3-бутандіолу.** У винах заборонені домішки етандіолу (етиленгліколю) та гліцерину, які покращують букет вина, імітуючи його вищу якість. Крім того при старінні вина у ньому зменшується вміст 2,3-бутандіолу.

Спирти з вин екстрагують хлороформом з калій карбонатом. Після відділення органічної фази її зневоднюють натрій сульфатом.

- Аналізують екстракт методом *газорідинної хроматографії* з розділенням спиртів на прищепленій фазі – фенілметилсилоксані, при 220°C, використовують *полуменево-іонізаційний* детектор.

- Іноді використовують метод *високоєфективної рідинної хроматографії* з детектором на *діодній матриці* або з *рефрактометричним* детектором.

**Аналіз спиртів та альдегідів.** У винах аналізують вміст *етанолу, метанолу, пропанолу, 2-метил-1-бутанолу, 3-метил-1-бутанолу, етилацетату, ацетальдегіду, а також ацетатної кислоти.*

- Класичним способом є визначення *густини* вина перед перегонкою та залишку після перегонки. Якщо є певна невідповідність, то проводять більш повний аналіз.

- У *газовий хроматограф* безпосередньо вводять пробу вина. Розділення проводять при 250°C на прищепленій фазі – поліетандіолі. Використовують *полуменево-іонізаційний* детектор. Визначенню заважають кетони.

У **жирах** визначають вміст **альдегідів** та **кетонів** як продуктів розпаду жиру. Цей процес інтенсифікується дією сонячного та ультрафіолетового випромінювання, розриваються подвійні зв'язки, утворюються радикали. Процес посилюється при нагріванні. Отже, наявність альдегідів може вказувати на те, яку термічну обробку продукту проводили.

Відбирають над продуктом насичену пару, яка містить альдегіди разом зі спиртами та ефірами. Пару безпосередньо вводять у хроматограф. Можна відділяти зазначену групу речовин екстракцією відповідним розчинником.

## Методи аналізу пестицидів

Визначення вмісту пестицидів проводять у сирих рослинних продуктах товарної зрілості (істівна частина) та у продукції після переробки.

Якщо відомо, який використовували пестицид, то аналізують саме *його вміст*, якщо невідомо, то проводять *групове визначення* пестицидів за загальним вмістом *хлору, фосфору*. Аналіз проводять у той же день, що й забір проби, а якщо продукт зберігається в холодильнику, то не пізніше як через 3 доби.

*Фосфорорганічні пестициди* з овочів і фруктів можна досить легко відмити. Під час термічної обробки вони майже повністю розкладаються. *Хлорорганічні пестициди* стійкі до нагрівання, зберігаються тривалий час, нерозчинні у воді, тому їх не можна відмити.

**Визначення гексахлорциклогексану в зерні.** Гексахлорциклогексан  $C_6H_6Cl_6$  – біла кристалічна речовина, нерозчинна у воді. Він накопичується в жирових тканинах людини та ссавців, викликаючи онкологічні захворювання.

Визначають  $C_6H_6Cl_6$  методом *газорідинної хроматографії* з метилсилоконом як нерухомою фазою, використовуючи детектор електронного захоплення або *полуменево-іонізаційний* детектор. Межа виявлення – 1-5 нг.

Змелене зерно змішують з ацетонітрилом або ацетоном, фільтрують. З фільтрату в присутності  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  речовину екстрагують сумішшю гексану з діетиловим ефіром. Після цього рідину хроматографують з внутрішнім стандартом (бензофенон в ацетоні або ацетонітрилі).

**Визначення гексахлорбензолу в зерні.**  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ . Перед визначенням  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  концентрують з продукту екстракцією гексаном. Для цього пробу змеленого зерна збовтують з гексаном та зневоднюють дією  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , надлишок розчинника випарюють на водяній бані до залишку розчину об'ємом 1 мл.

До розчину додають внутрішній стандарт (бензофенон у гексані) та хроматографують на газо-рідинному хроматографі з нерухомою фазою хроматомом. Визначають вміст  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ , використовуючи детектор електронного захоплення.

**Визначення дихлор-дифеніл-трихлор-метилметану в борошні.** ДДТ – високотоксичний інсектицид, який уже практично не використовується.

ДДТ відганяють з борошна, змішаного з підкисленою  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , з водяною парою. Відгон збирають у ділильну лійку і з нього тричі екстрагують ДДТ гексаном. Після розділення рідин шар органічного розчину зливають у мірну колбу. Екстракт доводять у мірній колбі до мітки гексаном.

Розділення і визначення проводять методом *газорідинної хроматографії* (нерухома рідка фаза – силікон) з *полуменево-іонізаційним детектором*. Кількість визначають за внутрішнім стандартом трифенілфосфіном у гексані.

**Аналіз групи пестицидів:** *алдрин, аметрин, амідотіон, атразин, азинфосетил, азинфосметил, азипротрін, бромацил, бромофос, каптафол, каптан, карбофенонтіон, хлортал, хлорфенвинфос, ДДД, профенофос, винслозолін, хінтозен.*

Аналіз проводять в овочевій сировині. Подрібнену пробу заливають ацетоном. З рідини пестициди екстрагують двічі дихлорметаном і очищають пропусканням через колонку з силікагелем і активованим вугіллям. Елююють пестициди сумішшю дихлорметану з толуолом та ацетоном. Розчин випаровують, залишок розбавляють гексаном. Слід зазначити, що ступінь вилучення для 34 пестицидів з продукту коливається у межах від 70 до 100%.

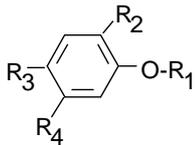
Розділяють пестициди методом *газорідинної хроматографії* при  $210^\circ\text{C}$  на полярній та на неполярній колонці. Визначення проводять, використовуючи детектор *електронного захоплення*. Для детектування можна використати також *термоіонний детектор*, чутливий на сполуки нітрогену та фосфору.

**Аналіз хлорорганічних пестицидів.** Аналізують групу речовин: *гептахлор, алдрин, октахлорстирол, гексахлорбензол,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -гексахлорциклогексан, хінтозен, ДДЕ, ДДД, ДДТ, елдрин, діелдрин, нітрофен,  $\alpha$ -ендолсульфан, метоксихлор, мірекс.*

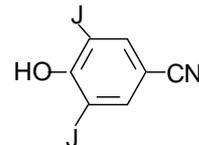
Рослинну сировину подрібнюють, заливають ацетоном, з нього пестициди екстрагують дихлорметаном. Очищають екстракт пропусканням через колонку з силікагелем і активованим вугіллям, після чого пестициди елююють сумішшю дихлорметану, толуолу та ацетону. Розчин випаровують насухо, залишок розчиняють гексаном.

Розділення проводять на *газо-адсорбційному хроматографі* з кварцовою капілярною колонкою при температурі  $300^\circ\text{C}$ . Детектор *мас-спектрометричний*.

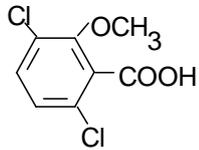
### Аналіз гербіцидів на основі феноксиацетатних кислот:



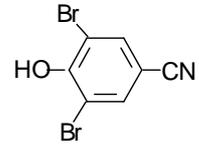
8 сполук з різними замісниками



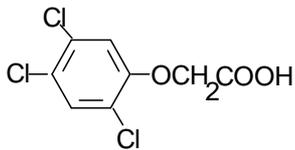
іоксиніл



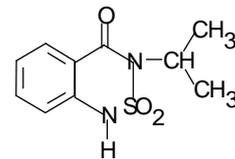
дикамба



бромоксиніл



трихлоріп

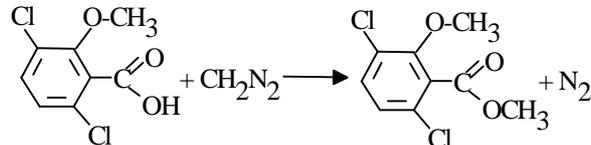


бентазон

Феноксиацетатні кислоти є селективними гербіцидами, добре розчинними у воді та дуже токсичними. Їх аналізують методом високоефективної рідинної хроматографії з УФ детектором на діодній.

•Пробу фільтрують через скловолокно для видалення зависів. До фільтрату додають  $\text{H}_3\text{PO}_4$  до рН 2 та  $\text{NaCl}$  і пропускають розчин через твердий сорбент (флорізил) для концентрування органічних речовин. Речовини десорбують ацетоном, який випаровують у потоці азоту до сухого залишку. Залишок розчиняють у суміші ацетонітрилу ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) з водою.

Після десорбування речовин ацетоном до розчину додають діазометан  $\text{CH}_2\text{N}_2$  в ефірі і витримують у темноті протягом години. Відбувається реакція метилювання:



Розчинник випаровують у потоці  $\text{N}_2$ , залишок розчиняють в етилацетаті. Розчин вводять у колонку газового хроматографа у потоці гелію. Використовують мас-спектрометричний детектор.

**Визначення триазинових гербіцидів.** Ці широко вживані гербіциди добре розчинні у воді, тому накопичуються у ґрунтовій рідині. ГДК кожного з них у питній воді – 0,1 мкг/л.

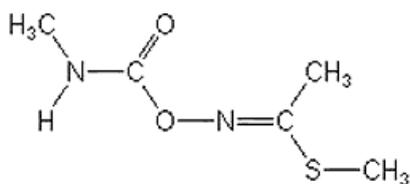
Аналізують такі речовини: метоксурон, гексазіон, симазин, ціаназин, метабензтіазурон, атразин, монолінурон, діурон, ізопротурон, метобромурон, метазахлор, себутилазин, тербутилазин, лінурон, метахлор. Найбільш токсичні **атразин** та **симазин**.

Подрібнений зразок доводять до рН 6-7 ацетатною кислотою. Речовини з проби концентрують сорбцією (сорбент попередньо промивають метанолом, потім водою). Пропускають розчин проби через сорбент, після цього сорбент промивають водою і просушують. Елююють речовини з сорбента ацетонітрилом. Розчин розбавляють сумішшю води з ацетонітрилом. Розділення і визначення проводять методом високоефективної рідинної хроматографії, рухомими фазами є вода та ацетонітрил. Використовують детектор з діодною матрицею, визначення проводять за поглинанням при таких довжинах хвиль: для триазинових гербіцидів – 230 нм, для фенілкарбаматних – 245 нм, для похідних аніліну – 214 нм.

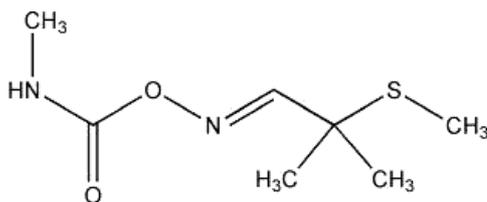
**Визначення карбаматів.** Аналізують пестициди: *карбарил, оксаміл, метоміл, алдикарб, алдикарб сульфоксид, 3-оксикарбофуран, карбофуран, байгон.*

Визначають карбамати у *рослинній пробі*, яку попередньо не можна промивати водою. З гомогенізованої проби їх екстрагують водою. Розчин вводять у *рідинний хроматограф*. Розділення проводять на неполярній стаціонарній фазі, для елюювання використовують як розчинники воду та метанол. Для аналізу застосовують *флуориметричний* детектор, збудження – при  $\lambda=229$  нм, випромінювання при  $\lambda=425$  нм.

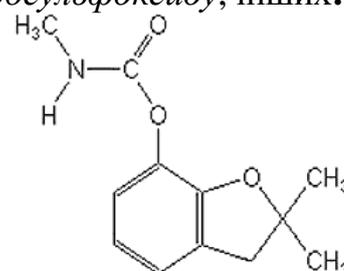
**Аналіз дитіокарбаматних фунгіцидів оксамілу, метіокарбсульфоксиду, інших:**



метоміл



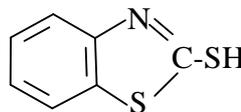
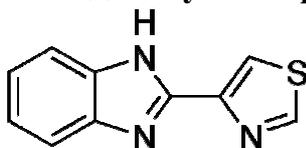
алдикарб



карбофуран

Після екстрагування фунгіцидів з продукту їх піддають гідролізу. Під час гідролізу дитіокарбамати розкладаються і виділяється  $CS_2$ , який утворює комплекс з купрум ацетатом. Забарвлений комплекс визначають *фотометрично*.

**Аналіз тіабендазолу та меркаптобензтіазолу:**



**Тіабендазол** використовується в боротьбі з пліснявою овочів та фруктів і як консервант, харчова добавка E233, для збереження свіжості. Ним обробляють поверхню цитрусових та бананів. Тіабендазол екстрагують з подрібненого продукту метанолом і відфільтровують. Визначають методом *високоєфективної рідинної хроматографії* з *флуориметричним* детектором (опромінюють при  $\lambda=305$  нм, а випромінювання спостерігається при  $\lambda=350$  нм). Зручно використовувати також детектор з *діодною матрицею*.

## Методи аналізу природних мікотоксинів

**Аналіз афлатоксинів.** Вважається, що загальний вміст афлатоксинів не повинен перевищувати 4 мкг/кг, а афлатоксину В1 – всього 2 мкг/кг, оскільки він має виражену канцерогенну дію. Афлатоксин М1 є продуктом метаболізму афлатоксину В1. Найчастіше він зустрічається у зерні та кукурудзі, яка тривалий час зберігається (переважно зимою) і йде на корм худобі. З кормом він може потрапляти у молоко і молочні продукти. Допустимий вміст афлатоксину М1 у продуктах дуже низький.

Афлатоксини екстрагують з подрібненого продукту хлороформом, екстракт очищують, пропускаючи через колонку з силікагелем та шаром  $Na_2SO_4$  для видалення домішок і води. З колонки їх вимивають хлороформом. Розділення і визначення проводять по-різному.

Визначають **афлатоксини В1, В2, М1, М2, G1, G2.**

•Афлатоксини можна виявляти та кількісно визначати *методом тонкошарової хроматографії* при двомірному розділенню. Оскільки афлатоксини

на світлі розкладаються, то процедуру розділення слід проводити в темноті. Проявляють хроматограму парами йоду.

- Розділення і визначення можна провести методом *високоєфективної рідинної хроматографії* з детектором на *діодній матриці* (виявлення при  $\lambda=365$  нм). Слід зазначити, що важливим етапом підготовки проби є видалення жиру, оскільки він заважає визначанню. Найбільш надійні результати дає реєстрація продуктів в елюаті *мас-спектрометричним* детектором.

- Можна одержати похідні афлатоксинів, діючи на них  $\text{CF}_3\text{COOH}$ . Визначення проводять методом *високоєфективної рідинної хроматографії*. Для реєстрації використовують *флуориметричний* детектор (опромінюють речовини при  $\lambda=365$  нм, а випромінювання реєструють при  $\lambda=455$  нм).

Одержують також похідні афлатоксинів дією  $\text{J}_2$ , при цьому чутливість визначення найбільша.

**Аналіз патуліну.** Патулін зустрічається в яблуках, яблучному соку і виробих з яблук. Підготовку подрібненої проби або соку можна проводити двома способами.

- За першим способом рідину пропускають через колонку з силікагелем, з якого вимивають сумішшю толуолу з етилацетатом (3:1).

- За другим способом з продукту патулін екстрагують етилацетатом, потім екстракт промивають розчином  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . З розчину випаровують етилацетат, а залишок розчиняють сумішшю етанолу з етилацетатом (9:1).

Одержаний розчин аналізують при  $40^\circ\text{C}$  на *високоєфективному рідинному хроматографі*, використовуючи як рухому фазу воду з домішкою ацетонітрилу (95:5). Описане застосування як рухомої фази суміші гексану з ізопропанолом (95:5). Визначення проводять детектором з діодною матрицею при  $\lambda=270$  нм. Заважає визначенню наявний в яблучних продуктах 5-оксиметилфурфурол.

### **Методи аналізу залишків бактерицидних препаратів**

У багатьох країнах взагалі недопустиме вживання м'яса, яєць і молока з мінімальним залишком цієї групи речовин. Аналіз виконують переважно методом *високоєфективної рідинної хроматографії*, а найнадійнішим детектором для ідентифікації є *мас-спектрометричний*. Для одержання достовірних даних про наявні залишки препаратів поряд з цим детектором використовують і інші детектори.

**Аналіз малахітового зеленого**, який використовують для профілактики захворювань прісноводних риб, зокрема форелі, його допустимий залишок  $1 \cdot 10^{-6}\%$ . Аналізують групу препаратів: *малахітовий зелений, брильянтовий зелений, кристалічний фіолетовий*.

Пробу гомогенізують і змішують з ацетонітрилом, підкисленим  $\text{HClO}_4$ , додають дихлорметан та струшують 30 с. Рідину відцентрифугують, фільтрують через шар  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і промивають на фільтрі ацетонітрилом.

Фільтрат випаровують, залишок розчиняють гексаном, потім ацетонітрилом та центрифугують. Ацетонітрильну фазу знежирюють гексаном і нагрівають при  $40^\circ\text{C}$  до сухого залишку, розчиняють у метанолі. Одержаний розчин окиснюють дією  $\text{PbO}_2$  у цитратному буфері, розчин просушують потоком азоту. Одержаний залишок розчиняють у суміші пентасульфокислоти, фосфатної кислоти та ацетонітрилу.

Речовини розділяють методом *високоєфективної рідинної хроматографії* при 40°C; рухомими фазами є суміш пентасульфо кислоти, фосфатної кислоти і ацетонітрилу, а друга – вода. Для визначення використовують *детектор з діодною матрицею* і виявляють речовини за поглинанням при довжинах хвиль: 266, 590, 600 нм.

**Аналіз сульфаніламідних препаратів.** Визначають низку препаратів: *сульфатіазол, сульфадизаїн, сульфамеразин, сульфадимедин, сульфаметоксипіридазин, сульфамонетоксин, сульфісозол, сульфаметоксазол, сульфадиметоксин*. Під час підготовки зразка видаляють білки та жири, які заважають визначенню.

•Органічні речовини з гомогенізованої проби екстрагують етилацетатом та пропускають через сорбент, модифікований амінофазою. Ліпофільні речовини з сорбента вимивають гексаном, сульфаніламідні препарати вимивають сумішшю ацетонітрилу з фосфатною кислотою.

•У випадку аналізу молока проводять екстракцію ацетонітрилом, який екстрагує препарати і одночасно осаджує молочний білок. Залишок відділяють від розчину центрифугуванням.

Розділяють речовини методом *високоєфективної рідинної хроматографії*, рухомою фазою є суміш ацетонітрилу з водою (3:7). Визначення можна проводити зі *спектрофотометричним* детектором при  $\lambda=272$  нм, а також з *мас-спектрометром*.

**Аналіз тетрациклінів.** Визначають *тетрациклін, оксатетрациклін, хлортетрациклін*.

Гомогенізовану пробу змішують з буферним розчином на основі бурштинової кислоти і центрифугують протягом 15 хв. Фільтрат пропускають через сефарозу. Колонку промивають водою, метанолом, знову водою; елюють препарати з колонки буферним розчином. Елюат очищають пропусканням через колонку з неполярним сорбентом, з якого елюють розчином  $H_2C_2O_4$  в  $CH_3OH$ . До розчину додають суміш метанолу з етандіолом та 2-меркаптопропановою кислотою і випаровують метанол при 37°C. Залишок доводять до 0,5 нл фосфатною кислотою.

Розділяють суміш при 21°C методом *високоєфективної рідинної хроматографії*, пропускаючи рухомі фази – водний розчин фосфатної кислоти з рН=2,1 та ацетонітрил. Для ідентифікації застосовують *спектрофотометричний* детектор (поглинання при  $\lambda=355$  нм).

### Контрольні запитання

1. Як ведуть підготовку проби і як контролюють вміст консервантів та антиоксидантів у продуктах?
2. Як ведуть підготовку проби і як контролюють вміст штучних барвників у продуктах?
3. Як хроматографічними методами визначають вміст органічних кислот у продуктах?
4. Як можна встановити ступінь рафінування жиру?
5. Які жири і жирні кислоти визначають у маслі, маргарині, шоколаді? Як проводять контроль їхнього вмісту?
6. Як готують пробу та як контролюють вміст ароматичних речовин у продукті?
7. Описати підготовку проби для визначення жиророзчинних вітамінів.

8. Як хроматографічними методами визначають вміст неорганічних катіонів та аніонів у розчині?
9. Як готують пробу для визначення летких нітрузоамінів хроматографічними методами?
10. Як визначають вміст спиртів та альдегідів у винах?
11. Як готують пробу та як контролюють вміст альдегідів і кетонів у жирних продуктах?
12. Якими методами можна визначити вміст окремих хлорорганічних пестицидів: гексахлорбензолу, гексахлорциклогексану, ДДТ?
13. Як контролюють у продуктах вміст групи хлорорганічних пестицидів?
14. Як готують пробу та як визначають вміст феноксиацетатних пестицидів?
15. Як готують пробу та як визначають вміст триазинових пестицидів?
16. Як готують пробу та як визначають вміст карбаматів?
17. Як фотометрично контролюють дитіокарбаматні пестициди?
18. Описати підготовку проби до визначення мікотоксинів.
19. Описати підготовку проби для визначення окремих бактерицидних препаратів. Як їх визначають хроматографічно?
20. Описати підготовку проби для визначення окремих препаратів тетрациклінової групи. Як їх визначають хроматографічно?

## ЛІТЕРАТУРА

1. Гігієна харчування з основами нутриціології. /Ред. В.І.Ципріян. К.: Здоров'я. 1999. – 568с.
2. Циганенко О.І. Нітрати в харчових продуктах. К.: Здоров'я. 1990. - 43с.
3. Пономарьов П.Х., Сирохман І.В. Безпека харчових продуктів та продовольчої сировини. К.: Лібра. 1999. - 270с.
4. Гігієна харчування з основами нутриціології. /Ред. В.І.Ципріян. К.: Здоров'я. 1999. – 568с.
5. Ванханен В.Д., Лебедева Е.А. Руководство к практическим занятиям по гигиене питания. М.: Медицина, 1987. - 254с.
6. Базарова В.И., Боровикова Л.А., Дорофеева А.Л. и др. Исследование продовольственных товаров. М.: Экономика. 1986. 295с.
7. Химический состав пищевых продуктов/ Ред. М.Ф.Нестерина, И.М.Скурихина. М.: Пищевая промышленность. 1979. - 247с.
8. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии (оптические методы анализа). Воронеж: Воронежский ун-т. 1989.
9. Данченко Л.В., Надіта В.Д. Безопасность пищевой продукции. – М.:Пищепромиздат, 2001. – 528 с.
10. Дроков В.Г. Нешкідливість харчових продуктів та методи її контролю:Конспект лекцій. – К.:НУХТ, 2004. – 23 с.
11. Набиванец Б.Й., Сухан В.В., Карабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища. К.: Либідь, 1996. – 304 с.
12. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: Справочник./сост. М.А.Клименко, А.А.Калинина, К.Ф.Новикова и др.. Т.1. М.: Колос. 1992. – 567 с.; Т.2, М.: Агропромиздат. 1992. – 416 с.
13. Эмануэль Н.М., Замков Г.Е. Химия и пища. М.: Наука. 1986. – 173 с.
14. Жук Ю.Т., Жук В.А., Кисляк Н.К., Кушнір М.К., Орлова Н.Я., Салашнинський М.А. Теоретичні основи товарознавства. К.: УКООПСПІКА. 2000. – 315 с.
15. Колесник А.А., Єлизарова Л.Г. Теоретические основы товароведения продовольственных товаров. М.: Экономика. 1985.–259 с.
16. Жаданівський Р.І., Лотльцька У.Б., Тутік І.Л. Гігієнічна експертиза харчових продуктів.Л.: Місіонер. 2000. – 98 с.
17. Гігієнічні харчування. Методичні рекомендації для спеціалізації (інтернатури) випускників медичних університетів, інститутів і медичних факультетів університетів. Л.:ЛДМУ ім. Данила Галицького. 1999. – 110 с.
18. Жаданівський Р.І., Дністрян С.С. Гігієна харчових продуктів і профілактика захворювань, пов'язаних з аліментрним фактором. Л.: ЛДМУ ім. Данила Галицького. 2000. – 127 с.
19. Штабський Б.М., Гжегоцький М.Р. Ксенобіотики, гомеостаз і хімічна безпека людини. Л.: Наутілус. 1999 – 308 с.
20. Білявський Г.О., Бутченко Л.І. Основи екології. Теорія та практикум. К.: Лібра. 2004. – 367 с.

## Зміст

### Передмова

3

1. Харчовий продукт та сировина. Вплив харчування на здоров'я людини
  - 1.1. Вплив харчування на здоров'я людини
  - 1.2. Експертиза харчових продуктів як захист здоров'я
  - 1.3. Харчові продукти та сировина, їх безпека
2. Харчові добавки у продуктах
  - 2.1. Типи харчових добавок та їх застосування
  - 2.2. Особливості хімічного складу харчових добавок
3. Хімічний склад харчових продуктів
  - 3.1. Неорганічні речовини у продуктах харчування
  - 3.2. Органічні речовини у продуктах харчування
    - . Пестициди, особливості хімічного складу та дії на живі організми
    - . Стандарти якості довкілля
4. Забруднювачі харчових продуктів, їх нормування
  - 4.1. Забруднювачі продукті харчування та їх дія
  - 4.2. Нормування забруднювачів у продуктах харчування
5. Відбір та підготовка проби продуктів і сировини до аналізу
  - 5.1. Відбір проби харчових продуктів різного типу
  - 5.2. Підготовка проби продуктів до аналізу
6. Хімічний контроль якості харчової продукції
  - 6.1. Загальні визначення під час дослідження продуктів харчування
  - 6.2. Контроль якості окремих видів харчових продуктів
7. Хімічний контроль за забрудненням харчових продуктів
  - 7.1. Перетворення у продуктах харчування при зберіганні
  - 7.2. Контроль за забрудненнями продуктів харчування
  - 7.3. Контроль якості супутніх матеріалів
8. Хімічна експертиза продуктів харчування сучасними методами аналізу

Зміст

**МЕТОДИ АНАЛІЗУ ОБ'ЄКТІВ ДОВКІЛЛЯ**

**Курс лекцій. Частина 2**  
**ХІМІЧНИЙ СКЛАД ПРОДУКТІВ ХАРЧУВАННЯ**  
**ТА ЇХНІЙ АНАЛІЗ**  
*(для студентів хімічного факультету)*

Формат 60×84/16. Папір друк.

Умовн. друк. арк. 5,0.

Тираж 30 прим.

Львівський національний університет імені Івана Франка

79000, вул.. Університетська, 1

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції.

Серія ДК №3059 від 13.12.2007