

Якубчак О. М., Адаменко Л. В., Таран Т.В.

МЕТОДИКА САНІТАРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Навчальний посібник

Київ
2023

УДК 619:614.31

ББК 48

Я 49

Рекомендовано до видання рішенням вченої ради Національного університету біоресурсів і природокористування України (протокол №3 від 27 вересня 2023 р.)

Рецензенти:

Яценко І. В. – завідувач кафедри ветеринарно-санітарної експертизи та судової ветеринарної медицини Харківської державної зооветеринарної академії, доктор ветеринарних наук, професор;

Фотіна Т. І. – завідувач кафедри ветсанекспертизи, мікробіології та зоогігієни Сумського національного аграрного університету, доктор ветеринарних наук, професор;

Томчук В. А. – завідувач кафедри біохімії ім. акад. М. Ф. Гулого Національного університету біоресурсів і природокористування України доктор ветеринарних наук, професор, академік Академії наук вищої освіти України.

Я 49 Методика санітарних досліджень: навчальний посібник / Якубчак О.М., Адаменко Л.В., Таран Т.В. – Київ: НУБіП України, 2023. – 206 с.

ISBN

Зміст навчального посібника відповідає навчальній програмі дисципліни «Методика санітарних досліджень». Посібник буде корисний студентам, аспірантам та викладачам закладів вищої освіти. У цьому навчальному посібнику викладено класифікацію методів контролю сировини тваринного походження, харчових продуктів і кормів.

УДК 619:614.31

© Якубчак О.М., Адаменко Л.В.,
Таран Т.В., 2023
© НУБіП України

ISBN

ВІДОМОСТІ ПРО АВТОРІВ



Якубчак Ольга Миколаївна

Доктор ветеринарних наук, професор кафедри ветеринарної гігієни імені професора А.К. Скороходька Національного університету біоресурсів і природокористування України. Викладає дисципліни: «Методика санітарних досліджень», «Державний ветеринарно-санітарний нагляд і контроль харчових продуктів», «Лабораторний аналіз харчових продуктів». Наукові інтереси пов'язані з ризик-орієнтованим підходом до контролю операторів ринку харчових продуктів та критеріями оцінки якості та безпечності молока, м'яса, риби, меду та яєць. Автор та співавтор понад 500 наукових праць, з яких у т.ч. 10 монографій, 15 навчальних посібників, 13 патентів. Електронна адреса: olga.yakubchak@gmail.com



Адаменко Лідія Володимирівна

Кандидат ветеринарних наук, доцент. ВСП «Козелецький фаховий коледж ветеринарної медицини БНАУ». Викладає дисципліни: Наукові інтереси пов'язані з питаннями дослідження якості та безпечності продуктів тваринного та рослинного походження. Автор та співавтор понад 50 наукових та навчально-методичних праць, у т.ч. патенту, національного стандарту, навчальних посібників та монографії. Електронна адреса: adamenkolida@gmail.com



Таран Тетяна Володимирівна

Кандидат ветеринарних наук, доцент кафедри ветеринарної гігієни імені професора А.К. Скороходька Національного університету біоресурсів і природокористування України. Викладає дисципліни «Гігієна харчових продуктів», «Екотрофологія». Наукові інтереси пов'язані з питаннями гігієни та сучасними технологіями виготовлення харчових продуктів тваринного походження. Автор та співавтор понад 300 публікацій, у т.ч. 8 монографій, 10 навчальних посібників, 3 патентів. Електронна адреса: ttaran@ukr.net

ЗМІСТ

Розділ	Стор.
ПЕРЕДМОВА	6
РОЗДІЛ 1. ВИЗНАЧЕННЯ ТА КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ (ВИПРОБУВАНЬ, ВИМІРЮВАНЬ), ЇХ МЕТРОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ	8
Тема 1.1. Визначення понять та термінів	8
Тема 1.2. Класифікація аналітичних методів випробувань	14
Тема 1.3. Метрологічні характеристики методів і методик	17
<i>Питання для обговорення і самоперевірки</i>	23
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛИШКІВ ВЕТЕРИНАРНИХ ПРЕПАРАТІВ ТА ЗАБРУДНЮЮЧИХ РЕЧОВИН У ЖИВИХ ТВАРИНАХ, ПРОДУКЦІЇ ТВАРИННОГО ПОХОДЖЕННЯ ТА КОРМАХ	25
Тема 2.1. Контроль залишкових кількостей гормональних препаратів та β -агоністів у продукції тваринництва та харчових продуктах	35
Тема 2.2. Методи виявлення протимікробних препаратів у продукції тваринного походження, харчових продуктах та кормах	34
2.2.1. Методи визначення хлорамфеніколу	35
2.2.2. Методи визначення залишкових кількостей інших антибактеріальних препаратів у продукції тваринного походження та харчових продуктах	38
2.2.2.1. Мікробіологічні методи	38
2.2.2.2. Ферментні (ензимні) методи	47
2.2.2.3. Метод радіо-імунного аналізу	50
2.2.2.4. Метод флуоресцентного імуноаналізу	51
2.2.2.5. Біосенсорний метод	51
2.2.2.6. Хроматографічні методи	59
Тема 2.3. Методи виявлення препаратів групи тетрациклінів	62
Тема 2.4. Методи визначення залишкових кількостей нітрофуранів у продукції тваринного походження	64
<i>Питання для обговорення і самоперевірки</i>	65
РОЗДІЛ 3. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ МІКОТОКСИНІВ, МЕТАЛІВ, НІТРАТІВ, НІТРИТІВ, НІТРОЗАМІНІВ, ПОЛІГАЛОГЕНОВАНИХ ВУГЛЕВОДНІВ (ДІОКСИНІВ) У СИРОВИНІ ТВАРИННОГО ПОХОДЖЕННЯ, ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ І КОРМАХ	66
Тема 3.1. Методи визначення мікотоксинів	66
Тема 3.2. Методи визначення металів у сировині тваринного походження, харчових продуктах та кормах	74
Тема 3.3. Методи визначення нітратів, нітритів, нітрозамінів у харчових продуктах	87
Тема 3.4. Методи аналізу полігалогенованих вуглеводнів (діоксинів)	89

у харчових продуктах і об'єктах зовнішнього середовища	
<i>Питання для обговорення і самоперевірки</i>	91
РОЗДІЛ 4. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ПЕСТИЦИДІВ У СИРОВИНІ ТВАРИННОГО ПОХОДЖЕННЯ, ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ ТА КОРМАХ	92
Тема 4.1. Методи визначення 3-MCPD (3-монохлорпропандіол-1,2-діол) та поліциклічних ароматичних вуглеводнів у сировині тваринного походження, харчових продуктах та кормах	92
Тема 4.2. Залишкові кількості пестицидів у сировині тваринного походження. Методи визначення	94
4.2.1. Визначення хлорорганічних пестицидів методом хроматографії в тонкому шарі	96
4.2.2. Метод визначення вмісту хлорорганічних пестицидів в молоці	97
4.2.3. Визначення фосфорорганічних пестицидів ензімо-хроматографічним методом (за М.В. Письменною)	99
<i>Питання для обговорення і самоперевірки</i>	101
РОЗДІЛ 5. ОСНОВИ СЕНСОРНОГО АНАЛІЗУ	102
Тема 5.1. Сенсорний аналіз, його значення в оцінці якості товарів	103
Тема 5.2. Психофізіологічні основи сенсорного аналізу	108
Тема 5.3. Органолептичні дослідження	115
5.3.1. Смаковий аналізатор людини і смакові сприйняття	115
5.3.2. Відчуття запаху, його сприйняття і визначення	128
5.3.3. Зорові відчуття, їх сприйняття і визначення	136
5.3.4. Слухові і тактильні відчуття, їхня участь у сенсорній оцінці товарів	143
Тема 5.4. Компоненти харчових продуктів, що формують їх органолептичні властивості	148
5.4.1. Сенсорні методи дослідження якості товарів	160
5.4.2. Відбір і підготовка дегустаторів	179
<i>Питання для обговорення і самоперевірки</i>	194
Список використаної літератури	198
Додатки	202
Алфавітний показчик	206

ПЕРЕДМОВА

Навчальний посібник містить теоретичний матеріал до дисципліни „Методика санітарних досліджень”, яка викладається студентам факультету ветеринарної медицини ОС «Магістр» зі спеціальності 212 «Ветеринарна гігієна, санітарія і експертиза» та слухачів ННІ післядипломної освіти.

У сфері безпечності харчових продуктів державне регулювання здійснюється з метою захисту здоров'я, життя та інтересів споживачів згідно з Законом України «Про основні принципи та вимоги до безпечності та якості харчових продуктів» від 22 липня 2014 року.

Регулювання безпечності та окремих показників якості харчових продуктів держава здійснює шляхом:

- встановлення відповідних вимог до окремих показників якості харчових продуктів;
- санітарних заходів;
- державної реєстрації об'єктів санітарних заходів;
- видачі або припинення, поновлення та анулювання експлуатаційного дозволу;
- підвищення обізнаності операторів ринку а також споживачів, інформування щодо безпечності та окремих показників якості харчових продуктів;
- у разі порушення законодавства про безпечність та окремі показники якості харчових продуктів притягнення операторів ринку, посадових осіб до відповідальності;
- участі у роботі міжнародних організацій;
- вимог щодо стану здоров'я персоналу різних видів потужностей;
- здійснення державного контролю.

Державний контроль – це діяльність (інспектування, аудит, моніторинг, нагляд, схвалення, огляд, відбір зразків і їх дослідження (випробування) та подібні за своїм змістом дії), які провадяться з метою перевірки відповідності законодавству про безпечність та окремі показники якості харчових продуктів.

З метою державного контролю використовуються методики відбору зразків і їх досліджень (випробувань), які встановлені національними стандартами України.

За умови обґрунтування неможливості застосування стандартів чи їх відсутності застосовуються інші методики відбору зразків та їх досліджень (випробувань), які встановлені міжнародними організаціями чи законодавством Європейського Союзу.

За відсутності таких методик використовуються інші методики, які розроблені і валідовані відповідно до вимог національних стандартів України чи документів міжнародних організацій або Європейського Союзу.

У цьому навчальному посібнику викладено класифікацію методів контролю сировини тваринного походження, харчових продуктів і кормів. Зокрема, подано сучасні методи дослідження залишків ветеринарних

препаратів та забруднюючих речовин у живих тваринах, продукції тваринного походження та кормах (гормональних препаратів та β -агоністів, протимікробних препаратів, нітрофуранів); мікотоксинів, металів, нітратів, нітритів, нітрозамінів, полігалогенованих вуглеводнів (діоксинів) у харчових продуктах і об'єктах зовнішнього середовища; методи визначення пестицидів у сировині тваринного походження, харчових продуктах та кормах; основи сенсорного аналізу.

Мета навчальної дисципліни: забезпечити підготовку лікарів ветеринарної медицини із громадського здоров'я для здійснення державного контролю, які володіють сучасними методиками та методами досліджень об'єктів санітарних заходів і кормів та здатних проводити оцінку результатів лабораторних досліджень зразків об'єктів санітарних заходів для цілей державного контролю або для роботи в акредитованих лабораторіях, що проводять дослідження для цілей державного контролю.

Завдання навчальної дисципліни: вивчити вимоги нормативно-правових актів України щодо забезпечення якості досліджень у акредитованих лабораторіях. Опанувати прискорені (скринінг) та арбітражні методи контролю об'єктів санітарних заходів, процедури відбору проб.

У результаті вивчення навчальної дисципліни студент повинен знати: вимоги нормативно-правових актів України щодо забезпечення якості досліджень у акредитованих лабораторіях; принципи оцінки компетентності лабораторій, прискорені (скринінг) та арбітражні методи контролю об'єктів санітарних заходів, процедури відбору проб; вимоги законодавства України та ЄС щодо методів досліджень для цілей державного та внутрішнього контролю; методи сенсорного аналізу та їх застосування при органолептичній оцінці продуктів; основи методів аналізу і відбору проб. Вміти: управляти лабораторіями, що займаються дослідженням харчових продуктів і кормів; організовувати та здійснювати відбір проб харчових продуктів і кормів; робити висновки за результатами комплексних досліджень.

Особистий внесок кожного із авторів. Якубчак О.М. – розділ 5; Адаменко Л.В. – передмова, тема 4.1.; Таран Т.В. – розділи 1-3, розділ 4 тема 4.2., питання для обговорення і самоконтролю (розділи 1–5), висновки, список використаної літератури, додатки, алфавітний показчик.

РОЗДІЛ 1. ВИЗНАЧЕННЯ ТА КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ (ВИПРОБУВАНЬ, ВИМІРЮВАНЬ), ЇХ МЕТРОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

У результаті вивчення даного розділу студент набути фахової компетентності щодо здатності застосовувати методики роботи з національними і міжнародними нормативно-правовими актами, науковими працями, методичними розробками, рекомендаціями, інструкціями тощо у професійній діяльності.

Тема 1.1. Визначення понять та термінів

Дослідження (вимірювання) є основою світової науки. З поняттям "вимірювання" пов'язана така властивість як "єдність", адже результати вимірювання не можна було б порівняти між собою. Мова йде про єдність одиниць виміру, методик вимірювання, методів оцінювання результатів, а також, або краще б сказати, у першу чергу, термінології.

Для забезпечення єдності метрологічної термінології Об'єднаний комітет з настанов у метрології (JCGM), до складу якого нині входять представники восьми міжнародних організацій – Міжнародної федерації клінічної хімії й лабораторної медицини (IFCC), Міжнародної електротехнічної комісії (IEC), Міжнародного бюро мір і ваг (BIPM), Міжнародної організації зі стандартизації (ISO), Міжнародного союзу теоретичної й прикладної хімії (IUPAC), Міжнародного союзу теоретичної й прикладної фізики (IUPAP), Міжнародної організації законодавчої метрології (OIML) і Міжнародного співробітництва щодо акредитації лабораторій (ILAC), розробив Міжнародний словник з метрології (VIM). Останню за часом версію словника, яку прийнято позначати як VIM 3, було видано у 2007 році англійською та французькою мовами.

Третє видання – "Міжнародний словник з метрології. Основні і загальні поняття і відповідні терміни" (VIM 3), було розроблено робочою групою WG2 Об'єданого комітету з настанов у галузі метрології (JCGM) і опубліковано як настанову ISO/IEC Guide 99 і як документ JCGM 200:2008. У травні 2010 року було опубліковано поправку до JCGM 200:2008.

Застосування термінів і понять має свої особливості у різних видах вимірювання. Передовсім це стосується хімії, медицини, біології. Щоб роз'яснити основні визначені у VIM 3 поняття, які є найважливішими для хіміко-аналітичних та споріднених лабораторій, Eurachem видав настанову "Термінологія аналітичного вимірювання. Вступ до VIM 3".

Eurachem – це Європейська асоціація з метрології у аналітичній хімії. Eurachem розроблює настанови з ключових питань забезпечення якості вимірювання: метрологічна простежуваність, непевність (невизначеність) виміру, міжлабораторні звірення, застосування стандартних зразків, термінологія тощо.

Окрім того, Eurachem регулярно проводить семінари з метою узагальнення і поширення найкращого практичного досвіду у даній сфері. Україна бере

участь у роботі Eurachem починаючи з 2001 року. Технічний комітет стандартизації ТК 122 "Аналіз газів, рідких та твердих речовин" забезпечує представництво України в Eurachem, базовою організацією якого є ДП "Укрметрестандарт".

Метод вимірювання (measurement method) – загальний опис логічної послідовності операцій, які використовуються при вимірюванні.

Методика вимірювання (measurement procedure) – деталізований опис вимірювання відповідно до принципів вимірювання і певного методу вимірювання, який спирається на модель вимірювання та містить обчислення, які необхідні для отримання результату вимірювання.

Описи того, як треба робити вимірювання, різняться за рівнем деталізації, і найбільш повним описом є методика вимірювання, яка охоплює усі інші варіанти.

Методики виконання вимірювань необхідно відмежовувати від методів виконання вимірювань, які є основою для розробки методик.

Методика вимірювання повинна бути детальною настільки, щоб персонал, який навчений належним чином міг виконувати дані вимірювання.

У лабораторіях використовують одну чи декілька "стандартних робочих процедур" (SOP – standard operating procedure).

Виконання вимірювання потребує розуміння *принципу вимірювання*, тобто явища, що лежить в основі вимірювання.

У прикладах, наведених нижче, принцип вимірювання зазначено у дужках.

Визначання кількості хімічної сполуки, осадженої з рідкої проби з використанням певної хімічної реакції, за допомогою зважування (гравіметрія).

Визначання молярної концентрації речовини у пробі – або безпосередньо, через вимірювання її оптичної густини, або непрямо, через вимірювання, наприклад, оптичної густини комплексної сполуки, утвореної в результаті певної хімічної реакції (спектрофотометрія).

Визначання молярної концентрації речовини за її здатністю утворювати стійкий зв'язок з певним поміченим антитілом (імунохімія).

Один і той самий принцип вимірювання може бути реалізовано за допомогою різних методів вимірювання, що відрізняються, наприклад, за технічним рішенням (електротермічна атомно-абсорбційна спектроскопія чи полум'яна).

Опис методу вимірювання повинен містити загальний опис виконуваних операцій.

У стандарті ISO/IEC 17025 для методики вимірювання вжито інший термін – "метод випробування", проте слід мати на увазі, що вимоги цього стандарту поширюються як на вимірювання, так і на визначання якісних властивостей.

В ISO 15189 для визначання якісних властивостей і для методик вимірювання вживають термін "дослідження" ("examination"). У ISO/IEC 17025 "метод випробування" охоплює у відповідних випадках операції "відбирання проб (зразків), поводження з об'єктами, які підлягають випробуванню та/або калібруванню, транспортуванню, зберіганню та підготуванню". Водночас в ISO

15189 "дослідження" не включає відбирання проб; останнє є частиною "попередніх процедур", які описано в окремому розділі цього стандарту.

Методика вимірювання містить опис того, як треба отримувати та подавати результати вимірювання, включно з усіма необхідними розрахунками. Результат вимірювання, як правило, виражають як одне вимірне значення величини і непевність виміру. Методика вимірювання повинна включати оцінювання непевності виміру, яка може бути потрібна для подання результатів вимірювання.

Величина (quantity) – властивість явища, тіла або речовини, що має розмір, який може бути виражений числом із зазначенням основи для порівняння.

Величина – це основне поняття метрології, яке стосується усіх галузей, пов'язаних з вимірюванням, і тому воно першим визначено у VIM 3. Згідно з визначенням, величиною є будь-яка властивість, що має розмір (кількісне значення), який може бути встановлено шляхом вимірювання. Наприклад: величиною є густина. Значенням величини може бути 1,033 кг/л, де 1,033 – число, а кг/л – основа для порівняння, якою у даному випадку є одиниця виміру.

Якісна властивість (nominal property) – властивість явища, тіла або речовини, що не має кількісного значення.

Очевидно, що прийняте визначення величини не охоплює властивості, які містять важливу інформацію, але можуть бути описані тільки словами: колір у хімічних експрес-тестах або молекулярні послідовності (наприклад, нуклеотидів у фрагменті ДНК, амінокислот у поліпептидах). Ці важливі властивості називають терміном "якісна властивість". У аналітичній хімії для позначення процесу дослідження якісних властивостей часто вживають термін "якісний аналіз".

Величину можна виміряти, тоді як отримання інформації про якісну властивість не є вимірюванням. Відповідним для цього терміном є "дослідження (examination)". Водночас у ISO 15189 терміном "дослідження" позначено як операції з метою визначання якісних властивостей, так і методики вимірювання.

Вимірювання (measurement) – процес експериментального отримання одного або більше значень величини, які можна обґрунтовано приписати величині.

Вимірювання – це послідовність операцій (етапів, кроків), які виконують певним чином. Вимірювання може складатися з одного етапу або бути багатоетапним. З уживанням терміну "measurement" можуть бути пов'язані певні розбіжності, оскільки інколи його розуміють як покази приладу, наприклад, значення маси аліквоти з екстракту проби. Безперечним, проте, є те, що термін "вимірювання" стосується цілого процесу встановлення значення величини і його не слід відносити лише до отриманого числового значення.

Під час хіміко-аналітичного дослідження пробу, що підлягає аналізуванню, часто піддають різним операціям хімічного та/або фізичного оброблення, щоб перевести її до стану, який дозволяє застосувати до неї засіб вимірювання. Ці

операції вважають частиною вимірювального процесу. У деяких випадках до процесу може бути включено певну методику відбирання проби.

Значення величини подають у вигляді числа з основою для порівняння, що разом виражає розмір величини. Процедура підрахунку об'єктів і є власне вимірюванням, оскільки результат має кількісне вираження, а основою для порівняння є сама методика підрахунку. Інший приклад – візуальне дослідження проби з метою встановлення кольору, що є не вимірюванням, а "дослідженням", оскільки термін "вимірювання" не вживають стосовно якісних властивостей. (Водночас застосування спектрофотометра для визначання якоїсь властивості, пов'язаної з кольором проби, наприклад, оптичної густини на певній довжині хвилі, є вимірюванням).

Передумови для вимірювання. Перед вимірюванням треба чітко визначити величину, яку треба виміряти, виходячи з того, для чого потрібні результати експерименту. Величина, що описується, називається вимірюваною величиною. Крім того, для того щоб результати вимірювання відповідали меті, необхідно застосовувати валідовану методику вимірювання з використанням відкаліброваної вимірювальної системи. У даному випадку "відповідність поставленій меті" означає, що за допомогою цієї методики вимірювання ми вимірюємо саме те, що потрібно виміряти, і непевність виміру є прийнятною.

Вимірювана величина (measurand) – величина, яка підлягає вимірюванню. Незважаючи на уявну простоту цього визначення, воно є дуже змістовним. Термін "вимірювана величина" означає опис конкретної величини, яку необхідно виміряти. Визначення вимірюваної величини є винятково важливим з точки зору забезпечення відповідності результату вимірювання поставленій меті і повинне містити усі необхідні умови та параметри. Наприклад, якщо дозований піпеткою об'єм рідини, визначають ваговим методом, в такому випадку опис вимірюваної величини повинен містити принаймні вид застосованої рідини та температуру, за якої потрібно виконувати вимірювання. Для аналітичного вимірювання у хімії та біології формулювання вимірюваної величини повинне включати, як мінімум, опис величини (наприклад, молярна концентрація або масова частка), речовину яку визначають, матрицю, навіть у тих випадках, якщо не можна дати чітке хімічне визначення аналіту:

У випадку вимірювання масової частки кадмію в пробі ґрунту слід включати до опису вимірюваної величини умови висушування проби (наприклад, висушування за температури 105 °C впродовж 2 год.), оскільки це важливо для подання результатів вимірювання. Іноді потрібно характеризувати методику вимірювання ще детальніше і зазначати, чи стосується результат вимірювання лабораторної проби або об'єкту в цілому (наприклад, партії кормів для тварин, цілого озера тощо). У деяких випадках вимірювану величину треба описувати з обов'язковим описом стандартної методики (емпіричної методики вимірювання), наприклад, результат вимірювання вмісту жиру екстраговного в пробі м'яса значно залежить від ужитого розчинника та умов екстрагування. Результати вимірювання подібних "методично залежних" вимірюваних величин можна порівнювати між собою та

приймати рішення на їх підставі за умови точного дотримання прийнятої методики вимірювання.

Результат вимірювання – це кінцевий результат будь-якого процесу вимірювання. Результат вимірювання, як правило, подають у вигляді одного виміряного значення величини і непевності виміру. Це можна розглядати як "область значень величини", у тому сенсі, що будь-яке значення у межах інтервалу, визначеного непевністю виміру, є можливим значенням вимірюваної величини. Ці дані містять достатню для користувача інформацію щодо достовірності результату вимірювання, яку треба брати до уваги, наприклад, коли зіставляють виміряне значення з встановленою межею. Непевність виміру і пов'язаний з нею рівень значущості є частиною результату вимірювання.

Похибка виміру (measurement error) – різниця між вимірним значенням величини та опорним значенням величини

Вимірювання не може бути ідеальним; дії, які пов'язані з вимірюванням, можуть вносити зміни у систему, в якій роблять вимірювання. Цю неідеальність прийнято виражати як похибку виміру, властиву певному результату вимірювання. У принципі, похибка виміру – це різниця між вимірним значенням величини та опорним значенням величини. На практиці ж похибку виміру для окремого реального вимірювання встановити неможливо, оскільки у цьому випадку опорним значенням величини є невідоме істинне значення вимірюваної величини. Похибка виміру містить дві складові частини – систематичну та випадкову, перша з яких залишається постійною або змінюється закономірно, а друга непередбачувано змінюється у серії повторних вимірень. З оцінками випадкової та систематичної складових частин похибки виміру пов'язані параметри, що характеризують аналітичні методики.

Непевність виміру (measurement uncertainty) – невід'ємний параметр, що характеризує розсіяння значень величини, які приписують вимірюваній величині на підставі наявної інформації. Непевність виміру є кількісним показником якості результату вимірювання. Як синонім вживають термін "*непевність*". Це визначення виражає той факт, що параметри, якими характеризують розсіяння даних, наприклад, стандартний відхил, зазвичай є позитивні. Формулювання "на підставі наявної інформації" пояснює, чому необхідно зазначати, що саме було включено в оцінку непевності виміру.

У цьому підрозділі розглянуто термінологію, яка стосується непевності виміру. Принципи оцінювання непевності викладено у документі ISO/IEC Guide 98-3 "Настанова щодо вираження непевності виміру" (GUM). Додаткову інформацію про те, як треба оцінювати непевність виміру, можна знайти також у документі Eurachem/CITAC "Настанова щодо кількісного оцінювання непевності в аналітичному вимірюванні".

Варто зробити зауваження стосовно окремих термінів. Вважається, що найбільш адекватним українським відповідником для терміну "uncertainty" є "*непевність*", а не "*невизначеність*", хоча другий варіант є поки що більш поширений.

Вимірювання складається з багатьох етапів і вимагає застосування різноманітного обладнання. Наприклад, для обчислення результату

вимірювання можуть знадобитися концентрація реагенту та значення, отримані за допомогою засобів вимірювання, калібраторів і стандартних зразків. Усі ці значення мають деяку непевність, і через це непевним буде результат обчислення. Неповна інформація щодо властивостей самої проби, наприклад, наявності невизначуваних компонентів, які можуть вплинути на результат вимірювання, вплив матриці та непостійність ступеня вилучення аналіту, а також операції, які виконують вручну, теж є джерелами непевності виміру. Це означає, що конкретному результату обчислення відповідає не одне, а цілий інтервал істинних значень величини, з якими може бути обґрунтовано пов'язане виміряне значення величини.

Згідно з VIM 3, непевність виміру – це параметр, наприклад, стандартний відхил або довірчий інтервал, який описує розсіювання цих можливих значень. Результат виміру складається з двох кількісних частин: виміряного значення величини, яке часто є середнім значенням або медіаною окремих вимірів, та непевності виміру. Якщо до результату включають непевність, його можна подати у вигляді (значення $\pm$ непевність) із зазначенням одиниці. Наприклад, запис $(5,5 \pm 0,5)$ мл означає інтервал від 5,0 до 6,0 мл. Непевність треба розуміти як параметр, що характеризує інтервал, в межах якого може лежати значення вимірюваної величини. Непевність зазвичай виражають як розширену непевність.

Вираження непевності. Оцінку непевності виміру можна виражати різними способами, наприклад, як стандартний відхил або довірчий інтервал. Але для того, щоб можна було об'єднувати оцінки непевності, вони повинні бути виражені в однаковій формі, тому інколи можуть бути потрібні деякі перетворення. Відповідно до настанов ISO, перед тим, як об'єднувати оцінки непевності, їх треба виразити як стандартні непевності виміру. У сертифікатах аналізування, протоколах випробування тощо непевність записують літерою *u*. Але існують різні форми непевності:

u (x_i), **стандартна непевність виміру** для величини x_i – непевність, виражена як стандартний відхил;

u_c (y), **стандартна сумарна непевність виміру** для вимірюваної величини – математичне поєднання декількох окремих стандартних непевностей виміру;

u, **розширена непевність виміру** – це та характеристика, яку зазвичай лабораторія надає замовникові. Розширена непевність виміру характеризує інтервал, у межах якого значення вимірюваної величини може лежати з більшою імовірністю. Значення *U* отримують множенням сумарної стандартної непевності *u_c*(y) на коефіцієнт охоплення *k*, тобто $U = k u_c$. Вибір коефіцієнта охоплення *k* залежить від заданого довірчого рівня.

З цього випливає, що $u(x_i) < u_c(y) < U$. Ці непевності часто виражають відносно значення величини, наприклад, як відносну стандартну непевність виміру.

Оцінювання непевності. В процесі розроблення та валідації методики вимірювання досліджують її метрологічні характеристики. У процесі цього дослідження визначають окремі джерела непевності та, якщо вони виявилися значимими порівняно з вимогами до сумарної непевності, ретельно їх

вивчають. Завдання лабораторії полягатиме в усуненні джерел значимої непевності настільки, щоб методику вимірювання можна було вважати придатною для досягнення мети. Отже лабораторія повинна знати максимальну непевність виміру, прийнятну для замовника у конкретному випадку. Її називають цільовою непевністю виміру. Наприклад, законодавство ЄС стосовно офіційного контролювання якості води вимагає, щоб лабораторії робили вимірювання із застосуванням методик вимірювання, які забезпечують отримання результатів з "непевністю виміру 50 % або нижче ($k = 2$), визначеною на рівні відповідних граничних показників якості довілля". Наприклад, граничний показник якості довілля за вмістом свинцю в поверхневих водах становить 7,2 мкг/л, відповідно, цільова непевність виміру дорівнює 3.6 мкг/л. Під час валідації та верифікації методики вимірювання загальну прецизійність виміру і непевність відхилення виміру оцінюють як дисперсії. Досить часто об'єднання цих складових частин непевності згідно закону поширення непевностей забезпечує коректну оцінку стандартної непевності виміру для результатів, отриманих згідно цієї методики вимірювання. Так як непевність виміру можна оцінювати різними способами, отримане значення треба наводити з поясненням або з посиланням на доступну інформацію щодо того, як непевність була оцінена. В такому випадку кінцевий користувач зможе інтерпретувати непевність.

Мінімальний рівень непевності для даного виміру неявно закладено у визначення вимірюваної величини (дефініційна непевність). Наприклад, величина, що вимірюється "об'єм рідини у мірній колбі" має більшу дефініційну непевність, ніж вимірювана величина "об'єм води у колбі за температури 20⁰ С". У першому випадку не вказано природу рідини і її температуру. Дефініційна непевність залежить від здатності аналітика правильно визначити вимірювану величину. Скільки б не докладати зусиль до вимірювання, дефініційну непевність не можна зменшити, доки не буде дано нове, більш детальне визначення вимірюваної величини. Наприклад, дефініційна непевність для виміру загальної кількості білку в пробі молока буде більше, ніж дефініційна непевність для розподілу окремих фракцій білку в пробі молока. Бажано визначати вимірювану величину так, щоб дефініційна непевність була незначною з точки зору мети вимірювання.

Тема 1.2. Класифікація аналітичних методів випробувань

Аналітичні методи випробувань згідно Рішення 657/2002 ЄС про імплементацію Директиви Ради 96/23 ЄС щодо застосування аналітичних методів і роз'яснення результатів поділяють на скринінгові та підтверджуючі.

Скринінгові методи – це методи, які використовуються для визначення наявності речовини або класу речовин на належному рівні.

Ці методи дають змогу отримати результат за короткий проміжок часу і використовуються для "відсіювання" великих вибірок зразків на потенційно недостовірні результати. Вони спеціально призначені для того, щоб уникнути помилкових достовірних результатів.

Належний рівень – це нормативна межа (МДР, MRL) або «межа регулювання».

Підтверджуючі методи – це методи, що дають повну чи додаткову інформацію, яка забезпечує ідентифікацію речовини і за необхідності, визначити цю речовину кількісно на відповідному рівні.

Скринінгові методи досліджень класифікують (відповідно до Рішення 657/2002 ЄС):

Відповідно принципу виявлення:

- Біологічні
- Біохімічні
- Фізико-хімічні

Відповідно до ступеня кількісного визначення:

- Кількісні
- Напівкількісні
- Якісні

1. Біологічні методи дослідження виявляють реакцію клітин на аналіти (наприклад, затримка росту мікроорганізмів, естрогенний, клітинний, гормональний ефекти). Дані методи не відносять до селективних та можуть охоплювати кілька хімічних класів активних аналітів (наприклад, протимікробні засоби, гормони). Вони не дають можливість ідентифікувати окремі аналіти.

2. Фізико-хімічні методи дослідження розрізняють хімічну структуру та молекулярні характеристики аналітів, зокрема, розподілом молекул (наприклад, ТШХ, ВЕРХ ГХ,) та виявлення спеціальних сигналів, що відносяться до молекулярних характеристик (мас-спектрометрія з детекторами: діодно-матричним, УФ, видимої області спектру, флуоресцентним, полум'яно-іонізаційним (ПІД), МС з іонною пасткою, а також інші гібридні методи мас-спектрометрії, тандемна мас-спектрометрія, електронно-захватним (ECD)). Ці методи забезпечують можливість одночасно аналізувати декілька речовин і розрізняти подібні структури молекул.

3. Біохімічні методи дослідження виявляють молекулярні взаємодії (наприклад, антигени, білки) між аналітами і антитілами або рецепторними білками (ІФА, РІА, ...). Хімічне маркування аналіту або анти-тіла/рецептора дає можливість виявити взаємодію та виміряти її. Ці методи дослідження є розрізняють аналіти, які мають спорідненої молекулярної структури, або іноді є специфічними для окремих аналітів.

Класифікація методів відповідно до ступеня кількісного визначення.

Аналітичний метод, який визначає речовину (наявність) на основі її хімічних, біологічних або фізичних властивостей є якісним методом.

Кількісний метод означає аналітичний метод, що визначає масову частку речовини або кількість таким чином, щоб виразити її в числовому значенні відповідних одиниць.

Якісні методи дослідження дають відповіді так/ні без зазначення концентрації аналіту. Наприклад:

- реакція затримки росту, що дає зміну кольору;
- реакція затримки росту бактерій дає результати «зона затримки росту відсутня» або «зона затримки росту є»;
- імуно-хімічні реакції/реакції зв'язування ліганд, якщо результат є «вище» або «нижче» межі відсічення; або коли до сфери застосування методу дослідження входять аналіти з різною перехресною реактивністю;
- хроматографічні методи дослідження (РХ/МС/МС, ВЕРХ...), де пік може бути «присутнім» або «відсутнім». Вони можуть бути валідовані як якісні скринінгові методи дослідження, як описано в цьому документі, коли на етапі скринінгу обчислення концентрації не вимагається

Напівкількісні методи дослідження дають приблизне уявлення про концентрацію досліджуваної речовини. Хоча числовий результат не вважається таким, що його можна включати до звіту, він може бути корисний для аналітика при ухваленні рішення щодо діапазону калібрування для подальшого (кількісного) підтверджуючого дослідження. Наприклад:

- біохімічні дослідження, що містять калібрувальну криву (наприклад, ІФА, проте якщо метод застосовують до однієї досліджуваної речовини);
- реакція затримки росту мікроорганізмів – співставляють розмір зони затримки росту з концентрацією речовини, що досліджують;
- хроматографічні дослідження, відкалібровані на короткому діапазоні, що може не містити реакцію проби;
- будь-які фізико-хімічні дослідження (наприклад, ВЕРХ, РХ/МС/МС, ...), в яких виміряні характеристики прецизійності методу не відповідають вимогам кількісних досліджень.

Кількісні методи дослідження відповідають тим самим вимогам щодо точності, що й підтверджуючі дослідження.

Референтні методики вимірювання – методика вимірювання, яка має бути обов'язково офіційно затверджена. Затверджуються методики відбору проб та методи арбітражних випробувань центральним органом виконавчої влади, яка формує і забезпечує державну політику у сфері безпечності і окремих показників якості усіх харчових продуктів.

Референтні методики вимірювання повинні відповідати таким вимогам: забезпечувати отримання результатів вимірювання, які придатні для оцінювання правильності результатів вимірювання, отриманих іншими методиками вимірювання, для калібрування та для визначання характеристик стандартних зразків.

Референтні методики вимірювання є добре досліджені і, як правило, мають дуже невелику непевність виміру.

Арбітражне лабораторне дослідження (випробування) – це дослідження, яке проводять за вимогою особи, що оскаржує результати попереднього дослідження (випробування).

Арбітражне дослідження проводиться тільки акредитованою лабораторією, що застосовує референтні методики вимірювання, та яка не пов'язана та

незалежна від операторів ринку, які замовляють таке дослідження (випробування).

Тема 1.3. Метрологічні характеристики методів і методик

Основні характеристики скринінгових методів і методів підтвердження: точність, правильність, збіжність, внутрішньо-лабораторна точність, межа виявлення, специфічність, межа кількісного визначення, діапазон застосування, лінійність.

Інтервал вимірювання (measuring interval) – множина значень величин одного роду, які можна виміряти даним засобом вимірювання або вимірювальною системою із зазначеною інструментальною непевністю за заданих умов.

У межах інтервалу вимірювання можна виміряти величину (наприклад, масову концентрацію) із зазначеною непевністю, застосовуючи задану методику вимірювання. Із цим поняттям пов'язані також інші словосполучення: "робочий інтервал" ("working interval"), "діапазон вимірювання" ("measurement range") та "діапазон" або "розмах" ("range") (ISO/IEC 17025). Термін "діапазон вимірювання" широко вживають як синонім інтервалу вимірювання. Слід, однак, відзначити, що термін "інтервал" у VIM 3 означає множину чисел, окреслену їхніми крайніми значеннями, тоді як термін "розмах" ("range") або "розмах інтервалу" ("range of interval") – тільки різницю між найбільшим та найменшим значеннями інтервалу. В українській термінології це поняття позначають терміном "діапазон вимірювання" (див., наприклад, ДСТУ 2681-94 "Метрологія. Терміни та визначення").

Нижню межу інтервалу вимірювання часто вважають межею кількісного визначення (LOQ). Верхньою межею зазвичай є значення, за перевищення якого зміна непевності виміру чи чутливості методу стає неприйнятною. Рис. 1. показує взаємозв'язок між деякими ключовими термінами, що стосуються інтервалу вимірювання.

Межа виявлення (LOD) лежить нижче межі кількісного визначення. Якщо є лінійна залежність, то нахил калібрувальної кривої відображає чутливість вимірювальної системи.

Робасність (стійкість) – означає здатність методики не зазнавати впливу незначних змін, які може контролювати аналітик під час виконання методики. На результати досліджень можуть впливати: реактиви (в залежності від постачальника), досвід аналітика, умови оточуючого середовища (вологість, температура тощо).

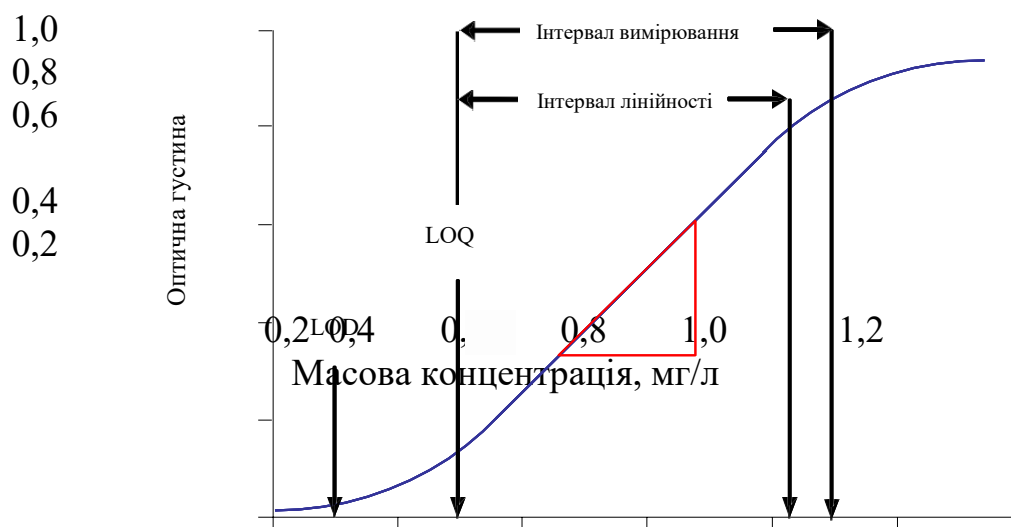


Рис. 1.1. Графік калібрувальної кривої, на якому показано співвідношення між оптичною густиною та масовою концентрацією і позначено інтервал вимірювання, інтервал лінійності, LOQ та LOD. Трикутником проілюстровано розрахунок чутливості, або нахилу калібрувальної кривої ($\Delta \text{показів} / \Delta \text{величини} = \Delta \text{оптичної густини} / \Delta \text{масової концентрації}$).

Межа детектування (detection limit). Виділяють три поняття, які можуть бути важливі під час вимірювання за умови низьких концентрацій речовини. 1. Необхідно встановити вміст речовини (аналізу) коли відмінність вмісту від нуля вважають значимою. Досягнути цього рівня можна, наприклад, визначивши матеріал забруднення. В даному випадку говорять про "критичне значення" або "межу ухвалення рішення" або згідно директив ЄС, ССа. 2. Важливо знати найнижчу концентрацію аналіту, яку можна виявити із заданим довірчим рівнем за допомогою методу. Тобто, за якої істинної концентрації з високою ймовірністю буде перевищено максимальне значення, яке було описано вище? З цією метою використовують терміни, "межа виявлення" (LOD), "мінімальне значення, яке можна виявити" або, у директивах ЄС, ССР. 3. Важливо також встановити самий низький рівень, за якого значення характеристик є прийнятні для типового застосування. Цей рівень зазвичай називають "межа кількісного визначення" (LOQ). Термінологія, що стосується усіх цих понять, дуже різноманітна та у різних секторах різна.

Також треба розрізняти межу виявлення для приладу і межу виявлення для певного методу. *Межу виявлення для приладу* визначають використовуючи результати аналізу проби, можливо холостого реактиву, який буз етапу проби підготовки вводять у прилад, або згідно відношення сигнал/шум, зокрема, на хроматограмі. *Межу виявлення для певного методу* (LOD) визначають за результатами аналізування проб, що піддані усім етапам методики вимірювання, із урахуванням результатів, які обчислені так само, як під час дослідження рутинних проб. Таким чином межа виявлення певного методу має найважливіше значення для валідації методу.

Селективність вимірювальної системи (selectivity of a measuring system) – властивість вимірювальної системи, застосовуваної згідно із заданою методикою вимірювання, яка полягає у забезпеченні отримання вимірних значень однієї або декількох вимірюваних величин таким чином, що вимірянні значення кожної з величин не залежать від інших вимірюваних величин або інших величин, притаманних досліджуваному явищу, тілу або речовині. Тобто, селективність – це здатність методу відрізнити аналіт, який визначається, від інших субстанцій. Ця характеристика переважно описана в інструкції до методики, вона відрізняється в залежності від досліджуваної матриці.

Визначення **селективності** у VIM 3 не суперечить більш відомому визначенню, запропонованому IUPAC: "Ступінь, до якого метод можна застосовувати для визначення окремого аналіту в сумішах або матрицях без впливу інших компонентів з аналогічними властивостями". Наприклад, метод газової хроматографії з мас-селективним детектором (GC-MS) є більш селективним у порівнянні з газовою хроматографією з полум'яно-іонізаційним детектором (GC-FID), оскільки мас-спектрометр дає додаткову інформацію, яка дозволяє надійніше ідентифікувати компоненти.

Іноді селективність визначають як специфічність. IUPAC не рекомендує вживати термін "специфічність", і у VIM 3 його визначення відсутнє.

Правильність вимірів (measurement trueness) – близькість середнього арифметичного нескінченно великого числа повторно вимірних значень величини до опорного значення величини. Тобто, правильність – це відповідність між результатом випробування і загальноприйнятим еталонним значенням і окреслюється точністю і збіжністю.

Правильність виміру виражає гіпотетичну здатність методики вимірювання давати результати, близькі до очікуваного опорного значення величини, наприклад, значення атестованого стандартного зразка.

Точність виміру (measurement accuracy) – близькість вимірного значення величини до істинного значення вимірюваної величини.

Поза сферою метрології термін "точність" часто вживають як синонім "прецизійності". Точність виміру інколи розуміють як "близькість між собою вимірних значень величини". Таке розуміння є неприйнятне в аналітичній хімії.

Точність виміру характеризує близькість *окремого* результату вимірювання до істинного значення величини. Таким чином, точність охоплює як прецизійність, так і правильність. Точності не можна приписати числове значення, але про результати вимірювань кажуть, що вони "більш точні", якщо похибки виміру, а отже, і непевність виміру, є менші, як показано на рис. 2.1.

Точність виміру не може бути кількісним показником достовірності результатів вимірювань. Для цього потрібна оцінка непевності виміру.

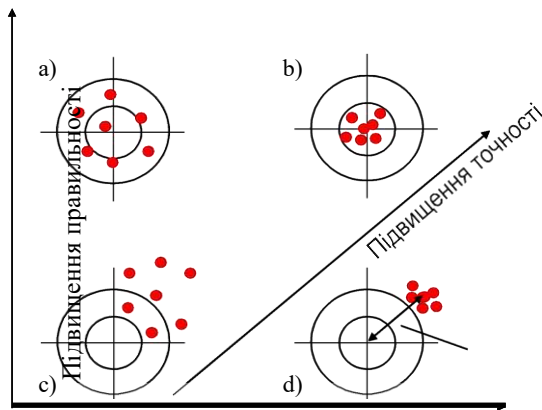


Рисунок 1.2. "Пострілами" у мішень показано окремі результати вимірювань; опорне значення величини лежить у центрі мішені. Найбільшої точності (або найменшої непевності виміру) досягнуто у випадку b), коли будь-який окремий результат близький до опорного значення. У випадках a) та b) немає значимого відхилення, оскільки усі результати знаходяться поблизу центру мішені. Проте у випадку a) прецизійність гірша, оскільки розкид результатів є більшим. За прецизійністю випадок d) близький до випадку b). Проте у випадку d) є значний зсув, оскільки усі результати зміщені від центру в одну й ту саму частину мішені. Найгірша точність у випадку c), де результати сильно розсіяні та зміщені у правий бік мішені.

Прецизійність вимірів (measurement precision) – близькість між показами або вимірними значеннями величини, отриманими під час повторних вимірювань на одному або на подібних об'єктах за заданих умов

У загальноприйнятому значенні прецизійність є синонімом точності, але в метрології цей термін відноситься лише до випадкового розсіяння.

Прецизійність вимірів пов'язана з випадковою похибкою виміру і є мірою близькості результатів між собою.

Результати вимірювань не можна відкоригувати шляхом усунення випадкової похибки, але розмір випадкової похибки можна зменшити за допомогою повторних вимірювань та обчислення середнього значення.

Прецизійність вимірів чисельно виражають через міри розсіяння, наприклад, стандартний відхил, розрахований за результатами, отриманими під час повторних вимірювань на відповідному зразку за певних умов. ВІМ 3 визначає три види умов вимірювання: умови збіжності, умови проміжної прецизійності та умови відтворюваності.

В одній і тій самій лабораторії оцінюють збіжність вимірів та проміжну прецизійність вимірів. "Умови збіжності" як термін, означає, що вимірювання виконує один аналітик використовуючи проби одного матеріалу за тією самою методикою і у тих самих робочих умовах впродовж короткого проміжку часу. Збіжність вимірів зачасту використовують для оцінки розсіяння результатів партії, що досліджують. "Умови проміжної прецизійності" означають, що вимірювання виконують використовуючи ті ж самі проби матеріалу із використанням тієї самої методики, але протягом більш тривалого часу, і також це можуть робити різні аналітики із застосуванням різного обладнання. Проміжну прецизійність зачасту використовують з метою оцінки розбіжності

результатів між досліджуваними партіями. Лабораторія визначає умови проміжної прецизійності, ці умови повинні бути зафіксовані. Окремі лабораторії можуть вживати термін "внутрішньолабораторна відтворюваність").

Оскільки збіжність вимірів відображає мінливість результатів протягом лише короткого періоду часу, вона не завжди враховує розсіювання результатів, отримуваних під час регулярного застосування методики вимірювання. Якщо під час валідації було застосовано належні умови проміжної прецизійності, показник проміжної прецизійності є більш реальною оцінкою розсіювання результатів вимірювань у лабораторії для тривалого періоду часу.

Відтворюваність вимірів оцінюють за результатами вимірювань, отриманими у різних лабораторіях. "Умови відтворюваності" означають, що вимірювання з пробами того ж самого матеріалу виконують різні аналітики, які працюють у різних лабораторіях. Під час "міжлабораторної" валідації усі лабораторії мають застосовувати одну й ту ж саму методику вимірювання. Проте термін "умови відтворюваності" також вживають і щодо міжлабораторних звірень, наприклад, згідно програми оцінювання кваліфікації, можуть бути використані різні методики вимірювання для тієї ж самої вимірюваної величини. Отже, важливо зазначати умови, за яких оцінювали відтворюваність.

Валідація і верифікація методів. Валідація методів є невід'ємною частиною роботи лабораторії, що проводить аналітичні дослідження. *Валідація методу* це процес, який встановлює аналітичні вимоги та підтверджує можливість методу відповідати поставленому завданню. Важливою частиною процесу є оцінювання характеристик даного методу (придатність методу). Вважають, що валідація тісно пов'язана з розроблянням того чи іншого методу. Багато характеристик методу, що визначаються під час валідації, оцінюють приблизно під час процесу його розробляння.

Характеристики, які оцінюють під час валідації методу

Межа виявлення (LOD) і межа кількісного визначення (LOQ)

Селективність

Робочий діапазон

Правильність: зсув, ступінь вилучення

Аналітична чутливість

Прецизійність: збіжність, проміжна прецизійність і відтворюваність

Стійкість (робастність)

Непевність вимірів¹

Варто зауважити, що непевність виміру це не характеристика конкретної методики, а властивість результатів, які отримані за використання цієї методики.

У чому полягає різниця між верифікацією та валідацією?

Згідно ISO 9000 **верифікація** це підтвердження через надання об'єктивних даних того, що відповідні вимоги виконано. За VIM, верифікація – це "об'єктивні свідчення того, що певний об'єкт відповідає вимогам", під **валідацією** розуміють верифікацію, коли вимоги відповідають певному конкретному застосуванню.

Лабораторія може користуватися валідованою методикою, що, наприклад, опублікована у вигляді стандарту, або придбати готову вимірювальну систему у конкретного виробника для конкретного застосування. В тому та іншому випадках основну роботу з валідації вже було проведено, проте лабораторія має підтвердити здатність застосовувати той чи інший метод. Тоді дане підтвердження називаємо **верифікацією**. Тобто потрібно провести експерименти, що можуть показати можливість використання методу у конкретній лабораторії. В даному випадку обсяг роботи буде суттєво меншим порівняно з валідацією певного методу, що розробила сама лабораторія.

За детальною інформацією щодо валідації методик можна звертатись до настанови Eurachem, де є інформація стосовно відповідності тих чи інших аналітичних методів меті їх застосування.

Щоб пояснити поняття, розглянемо як приклад випадок, коли лабораторія придбала певний прилад. Спочатку прилад установлюють в лабораторії, далі аналітик здійснює серію дослідів щоб перевірити, чи відповідають характеристики приладу тим значенням, які наведено у документації виробника. Такий процес називають верифікацією – аналітик отримує конкретні свідчення, які є об'єктивними (експериментальні дані) і свідчать, що прилад відповідає параметрам, які задекларував виробник. Після того, як було підтверджено, що характеристики приладу є задовільні, його можна застосовувати як складову частину конкретної методики вимірювання. Критерії відповідності характеристик методики поставленій меті вимірювання було встановлено лабораторією та узгоджено із замовником. Щоб встановити відповідність методики вимірювання вимогам споживача, аналітик планує ще одну серію експериментів. Такий процес є валідацією – аналітик отримує дані, які показують відповідність характеристик методики вимірювання меті вимірювання, що вказав замовник.

Верифікація включає серію експериментів з метою отримання значень конкретних метрологічних характеристик, які можна вважати "об'єктивним свідченням". Такі отримані значення повинні відповідати вимогам, встановленим для результатів аналізування.

В яких випадках методи необхідно валідувати чи верифікувати?

Метод треба валідувати, за умови, що необхідно переконатися у тому, що він придатний для конкретного застосування. Так, у п. 5.4.5.2 ISO/IEC 17025 сказано про необхідність валідації:

- нестандартних методів;
- методів, створених/розроблених у лабораторії;
- стандартних методів якщо планують їх використання поза сферою застосування встановленою виробником або розробником;
- за умови необхідності модифікації або розширення вже існуючих стандартних методів.

У випадку, якщо лабораторія використовує стандартні (які прописані у стандартах) методи, наприклад, стандарти ASTM або ISO, вони можуть їх не валідувати. Однак, лабораторія має перевірити (верифікувати) метод згідно з п. 5.4.2 ISO/IEC 17025: *"... Лабораторія повинна підтвердити, що вона може правильно застосовувати стандартні методи, перш ніж розпочати випробування або калібрування"*. У разі внесення істотних змін до методу, його треба верифікувати. Наприклад, якщо лабораторія замінює прилад на аналогічний новий, або ж переміщують устаткування.

Висновки

1. Дослідження (вимірювання) є основою світової науки.
2. Застосування термінів і понять має свої особливості у різних видах вимірювання.
3. Описи того, як треба робити вимірювання, різняться за рівнем деталізації, і найбільш повним описом є методика вимірювання, яка охоплює усі інші варіанти.

Питання для обговорення і самоперевірки

1. Дайте визначення поняття «метод дослідження» та «методика». Чим вони відрізняються? Наведіть приклади.
2. Коли проводять арбітражні дослідження?
3. Чим підтверджуючі методи відрізняються від скринінгових?
4. Наведіть приклади якісних, кількісних та напівкількісних методів дослідження.
5. Назвіть та дайте визначення метрологічним характеристикам методів дослідження.
6. Непевність вимірювання, її оцінювання.
7. Чи відрізняється процедури валідації та верифікації та поясніть чим саме?
8. Поясніть відмінність межі виявлення методу та селективності.
9. Правильність та прецизійність вимірювання, відтворюваність вимірів.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛИШКІВ ВЕТЕРИНАРНИХ ПРЕПАРАТІВ ТА ЗАБРУДНЮЮЧИХ РЕЧОВИН У ЖИВИХ ТВАРИНАХ, ПРОДУКЦІЇ ТВАРИННОГО ПОХОДЖЕННЯ ТА КОРМАХ

За результатами вивчення даного розділу навчального посібника студент має набути фахових компетентностей: здатність аналізувати загальні принципи, які застосовують до харчових продуктів і кормів загалом та безпечності харчових продуктів і кормів зокрема, на національному рівні та на рівні Європейського; здатність ідентифікувати та оцінювати відповідність харчових продуктів вимогам нормативно-правових актів, відомостям, наведеним в інформації для споживача або декларації виробника.

Державна служба України з питань безпечності харчових продуктів та захисту споживачів контролює рівень безпечності харчових продуктів шляхом проведення державного моніторингу, який проводиться щорічно з метою підтвердження безпеки продукції тваринного походження, яка вироблена в Україні і потрапляє за межі країни. Моніторингові дослідження розділені на дві державні програми: державний моніторинг залишкових кількостей препаратів та забруднюючих речовин у продукції тваринного походження та державний моніторинг захворювань тварин та птиці заразної етіології. Мета щорічного моніторингу – контролювати використання заборонених речовин, дотримання правил застосування ветеринарних препаратів, моніторинг розповсюдження забруднювачів навколишнього середовища, а також підтвердження благополуччя тварин, території, сировини та іншої продукції тваринного походження, яка підлягає переробці та вживанні людиною.

В основі здійснення моніторингу залишків лежить не факт виявлення перевищення залишкових кількостей речовини, а виявлення причини їх потрапляння в продукт. Тобто передбачається проведення розслідування по кожному випадку невідповідності. Директивою Ради Європи 96/23/ЕС «Про заходи моніторингу деяких речовин та їх залишків у живих тваринах та продуктах тваринного походження» передбачено, що кожна країна повинна розробляти власний національний план моніторингу для груп речовин, які аналізуються щорічно.

За результатами моніторингу встановлюють рівні і періодичність виявлення залишків контамінантів. Їх аналіз надає можливість вносити зміни в політику експорту та імпорту продуктів харчування.

За основу при розробці планів моніторингу прийнято Директиву 96/23 від 29 квітня 1996 року щодо заходів контролю окремих речовин та їх залишкових кількостей в живих тваринах та продуктах тваринного походження. Відповідно до цієї директиви визначено дві групи речовин (А і В), на присутність яких потрібно щорічно досліджувати продуктивних тварин (велику рогата худоба, свиней тощо) та продукцію тваринного походження (м'ясо, молоко, мед тощо), з урахуванням встановлених рівнів та частоти відбору проб.

Директива Ради 96/23/ЄЕС від 29 квітня 1996 року щодо заходів контролю окремих речовин та їх залишкового вмісту в живій худобі та продуктах тваринного походження визначає такі речовини:

ГРУПА А – Речовини, що мають анаболічну дію, та недозволені речовини

- (1) Стільбени, похідні стільбенів, їх солі та складні ефіри
- (2) Антитиреоїдні речовини
- (3) Стероїди
- (4) Лактони резорцилової кислоти, включаючи зеранол
- (5) Бета-агоністи
- (6) Складники, включені у Додаток IV Регламенту Ради (ЄЕС) № 2377/90 від 26 червня 1990 року

ГРУПА В – Ветеринарні препарати ⁽¹⁾ та забруднювачі

- (1) Антибактеріальні речовини
- (2) Інші ветеринарні препарати
 - (a) Антигельмінтики
 - (b) Антикокциди, в тому числі нітроїмідазоли
 - (c) Карбамати та піретроїди
 - (d) Заспокійливі засоби
 - (e) Нестероїдальні протизапальні препарати (NSAID)
 - (f) Інші фармакологічно активні речовини
- (3) Інші складники та речовини
 - (a) Хлоридно-органічні складники, включаючи Р_cВ_s
 - (b) Фосфорно-органічні складники
 - (c) Хімічні елементи
 - (d) Мікотоксини
 - (e) Барвники
 - (f) Інші

Метою плану моніторингу, згідно з Директивою Ради 96/23/ЄЕС, є дослідження та виявлення причин наявності залишкових кількостей контамінантів у продуктах тваринного походження на фермах, забійних пунктах, підприємствах з переробки риби тощо. Обсяг зразків, що

⁽¹⁾ Включаючи неліцензійні речовини, які можуть використовуватися для ветеринарних потреб.

відбираються, повинен враховувати, як мінімум такі критерії: обсяг виробництва, стать, вік, вид, системи відгодівлі тварин, інформацію щодо неправильного застосування або ж зловживання хімічними засобами тощо. Крім того, важливе значення при проведенні моніторингу відповідно до вимог Директиви 96/23 відіграє Рішення Комісії Євросоюзу від 12.08.2002 р. 2002/657/ЄС щодо застосування методів аналітичних вимірювань та інтерпретації результатів, а саме використання скринінгових та підтверджуючих методів. До підтверджуючих не можна віднести методи, в основі яких лежить хроматографічний аналіз без застосування спектрометричного визначення. План моніторингу забрудненості продукції тваринництва передбачає наявність інформації стосовно кількості тварин (за видами), груп речовин (А та В), переліку речовин, що визначаються, місця відбору проб, обсяг виробництва, повного описання зразків та досліджень, які будуть проводитися в межах області та окремо для кожного району, інформацію щодо лабораторій та установ, які беруть участь у реалізації плану моніторингу, детальну інструкцію щодо його реалізації та подачі результатів, отриманих у процесі, вичерпний перелік національних та європейських нормативних документів, які повинні бути враховані при розробці, впровадженні та функціонуванні системи моніторингу залишкових кількостей забруднювачів та ін. Програма моніторингу базуються на засадах таких європейських документів як Регулювання ЄС №178/2002 та №882/2004, Директиви Ради 86/363/ЕЕС, положеннях Рекомендацій Комісії ЄС №2006/26, які передбачають координацію програм моніторингу, спрямованих на встановлення відповідності МДР продукції тваринного походження. Програма моніторингу спрямована на реалізацію державної політики України у галузі безпеки продукції тваринного походження, контролю за залишками заборонених препаратів (групи А, згідно директиви ЄС96/23), що застосовувалися тваринам, а також пестицидів, забруднювачів довкілля (важких металів, нітратів, мікотоксинів, радіонуклідів тощо) (групи В) у харчовому ланцюгу – “від лану – до столу”.

Тема 2.1. Контроль залишкових кількостей гормональних препаратів та β-агоністів у продукції тваринництва та харчових продуктах

У сучасному промисловому птахівництві, тваринництві й рибництві при інтенсивних технологіях вирощування тварин, як порушення технологічних інструкцій, можуть застосовувати гормональні стимулятори росту й тиреостатики, у зв'язку бажанням виробника значно підвищити продуктивність.

Використання стимуляторів росту гормонального походження здатне значно збільшити виробництво м'ясної продукції, наприклад, телятини та яловичини – на 15 % лише завдяки використанню гормонів для збільшення росту тканин, що містять мало жиру у м'ясі великої рогатої худоби.

Гормони, які використовують для вирощування тварин: андрогенні (тренболон ацетат, тестостерон і етери), естрогенні (зеранол; 17 β -естрадіол та його етери), прогестогенні (меленгестрол ацетат; прогестерон).

Відповідно до Директиви Ради 96/22/ЄС від 29 квітня 1996 року про заборону використання в тваринництві певних речовин, що мають гормональну чи тиростатичну дію та β -речовин Державам-членам ЄС заборонено використання речовин, що мають естрогенну, андрогенну та гестагенну дію для відгодівлі сільськогосподарських тваринам. Проте їх застосування може бути дозволено у випадку, коли вони використовуються з терапевтичною метою або для зоотехнічного лікування.

Науковий Комітет з ветеринарних заходів, які стосуються здоров'я населення (SCVPH – Scientific Committee on Veterinary Measures relating to Public Health) 30 квітня 1999 року оприлюднив висновки щодо впливу гормональних залишків у м'ясі великої рогатої худоби та м'ясних продуктах на здоров'я людини. Головні висновки, по-перше, стосувались оцінки залишкової кількості гормонів, що поглинаються людиною та їх метаболітів, властивостей притаманних гормонам та епідеміологічним результатам. Наведено незаперечні докази та ідентифіковано ризик для споживача, що вживає продукти з різними рівнями гормонів (естрадіол 17 β , тестостерон, прогестерон, тренболон ацетат, зеранол та меленгестеролацетат). По-друге, вказувалося, що вплив цих шести гормонів на ендокринні, розумові, імунобіологічні, нейробиологічні, імунотоксичні, генотоксичні зміни та їх канцерогенні ефекти могли б бути передбачені для різних груп ризику. Відмічалося, що діти складають групу найбільшого ризику серед усіх схильних до ризику груп. По-третє, зазначалося, що внаслідок властивостей притаманних гормонам, та беручи до уваги результати епідеміологічних досліджень, неможливо встановити ніяких початкових рівнів, а в наслідок цього і норму щоденного споживання цих шести гормонів для застосовуються їх з метою стимулювання росту великої рогатої худоби.

Що стосується, зокрема, використання естрадіолу 17 β з метою стимулювання росту тварин, то за оцінкою SCVPH – органу, який уповноважений робити остаточні висновки, його потрібно розглядати як канцерогенну речовину, оскільки він спричиняє початковий та тривалий пухлинний ефекти, а дані доступні в теперішній час не надають можливості встановити кількісну оцінку ризику.

Комітет з ветеринарних лікарських препаратів (CVM) Європейського Співтовариства у грудні 1999 року, а також на засіданні Об'єднаного FAO/WHO Експертного Комітету з Харчових добавок (JECFA) у лютому 2000 року відмітив, що естрадіол 17 β спричиняє канцерогенний ефект, особливо після тривалого впливу та рівнів, які значно перевищують рівень необхідний для фізіологічної (естрагенної) реакції.

Що стосується інших п'яти гормонів (тестостерону, прогестерону, тренболон ацетату, зеранолу та меленгестеролацетату), то за оцінкою SCVPH, не зважаючи на доступну індивідуальну токсикологічну та епідеміологічну

інформацію, яка була прийнята до уваги, сучасний рівень знань не дає можливості встановити кількісну оцінку ризику для споживачів.

Беручи до уваги оцінку ризику та всю іншу відповідну доступну інформацію, зроблено висновок, що для досягнення відповідного рівня захисту від існуючих ризиків Співтовариства та, зокрема, здоров'я людини в умовах стандартного використання цих гормонів для стимулювання росту тварин і, як наслідок такого використання, споживання людиною їх залишків у м'ясі, тварин, до яких застосовані гормони для стимулювання росту, необхідно підтримувати довгострокову заборону встановлену в Директиві 96/22/ЄС щодо використання естрадіолу 17 β та тестостерону, прогестерону, тренболоніацетату, зеранолу та меленгестеролацетату.

Продукція, що містить ветеринарні препарати, небезпечна для здоров'я людини: стимулятори росту гормонального походження – тиреостатики, порушують нормальне функціонування щитоподібної залози й часто викликають алергію; стильбени (стероїдні гормони) можуть викликати порушення статевого дозрівання і репродуктивної функції, мають канцерогенну дію. Наприклад, зеранол, що широко використовувався як стимулятор анаболічної дії, заборонений у країнах ЄС оскільки має небезпеку ендокринного і канцерогенного ефекту, що порушує біологічні процеси.

Диетилстильбестрол належить до групи стильбенів – високоефективних синтетичних анаболічних стероїдів. Вони також мають значну естрогенну активність. Диетилстильбестрол і похідні естрогени можуть використовуватися у тваринництві як стимулятори росту. На противагу природним стероїдам вони довгий термін не руйнуються в печінці, тому їхні залишкові кількості зберігаються в продуктах забою. Доведено, що диетилстильбестрол має сильну канцерогенну дію на організм.

Виявлення значного рівня диетилстильбестролу в деяких продуктах для дитячого харчування стало стимулом для ухвалення рішення про заборону використання всіх стильбенів як речовин, що стимулюють ріст. Диетилстильбестрол викликає цілу низку важких негативних наслідків, виявлених у жінок, які приймали його під час вагітності, та їх дітей.

Використання стильбенів у тваринництві й птахівництві, імпорт і реалізація продуктів тваринного походження, що містять їхні залишкові концентрації, заборонені в країнах Європейського союзу. Застосування найнебезпечніших стимуляторів росту гормонального походження (тиреостатиків, стильбенів, синтетичних та природних стероїдних гормонів) з метою вирощування тварин суворо заборонено в переважній кількості країн і постійно контролюється уповноваженими органами державного ветеринарного нагляду відповідно до Директиви Ради 96/23/ЄС від 29 квітня 1996 року щодо заходів контролю окремих речовин та їх залишкового вмісту в живій худобі та продуктах тваринного походження.

У Європейському Союзі заборонено виробництво й імпорт м'яса та продукції, отриманих від худоби, вирощеної із застосуванням гормонів (табл.2.1.).

Таблиця 2.1. Перелік речовин, заборонених до використання як стимулятори росту

Класи сполук	Заборонені речовини
стильбен, похідні стильбену, їхні солі та ефіри	Гексоестрол, диенестрол, диетилстильбестрол
тиреостатичні речовини	Тіоурацил, метилтіоурацил, пропілтіоурацил, фенілтіоурацил, тапазол
естрадіол 17 β та його похідні компоненти	17 β -естрадіол, тестостерон, прогестерон, етинілестрадіол, метилтестостерон, тренболон, α -нортестостерон, нандролон, болденон, станозолол, меленгестрол, медроксипрогестерон
бета-агоністи	Кленбутерол, циматерол, сальбутамол тощо
Будь-які інші речовини, мають естрогенну, андрогенну або гестагенну дію.	

Методи оцінки можливих несприятливих ефектів у людей, що споживають такі продукти, включають аналіз кількостей гормонів. Спеціальні наукові дослідження спрямовані на виявлення низьких концентрацій гормональних компонентів у м'ясних виробах та вплив їх на дітей в препубертатному періоді, ентерогепатичну інактивацію, клітинні рецептори й медіаторні нерцепторні процеси і визначення можливого впливу на розвиток, ріст, фізіологічні функції у людини.

Особливо небезпечним є 17 β -естрадіол як канцерогенна речовина в деяких тканинах. Доведено, що деякі катехол-метаболіти можуть викликати вільнорадикальне ушкодження ДНК у клітині й тест-системах лабораторних тварин. Вважають, що класичний естроген-рецепторний посередник стимулює проліферацію клітин, які підтримують сприйняття.

Однак у різних країнах світу регулювання щодо використання гормонів дуже відрізняється. Так, у Європейському союзі існує повна заборона на їхнє використання на відміну від Сполучених Штатів Америки, де застосування деяких гормонів дозволено при дотриманні суворих умов. За повідомленнями у науковій літературі, в ЄС кількість гормонів, що нелегально використовують становить від 35-ти до 55-ти. У США дозволено офіційно застосовувати шість гормонів. Рівні залишків гормону, знайдених у яловичині, виробленої в США, в основному нижчі максимально допустимих норм, рекомендованих ЖЕСФА (Експертним комітетом з харчових добавок) Об'єднаної продовольчої і сільськогосподарської організації / Всесвітньої організації охорони здоров'я (FAO/WHO).

В ЄС заборонено застосування усіх стимуляторів росту гормонального походження під час вирощування великої рогатої худоби, за включенням таких гормонів, як тестостерон, 17 β -естрадіол, прогестерон, зеранол, тренболон, меленгестрол ацетату, які дозволені в якості добавок до кормів телиць. Дозволено також використовувати рактопамін – для свиней у США. Контроль

за цими препаратами суттєво відрізняється в ЄС і США. У ЄС введення гормонів тваринам до забою є порушенням, що регулюється спеціальними програмами інспектування. У США в програмах інспектування нормується максимально допустимий залишковий рівень у тканинах, уживаних у їжу, – м'язах, печінці, жировій тканині, нирках. Програми інспектування ЄС спрямовані на типові матеріали, зокрема сечі або волосся, які найкращі для того, щоб перевірити тварин на використання заборонених речовин, зокрема якщо тварини перебувають в умовах ферми. У разі забою тварин досліджують очі, жовч, кров, лише іноді печінку. Дані контролю зразків тканин тварин, яким незаконно вводили гормони, типово перебувають у діапазоні від кількох мікрограмів на кілограм (ppb) і до декількох десятків мкг/кг.

Експертний комітет з харчових добавок (JECFA) FAO/WHO і адміністрація з продовольства й наркотиків США (FDA) затвердили в 1988 р., що залишки гормонів, які виявляються в м'ясі від тварин, безпечні для споживачів. Однак, зважаючи на нещодавні наукові дослідження, зі спеціальним акцентом на рівнях естрадіолу у дітей у препубертатному періоді, експертний висновок JECFA відносно безпеки залишків естрадіолу в м'ясі базується на недоведених припущеннях і неадекватних наукових даних. Це може бути пов'язано з таким: 1) дані про рівні залишкових гормонів у м'ясі базувалися на дослідженнях, виконаних у 1970–80-х роках при використанні радіоімуннологічних методів, чутливість яких була дуже малою для того, щоб точно виміряти низькі рівні гормонів, знайдених у тканинах тварин, і були відчутні розбіжності між радіоімунними методами для виміру стероїдів; 2) подавалася лише обмежена інформація про кількість різних метаболітів стероїдів, незважаючи на факт, що метаболіти також можуть мати біологічну активність; 3) відсутні об'єктивні дані стосовно щоденних рівнів продукування стероїдних гормонів у здорових препубертатних дітей; 4) недооцінювалося можливе біологічне значення дуже низьких рівнів естрадіолу.

Для оцінки потенційного ризику споживання гормонів варто взяти до уваги й інші продовольчі продукти. Наприклад, з таким продуктом, як яйця споживають більше естрадіолу, порівняно з яловичиною, не зважаючи на те, тварина отримувала гормони легально чи нелегально: курячі яйця є головним джерелом 17α - і 17β -естрадіолу в щоденному харчуванні споживача.

Методи аналізу продукції тваринництва, затверджені відповідно до міжнародних узгоджених протоколів, є недостатніми, і перевірка тварини усе ще відіграє ключову роль в офіційній методології контролю на гормональні препарати.

Об'єднані зусилля науковців спрямовані на істотне поліпшення цієї ситуації, зокрема, удосконалення методів типу рідинної хроматографії-мас-спектроскопії для визначення залишкових гормональних препаратів у харчових продуктах тваринного походження.

Для скринінгу залишків гормональних препаратів використовується зручний і швидкий імуноферментний метод аналізу (ІФА, ELISA), який є офіційним методом контролю за продуктами тваринного походження, прийнятий в країнах Євросоюзу (Директива 93/257/ЕЕС) (Рис. 2.1.).

Таблиця 2.2. Допустимі рівні вмісту деяких препаратів у сировині тваринного походження у країнах ЄС

Гормональні препарати і стимулятори росту	Допустимий рівень, мкг/кг (мкг/л)	Мінімальна концентрація речовини, яку можливо визначити у біоматеріалі, ppb (мкг/кг чи мкг/л), ІФА
диетилстильбестрол	0	0,1 (м'ясо); 2 (жовч); 0,2 (сеча); 2,5 (корм)
кленбутерол	0,1 (м'ясо) 0,5 (печінка, нирки) 0,05 (молоко)	0,2 (сеча); 0,04 (м'ясо, печінка); <0,5 (очне яблуко)
зеранол	0	0,5 (м'ясо); 1,5 (сеча)
тестостерон	0,5 (кров)	0,05 (м'ясо); 0,02 (кров)
17 β -естрадіол	0,04 (кров)	0,05 (м'ясо); 0,02 (кров)
гестагени (ацетоксипрогестерон, медроксипрогестерон,	0	0,3 (жир)

Метод ІФА чи ELISA – тест (*enzyme linked immunoadsorbent assay*) – визначення за допомогою імуносорбентів, пов'язаних з ферментами) запропоновано у 1971 році Е. Енгвалл та Р. Перлманом для аналізу фракції імуноглобулінів G. Незалежно від них Ван Веємен і Р. Шурс ІФА досліджували естрогени.

Метод імуноферментного аналізу (ІФА) ґрунтується на двох принципових наукових відкриттях. Перше полягає в здатності ензимів і антитіл, ковалентно або нековалентно пов'язаних із твердою основою, зберігати свою функціональну активність, тобто розщеплювати субстрат (ферменти) і зв'язувати антигени/антитіла; друге базується на створенні комплексу антитіло-фермент (Ab-F) у вигляді кон'югата, що зберігає свою біологічну активність у розчині. Ab-F-кон'югати характеризуються найвищою специфічністю й чутливістю, що досягає 97–99 %.

Чутливість ELISA є не нижчою, ніж чутливість хроматографічних методів дослідження і придатний до аналізу залишку речовин у біоматеріалі. ІФА є простим, недорогим, швидким методом дослідження.

У 2002–2003 рр Державний Департамент ветеринарної медицини України затвердив методичні вказівки з кількісного визначенню гормональних препаратів у продовольчій сировині тваринного походження за допомогою тест-систем серії RIDASCREEN®.

Для тест-систем Ridascreen® 17B-Estradiol та Ridascreen® Testosteron розроблений та затверджений Стандарт Мінагрополітики України "Сировина і продукти тваринного походження. Метод визначення вмісту залишкових кількостей тестостерону та 17B-естрадіолу", СОУ 15-37-394:2006, зареєстровано ДП "УкрНДНЦ" за №32595752/1238 від 23.10.2006.

Одна й та ж сама методика пробопідготовки може використовуватися для аналізу шести гормонів (етинілестрадіол, естрадіол, метилтестостерон, тестостерон, 19-нортестостерон, тренболон).

Методи для контролю гормонів за допомогою тест-систем серії RIDASCREEN® затверджені Державним Департаментом ветеринарної медицини України.

Для прикладу наведемо визначення 17β-естрадіолу в м'ясі й сироватці крові тварин. В період статевого дозрівання тварин починається постійне вироблення 17β-естрадіолу. Процес триває до того періоду коли статева функція згасає. Зазвичай концентрація 17β-естрадіолу в плазмі телиць 1–2 пг/мл. Коли тварина вагітна або ж гормон використовували нелегально, вміст у плазмі крові може підвищуватись до 100–1000 пг/см³ (табл. 2.3.).

Таблиця 2.3. Характеристика тест-системи для визначення залишкових концентрацій 17β-естрадіолу в м'ясі та сироватці крові

Підготовка проб	Затрати часу	Чутливість визначення
М'ясо: гомогенізація, екстракція, центрифугування, переекстракція, випарювання, розчинність, твердофазна екстракція	Підготовка 10 проб – 1 год	М'ясо – 0.05 мкг/кг (50 ppt)
Сироватка крові: екстракція, виморажування, випарювання, розчинність	Аналіз (незалежно від кількості проб) 2.5 год	Сироватка крові – 0.02 мкг/л (20 ppt)
Перехресна чутливість, %		
17β-естрадіол		100
Естрадіол-3-бензоат		50
Тренболон		1
Інші речовини		<1

За однією методикою пробопідготовки виконується аналіз на 6 різних гормонів (естрадіол, етинілестрадіол, тестостерон, метилтестостерон, тренболон, 19-нортестостерон).

У табл. 2.4. представлено схему дослідження залишкових концентрацій кленбутеролу й інших β -агоністів у харчових продуктах і кормах.

Таблиця 2.4. Схема дослідження залишкових концентрацій кленбутеролу й інших β -агоністів в м'ясі, нирках, печінці, молоці, сечі, плазмі/сироватці крові, очному яблуці, кормах і волоссі

Специфікація:	RIDASCREEN®Clenbuterol	RIDASCREEN®FAST Clenbuterol
Формат:	Стріпована плашка, 96 лунок(12 стріпів по 8 лунок)	Стріпована плашка, 96 лунок (12 стріпів по 8 лунок)
Стандарти:	0 /100 / 300 / 900 / 2700 / 8100 нг/л	0 / 100 / 300 / 900 / 2700 нг/л
Пробопідготовка:	Сеча, плазма: без пробопідготовки М'ясо, нирки, печінка: очистка методом твердофазної екстракції Корми: екстракція, фільтрування, нейтралізація Волосся: відмивка, екстракція, очистка методом твердофазної екстракції Очне яблуко: гомогенізація, екстракція, центрифугування, очистка методом твердофазної екстракції	Сеча, плазма: без пробопідготовки М'ясо, нирки, печінка: очистка методом твердофазної екстракції Корми: екстракція, фільтрування, нейтралізація Волосся: відмивка, екстракція, очистка методом твердофазної екстракції Очне яблуко: гомогенізація, екстракція, центрифугування, очистка методом твердофазної екстракції
Затрати часу:	Пробопідготовка: сеча, плазма, сироватка крові – 10 хв, корми – близько 20 хв. М'ясо, нирки, печінка – близько 60 год, очне яблуко – близько 30 хв. Волосся – 3 дні Аналіз – 15+3 год.	Пробопідготовка: сеча, плазма, сироватка крові – 10 хв, корми – близько 20 хв. М'ясо, нирки, печінка – близько 60 год, очне яблуко – близько 30 хв. Волосся – 3 дні Аналіз – близько 1 год.
Поріг виявлення	Сеча 0,2 мкг/л Плазма, сироватка крові: 0,1 мкг/л Корми: 3 мкг/г М'ясо, нирки, печінка: 0,04 мкг/кг Очне яблуко: <0,5 мкг/кг Волосся: 1 мкг/кг	Сеча 0,2 мкг/л Плазма, сироватка крові: 0,1 мкг/л Корми: 3 мкг/кг М'ясо, нирки, печінка: 0,04 мкг/кг Очне яблуко: <0,5 мкг/кг Волосся: 1 мкг/кг

У табл. 2.5. представлено порядок дослідження залишкових концентрацій кленбутеролу м'ясі.

Таблиця 2.5. Схема визначення кленбутеролу в м'ясі за допомогою тест-системи RIDASCREEN®FAST Clenbuterol

Подріблення проби	1-2 хвилини
Екстракція 5 г наважки з 25 мл 0,05 М буферного розчину тріс	30 хвилин
Знежирювання з 15 мл н-гептану	5 хвилин
Центрифугування	5 хвилин
Повторне знежирювання та центрифугування	12 хвилин
Закислення хлоридною кислотою	1 година
Центрифугування	15 хвилин
Залуження супернатанту 300 мкл 1 М розчином натрію гідроксиду	15 хвилин
Додавання 4 мл 0,5 М розчину калію дигідрофосфату та інкубація за температури 4°C	мінімум 1,5 години
Центрифугування	15 хвилин
Доведення до кімнатної температури	1 година
Очищення за допомогою методу твердофазної екстракції	30 хвилин
Постановка ІФА	1 година
Зчитування результатів на ІФА-фотометрі (450 нм) або візуально.	
Обробка результатів аналізу	30 секунд
<i>Загальна тривалість аналізу біля 7 годин</i>	

Низькі концентрації гормональних препаратів також можна визначити методами тонкошарової хроматографії, газової хроматографії/мас-спектрометрії, рідинної хроматографії. Подібні методи є досить чутливими, проте потребують для проведення багато часу, і є вартісними, тому застосовуються як арбітражні, а не як експресні/моніторингові.

Державним Департаментом ветеринарної медицини України затверджені методичні рекомендації щодо визначення стероїдних гормонів та стильбенів в продукції тваринного походження та сечі за допомогою рідинного хромато-мас-спектрометра (ПВ.ДНДІЛДВСЕ 5.4-176).

2.2 Методи виявлення протимікробних препаратів у продукції тваринного походження, харчових продуктах та кормах

Залишки протимікробних препаратів у сировині та продукції тваринного походження регламентуються такими нормативними документами ЄС: Регламентом Комісії (ЄС) №37/2010, Директивою Ради №96/23/ЄЕС, Регламентом (ЄС) № 470/2009, САС/MRL 02 Комісією Кодекс Аліментаріус,

Рішення Комісії 2002/657/ЕС. На основі цієї нормативної документації в країнах Європейського Союзу розроблені плани моніторингових досліджень залишкових кількостей антимікробних препаратів у сировині й готовій продукції тваринного походження. Мета моніторингу полягає у виявленні причин наявності залишків антимікробних препаратів у живих тваринах та птиці, в продукції тваринництва, кормах а також у харчових продуктах. Кількість проб, які відбирають з метою досліджень, має враховувати критерії: стать, вік, вид, системи відгодівлі, обсяг виробництва, і обов'язково інформацію відносно несанкціонованого використання антимікробних препаратів тощо.

Продовольча сировина й харчові продукти тваринного походження, що реалізуються в країнах Євросоюзу та в Україні, повинні бути повністю вільні від залишків окремих антибактеріальних препаратів (наприклад, левоміцетину і нітрофуранів).

Ветеринарні препарати, що використовуються в терапевтичних цілях (стрептоміцин, пеніцилін, тетрациклін, сульфаметазин), застосовуються під суворим державним наглядом і за умови обов'язкової витримки тварин перед забоєм до повного виведення залишків ветеринарних препаратів з організму тварини.

Ці заходи необхідні у зв'язку з серйозною загрозою, яку проявляють багато ветеринарних препаратів для здоров'я людини при їх хронічному потраплянні. Наприклад, залишки антибіотиків і сульфаніламідів, що потрапляють в харчові продукти тваринного походження і далі, до організму людини, пригнічують мікрофлору кишківника, провокують дисбактеріоз, прояви алергічного характеру, вторинні грибкові інфекції, знижують опірність організму, можуть провокувати порушення функції нирок і кровотворних органів. Є відомості про гемотоксичні й канцерогенні властивості деяких сульфаніламідних препаратів, мутагенні й канцерогенні властивості виявлені також у нітрофуранів. Актуальним питанням залишається наявність антибіотиків в меді, молоці та інших харчових продуктах.

Левоміцетин (хлорамфенікол) володіє гемотоксичними властивостями і може викликати аплазію кісткового мозку (втрата можливості кровотворення) і, внаслідок цього, апластичну анемію, що супроводжується швидким зниженням рівня гемоглобіну і еритроцитів в крові. При розвитку явищ апластичної анемії молоді форми еритроцитів не виявляються не лише в крові, але й в пунктаті кісткового мозку.

Стрептоміцин володіє ототоксичними й нефротоксичними властивостями, викликає ураження слухового нерва (ототоксичність) і зв'язані з цим порушення слуху й вестибулярні розлади; при порушеннях функції нирок можливі також нейротоксичні явища. Особливо чутливі до стрептоміцину люди, що перенесли неврит слухового нерва, інфаркт, що страждають стенокардією, гіпертонією, хворобами печінки й нирок.

Споживання людиною продуктів, що містять залишкові кількості тетрациклінів, призводить до пригнічення мікрофлори кишківника, можуть провокувати дисбактеріоз, вторинні грибкові інфекції, прояви алергічного

характеру, викликати нудоту, рвоту, розлади функції кишківника, зміни слизових оболонок шлунково-кишкового тракту, зниження опірності організму і підвищує стійкість патогенних мікроорганізмів. Особливо чутливі до препаратів тетрациклінової групи вагітні, діти, люди, які страждають хворобами печінки й нирок.

В останні роки значно збільшилось використання хінолінів, в тому числі й фторхінолінів, в тваринництві для профілактики й лікування інфекційних захворювань при промисловому розведенні великої тварин, птиці, риби й креветок. Внаслідок цього в організмі сільськогосподарських тварин почали формуватись антибіотикостійкі мікроорганізми.

2.2.1 Методи визначення хлорамфеніколу

Хлорамфенікол (левоміцетин) – антибіотик широкого спектру дії, є досить високоефективним проти багатьох збудників інфекційних захворювань. Проте він заборонений задля використання у ветеринарній медицині рішенням WHO (Всесвітня організація охорони здоров'я) зважаючи на чисельні побічні ефекти препарату на людину. Наприклад, вчені встановили його здатність спричиняти апластичну анемію у людини. Так як вивчення препарату не встановило залежності між найменшою концентрацією, що є безпечною і концентрацією, яка може викликати захворювання, є досить висока ймовірність щодо того, що найменша концентрація хлорамфеніколу може спричиняти у людини захворювання, якщо у їх генотипі є підвищена чутливість до даного препарату. Один випадок із 40 тис. людей може мати генетично обумовлену підвищену чутливість до хлорамфеніколу. Особливу небезпеку препарат становить для дітей до 1 року. Треба враховувати, що хлорамфенікол може потрапляти до організму людини не тільки під час лікування, а й під час споживання харчових продуктів тваринного походження, отриманих від тварин, яким застосовували хлорамфенікол. Тому в ЄС і США а також більшості країн світу застосування хлорамфеніколу заборонено у ветеринарній медицині з метою лікування продуктивних тварин, у гуманній медицині його іноді можуть призначати, як вибіркового препарат (групи вибору).

Відповідно до наказу ДДВМ №23 від 04.04.02 року хлорамфенікол разом з іншими препаратами, визнаними WHO як небезпечні, був заборонений в Україні для використання продуктивним тваринам. На жаль лікування тварин це не єдиний шлях надходження хлорамфеніколу в продукцію тваринного походження, зокрема молоко. Не зважаючи на заборону є випадки використання препарату власниками молочних тварин, зокрема, з метою продовження терміну придатності молока. Цей антибіотик навіть у незначній кількості здатен призупинити ріст мікрофлори у молоці і та продовжити час до його скисання. Навіть четверта частина таблетки левоміцетину розчиненої у бідоні молока, може зробити непридатним об'єм значної ємності збірного молока. Нині створено систему контролю препарату в Україні, що діє згідно наказу.

До методів контролю вмісту в харчових продуктах тваринного походження є вимоги, які регламентуються мінімальною необхідною межею визначення

(МНМВ). Нині, враховуючи заборону щодо застосування хлорамфеніколу в нашій країні, значення МНМВ для цього препарату встановлено відповідно до рішення 2003/181/ЕС і становить 0,3 мкг/кг. Мікробіологічні методи контролю не забезпечують відповідної чутливості.

Вони є високочутливими під час контролю антибіотиків з групи бета-лактамів, проте не можуть бути використані для контролювання хлорамфеніколу. Результати досліджень показують що, і класичний мікробіологічний чотирьох лунковий метод з використанням тест-культури *B. subtilis*, і швидкі (прискорені) мікробіологічні методи дають можливість виявити залишкові кількості хлорамфеніколу лише 300–500 мкг/л.

Такі методи як хроматографічні (ВЕРХ/УФ і ТШХ) можуть виявляти необхідні кількості, якщо концентрувати зразки, до рівнів 2 мкг/мл та 10 мкг/мл відповідно, отже, ці методи також непридатні для контролювання вмісту залишкових кількостей хлорамфеніколу в харчових продуктах тваринного походження на відповідному рівні МНМВ.

Серед ряду скринінгових методів ІФА/ELISA найчутливіші та забезпечують нижню межу визначення хлорамфеніколу в пробах на рівні 0,05 мкг/кг, що є прийнятним і відповідає рівню мінімальної необхідної межі визначення та співпадає з чутливістю арбітражних методів РХ/МС/МС, проте є більш продуктивними, простотими у виконанні та мають меншу собівартість. Є ряд наукових робіт, що показують ефективність методу ELISA, також він є скринінговим офіційно регламентованим методом у країнах Євросоюзу.

Табл. 2.6 містить дані щодо використання методу ELISA з метою кількісного визначення хлорамфеніколу в різних матрицях (молоко, м'ясо, яйця, мед) з використанням фортифікованих зразків, які виготовлено додаванням різних концентрацій стандартних розчинів хлорамфеніколу до певних матриць.

Таблиця 2.6. Визначення хлорамфеніколу в модельних пробах меду, молока, яєць та м'яса методом ІФА/ELISA

№ зразків	Стандартна кількість хлорамфеніколу в матриці мкг/кг (л)	Отримані результати мкг/кг(ppb)			
		мед	молоко	яйця	м'ясо **
1	4,00	5,20	-	-	3,2 5
2	1,00	1,20	-	-	1,1 2
3	0,50	0,67	0,42	0,59	0,4 9
4	0,20	0,19	0,27	0,17	0,3 2
5	0*	0,06 4	0,12	0,22	0,1 4

*- негативний контрольний зразок; **- м'яз курчат (грудний).

Дослідження методом ІФА/ELISA проб, що містили матриці певних харчових продуктів тваринного походження, свідчить, що найбільші значення нульової проби відзначають під час аналізу сухого молока і молочних продуктів. Порівняльні дослідження зроблені у ДНДКІ й інших акредитованих лабораторіях із використанням підтверджуючих методів РХ/МС/МС показав високий рівень достовірності результатів під час засьлювання методу ІФА/ELISA. Табл. 2.7 показує порівняльні дані результатів аналізу зразків сухого молока. Дані свідчать про кращу збіжність результатів двох методів в середньому діапазоні калібрувальної кривої та здатність надійно виявляти зразки вміст хлорамфеніколу в яких перевищує мінімальну необхідну межу визначення.

Таблиця 2.7. Порівняльні дані результатів визначення хлорамфеніколу в сухому молоці (мкг/кг), отриманих методом ІФА/ELISA у різних лабораторіях і підтверджена методом РХ/МС/МС

№ зразків	ELISA (ДНДКІ)1	ELISA (ДНДКІ)1	ELISA (R-biopharm)1	ELISA (R-biopharm)2	PX/MC/MC (R-biopharm)	CHARM (PIWet) **
1037	0,62	0,73	0,63	0,65	0,7	-
1037A*	-	-	0,55	0,68	-	>0,3
1036	3,22	3,29	3,44	3,31	-	-
1036A*	-	-	3,06	3,32	-	>0,3
1035	3,05	3,2	2,84	2,54	5,9	-
1035A*	-	-	2,76	2,97	5,5	>0,3

*- відібрані повторно проби з арбітражних;

** - Державний інститут ветеринарії, Польща, м. Пулави;

1- дослідження виконане тест-набором серії 4333А;

2- дослідження виконане тест-набором серії 04134.

Метод РХ/МС/МС відповідно до вимог європейського законодавства є арбітражним, якщо контролюють препарати, заборонені до використання чи незареєстровані субстанції.

Під час перевірки арбітражним методом результатів отриманих скринінговим методом ІФА/ELISA встановлено, що різниці між результатами у відсотках, одержаними скринінговим методом та методом підтвердження, не перевищують 18%, що повністю відповідає встановленим вимогам щодо методів (2002/657).

Скринінгові методи доцільно використовувати на різних ланках контролю за вмістом залишків хлорамфеніколу. Зокрема, на етапах первинного контролю відповідно до принципів НАССР, для кількісного контролю в системі державних лабораторій ветеринарної медицини (встановлення відсутності в продуктах та сировині залишків хлорамфеніколу, що не потребує

підтвердження негативного результату). Тільки у випадках отримання позитивного результату необхідно застосовувати підтверджуючий метод РХ/МС/МС, що може однозначно встановити кількісний вміст залишкових кількостей хлорамфеніколу за критеріями однакового часу виходу хроматографічних піків аналіту та стандарту, наявністю батьківського мас-іону, не менше трьох продукт мас-іонів, які відповідають стандарту і їх кількісним співвідношенням на рівні стандартних зразків.

Для тест-системи Ridascreen® Chloramphenicol розроблений та затверджений Стандарт Мінагрополітики України "Молоко. Метод визначення вмісту залишкових кількостей хлорамфеніколу", СОУ 15-37-398:2006, зареєстровано ДП "УкрНДНЦ" за №32595752/1241 від 23.10.2006.

2.2.2 Методи визначення залишкових кількостей інших антибактеріальних препаратів у продукції тваринного походження та харчових продуктах

Нині в лабораторній практиці найчастіше використовують такі *скринінгові методи визначення залишків антимікробних препаратів у продукції тваринного походження та харчових продуктах*:

- мікробіологічні,
- імунологічні (ензимні),
- хроматографічні тощо.

2.2.2.1 Мікробіологічні методи

Особливу увагу приділяють **мікробіологічним методам**, зокрема, *методу серійних розведень, дифузії в агар та диско-дифузійному*. Ці методи мають найбільше значення, оскільки лише прямий вплив антибіотиків на мікроорганізми дає можливість виявити антимікробну активність. Мікробіологічні методи досить дешеві, прості у виконанні та забезпечують отримання результату в короткі терміни. Вони дають можливість встановити наявність у продукції антимікробних речовин на рівні МДР або рівнях, що перевищують МДР.

Наразі мікробіологічні методи є базовими методами у лабораторіях під час промислового виробництва антибіотиків, оцінки чистоти та активності антибактеріальних препаратів. Українські фахівці у своїй роботі більшу перевагу надають саме мікробіологічним методам, а не інструментальним, зважаючи на простоту, доступність та низьку вартість аналізу. Згідно з принципом мікробіологічних методів речовина визначається не за якоюсь абстрактною фізико-хімічною величиною, а безпосередньо за антимікробною активністю. Найпростішими з техніки виконання є методики виявлення антибіотиків за реєстрацією пригнічення росту бактерій у рідкому середовищі – метод серійних розведень або на поверхні агаризованого середовища – принцип якого полягає в здатності антимікробних речовин дифундувати у поживне середовище і викликати затримку росту тест-мікроорганізму. В якості тест-культур використовують спеціально підібрані спороутворюючі та вегетативні непатогенні та умовно патогенні форми мікроорганізмів. Для тетрацикліну –

Bac. cereus ATCC 11778, для стрептоміцину – *Bac. micoides* ATCC 537, для пеніциліну – *Mc. luteus* ATCC 9341, а для цинкбацитрацину – *Mc. flavus* ATCC 10240 з утворенням зон затримки росту навколо лунок із досліджуваною пробою. Чутливість методу згідно “Методических указаний по определению остаточных количеств антибиотиков в продуктах животноводства” (№ 3049–84) з визначення залишкової кількості антибіотиків у продуктах тваринництва для тетрацикліну – 10 мкг/кг, стрептоміцину – 500 мкг/кг, пеніциліну – 10 мкг/кг, для цинкбацитрацину – 20 мкг/кг. Крім цього методу в Україні впроваджують нові мікробіологічні методики з визначення залишкової кількості антибіотиків.

Принцип *дифузійного методу* полягає в здатності антимікробних речовин дифундувати в поживне середовище, інокульоване тест-мікроорганізмом, і спричиняти зони інгібування росту тест-мікроорганізму. Діаметр цих зон прямо пропорційний логарифму концентрації антибіотика у межах застосовуваних його концентрацій. Цей метод є достатньо об'єктивним, ґрунтується на використанні стандартних штамів мікроорганізмів. Мікробіологічні методи відіграють важливу роль, так як є простими у виконанні, високочутливими, масовими у використанні, дешевими і такими, що не потребують для проведення контролювання використання дорогих приладів та тест-систем. В роботі використовують легкодоступні витратні матеріали, обладнання, наявні у звичайній мікробіологічній лабораторії. До того ж цей метод можуть використовувати лабораторії на виробництві для скринінгу присутності залишкової кількості антимікробних препаратів у продукції тваринництва.

Мікробіологічний дифузійний метод визначення залишкових кількостей антибіотиків у свіжому м'ясі (4-х чашковий). Цей метод призначений для дослідження свіжого м'яса на пеніциліни – 10 мкг/кг, сульфаніламідів – 500 мкг/кг, аміноглікозиди – 500 мкг/кг, макроліди – 500 мкг/кг. Метод базується на здатності антибактеріальних субстанцій, які потенційно можуть міститися у свіжому м'ясі, дифундувати в агарове середовище зі спорами тест-культур і перешкоджати їхньому росту, що призводить до утворення прозорих зон гальмування їхнього росту. В якості тест-культур використовують спеціально підібрані спороутворюючі та вегетативні непатогенні та умовно патогенні форми мікроорганізмів: *Bac.subtilis* ATCC BGA, *Mc. luteus* ATCC 9341, які володіють високою чутливістю до вище згаданих груп антибіотиків, добрим потенційним ростом на характерних поживних середовищах з утворенням суцільного газону і чітко окресленою зоною затримки росту в радіусі дифузії антибіотика в агарове середовище. Цей метод призначений для дослідження свіжого м'яса, отриманого від продуктивних тварин.

Мікробіологічний дифузійний метод визначення залишкових кількостей антибіотиків у свіжому та замороженому м'ясі (6-х чашковий) (за СОУ 15-37-402:2006) Цей метод базується на затримці росту тест-культури в агаровому живильному середовищі як наслідок дифузії в нього антимікробної речовини, якщо її залишки присутні у свіжому та замороженому м'ясі. Оцінку дифузії антибіотика в агарове живильне середовище визначають за діаметром зон затримки росту мікроорганізму. В якості тест-культур використовують спеціально підібрані спороутворюючі та вегетативні непатогенні та умовно

патогенні форми мікроорганізмів *Bacillus subtilis* BGA, *Micrococcus luteus* ATCC 9341, *Bacillus cereus* ATCC 11778 та *Escherichia coli* ATCC 11303, які володіють високою чутливістю до шести груп антибіотиків (пеніциліни – 10 мкг/кг, аміноглікозиди – 500 мкг/кг, макроліти – 500 мкг/кг, сульфаніламід – 500 мкг/кг, тетрацикліни – 500 мкг/кг та фторхінолони – 10 мкг/кг) (табл. 3.8), добрим потенційним ростом на характерних живильних середовищах з утворенням суцільного газону і чітко окресленою зоною затримки росту в радіусі дифузії антибіотика в агарове середовище.

Нині дуже серйозною перепоною для користування згаданими засобами техніки визначення антибіотиків є присутність практично в усіх об'єктах супутньої мікрофлори, нечутливої до низьких концентрацій антибіотиків, що може призводити до псевдонегативних результатів аналізу. Щоб хоч якось запобігти цій проблемі були розроблені експрес-методи – методики з використанням окисно-відновних індикаторів, зміна кольору яких вказує на концентрацію антибіотика, що, своєю чергою, призвело до різкого зростання трудомісткості аналізу і ймовірності втрати чутливості методу (табл. 2.8.).

Таблиця 2.8. Оцінка чутливості антибіотиків мікробіологічними методами дослідження

Назва антибіотику	ОД/г/мл	Мкг/кг
Тетрациклін	0,01	10
Стрептоміцин	0,5	500
Пеніцилін	0,01	10
Гризін	0,5	500
Цинкбацитрацин	0,02	20
Пеніциліни (пеніцилін G)	0,01	10
Аміноглікозиди (стрептоміцин)	0,5	500
Макроліти (еритроміцин)	0,5	500
Сульфаніламід(сульфаметазин)	0,5	500
Пеніциліни G	0,1	100
Сульфаметазин	0,5	500
Стрептоміцин	0,5	500
Еритроміцин	0,5	500
Хлортетрациклін	0,5	500
Ципрофлоксацин	0,1	100

Суть *прискореного (експрес) методу* базується на інактивуванні антибіотиком дегідрогеназної активності тест-культур в рідкому поживному середовищі. До дегідрогеназ відносять ферменти, які активують процеси дихання у живих клітинах. Пошкодження дегідрогеназ може призводити до змін в окислювально-відновлювальних процесах й загибелі клітини.

Висока чутливість цих ферментів до несприятливих впливів використана для виявлення пошкоджуючого дії антибіотика на різні тестові культури. У

методі використовується здатність клітин тестових культур відновлювати метиленовий синій в анаеробних умовах. За умови, що антибіотик володіє цитотоксичною дією, клітини тестових культур втрачають здатність відновлювати метиленовий синій. Цей барвник відіграє одночасно роль акцептора водню і індикатора, що дозволяє робити висновки про вплив дію антибіотиків на клітинні дегідрогенази за певний час. Дані порівняльного вивчення експрес-методу з загальноприйнятим (дифузії в агар) свідчать про високий ступінь кореляції (коефіцієнт $R=0,84-0,93$ з ймовірністю 99,9 %). Перевага експрес-методу полягає в можливості отримання відповіді через 4–5 год, відносній простоті і значній економії живильного середовища.

Методика може бути здійснена як в якісному, так і в кількісному варіанті, для цього при підрахунку концентрації виявленого забруднення використано титраційний принцип, що дещо полегшує постановку аналізу в баклабораторіях і дозволяє отримати достовірні результати без побудови стандартної кривої або розрахунку за таблицями активності антибіотиків. Лабораторний контроль, що дозволяє виявити безпосередні джерела забруднення, вживати заходів, що знижують контамінацію продуктів і, відповідно, ризик для споживачів, доцільно, головним чином, здійснювати у первинній ланці отримання тваринницької продукції: на молочно-товарних фермах, птахофабриках, забійних та м'ясопереробних цехах господарств тощо, сільськогосподарських підприємствах, які отримують і переробляють продовольчу сировину тваринного походження. Готова тваринницька продукція також повинна контролюється шляхом відбору на молокопереробних заводах, м'ясокомбінатах, птахопереробних заводах.

В 1980 р. в ЄС був запропонований загальний мікробіологічний скринінг-метод «EU-for plate method» (Bogaerts & Wolf, 1980). Цей метод включав в себе дослідження на 4 чашках Петрі із різними показниками рН твердого (щільного) поживного середовища та різними тест-культурами мікроорганізмів, а саме *Bacillus subtilis* BGA (ATCC 6633), *Micrococcus luteus* ATCC 9341 за новою назвою *Kocuria rhizophila* ATCC 9341 (Tang & Gillevet, 2003). Скринінг-метод здійснюється шляхом нанесенням на поверхню поживного агарового середовища невеликих шматочків м'яса або нирок. Але в 1990 році, в зв'язку з появою офіційних процедур з визначення мінімально допустимих рівнів для харчових продуктів тваринного походження, було з'ясовано, що «EU-for plate method» (ЕС, 1990) за своєю чутливістю не може забезпечити виявлення залишкових кількостей антимікробних препаратів на рівні встановлених МДР.

На заміну було запропоновано інші скринінг-методи дифузії в агар «Calderon, Gonzalez, Diez, & Berenguer, 1996»; «Ferrini, Mannoni, & Aureli, 2006»; «Gaudin et al., 2004»; «Myllyniemi et al., 2001»; «Okerman et al., 2001». Проте недоліком цих методів лишається те, що вони не забезпечують потрібної альтернативи, оскільки є трудомісткими за пробопідготовкою.

Більш вдалою практичною альтернативою став скринінг-метод «New Dutch kidney test (NDKT)». З 1988 року NDKT був законодавчо запропонований для визначення залишкових кількостей антимікробних препаратів для проведення моніторингу в Нідерландах. Скринінг-метод включав проведення дослідження

на одній чашці Петрі з щільним поживним середовищем та тест-культурою *Bacillus subtilis* BGA (ATCC 6633), а також та з використанням паперових дисків, просочених нирковою рідиною, в якій, як правило, кумулюється велика концентрація залишків антимікробних препаратів в організмі (Nouws, 1981). Проте нещодавно доведено, що NDKT також не здатний забезпечити виявлення антимікробних препаратів на рівні мінімально допустимому рівні (МДР). Зараз вдосконалено та розроблено новий скринінговий мікробіологічний метод щодо визначення залишкової кількості антимікробних препаратів у продукції тваринного походження – це «A new microbial screening method for the detection of antimicrobial residues in slaughter animals: The Nouws antibiotic test (NAT-screening)». «NAT-screening»-тест був валідований та затверджений відповідно до 2002/657/EC [15, 16] та акредитований за Dutch Accreditation Council в ISO 17025. З березня 2004 року «NAT-screening» замінює NDKT метод при проведенні досліджень відповідно до плану державного моніторингу, згідно до Council Directive 96/23/EC (1996). Чутливість цього методу відповідає МДР нормативних документів ЄС та дає можливість визначати антибіотики 6 груп та сульфаніламідні препарати. Метод розроблений за аналогією NDKT, в якості матриці для дослідження використовують ниркову рідину та рідину зразка для дослідження. Цей метод п'ятичашковий, заснований на принципі дифузії в агар антимікробних препаратів. До того ж цей метод дозволяє досліджувати велику кількість проб, вимагає мінімальну кількість часу та розхідних матеріалів. Додатковою перевагою є те, що «NATscreening» забезпечує ідентифікацію залишкових кількостей антимікробних препаратів до групи, тим самим полегшуючи підтвердження методом рідинної хроматографії

На сьогодні існують такі методи виявлення залишків антибіотиків та інших антибактерійних речовин у молоці: мікробіологічні; ензимні; хроматографічні тощо.

У лабораторній практиці частіше застосовують мікробіологічні методи якісного визначення присутності антибіотиків та інших гальмуючих речовин у молоці. Їх використовують під час приймання молока на підприємствах та в молочних продуктах (пастеризоване, стерилізоване питне молоко, згущені молочні консерви, сухе знежирене та незбиране молоко). Принцип цих методів полягає в стримуванні росту тестового штаму мікроорганізму речовинами, що містяться в досліджуваному зразку під час 2-3 годинної інкубації його в термостаті або нагрівальному блоці. В якості тестового мікроорганізму використовують *Bacillus stearothermophilus* var. *calidolactis* C-953. Наявність антибактерійних речовин визначаються на підставі зміни кислотності або потенціалу оксидоредукційної основи. Якісне визначення антибіотиків відбувається методом дифузії в агаровий гель. Якщо досліджуване молоко містить гальмуючі речовини, не спостерігають росту тестового мікроорганізму і не виявляють зміни кольору показника. У випадку відсутності антибіотика в молоці, виявляють зміну кольору показника в результаті росту тестового мікроорганізму і зміну кислотності. Мікробіологічні методи застосовують у наступних тест-системах: Полютест (виробник – Польща), Копан-тест (Італія), Дельвотест (Нідерланди), MRL-пошуковий тест та брильянтовий чорний

редукційний пошуковий тест (БРТ) (виробник – Німеччина). Це комерційні тест-системи для проведення досліджень на виявлення антибіотиків та інших інгібувальних речовин у молоці. Вони відрізняються простотою виконання та низькими одноразовими витратами, широким спектром чутливості до антибіотиків та інших інгібувальних речовин, а також незначними вимогами відносно обладнання лабораторії (використовується звичайне лабораторне обладнання). Тест-системи Полютест, Копан-тест, Дельвотест та БРТ-тест мають чутливість на рівні 10 мкг/кг для хлорамфеніколу.

Лікування молочного стада від різноманітних захворювань викликає появу залишкових кількостей препаратів у молоці протягом певного періоду часу. Висока концентрація таких залишків не бажана як з точки зору здоров'я людей, так і з технологічних вимог, специфічних для молокопереробної промисловості, так і для виробників молока, які повинні домагатися виключити потрапляння залишків лікувальних препаратів у молоко. Виходячи з цього компанія “Гіст – Брокадес” розробила тест на виявлення залишкових кількостей антибіотиків та сульфамідних препаратів у молоці. Цей тест отримав патентовану назву Дельвотест. Перевагами цього методу є надійність та точність; дуже висока чутливість до пеніцилінових речовин; достатньо висока чутливість до більшості інших антибактеріальних речовин (29 антибіотиків та 11 інгібуючих речовин, в тому числі мийних); простота виконання та легкість отримання результатів; тривалий термін зберігання та придатності.

Дельвотест® SP, T – це інгібіторний тест, основний на дифузії у середовищі агара бактерій *Bacillus stearothermophilus* з рН-індикацією. Дельвотест може бути використаний для дослідження, окрім молока, інших (рідких) продуктів на наявність антибіотиків: відновленого молока, знежиреного молока, молока, що пройшло теплову обробку, сироватки. В принципі також можуть тестуватися молоко від інших видів тварин (овець, кіз, буйволиць), вершки, йогурт, шоколадне молоко, креми тощо, а також сеча, сік сирого м'яса, сироватка крові.

Чутливість Delvotest® T представлена у табл. 2.9. Цей список не є вичерпним.

Тест чутливий до багатьох інших антибіотиків і сульфаніламідів. Найкраща чутливість тесту досягається при використанні контрольного часу (3 години $\pm$ 15хвилин). Немає істотних відмінностей між пластинами і ампулами.

БРТ-ТЕСТ – Brilliant Black Reduction Test (BRT) – мікробіологічний тест з визначення залишкових кількостей антибактеріальних засобів й інших інгібіторів молока. Він представлений мікротитрувальним стрипованим планшетом з комірками, що заповнені желеподібним агаризованим середовищем з рН-індикатором Bromocresol Purple, спорами термофільних стрептококів *Bacillus Stearothermophilus* (підвид *Calidolactis C953*), глюкозою. Тест можна використовувати без процедур підготовки, він готовий до використання.

Таблиця 2.9. Чутливість Delvotest® Т, (мкг/кг)

Клас антибіотики	Антибіотик	MRL	ССВ (ppb)	
			ампула	пластина
Пеніциліни	Амоксицилін	4	4	4
	Ампіцилін	4	4	3
	Пеніцилін G	4	2	2
	Клоксацилін	30	6	5
	Оксацилін	30	30	30
Тетрацикліни	Окситетрациклін	100	100	80
	Хлортетрациклін	100	150	152
	Тетрациклін	100	70	75
	Доксициклін	(0)	50	40
Сульфонаміди	Сульфаметазин	100	135	150
	Сульфатіазол	100	40	30
	Сульфаметоксин	100	40	40
	Сульфадіазин	100	40	50
Макроліди	Тілмікосін	50	60	60
	Тилозин	50	35	35
	Еритроміцин	40	160	150
Аміноглікозиди	Неоміцин	1500	60	110
	Гентаміцин	100	65	80
	Канаміцин	150	1010	1310
	Стрептоміцин	200	400	400
	ДН Стрептоміцин	200	800	800
	Спектиноміцин	200	2010	1850
Цефалоспорини	Цефепірин	60	6	5
	Цефтіофур (пур)*	100	20	20
	Цефоперазон	50	40	40
	Цефалексин	100	30	20
	Цефкуном	20	40	40
Інші	Лінкоміцин	150	220	180
	Хлорафенікол	(0)	4100	3080
	Триметоприм	50	110	130
	Рифаміксин	60	40	30
	Дапсон	0	30	35

Його застосовують з метою дослідження пастеризованого чи незбираного, а також сухого молока від кіз, овець, корів у вигляді.

БРТ-ТЕСТ — MRL-Screening Test ESL пропонується у двох форматах: пробірковий та мікропланшетний.

До тестової пробірки (лунки) вносять 100 мкл зразка, що досліджується. Пробірка (лунка) зі зразком інкубується у термостаті (або на водяній бані) при температурі $64 \pm 0,5$ °C протягом 2,5–3 годин. Після завершення інкубації візуально зчитують кольорову реакцію.

Проводиться візуальна оцінка ступеню забарвлення середовища у пробірці (лунці). Наявність жовтого (жовто-зеленого) кольору свідчить про відсутність, або незначну (допустиму) концентрацію антибіотиків (інгібіторів) у дослідному зразку. Якщо середовище залишилося фіолетового кольору, або незначно змінило колір, це свідчить про наявність у зразку антибіотиків (або інших інгібувальних речовин) у концентраціях, що перевищують максимально допустимі рівні (МДР). Для зручності інтерпретації пропонується кольорова шкала.

БРТ-ТЕСТ має високу чутливість до антибактеріальних препаратів у концентраціях, набагато нижчих ніж максимально допустимих.

До тест-систем виявлення антибіотиків у молоці, принцип аналізу яких ґрунтується на мікробіологічному методі належать також Milchtest MT 96[®], HARM[®] ROSA MRL тощо.

Charm ROSA-тест заснований на технології ROSA (Rapid One Step Assay – швидкість за рахунок однієї робочої операції). Цей метод дозволяє визначати максимально допустимий рівень антибіотиків у молоці (MRL) на рівні вимог ЄС, а також чинного законодавства Австралії, США й інших країн. Тест у продажу з 1998 року. Charm ROSA-тест можна застосовувати для аналізування коров'ячого, овечого та козиного молока сирого, пастеризованого або сухого (після відновлення).

Суть методу визначення залишків антибіотиків групи бета-лактамів у молоці з використанням тест-системи Charm ROSA-тест полягає у тому, що на тестовій смужці відбувається зміна кольору ліній. Тестова смужка оброблена бактеріальним рецептором, що має здатність зв'язуватися з антибіотиками бета-лактамного ряду. Культура бактерій в основі рецептора, за температури 56 ± 1 °C розмножується та виділяє кислоти. Це в свою чергу впливає на зміну pH. Тоді, на тестовій смужці з'являються лінії з різною інтенсивністю кольору, яка залежить від наявності або відсутності у пробі молока інгібіторів бета-лактамної групи.

Важливою характеристикою мікробіологічних методів є низька селективність тест-культур до досліджуваних антибіотиків. Дуже важко (якщо це взагалі можливо) підібрати культуру мікроорганізмів, чутливу тільки до одного антибіотика, і навпаки – для визначення кожного з антибіотиків можна використати кілька тест-культур. Таким чином, чутливість тест-культури до кількох антибіотиків можна назвати не недоліком, а перевагою перед інструментальними методами.

2.2.2.2 Ферментні (ензимні) методи

До скринінгових методів відносять також ферментні (ензимні) методи визначення залишкових кількостей антибіотиків.

Метод імуоферментного аналізу (ІФА) відомий за його англomовною аббревіатурою, як ELISA (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay), нараховує більше тридцяти різновидів, відмінність між якими визначається за схемою взаємодії антитіл з антигеном, послідовністю виконання окремих процедур та складом реагентів, які використовуються для аналізу. Однією з модифікацій цього методу є гетерогенний твердо-фазний конкурентний аналіз. Така модифікація методу частіше використовується в комерційних тест-системах, які представлені на світовому ринку аналітичних засобів контролю показників безпеки продуктів харчування та кормів для тварин. Імуоферментний метод аналізу належить до скринінгових методів, які використовуються для виявлення у зразку субстанції чи класу субстанцій на очікуваному рівні у значній кількості проб, з метою встановлення невідповідності проби показникам безпечності і якості.

Ефективне застосування методу ІФА описано в ряді наукових джерел та регламентовано для застосування як офіційний скринінговий метод у країнах ЄС (Рішення Комісії 2002/657/ЄС від 12 серпня 2002 року, що імплементує Директиву Ради 96/23/ЄС щодо характеристик аналітичних методів та інтерпретації результатів). Разом із тим, для більш чіткого обмеження кількості неправдивих/підозрілих зразків, цей метод потребує фахової оцінки одержаних результатів. Висока специфічність і селективність методу ІФА, залежить від здатності специфічних антитіл з'єднувати лише досліджуваний аналіт. Проте, іноді, може бути неспецифічне зв'язування антитілами компонентів матриці проби та одержання хибних результатів, що обумовлено біологічною природою антитіл до даного аналіту. З метою виключення подібних результатів, завжди необхідно проводити попередню оцінку придатності нових методик на типових матрицях, в яких у подальшому буде проводитись дослідження, та статистичну обробку одержаних результатів для визначення їх відповідності нормативно встановленим критеріям оцінки методу

В основі процедури аналізу лежить взаємодія антигенів з антитілами. Планшет, що входить до складу набору, сенсibilізований антитілами, специфічними до певних антибіотиків (рис. 2.3.). Аналіз виконується таким чином: стандартні розчини певного антибіотику та дослідні зразки дозуються у лунки планшета, потім до них додають розчини, які містять кон'югат з антибіотиком і ферментом. При інкубації планшета протягом визначеного часу молекули антибіотика, які містяться в пробах чи стандартних розчинах, а також молекули кон'югату антибіотика з ферментом зв'язуються з антитілами антибіотика на поверхні планшета (конкурентний імуоферментний аналіз).

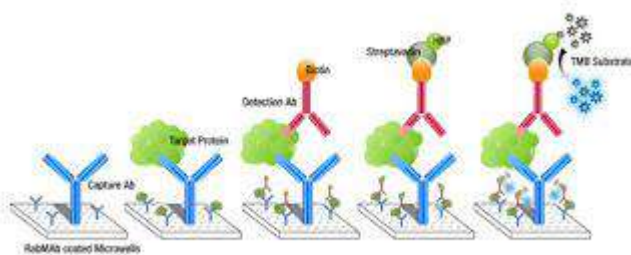


Рис. 2.3. Схема імуноферментного аналізу

На стадії промивання з лунок планшета видаляються вільні молекули кон'югату антибіотика з ферментом. У лунки вноситься комбінований розчин субстрату (водню карбамід-пероксид) з хромогеном (тетраметилбензидином). Під час інкубації та хімічної реакції субстрату та хромогену, у якому ферментний фрагмент молекули кон'югату, зв'язаний на поверхні лунки, діє як каталізатор, утворюються продукти реакції, що мають забарвлення. Через певний час розвитку кольорової реакції, коли безбарвний хромоген забарвлюється у блакитний колір, до лунок додають стоп реагент, при цьому змінюється колір розчину з блакитного на жовтий. Оптична щільність у лунках, що вимірюється на спектрофотометрі (рідері) за 450 нм, обернено пропорційна концентрації антибіотику в досліджуваних пробах. Для належного проведення ІФА важливо щоб була певна концентрація кон'югату. Визначення оптимальної концентрації кон'югату при створенні тест-системи є важливим завданням виробництва. За умови надто високої концентрації кон'югату відзначають його надлишкове неспецифічне зв'язування з носієм, тоді значно підвищуються значення, включаючи підвищення фону. При занадто низьких концентраціях кон'югату чутливість аналізу може помітно знижуватися в результаті уповільненого перетворення субстрату на продукт.

Переваги ІФА: високочутливий, точний експрес-метод, специфічний, стандартизований (оцінка реакції відбувається автоматично). Застосовують як скринінг-метод з метою кількісного визначення низьких концентрацій антибактеріальних препаратів. Метод має також *недоліки*: необхідність дотримуватися високих стандартів щодо чистоти посуду та наконечників, якості дистильованої води і навіть мікроклімату приміщень. При недотриманні цих вимог можуть з'являтися хибні результати. Потрібен підготовлений персонал та спеціальне обладнання, а також дорогі тест-системи.

Розроблені комерційні тест-системи для виявлення антибактеріальних препаратів у продукції тваринного походження.

Набір **RIDASCREEN® Penicillin** для виявлення антибіотиків пеніцилінової групи (β -лактами). β -лактами об'єднують групу антибіотиків з β -лактамним кільцем. За хімічною структурою ці антибіотики поділяють на декілька підгруп, основними з яких є пеніциліни, цефалоспорини і карбапенеми. Комісією ЄС прийнятий Регламент №37/2000, що встановлює максимально допустимі рівні для семи пеніцилінів у продуктах тваринного походження і складає: 50 мкг/кг – для м'язової тканини та печінки (курятина, свинина, яловичина), 4 мкг/кг – для молока.

Набір RIDASCREEN® Penicillin складається зі стріпованої плашки – 96 лунок (12 стріпів по 8 лунок), стандартів Lyophilisat (8 ng Ampicillin) for reconstitution, 0 ppb (zero standard), 0.125 ppb, 0.25 ppb, 0.5 ppb, 1 ppb, 2 ppb

Підготовка зразків включає процедури розведення для молока та сироватки крові, гомогенізація, екстракція, центрифугування, розведення для м'яса. Час інкубації – 1 год. 30 хв.

Межа виявлення: у молоці – 0,2 мкг/кг; у сироватці крові – 0,4 мкг/кг, у м'ясі – 2,6 мкг/кг.

У ветеринарній медицині з антибіотиків, що належать до групи β -лактамів, стрептоміцин є одним із найбільш широкоживаним для лікування маститів. Залишки стрептоміцину можуть, таким чином, потрапляти в продукти тваринного походження, якщо не дотримуватись настанови з використання препаратів. Високі концентрації стрептоміцину викликають і нефротоксичну дію. Низькі концентрації, виявлені в продуктах, можуть викликати алергії, пригнічують кишкову мікрофлору і сприяють виникненню стійких патогенних штамів мікроорганізмів.

Згідно норм ЄС для стрептоміцину дозволені MRLs (максимально допустимий рівень) для м'яса і молока (м'язи і печінка – 500 ppb, для нирок – 1000 ppb і для молока – 200 ppb). Для меду Німеччина встановила ліміт 20 ppb.

Набір **RIDASCREEN® Streptomycin** – тест-система для ІФА в комплекті з необхідними реагентами для виявлення залишкових концентрацій стрептоміцину в м'ясі, печінці, меді й молоці.

Методика, що використовується з метою контролю стрептоміцину за допомогою тест-системи RIDASCREEN® Streptomycin затверджена Державним Департаментом ветеринарної медицини України.

Межа виявлення у молоці – 0,010 мг/л, меді – 0,005 мг/кг, м'ясі, печінці – 0,025 мг/кг:

RIDASCREEN® Enro/Cipro – призначений для виявлення залишкових концентрацій енро/ципрофлосаксину в молоці, м'ясі (яловичина, свинина, баранина, курей, індиків), рибі та креветках.

RIDASCREEN® Sulfonamide – тест-набір для імуноферментного аналізу, застосовується для кількісного аналізу залишків сульфонамідів у яйцях, рибі, креветках, м'ясі (курятину та свинину), меді й молоці.

Затверджені Державним Департаментом ветеринарної медицини України методики для контролю залишкових кількостей антибіотиків у продукції тваринного походження та харчових продуктах за допомогою тест-системи RIDASCREEN® Enro/Cipro, RIDASCREEN® Sulfamethazin RIDASCREEN® Tetracyclin.

Наявність тетрацикліну у продуктах харчування тваринного походження обмежується нормативно-правовими актами ЄС у таких межах: у м'язах – 100 мкг/кг, у печінці – 300 мкг/кг, у нирках – 600 мкг/кг, у молоці – 100 мкг/кг і в яйцях – 200 мкг/кг.

Розроблені також інші тест-системи ІФА для контролю залишкових кількостей антибіотиків у продукції тваринного походження та харчових продуктах.

Таблиця 2.10. Чутливість методів для визначення залишкових кількостей антибактеріальних препаратів у меді, мкг/кг

Назва методу за міжнародною аббревіатурою	Вміст залишкових кількостей субстанцій/груп									
	тетрацикліни		нітрофуран		стрептоміцин		метронідазол		сульфатіазол	
	Межі визначення	min	Межі визначення	min	Межі визначення	min	Межі визначення	min	Межі визначення	min
LC/MS/MS	1,0–5,0	5,0	0,3–0,5	0,5	5,0–10,0	5,0	0,05–0,2	0,2	1,0–3,0	2,0
ELISA	3,0–5,0	5,0	0,2–0,5	0,5	3,0–5,0	5,0	0,1–0,2	0,2	2,0–3,0	2,0

min – мінімальні кількості залишків, визначення яких забезпечують методи.

2.2.2.3 Метод радіо-імуного аналізу

Також для визначення антибіотиків у продукції тваринництва використовують Charm. Charm-тест був розроблений Стенлі Е. Шармом, який в 1979 році запатентував принцип роботи цього тесту. З 1987 року фірмою Charm Sciences випускається модифікований формат тесту Charm II – універсальний рідинний сцинтиляційний лічильник (LSC) з люмінометричною системою. Він діє на основі радіоактивно помічених рецепторів зв'язування (антитілазв'язуючий аналіз). Принцип тесту ґрунтується на конкуренції між поміченими радіоактивними атомами ^{14}C або ^3H антибіотиками чи сульфаніламидами та присутніми у продукції тваринництва залишками антибіотиків, при зв'язуванні їх з рецепторами.

Коли в пробу, що містить антибіотик, додають поєднувальний реагент, антибіотик зв'язується із чутливими ділянками бактеріального рецептора. Це перешкоджає зв'язуванню поміченого антибіотика [^{14}C] або [^3H] з активними центрами рецептора. Отже, чим більша кількість зв'язаного поміченого радіоактивними ізотопами [^{14}C] або [^3H] антибіотика, тим менше антибіотика в пробі.

Вимірюваною величиною є кількість зв'язаних радіоактивно помічених речовин. При дослідженні, наприклад, молока, вільного від залишкових кількостей антибіотиків з рецепторами зв'язуються тільки радіоактивно мічені

атоми інгібіторів, тому на лічильнику фіксується найвища кількість імпульсів. При дослідженні молока, в якому є залишкові кількості антибіотиків, кількість виміряних імпульсів відповідно спадає. Для визначення кінцевого результату ("позитивний" або "не знайдено"), порівнюється кількість імпульсів за хвилину з попередніми калібрувальними вимірюваннями приладу.

Комерційно доступними є тест-набори Charm II для антибіотиків (бета-лактамів, сульфонамідів, антибіотиків тетрациклінового ряду, аміноглікозидів та макролідів, хлорамфеніколу), афлатоксинів, пестицидів, лужної фосфатази тощо.

До комплекту входять аналізатор CHARM II, принтер, інкубатор INSTRONIC 2, центрифуга, робоча станція (підставка для піпеток, міксер, дозатор, таймер, коробка для відходів).

CHARM II здатний виявити речовини, що відносяться до однієї і тієї ж групи антибіотиків, в концентраціях нижче встановленого безпечного рівня, який відповідає максимально допустимому рівню (MRL) і меж CODEX.

2.2.2.4 Метод флуоресцентного імуноаналізу

Система Parallax beta-lactam – це швидкий тест, розроблений та запатентований у США, який ґрунтується на так званій SPFIA-технології ("твердофазний флуоресцентний імуноаналіз"). Тест-система виявляє бета-лактамі антибіотики (клоксацилін, цефепірин, пеніцилін G і цефтіофур), сульфаніламід (сульфаметазин, сульфатіазол, сульфадиметоксин), антибіотики тетрациклінового ряду.

Проба молока вводиться у луночку системи, в якій знаходяться помічені флуоресцент-кон'югатом антитіла. Тут проходить перший етап інкубації, антитіла зв'язуються з антибактеріальними засобами, якщо ті присутні у молоці. Потім молоко втягується в капіляри тест-картриджа, які покриті відповідними антибактеріальними засобами. Решта вільних антитіл можуть тепер зв'язатися з антибактеріальними засобами в капілярах під час двохвилинного інкубаційного періоду. Автоматично після промивки, картридж вставляється в зчитувач, в якому зв'язані флуоресцент-кон'югатом антитіла під дією лазерного променя флуоресціюють. Визначається інтенсивність флуоресценції, яка використовується для розрахунку результатів. Чим вищим є ступінь флуоресценції, тим менше антимікробних речовин містилося у пробі.

Мінімальна чутливість для виявлення антибіотиків у коров'ячому молоці пеніциліну – 3,2 мкг/кг, ампіциліну – 2,9 мкг/кг, амоксициліну – 3,6 мкг/кг.

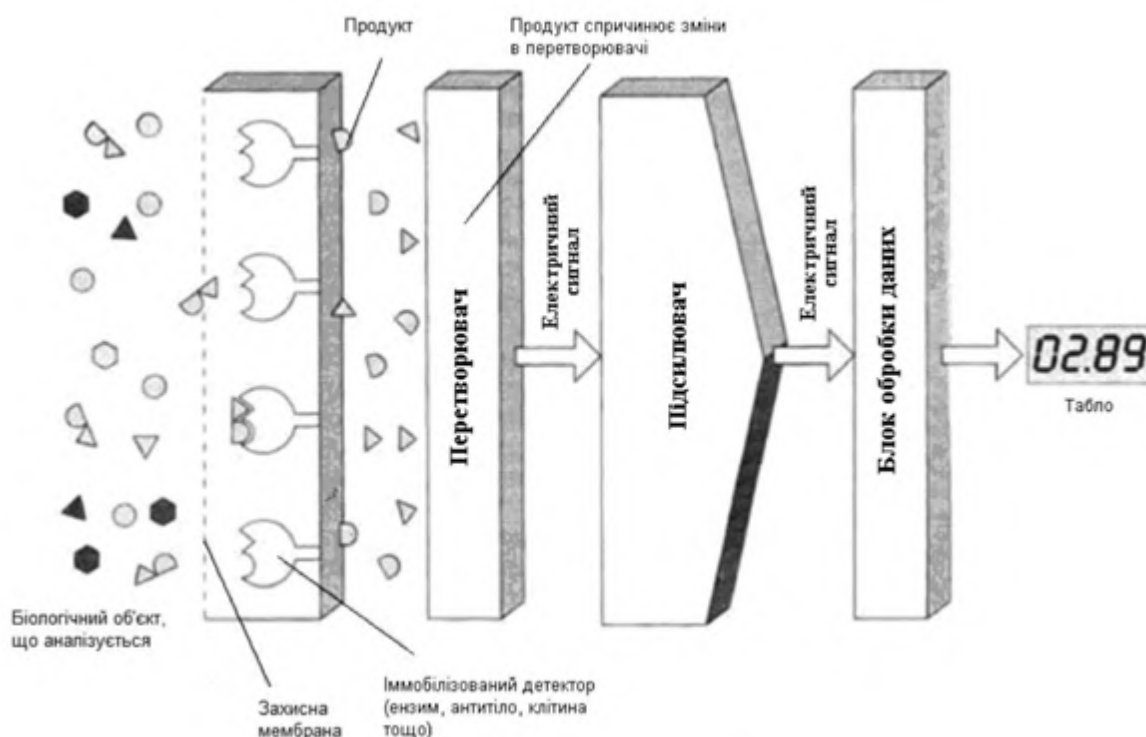
2.2.2.5. Біосенсорний метод

Останнім часом дедалі більшої актуальності набуває біосенсорика. Біосенсорні технології активно використовують у біохімії та молекулярній біології. Розроблення хімічних та біохімічних сенсорів належить до напрямів, що визначають розвиток сучасної аналітичної хімії. Основна відмінність сенсорних технологій від традиційних підходів інструментального аналізу – їх

орієнтація на отримання кінцевого продукту – сенсора, що дозволяє проводити якісний та кількісний аналіз у реальному масштабі часу та з мінімальною додатковою пробопідготовкою. Досягнення в нанотехнології дозволили створювати мініатюрні багатофункціональні біосенсиори, біочіпи. Порівняно із традиційними методами аналізу біосенсорний метод може мати ряд важливих переваг, таких як простота, швидкість аналізу, низька вартість, висока чутливість та селективність.

Біосенсиори – це комбінації біологічних компонентів (антитіла, лектини, ДНК або клітин) і фізичних компонентів.

Біосенсиори належать до молекулярних сенсорів і тому мають у складі поверхню, яка селективна до речовини, яку визначають. Поверхня розташована неподалік перетворювача або інтегрована у перетворювач, який передає сигнал про взаємодію між поверхнею та речовиною, що визначається (рис 2.4.).



**Примітка: Продукт — продукт, що утворюється при взаємодії біологічного об'єкту з детектором*

Рис.2.4. Біосенсор з біологічним перетворювачем (детектором): антитіла, клітини, ензими тощо

Є спільний елемент біосенсорів різних типів незалежно від методу, за допомогою якого його розпізнають або різновиду трансдюсера, який використовується в аналізуванні з метою забезпечення селективності до певної речовини, яку визначають. Це компонент, який є біорозпізнавальним, імобілізованим на поверхні перетворювача, де проходить детектування. Важливою вимогою до біорозпізнавальних компонентів є те, що вони мають ідентифікувати лише один біологічний об'єкт з числа багатьох інших. Такій

вимозі відповідають: антитіла; ензими; рецептори; нуклеїнові кислоти; тканини; клітини. У табл. 2.11. представлено характеристики біосенсорів.

Таблиця 2.11. Характеристики різних біосенсорів

Характеристика	Charm ROSA-тест	Charm II	Parallux	ІФА	Immunomat"
Межа детектування	Нижча регламентованих МДР для ЄС				
Необхідні стандарти	позитив стандарт	позитив та негатив стандарти	позитив та негатив стандарти	позитив та негатив стандарти	не потрібні
Технічне забезпечення (прилади)	Інкубатор, зчитуючий та інтерпретуючий результати прилад	Нагрівальний блок, центрифуга, вортекс, вимірювальний пристрій, принтер	Сканер, зчитуючий та інтерпретуючий результати прилад	Рідер, вошер, центрифуга, комп'ютер зі спеціальним програмним забезпеченням, принтер	Зчитуючий та інтерпретуючий результати прилад
Калібрування	Щоденно	Щоденно	Щоденно	Дозатори калібруються щотижнево	Перед серією вимірювань
Об'єм проби	300 мкл	5 мл	400 мкл	50 мкл	1 мл
Зберігання стандартів у сухому вигляді	0–7 °C	0–4,4°C	0–29 °C	0–4°C	
Зберігання стандартів у відновленому вигляді	0–7 °C – 2 доби, – 15°C – 2 міс.	0–4,4 °C – 3 доби, – 15°C – 2 міс.	0–7 °C – 8 діб	–15 °C – 1 міс.	-
Тривалість досліджу	8 хв.	15–20 хв.	4 хв.	2,5–3 год.	3 хв.
Температура проби	0–7 °C	0–7 °C	0–29 °C	15°C	Кімнатна температура

Принцип роботи **біосенсору „Immunomat“** – перетворення біохімічних або біофізичних процесів (зв'язування антиген-антитіла) в електричний сигнал, який підсилюється і передається для оцінки в електронний блок вимірювання.

Принцип тесту заснований на непрямій конкуренції за зв'язування між антигеном та антитілами (антибактеріальними субстанціями молока і міченими антитілами системи). Вимірюваний сигнал генерується за допомогою додавання хемі-люмінесцентного субстрату, при цьому в результаті, каталізованої пероксидазою, екзотермічної реакції перексиду водню з люміналом генерується світло. Випромінювання обернено пропорційне концентрації антибіотику в молоці. В даний час за допомогою Immunomat можна досліджувати молоко на залишки бета-лактамів, сульфаніламідів, аміноглікозидів та макролідів.

Munich MCR 3 – біосенсор, здатний виявити антибіотики, які найбільш широко використовуються для лікування продуктивних тварин, безпосередньо в сирому молоці (без підготовки зразка) протягом декількох хвилин. Прилад розробили професори, доктори Е. Märthbauer та Р. Nießner (Німеччина). Прилад визначає 14 антибіотиків (відповідні значення MRL (в мкг/л) відповідно до Регламенту ЄС 37/2010 наведені в дужках):

- сульфонамід – сульфаметазин (100) і сульфадіазин(100);
- бета-лактаміних – пеніцилін G (4), ампіцилін (4), флоксацилін (30) і нафцилін (30);
- цефалоспорин – цефепірим (60) і цефтіофур (100);
- аміноглікозид – стрептоміцин (200), неоміцин В (1500) і гентаміцин (100);
- полікетидний – еритроміцин А (40) і тилозин (50);
- фторхінолон – енрофлоксацин (100).

Принцип вимірювання біосенсора MCR 3 ґрунтується на взаємодії між специфічним антитілом і відповідним антибіотиком (рис. 2.5., 2.6.).



Рис. 2.5. Munich MCR 3

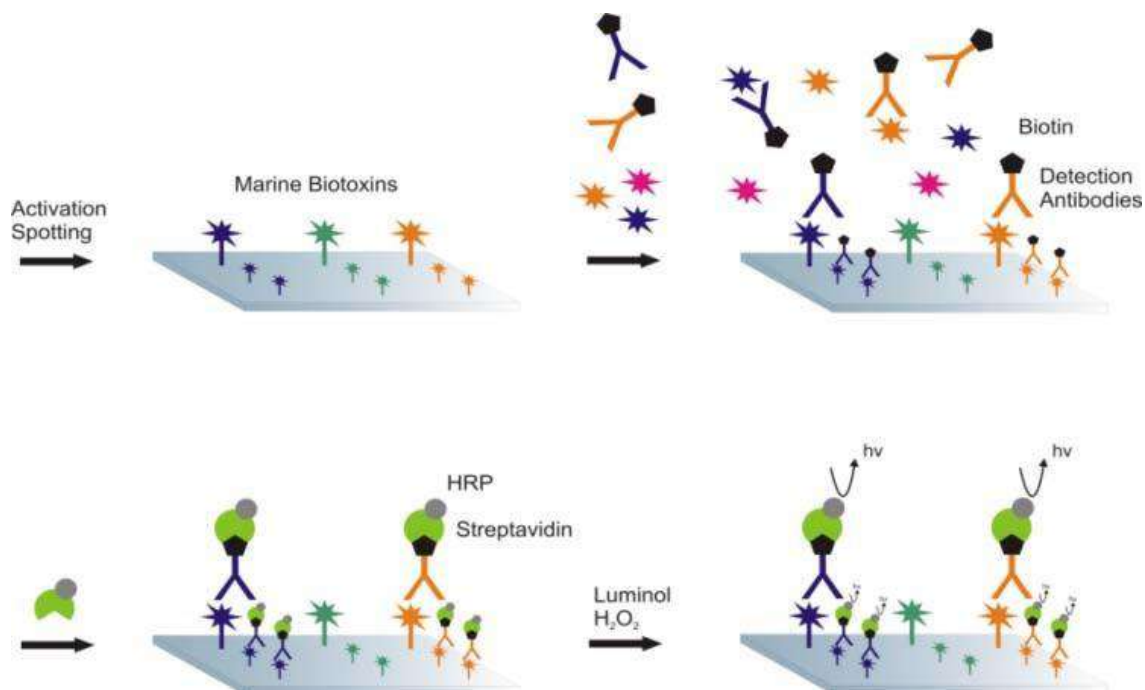


Рис. 2.6. Визначення антибіотиків з використанням біосенсора Munich MCR 3 (www.mpr-bayern.de)

Аналітичні результати з MCR 3 може бути досягнуто в три етапи. На першому етапі, суміш з антитіл змішується зі зразком досліджуваного молока. ці антитіла специфічно реагують з антибіотиком. Якщо антибіотик присутній в молоці, відповідне антитіло буде зв'язуватися з відповідним антибіотиком в зразку молока.

На другому етапі, реакція відбувається на скляній поверхні мікročіпа. На чіпі 14 антибіотиків були сформовані в невеликі плями, розташовані у вигляді сітки (масив) на кожному чіпі (рис. 2.7). Суміш антитіла молоко пропускають через чіп, і незв'язані в молоці антитіла реагують з антибіотичними плями на скляній поверхні чіпа.

Якщо антибіотик присутній в зразку молока, антитіла з реакційної суміші будуть вже зв'язані з конкретним антибіотиком. В залежності від концентрації антибіотика в зразку, антитіла, можуть не зв'язуватися або зв'язуватися в меншій кількості з відповідним антибіотиком на поверхні скла.

На третьому етапі, зв'язані антитіла на поверхні скла стають видимими при додаванні іншого антитіла, яке випромінює світло за рахунок хімічної реакції, що може бути виміряне за допомогою програмного забезпечення.

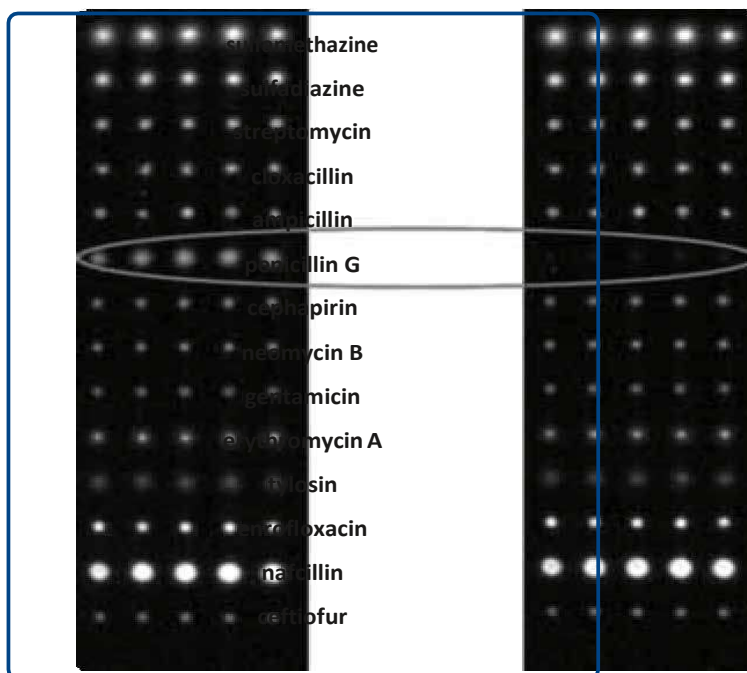


Рис. 2.7. Оцінювання наявності антибіотиків біосенсором Munich MCR 3 (www.mpr-bayern.de)

Плями, більшість антитіл яких зв'язані, світяться найяскравіше. Якщо антибіотик присутній в молоці, менше антитіл доступні для зв'язування з антибіотиком на чіпі, це зумовлює менше світіння і відповідно пляма буде здаватися темніше. При дуже високій концентрації антибіотиків світіння буде відсутнє. Світіння плями на чіпі мікрочіпів записується камерою і ідентифікуються з використанням програмного забезпечення. Це дозволяє не тільки довести, що антибіотик присутній в зразку молока, але і визначити його кількість.

Аналіз даних здійснюється за допомогою програмного забезпечення, який вимірює інтенсивність світла і розраховує концентрацію антибіотика в пробі молока. Для того, щоб забезпечити точність кожного аналізу, кожен антибіотик тестується п'ять разів на кожному чіпі. Процедура тестування займає всього близько шести хвилин. Після аналізу чіп може бути регенерований до 100 разів. MCR 3 не тільки підтверджує наявність інгібіторів в молоці, а й конкретно визначає концентрацію антибіотику, що дозволяє визначити джерела забруднення (табл. 2.12.).

Також серед **біосенсорів** для виявлення антибіотиків в молоці розроблені оптичні біосенсиори на **SPR принципі** ("поверхневого плазмонного резонансу"). Виявлення ґрунтується на вимірюванні коливального збудження вільних електронів на дуже тонких плівках благородних металів.

Таблиця 2.12. Результати визначення концентрацій деяких антибіотиків у інгібітор-позитивних пробах молока БРТ MCR 3 та HPLC-MS, мг/л методами

Назва антибіотиків	BRT	MRL	HPLC-MS	MCR 3
Penicillin G	≥ 4	4	3,9	3,8
Penicillin G	≥ 4	4	4,3	6
Penicillin G	≥ 40	4	29,5	22
Penicillin G	≥ 800	4	976	833
Penicillin G	≥ 16	4	14,9	15
Cloxacillin	≥ 30	30	21,1	25
Cloxacillin	≥ 30	30	34,1	37
Cloxacillin	≥ 60	30	105	102
Cloxacillin	≥ 300	30	281	265
Cloxacillin	≥ 300	30	274	200

Поверхневий плазмонний резонанс (ППР) – явище коли порушується повне внутрішнє відбиття на межі поділу двох середовищ: більш та менш оптично щільного. В процесі утворення поверхневого плазмонного резонансу більша частина енергії падаючого на поверхню металевої плівки світла чутливого елементу ППР-сенсору перетворюється в енергію плазмонів, внаслідок чого інтенсивність відбитого від її поверхні світла різко спадає. В результаті електричне поле даної хвилі спадає за експонентою у напрямку, який перпендикулярний межі поділу. Метод вимірювання на основі ППР найбільш ефективний, так як не потребує використання міток і видає результат у реальному часі. Як і більшість різноманітних сенсорів, біосенсиори складаються з власне чутливого хімічного або біологічного елементу, чи первинного перетворювача, і сполученого з ним фізичного перетворювача, який призначений для формування вихідного сигналу, що забезпечує реакцію чутливого елемента на присутність певного аналіту. Аналітичні системи, які використовують явище ППР для реалізації функції такого перетворювача, знайшли широке застосування під час дослідження високоспецифічних біомолекулярних реакцій («біорозпізнавання»). До них належать реакції фермент-субстрат, антиген-антитіло, рецептор-ліганд (роль ліганда можуть відігравати молекули ферментів, гормонів, нейромедіаторів), а також взаємодії молекул фармакологічних препаратів або токсинів з відповідними мішенями. Найбільш розповсюджена оптична конфігурація, яка застосовується у біосенсорах на основі ППР, схематично показана на рис. 8.

Вона складається з призми внутрішнього відбиття з нанесеною на робочу поверхню плівкою золота (~50 нм). У такій системі, що називається конфігурацією Кретчмана, електромагнітне випромінювання, спрямоване на робочу поверхню під певним кутом так, як показано на схемі, і поляризоване у

площині падіння (р-поляризоване), призводить до збудження поверхневих плазмонних хвиль. Експериментально вимірюється кут відбиття (резонансний кут). Значення резонансного кута залежить від показників заломлення призми та зовнішнього середовища, а також від наявності на поверхні металу покриття, показник заломлення якого відрізняється від показника заломлення зовнішнього середовища (рис. 2.8.).

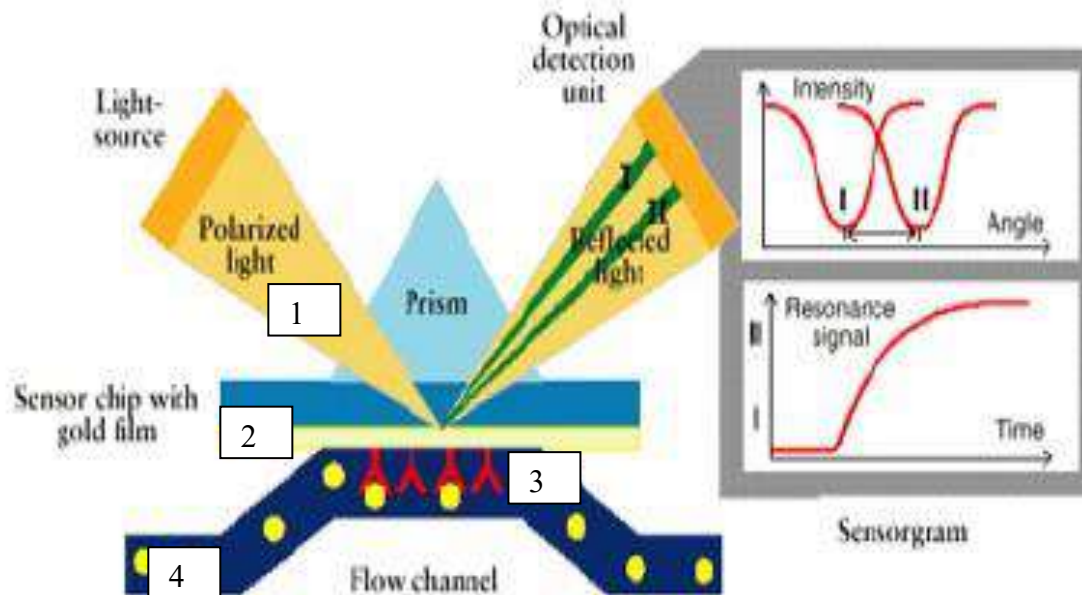


Рисунок 2.8. Схема оптичного біосенсору на основі явища поверхневого плазмонного резонансу [http://www.rci.rutgers.edu]. Світло, яке проходить через прозоре середовище 1 з високим показником заломлення, падає на тонку металеву плівку 2, на яку нанесений чутливий шар ліганду 3. З лігандом взаємодіють молекули аналіту 4.

З метою створення біосенсору на основі такої конфігурації на поверхні металевієї плівки утворюється прошарок біочутливих молекул (ферментів, антигенів, антитіл тощо), нанесених (іммобілізованих) хімічним шляхом з використанням сучасних технологій. Робоча поверхня призми контактує із пробою, якою може бути, наприклад, певна біологічна рідина. У випадку якщо в рідині є молекули, які можуть селективно зв'язуватися з іммобілізованим біочутливим шаром, проходить процес ефективного збільшення товщини молекулярного покриття на поверхні плівки золота. В експерименті це викликає зсув кута відбиття у вимірювальній системі в сторону зростання кутів (у науковій літературі, присвяченій поверхневому плазмонному резонансу, залежність зсуву кута часто називають резонансною кривою). Розрізняють дві великі групи рецепторів: на основі ферментів і на основі антитіл. ППР сенсори з біорецептором на основі антитіл називають ще «ППР іммуносенсором». Рецептор – це шар органічних молекул, які вибірково взаємодіють з частинками (аналітом – молекулами), концентрацію яких необхідно виміряти у розчині.

На рис. 2.9. відображено схему зсуву кривої ППР за наявності аналіта.

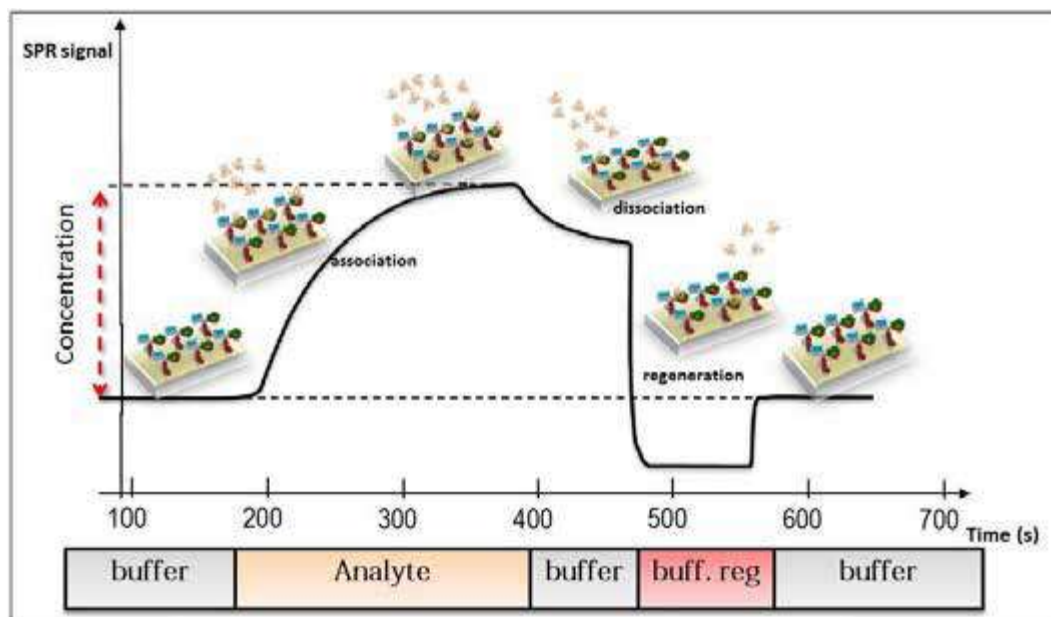


Рисунок 2.9. Типова сенсограма SPR-сенсору показує оптичний відгук в залежності від часу проходження дослідження [за Charles T. Campbell]. Вимірювання резонансного кута починають в чистому буфері з іммобілізованими антитілами за часу 0. Через 100 с вводять досліджувану пробу; 300 с – канал промивається чистим буфером, а при 420–520 с початкову поверхню регенерують.

2.2.2.6 Хроматографічні методи

Рідинна хроматографія – це такий вид хроматографії, де рухомою фазою\елюентом є рідина. Нерухома фаза – твердий сорбент або твердий носій з нанесеною на його поверхню рідиною чи гелем. Є колонкова рідинна хроматографія, (через колонку з нерухомою фазою проходить порція розділюваної суміші речовин у потоці елюента під дією сили тяжіння чи тиском), і тонкошарова рідинна хроматографія, де елюент переміщується по плоскому шару сорбенту нанесеному на металеву фольгу або скляну пластинку під дією капілярних сил, вздовж пористої полімерної плівки, по поверхні циліндричної керамічної чи кварцевої палички, по смужці хроматографічного паперу. Є також метод тонкошарової рідинної хроматографії під тиском (елюент прокачують крізь шар сорбенту, який затиснутий між пластинами).

Високоєфективна рідинна хроматографія (ВЕРХ) один з ефективних методів аналізу, що відповідає міжнародним вимогам, який можна використовувати як скринінговий, так і як підтверджуючий метод. При визначенні залишкових кількостей антимікробних препаратів користуються такими методами, як LC-UV (метод рідинної хроматографії з ультрафіолетовим детектором), LC-MS (метод рідинної хроматографії з мас-спектрометричним детектором), LC-MS/MS (метод рідинної хроматографії з подвійним мас-спектрометричним детектором).

Варіантами високоєфективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) є мікроколонкова хроматографія на наповнених колонках невеликого діаметру та

капілярна хроматографія на порожніх і наповнених сорбентом капілярних колонках. Рідинною хроматографією також вважають гідродинамічну хроматографію, де відсутня нерухома фаза. В даному випадку швидкість потоку елюента максимальна у центрі порожнього капіляра та мінімальна поблизу його стінок, колективні ж компоненти розподіляються між рухомими з різною швидкістю шарами елюента відповідно своїм розмірам чи під впливом накладеного в поперечному напрямку зовнішнього силового поля (магнітного, відцентрового, електричного).

Для визначення розділених компонентів, що виходять з колонки, використовують детектори. Для збільшення чутливості детектора іноді застосовують післяколонкову дериватизацію компонентів суміші. Для цього з потоком елюента вносять такі реагенти, які в результаті взаємодії з розділеними речовинами, утворюють похідні з більш вираженими властивостями. Вони можуть сильніше поглинати в УФ або видимій ділянці спектру або мають більшу флуоресціюючу здатність тощо. Іноді дериватизацію проводять до хроматографічного аналізу та поділяють похідні, а не вихідні речовини.

Реєстрацію хроматограм і обробку даних проводять за допомогою самописця або комп'ютера, яка також розраховує кількісні характеристики і, в деяких випадках, якісний склад сумішей. Мікропроцесор забезпечує автоматичне введення проби, зміну за заданою програмою складу елюента при градієнтному елююванні, підтримку температури колонки.

При використанні УФ-детектора речовини, що виходять з колонки, визначаються шляхом вимірювання кількості випромінювання, що адсорбується речовиною при проходженні світла через детектор в діапазоні 180–400 нм довжини хвилі. Цей метод можна застосовувати і для речовин, що не поглинають УФ випромінювання. В цьому випадку в елюент додають у невеликій концентрації речовину, що поглинає УФ випромінювання, тоді аналізована речовина дає негативний пік. При використанні мас-спектрометричного детектора речовини, що виходять з колонки, направляються в мас-спектрометр, що реєструє молекулярні іони компонентів суміші, які утворюються.

Підтверджувальні методи для забруднюючих речовин згідно Рішення комісії 2002/657/ЄС повинні надавати інформацію про хімічну структуру аналіта. Отже, методи, що базуються тільки на хроматографічному аналізі без використання спектрометричного виявлення, недоречні для самостійного використання як підтверджувальні методи. Однак, якщо одиничній техніці не вистачає достатньої специфічності, бажана специфічність досягається аналітичними методами, що складаються з придатних комбінацій очищення, хроматографічної сепарації та спектрометричного виявлення.

Наступні методи або комбінації методів вважаються придатними для ідентифікації забруднюючих речовин для вказаних груп речовин згідно Рішення комісії 2002/657/ЄС від 14 серпня 2002 року про імплементацію Директиви Ради 96/23 ЄС щодо застосування аналітичних методів та роз'яснення результатів (табл. 2.13).

Таблиця 2.13. Придатні підтверджувальні методи для забруднюючих речовин

Вимірювальна техніка	Обмеження	Речовини у Додатку 1 96/23/ЄС
РХ або ГХ з ІЧ-спектрометричним виявленням	Треба задовольняти особливі вимоги до поглинання в ІЧ спектрометрії	Групи А та В
РХ або ГХ з мас-спектрометричним виявленням	Тільки якщо після он-лайнної чи офф-лайнної хроматографічної сепарації Тільки якщо застосовано техніку повного фільтрування або використовується щонайменш 3 (група В) або 4 (група А) точки ідентифікації для технік, що не записують повні спектри мас	Групи А та В
РХ-флуоресценція	Тільки для молекул, що виявляють природну флуоресценцію та молекул, що виявляють флуоресценцію після трансформації або дериватизації	Група В
РХ-повносканований DAD	Треба задовольняти особливі вимоги до поглинання в УФ спектрометрії	Група В
Виявлення поглинання ГХ-електронів	Тільки якщо використовуються 2 колонки різної полярності	Група В
2-D тонкошарова хроматографія - повносканований UV/VIS	Двовимірна НР тонкошарова хроматографія та ко-хроматографія обов'язкові	Група В
РХ-UV/VIS (єдина довжина хвилі)	Тільки якщо використовуються щонайменш 2 різних хроматографічних системи або другий незалежний метод виявлення	Група В
РХ-імунограма	Тільки якщо використовуються щонайменш дві різних хроматографічних системи або другий незалежний метод виявлення	Група В

Використання РХ/МС/МС для визначення залишкових кількостей бета-лактамів. Висока ефективність діючих речовин даної групи обумовлює низький рівень їх терапевтичних доз, внаслідок чого їх концентрація у біологічних об'єктах знаходиться на рівні, який ускладнює застосування

аналітичних методів, що базуються на застосуванні спектрофотометричного детектування. В той же час, ця особливість беталактамів сприяє високій чутливості мікробіологічних методів для контролю за їх вмістом в продуктах тваринного походження, зокрема в молоці. Застосування тест-культури *Bacillus stearothermophilus calidolactis* C 953 або аналогічних значно прискорює термін виконання аналізів, хоча основною проблемою мікробіологічних методів і надалі залишається їх недостатня селективність, що врешті впливає на недостатню достовірність одержаних цими методами результатів.

ДНДКІ ветпрепаратів та кормових добавок розроблена методика ВЕРХ/УФ визначення бета-лактамів. За основними критеріями Рішення 2002/657 ЄС дозволяє надійно контролювати вміст бета-лактамів в молоці. Нижній поріг кількісного визначення розробленої методики складає для клоксациліну, нафциліну, оксациліну, амоксициліну, ампіциліну, бензилпеніциліну відповідно 0,01; 0,01; 0,01; 0,002; 0,002 та 0,002 мг/л.

Згідно із сучасною світовою концепцією розвитку аналітичних методів в галузі контролю за показниками безпеки продуктів харчування, результати, одержані скринінговим методом, до яких належать мікробіологічні, мають бути підтверджені методом, який виключає неоднозначність у трактуванні одержаних результатів. Методами підтвердження необхідно з максимальною вірогідністю довести наявність у невідповідному зразку досліджуваного забруднювача та визначити його кількість.

ДНДКІ ветпрепаратів та кормових добавок розроблена методика підтвердження вмісту беталактамів у молоці та молочних продуктах із застосуванням методу рідинної хроматографії із мас-спектрометричним детектуванням (РХ/МС/МС). Для визначення беталактамів застосовано метод хімічної іонізації. Процес підготовки зразків виконується без застосування дериватизації реакційною сумішшю із додатковим очищенням екстракту методом ТФЕ на сорбенті октадецил С:18. Іонізація бета-лактамів проводиться у режимі негативної хімічної іонізації за продукт-іонами для амоксициліну, ампіциліну, бензилпеніциліну відповідно 208; 349 та 160 (m/z) методом тандемної мас-спектрометрії (MS/MS).

Тема 2.3. Методи виявлення препаратів групи тетрациклінів

Присутність залишкової кількості антибіотиків у харчових продуктах є потенційно небезпечним, бо їх вживання з харчовими продуктами може призводити до нудоти, алергічних реакцій, анафілактичного шоку, активності ферментів, появи дисбактеріозу, резистентності до антибактеріальних препаратів. Тетрацикліни відносять до антибіотиків широкого спектру дії, вони проявляють остеотропні властивості, отже накопичуються у кістковій тканині. У Європейському Союзі на наявність препаратів групи тетрациклінів досліджують яловичину, свинину, баранину, конину, птицю, рибу, молоко, яйця, кролятину, мед. Позитивні результати виявлення тетрациклінів у продукції тваринництва було отримано в таких країнах, як Франція, Італія, Голландія, Німеччина, Австрія, Бельгія, Данія, Іспанія, Ірландія, Греція,

Фінляндія, Польща, Словаччина, Кіпр, Угорщина, Англія, Естонія та Румунія. В Україні, починаючи з 2000 року, щорічно, компетентний орган розробляє та впроваджує План Державного моніторингу залишкових кількостей ветеринарних препаратів і забруднювачів у необроблених харчових продуктах тваринного походження і кормах. При цьому антибіотики почали досліджувати з 2004 року. В Україні з 2011 року обов'язковим є визначення антибіотиків групи тетрациклінів (тетрациклін, хлортетрациклін, окситетрациклін, доксициклін), що передбачено Директивою Ради 96/23/ЄС. У країнах Європейського Союзу допустимий вміст залишкових кількостей препаратів групи тетрациклінів у продуктах тваринного походження регламентовано максимально допустимими рівнями (МДР). Згідно з Регламентом (ЄС) № 470/2009 Європейського Парламенту та Ради від 6 травня 2009 року що встановлює процедури Співтовариства для встановлення ліміту залишків фармакологічно активних речовин у продуктах харчування тваринного походження, скасовує Регламент Ради (ЄЕС) № 2377/90 та вносить зміни до Директиви 2001/82/ЄС Європейського Парламенту та Ради та Регламент (ЄС) № 726/2004 Європейського Парламенту та Ради, рівень залишків тетрациклінів у м'язах, молоці (окрім доксицикліну) – 100 мкг/кг, печінці – 300 мкг/кг, нирках – 600 мкг/кг, яйцях (окрім доксицикліну) – 200 мкг/кг. Ці рівні встановлюють відповідно вимоги до чутливості методів контролю препаратів групи тетрациклінів у продуктах тваринного походження.

Згідно Плану Державного моніторингу, на препарати групи тетрациклінів досліджуються мед, яйця, молоко, риба, гусяча печінка, м'язи птиці, свинина, яловичина. Відповідно до Плану моніторингу, тетрацикліни з 2007 року досліджували радіоімунним методом (2007–2008 рр.), а потім — методом імуноферментного аналізу (починаючи з 2009 року). За останні роки позитивні результати щодо наявності тетрациклінів були отримані під час дослідження меду.

Методика визначення тетрациклінів у продуктах тваринного походження методом ВЕРХ розроблена для моніторингових досліджень наявності в харчових таких антибіотиків: тетрацикліну, окситетрацикліну, хлортетрацикліну, доксицикліну. Принципом цієї методики є екстрагування тетрациклінів з тканин за допомогою трихлороцтової кислоти. Екстракт фільтрують і очищують за допомогою твердофазних колонок С-18. Розділення проводять за допомогою рідинної хроматографії, використовуючи колонку С-8 і ультрафіолетовий детектор. Нині для підтвердження позитивних результатів і дослідження імпортованих та експортованих харчових продуктів використовують метод рідинної хроматографії з використанням мас-спектрометричного детектора (РХ/МС/МС), який є точнішим і чутливішим порівняно з ВЕРХ. Щодо принципу методу на прикладі білків молока, то їх осаджують і екстрагують з використанням трихлороцтової кислоти, далі екстракт центрифугують, очищують і аналізують за допомогою РХ/МС/МС. При цьому є наступні етапи дослідження: осадження білків; екстракція; очищення екстракту шляхом фільтрування; ідентифікація та кількісне визначення методом РХ/МС/МС; калібрування та обчислення. Ідентифікація антибіотиків

відбувається за іонами та часом виходу речовин, концентрацію визначають за допомогою калібрувальної кривої.

Тема 2.4. Методи визначення залишкових кількостей нітрофуранів у продукції тваринного походження

Нітрофурани – група протимікробних лікарських засобів, які відносять за хімічною будовою до 5-нітро-2-фурфуліденгідрозонів або 5-нітро-2-фурилгідрозону. Нітрофурани, крім фуразолідону, мають невелику молекулярну масу, завдяки чому вони легко проникають через стінки кровоносних і лімфатичних судин, а також гематоенцефалічний і плацентарний бар'єри. Їх антимікробна активність проявляється як щодо грампозитивних бактерій, так і відносно до бартонелл, кокцидій, гістомонад, трипаносом, лептоспир, збудників грибкових інфекцій і ряду вірусів. Нітрофурани ефективні проти антибіотико- та сульфаніламідостійких штамів збудників хвороб. Опосередковано нітрофурани використовувалися в якості стимуляторів росту сільськогосподарських тварин і птиці.

При надходженні в організм нітрофуран швидко метаболізуються, тому виявлення початкових сполук є неефективним. Метаболіти утворюють стабільні зв'язки з білками, в результаті чого утримуються в організмі протягом тривалого часу.

Метаболіти нітрофуранів порушують водно-сольовий баланс організму, пригнічують активність ферментів, викликають кардіоміопатію, що призводить до серцевої недостатності, знижують рівень білка в плазмі, викликають анемію і мають гепатотоксичний ефект. Вони термостабільні і зберігаються в продуктах після кулінарної обробки.

За тривалого вивчення впливу та метаболізму нітрофуранів на експериментальних тваринах, виявлено його канцерогенні та мутагенні властивості. Це призвело до заборони нітрофуранів для лікування тварин, яких вирощують для харчової промисловості. Згідно законодавства ЄС, як ветеринарні препарати, нітрофуран, фуралтадон, нітрофурантоїн і нітрофуразон були заборонені до використання в тваринництві в 1993, а фуразолідон – у 1995 році.

Визначення залишкових кількостей нітрофуранів базується на виявленні їх метаболітів в тканинах. Оскільки нітрофурани в організмі проходять швидкий метаболізм, їх неможливо виявити навіть в найкоротші терміни після обробки тварин. Метаболіти нітрофуранів в тканинах визначаються протягом тривалого часу після застосування, що дає можливість встановити незаконне використання цього препарату. Метаболіти нітрофуранів в тканинах виявляють після застосування фуразолідону (метаболіт: 3-аміно-2-оксазолідинон – АОЗ); фуралтадону (метаболіт: 3-аміно-5-морфолінометил-2-оксазолідинон – АМОЗ); нітрофурантоїну (метаболіт: 1-аміногідантоїн – АГД) і нітрофуразону (метаболіт: семікарбазид – СЕМ).

Як скринінгові методи розроблені тест-системи RIDASCREEN® Nitrofurant (AOZ), RIDASCREEN® Nitrofurant (AMAZ), RIDASCREEN® Nitrofurant (AHD)

RIDASCREEN® Nitrofurantoin (SEM). Використання тесту РІДАСКРІН Нітрофуранти (АОЗ, АМОЗ) дає можливість швидко і з високою чутливістю кількісно визначати залишкові кількості метаболіту АОЗ, АМОЗ в молоці, меді, м'ясі (птиця, свинина, яловичина), печінці, рибі, яйцях і креветках. Суть методу імуноферментного аналізу полягає у взаємодії антигенів з антитілами. Планшет, що входить до складу набору сенситивізований антитілами, специфічними до анти-АОЗ (АМОЗ) антитіл. АОЗ (АМОЗ)-стандарт чи стандартні розчини, АОЗ (АМОЗ)-кон'югат і антитіла-АОЗ (АМОЗ) містяться в наборі. Межа виявлення RIDASCREEN® Nitrofurantoin (АОЗ) у креветках, рибі, яловичині – приблизно 50 нг/кг (ppt) – 0,05 мкг/кг; м'ясі, печінці, яйцях, молоці – приблизно 100 нг/кг (ppt); меді – приблизно 150 нг/кг (ppt). Рішення Комісії 2003/181 / ЄС від 13 березня 2003 року, що вносить зміни до Рішення 2002/657 / ЄС щодо встановлення мінімальних необхідних меж ефективності (MRPLs) для деяких залишків ветеринарних препаратів у харчових продуктів тваринного походження визначає, що аналітичні методи, використовувані для виявлення метаболітів нітрофурану (нітрофуразон, фуразолідон, фузалтадон, нітрофурантоїн у м'ясі свійської птиці та продуктах аквакультури, повинні відповідати мінімальним необхідним межах ефективності (MRPLs) – 1 мкг/кг. Підтверджувальним методом виявлення залишкових кількостей нітрофуранів є метод рідинної хроматографії з подвійним мас-спектрометричним детектором.

Висновки

1. Залишкові кількості ветеринарних препаратів та забруднюючих речовин у живих тваринах, продукції тваринного походження та кормах контролюються державною службою ветеринарної медицини.
2. З цією метою використовують широкий спектр методів від мікробіологічних до хроматографічних.

Питання для обговорення і самоперевірки

1. *Які антимікробні речовини досліджують відповідно до Плану державного моніторингу залишкових кількостей препаратів та забруднюючих речовин у продукції тваринного походження? Чому?*
2. *Назвіть скринінгові та підтверджуючі методи виявлення гормональних препаратів у сироватці крові тварин та продуктах забою тварин*
3. *Чи встановлено нормативно-правовими актами контроль продукції тваринництва на наявність та залишкових кількостей протимікробних засобів?*
4. *Методи виявлення хлорамфеніколу в молоці, меді та продуктах забою тварин.*
5. *Методи виявлення залишкових кількостей інших антибіотиків у харчових продуктах. Їх чутливість та селективність.*
6. *Скринінгові методи виявлення протимікробних препаратів у продукції тваринництва.*

РОЗДІЛ 3. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ МІКОТОКСИНІВ, МЕТАЛІВ, НІТРАТІВ, НІТРИТІВ, НІТРОЗАМІНІВ, ПОЛІГАЛОГЕНОВАНИХ ВУГЛЕВОДНІВ (ДІОКСИНІВ) У СИРОВИНІ ТВАРИННОГО ПОХОДЖЕННЯ, ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ І КОРМАХ

У результаті вивчення розділу 3 студенти мають набути фахової компетентності щодо здатності застосовувати методики роботи з національними і міжнародними нормативно-правовими актами, науковими працями, методичними розробками, рекомендаціями, інструкціями тощо у професійній діяльності.

Тема 3.1. Методи визначення мікотоксинів

Мікотоксини (від грец. $\mu\acute{\kappa}\eta\varsigma$, *mykes*, *mukos* – «гриб»; $\tau\omicron\chi\iota\kappa\acute{o}\nu$, *toxikon* – «отрута») – продукти життєдіяльності цвілевих мікроскопічних грибів, що є дуже токсичними.

Нині науці відомо близько 200 видів мікроміцетів, які утворюють більше 400 мікотоксинів, і їх кількість, в найближчі роки буде поповнюватися за рахунок встановлення етіології нових мікотоксикозів.

Плісєневі гриби, що продукують мікотоксини, поділяють на класи:

- *Aspergillus*: охратоксини, афлатоксини (M_1 , M_2 , B_1 , B_2 , G_1 , G_2), патулін, циклопіазонова кислота, стерігматоцистин;

- *Fusarium*: тріхотецени типу А [Т-2, НТ-2, фумонізени (B_1 , B_2 , B_3), діацетоксіскірпенол (ДАС)]; тріхотецени типу В [Дезоксиніваленол (ДОН), ніваленол, трихотецин, фузаренон-Х], тріхотецени типу С (протокол, кротовин), тріхотецени типу D, моніліформін, зеараленон, ауофузаріон, фузарохроманон;

- *Penicillium*: охратоксини (А, В, С), цитринін, циклопіазонова кислота, патулін;

- *Claviceps*: лізергінова кислота, алкалоїди ріжків-клавінів, аміді лізергінової кислоти.

Види і кількість мікотоксинів, що синтезуються мікроміцетами конкретного роду гриба, залежить від багатьох факторів: типу субстрату, на якому ростуть цвілеві гриби, вмісту вологи, доступності поживних речовин, температури, зрілості грибної колонії, конкуренції з іншими мікроорганізмами, стрес-чинників, фізичного пошкодження субстратів. Посилене продукування мікотоксинів плісєневими грибами можливе у як відповідь за умови використання хімічних засобів захисту рослин й консервантів для кормів хімічної природи.

Захворювання, обумовлені мікотоксинами, як правило, не мають характерної клінічної картини або ж перебігають безсимптомно і ускладнюються вторинною мікрофлорою, тому реєструються під іншими діагнозами. Значна кількість мікотоксикозів має віддалені ефекти: тератогенний, мутагенний, ембріотоксичний, канцерогенний. Для них характерною є імуносупресивна дія та відсутність сенсibiliзуючих

властивостей. Найчастіше вплив мікотоксинів пов'язують з канцерогенною та імуносупресивною дією.

Афлатоксини вважають найбільш небезпечними мікотоксинами, їх канцерогенна дія доведена. Проте інші мікотоксини, зокрема охратоксин, фумонізени, патулін і інші, теж є небезпечними для здоров'я людини. Усі перераховані вище мікотоксини регламентуються міжнародними та вітчизняними нормативно-правовими актами. Це в свою потребує використання ефективних методик визначення їх наявності у харчових продуктах.

Присутність мікотоксинів обумовлена наявністю міцелію токсигенного гриба, а продукування токсинів пов'язане зі зміною вологості та температурного режиму зберігання харчових продуктів та кормів.

Потенційна та реальна небезпека мікотоксинів значно посилюється їх високою стабільністю до різних впливів: кип'ятіння, обробка мінеральними кислотами, лугами та іншими речовинами агентами.

Основними об'єктами забруднення мікотоксинами є сільськогосподарська продукція. Особливу проблему становить зерно. Утворення мікотоксинів може відбуватися на всіх етапах виробництва від вирощування, переробки і транспортування кормів, їх зберігання на складах.

Географія поширення мікотоксинів охоплює більшість країн всіх континентів, контамінація мікотоксинами можлива всіх основних продуктів харчування, кормів і продовольчої сировини.

Вміст мікотоксинів у харчових продуктах та кормах варіює в широких межах і може досягати сотень мкг/кг. Оптимальною температурою токсиноутворення є від 8–12 °С (токсин Т-2) до 27–30 °С (афлатоксини).

Максимальні рівні мікотоксинів у харчових продуктах встановлено Державними гігієнічними правилами і нормами "Регламент максимальних рівнів окремих забруднюючих речовин у харчових продуктах" затвердженими Наказом Міністерства охорони здоров'я України 13 травня 2013 р. № 368 зареєстрованими в Міністерстві юстиції України 18 травня 2013 р. за № 774/23306, гармонізованого з Регламентом Європейського Союзу від 19 грудня 2006 року № 1881/2006 про встановлення максимального рівня вмісту певних забруднюючих речовин у харчових продуктах.

В Україні регламентується вміст таких мікотоксинів у різноманітних групах харчових продуктів: афлатоксини В₁, В₂, G₁, G₂, М₁, охратоксин А, патулін, дезоксиніваленон, зеараленон, фумонізени В і В₂.

Особливістю небезпеки мікотоксинів для здоров'я людини і тварин є їх здатність проявляти дію в ультрамінімальних дозах, які не можливо виявити за допомогою низькочутливих методів.

Відбір проб харчових продуктів для виявлення мікотоксинів в ЄС здійснюють відповідно до Регулювання Комісії ЄС № 401/2006 від 23.02.2006 щодо методів відбору та аналізу проб в рамках державного контролю рівня мікотоксинів в харчових продуктах.

Для **скринінгового аналізу** використовують тонкошарову хроматографію (ТШХ), імуноферментний аналіз (ІФА).

Підтверджуючі методи – вискоєфективна рідинна хроматографія з флуоресцентним детектуванням (ВЕРХ), рідинна мас-спектрометрія (LS-MS). Відповідно до цілей використання перелічені методи мають свої недоліки, переваги та межі визначення, які необхідно враховувати при виборі методу аналізу мікотоксинів (табл. 3.1).

Метод тонкошарової хроматографії (ТШХ) широко використовується у лабораторній практиці. Аналітична ТШХ це скринінговий, якісний метод аналізу речовин. Слід зауважити, що інтенсивність кольору плям це приблизна кількісна характеристика. Така оцінка можлива за умови використання універсальних проявників, лише в такому випадку детектування проводять візуально чи денситометром. На точність аналізу впливають: чистота реактивів, кваліфікація фахівців, від яких залежить візуальне сприйняття.

Таблиця 3.1. Порівняння методів визначення мікотоксинів щодо їх чутливості

Продукція	Межа кількісного визначення, мг/кг			
	ІФА	ТШХ	LS-MS	ВЕРХ
Зеараленон				
Зерно (овес, кукурудза)	0,02	0,02– 0,04	0,025– 0,5	0,008– 0,05
Комбікорми	0,02	0,02– 0,04	0,025– 0,5	0,008– 0,05
Т-2 токсин				
Комбікорми	0,06	0,1	0,005– 0,1	–
Зерно (овес, кукурудза)	0,01	0,1	0,005– 0,1	–
Фумонізін				
Зерно (кукурудза)	0,07	–	–	–
Комбікорми	0,07	–	–	–
Деоксиніваленон				
Зерно (овес, кукурудза)	0,1	0,2	–	0,35
Комбікорми	0,1	0,2	–	0,3
Охратоксин А				
Зерно (овес, кукурудза)	0,0006	0,01	0,0025– 0,05	0,00008– 0,0001
Комбікорми	0,0006	0,01	0,0025– 0,05	0,00008– 0,0001
Афлатоксин В1				
Зерно (овес, кукурудза)	–	0,001	0,001– 0,02	0,00005
Комбікорми	–	0,001	0,001– 0,02	0,00005

Імуноферментний метод (ІФА) чутливий за умови навіть низьких концентрацій, ґрунтується на взаємодії антигену, в ролі якого виступає мікотоксин, з антитілом. Реакція оцінюється автоматично за допомогою спеціальної апаратури. Метод є стандартизований, скринінговий, дозволяє проведення досліджень значної кількості зразків протягом короткого терміну часу. Метод також специфічний, високочутливий, має високий відсоток відтворюваності, що підтверджують порівняльні міжлабораторні дослідження. Високою є також збіжність результатів порівняно з іншими точними методами.

Метод рідинної хроматографії (ВЕРХ) з флуорисцентним детектором використовують в якості підтверджувального методу визначення мікотоксинів. ВЕРХ належить до методів, які включають попереднє розділення вихідної складної суміші на відносно прості компоненти. Сучасні можливості дозволяють використовувати імуноафінну хроматографію для очищення зразків, що ґрунтується на утворенні комплексу антиген-антитіло. Це підвищує відсоток вилучення аналіту з проби та дозволяє більш точно детектувати мікотоксини. Відмінною особливістю ВЕРХ є використання високого тиску (до 400 бар) й дрібнозернистих сорбентів (частіше 3–5 мкм, рідше до 1,8 мкм). Це забезпечує розділення складних сумішей речовин повно та за короткий проміжок часу (від 3 до 30 хв). Метод потребує високоточного обладнання, кваліфікованого персоналу, реагентів особливої чистоти.

Метод рідинної хромато-мас-спектрометрії (LC-MS) є одним із гібридних методів, який поєднує можливості хроматографічного і мас-спектрометричного аналізів. Мас-спектрометрія дає найкращі результати, коли проба містить одну речовину, а хроматографія стикається з великими труднощами при ідентифікації компонентів складних сумішей, передусім сумішей органічних і неорганічних сполук, однак є найефективнішим методом розділення. Поєднання можливостей мас-спектрометрії і хроматографії у рамках єдиного хромато-мас-спектрометричного методу дає змогу як детектувати, так і ідентифікувати невеликі концентрації органічних сполук у комплексних сумішах, притаманних, зокрема, мікотоксинам. Метод використовують для ідентифікації та кількісного аналізу складних сумішей невідомих сполук з чіткою ідентифікацією молекул сполук, тому є підтверджувальним методом у дослідженні мікотоксинів.

Методи повинні обиратись виходячи з їх практичного застосування, але перевага надається методам, які валідовані. Регламент комісії ЄС 401/2006 встановлює загальні критерії, яким повинні відповідати методи аналізу, для контролю рівня мікотоксинів. Керівництво для розробки числових значень критеріїв ефективності розроблено Комісією Codex Alimentarius.

Розрахунок та оцінка відсотку повернення аналізу є частиною підтвердження правильності вибраного методу.

Якщо національним законодавством не вимагаються певні методи визначення рівнів мікотоксинів, лабораторії, які акредитовані за ISO17025, можуть обрати будь-який метод, якщо обраний метод відповідає необхідним

значенням критеріїв: збіжність, повернення та відносне стандартне відхилення відтворюваності для окремих рівнів концентрації мікотоксинів

Особливості виявлення мікотоксинів у кормах

Не зважаючи на те, що речовини, що надходять до організму тварини піддаються змінам, у більшості випадків мікотоксини залишаються незмінними, лише іноді дещо змінюються, проте їх токсична дія не зменшується. Контроль вмісту мікотоксинів у кормах для сільськогосподарських тварин це важлива ланка захисту харчових продуктів тваринного походження від токсичних речовин, які надходять в організм тварини з кормом. Проте дане питання неможливо контролювати лише в аспекті захисту людини від надходження токсичних речовин у харчові продукти тваринного походження. Вплив мікотоксинів на тварин це важливе питання, що значною мірою впливає також на економічні показники тваринництва в цілому. Це виражено у щорічних світових втратах у свинарстві, скотарстві, птахівництві, що становлять мільярди доларів. При цьому загибель тварин меншою мірою становить ці збитки. Значно більші втрати отримують від зниження об'єму продукції тваринного походження у передбачені технологією вирощування часові проміжки. Особливо це стосується таких динамічних галузей тваринництва, як свинарство та птахівництво. Якщо корми для бройлерів уражені мікотоксинами навіть незначно та їх вживання не викликає загибелі птиці й певних клінічних ознак отруєння, вони можуть значно зменшити прирости птиці, а це в свою чергу призводить до недоотримання продукції й економічних втрат. Відповідно збільшення часу відгодівлі птиці, лише на добу, з метою отримання необхідного приросту, зменшує прибуток, на 2% мінімум. Сильне ураження кормів мікотоксинами може навіть виробнику не принести прибуток, або викликати масовий падіж поголів'я.

Враховуючи особливу небезпеку більшості мікотоксинів і їх вплив на багатьох тварин встановлено максимально допустимі рівні (МДР) їх вмісту в кормах.

Перелік максимально допустимих рівнів небажаних речовин у кормах та кормовій сировині для тварин затверджено Наказом Міністерства аграрної політики та продовольства України від 19 березня 2012 р. № 131 та зареєстрованим в Міністерстві юстиції України 5 квітня 2012 р. за № 503/20816. Максимально допустимі рівні мікотоксинів у кормах та кормовій сировині для тварин наведені у табл. 3.2.

Таблиця 3.2. МДР мікотоксинів у кормах і кормовій сировині

Забруднююча субстанція	Максимально допустимий вміст, мг/кг при 12% вологості корму	Продукти, призначені для годівлі тварин
1. Афлатоксин В ₁	0,01	кормосуміші, повнораціонні корми (комбікорми), білково-вітамінно-мінеральні добавки, за винятком:
	0,02	Корми та кормова сировина,
	0,02	комбікормів для великої рогатої худоби (крім молочних корів та телят), овець (крім молочних овець та ягнят), кіз (крім молочних кіз і козенят), свиней (крім поросят) та птиці (крім молодняку птиці)
	0,005	комбікормів для великої рогатої худоби (для молочних корів та телят), молочних овець та ягнят, молочних кіз і козенят, поросят та молодняку птиці
2. Дезоксиніваленол	1	Комбікорми та кормосуміші,
	0,5	за винятком:
	1	комбікормів для свиней
	1	Кормова сировина, за винятком: продуктів переробки кукурудзи
3. Зеараленон	1,0	Кормова сировина,
	0,5	Комбікорми та кормосуміші,
	Не допускається*	за винятком: для поросят, свиноматок та племінних кнурів
	0,25	для свиней на відгодівлі
4. Охратоксин А	0,05	Кормова сировина
	0,05	Комбікорми та кормосуміші, за винятком:
	0,01	
	0,1	для великої рогатої худоби
5. Фумонізени	5	Комбікорми та кормосуміші:
	10	для риб
6. T2 токсин	0,1	Комбікорми та кормосуміші

* Під час контролювання необхідно застосовувати методи, що мають межу визначення до 0,02 мг/кг.

Продуценти трихотеценів типів А та В, охратоксину, зеараленону у більшості випадків уражають зернові; продуценти афлатоксинів уражають олійні, бобові, зернові культури; трихотецени типу С – в основному грубі корми, що містять високий відсоток клітковини у своєму складі; продуценти патуліну – овочі, фрукти і перероблені з них.

Вибираючи методику, яку використовують з метою дослідження залишків мікотоксинів у кормах і кормовій сировині обов'язково враховують встановлені МДР та продуктивність методики (скільки зразків можливо дослідити протягом робочого дня). Це є дуже важливим під час аналізу мікотоксинів, так як партії кормової сировини дуже часто уражені мікотоксинами нерівномірно.

З метою отримання об'єктивної картини щодо ураження кормової сировини мікотоксинами необхідно відбирати велику кількість проб. Чим більша партія, тим більше досліджувати проб. Згідно Європейського законодавства порядок дослідження великих партій кормової сировини передбачає розбивання на дрібні партії (до 100 тон). Від партії по 100 тон кожна відібрають по 100 середніх зразків масою 10 кг. У випадку менших партій, наприклад, менше 50 тон, від кожної з них відбирають 10–100 проб масою 1–10 кг. У випадку дрібніших партій встановлено окремі вимоги (табл. 3.3).

Таблиця 3.3. Відбір зразків для досліджень на вміст мікотоксинів залежно від маси партії кормової сировини

Маса партії, т	Кількість зразків
> 20 - < 50	100
> 10 - < 20	60
> 3 - < 10	40
> 1 - < 3	20
1	10

Отже, під час вибору методики аналізування з метою контролю за вмістом мікотоксинів дослідник має її чутливість, нижню межу виявлення, та продуктивність, і обирати відповідно таку, яка задовольняє робоче навантаження конкретної лабораторії.

Гармонізація Українського законодавства до міжнародних та європейських норм потребує узгодження вимог українського законодавства щодо контролю за безпечністю кормів для продуктивних тварин. Це в свою чергу забезпечить можливість експортувати сільськогосподарську продукцію в інші країни світу. Тому під час гармонізації законодавства за даною тематикою переглядають вимоги до методів контролю вмісту мікотоксинів у кормовій сировині й кормах.

Найбільш поширеною методикою визначення афлатоксинів (В₁, В₂, G₁, G₂) та інших мікотоксинів у кормах до недавніх часів була тонкошарова

хроматографія (ТШХ). Так як методика використовувалась під час контролю харчових продуктів, для яких МДР вмісту мікотоксинів нижчий, вона може використовуватися і для аналізу кормів. Виявлення афлатоксину В₁ становить біля 70–80 %. Дана методика виконується у наступні три етапи:

- із зразка екстрагують афлатоксини;
- екстракти концентрують і частково очищують від пігментів, білків, ліпідів;
- розділення, ідентифікація, візуальне порівняння площі та інтенсивності флуоресценції виявлених плям з плямами стандартів.

Серед недоліків методики ТШХ можна назвати не достатню прецизійність, низьку продуктивність, використання значної кількості органічних розчинників.

Під час розгляду скринінгових, кількісних методів аналізу, особливу увагу приділяють методикам імуноферментного аналізу ELISA. Для таких досліджень випускають тест-набори, які мають необхідні для ІФА/ELISA компоненти, у тому числі готові стандартні розчини мікотоксинів, кон'югату, хромогену, субстрату, розчини специфічних антитіл. З метою кількісної оцінки кольорової реакції використовують мікротитрувальні полістеролові планшети, які також входять до складу тест-набору. Виявлення мікотоксинів складає 70–100 %.

Дану методику виконують у такі три етапи:

- афлатоксини екстрагують із проб водним розчином метанолу;
- проводять багатоступеневу реакцію з використанням мікротитрувальних полістеролових планшетів;
- вимірюють кольорову реакцію на планшетному рідері, при довжині хвилі поглинання – 450 нм.

Використання методик ІФА/ELISA та результати отримані цим методом мають високий рівень кореляції з результатами арбітражних методів (ВЕРХ). Досить висока чутливість і специфічність методики робить можливим застосування невеликої кількості екстрагенту (70% метанолу) а також не потребує використання складних процедур проміжної очистки екстрактів. Отримані екстракти фільтрують перед аналізуванням через паперовий фільтр. Перевага методик у їх зручності та швидкості виконання аналізу. Використання однієї тест-системи дозволяє одночасне аналізування до 42 проб. За допомогою таких тест-наборів можливо також проводити дослідження поодиноких зразків. Багатоступенева реакція в мікротитрувальних полістеролових планшетах проходить протягом 0,75–3 годин (табл. 3.4). На ринку є також ІФА/ELISA тест-набори у "швидкому" форматі. Так тест-набір для визначення мікотоксину фумонізину RIDASCREEN®FAST Fumonisin виробництва R-Biopharm AG, Німеччина, забезпечує проведення аналізування 42 проб за 20 хвилин. Використання комп'ютерної програми RIDA®SOFT Win з метою розрахунку вмісту афлатоксину в пробі спрощує і прискорює процедуру отримання результатів.

Таблиця 3.4. Опис характеристик тест-систем ІФА/ELISA виробництва R-Biopharm AG (Німеччина), які використовують з метою визначення наявності мікотоксинів у кормах

Мікотоксини	Кількість аналізів	80	Час аналізу, год.	Межа виявлення, мг/кг	Час підготовки зразків, год
Афлатоксини B ₁ , B ₂ , G ₁ , G ₂	42	85	1	0,002	0,5
Афлатоксин B ₁	42	85	1,5	0,006	1,0
ДОН	42	90	0,75	0,018	0,2
Фумонізін	42	85	2,5	0,02	1
ЗЕА	42	82	2,5	0,002	0,3
T2-токсин	42		1,5	0,005	0,5
ОТА	42	90	2,5	0,0006	1,5

У таблиці 3.4 представлено загальну характеристику тільки окремих тест систем стандартного формату. Асортимент тест-систем значно ширший і постійно оновлюється розробленими та вдосконаленими більш швидкими, більш зручними та точними тест-системами.

Підтверджувальним методом для визначення афлатоксинів B₁, B₂, G₁, G₂ і ОТА є методи рідинної хромато-мас-спектрометрії та високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) з післяколонковою дериватизацією, яка підвищує природну флуоресценцію токсинів і робить кількісне їх виявлення більш точним.

Тема 3.2. Методи визначення металів у сировині тваринного походження, харчових продуктах та кормах

Для України з розвиненою металургійною, хімічною, вугле- та рудодобувною галузями промисловості проблема забруднення довкілля та визначення металів, зокрема у харчових продуктах, є завжди актуальною. Раніше групу забруднюючих речовин «метали» називали «важкими металами». Формально визначенню «забруднюючі речовини-метали», відповідає велика кількість елементів. Однак, як вважають дослідники, які займаються практичною діяльністю, пов'язаною із організацією спостережень за станом та забрудненням довкілля, сполуки цих елементів не є рівнозначними забруднюючим речовинам. Тому у багатьох роботах звужуються рамки групи важких металів відповідно до критеріїв пріоритетності, обумовлених напрямком та специфікою робіт. Так, у класичній роботі Ю. А. Ізраєля, у переліку хімічних речовин, які слід визначати в природному середовищі, у розділі важкі метали названо плумбум (Pb), меркурій (Hg), кадмій (Cd), арсен (As). З іншого боку, згідно з рішенням Цільової групи з викидів важких металів, яка працює під егідою Європейської Комісії ООН та збирає й аналізує

інформацію стосовно викидів забруднюючих речовин, у європейських державах до металів було віднесено лише цинк (Zn), арсен (As), селен (Se) і стибій (Sb). За визначенням М. Ф. Реймерса, окремою групою металів є благородні та рідкісні метали. Відповідно контролювати необхідно плумбум (Pb), купрум (Cu), цинк (Zn), нікель (Ni), кадмій (Cd), кобальт (Co), стибій (Sb), станум (Sn), вісмут (Bi), ртуть (Hg). У прикладних роботах до переліку металів частіше за все додається платина (Pt), срібло (Ag), вольфрам (W), залізо (Fe), золото (Au), марганець (Mn).

Зважаючи на особливу токсичність низки елементів, а саме меркурію, кадмію, плумбуму, арсену, стронцію, купруму, цинку, заліза рішенням Комісії ФАО/ВООЗ їх було включено до списку обов'язкового контролю в харчових продуктах.

Метали є небезпечними токсикантами. Вони мають пролонговану токсичну дію та акумулюються ґрунтами. Потім вони мігрують у природні води, поглинаються рослинами та надходять у харчові ланцюги. Організм сільськогосподарських тварин виступає провідною ланкою у системі ґрунт – рослина – тварина – продукти харчування, в яку із кормами і водою надходять різні органічні речовини та хімічні елементи, включаючи метали. Токсичний вплив металів в організмі людини реалізується повільно і проявляється у зниженні дії функцій окремих систем та органів, імунodefіцитному стані організму, а також спричинює мутагенну, тератогенну і ембріотоксичну дію.

Максимальні рівні металів (*меркурію, кадмію, плумбуму, неорганічного олова*) в харчових продуктах встановлено Державними гігієнічними правилами і нормами "Регламент максимальних рівнів окремих забруднюючих речовин у харчових продуктах" затвердженими Наказом Міністерства охорони здоров'я України 13 травня 2013 р. № 368 зареєстрованими в Міністерстві юстиції України 18 травня 2013 р. за № 774/23306, гармонізованого з Регламентом Європейського Союзу від 19 грудня 2006 року № 1881/2006 про встановлення максимального рівня вмісту певних забруднюючих речовин у харчових продуктах.

"Медико-біологічні вимоги та санітарні норми якості продовольчої сировини та харчових продуктів", затверджених заступником Міністра охорони здоров'я СРСР 01 серпня 1989 року № 5061-89 встановлюють також допустимі рівні вмісту металів: *арсену, купруму та цинку*.

Регламент Комісії (ЄС) № 1881/2006 від 19 грудня 2006 року про встановлення максимального допустимого рівня вмісту певних шкідливих домішок у харчових продуктах встановлює максимальний допустимий рівень для плумбуму, кадмію, меркурію, неорганічного олова, 3-MCPD та бензо(а)пірену у певних харчових продуктах.

В країнах ЄС методи взяття проб та аналізу для здійснення офіційного контролю за вмістом свинцю, кадмію, ртуті, неорганічного олова, 3-MCPD (3-монохлорпропандіол-1,2-діол) та бензо(а)пірену у харчових продуктах встановлює Регламент комісії (ЄС) № 333/2007 від 28 березня 2007 року. Цим Регламентом також встановлено **вимоги до відбору проб**.

Проби відбирає уповноважена особа. Проби з кожної партії або частини партії, яка підлягає дослідженню, відбирають окремо.

У ході взяття проб необхідно вжити заходів безпеки задля уникнення будь-яких змін, які можуть вплинути на рівень вмісту шкідливих домішок, негативно вплинути на аналіз або зробити комплексні проби нетиповими.

Наскільки це можливо, точкові проби відбирають з різних місць всієї партії або її частини. Відхилення від даної процедури вноситься до протоколу відбору проб та результатів дослідження.

Комплексну пробу формують шляхом поєднання точкових проб.

Проби для аналізу, контролю та довідкових цілей відбирають з гомогенізованої комплексної проби.

Кожну пробу потрібно помістити до чистого посуду з інертного матеріалу, який би забезпечував необхідний захист від забруднення та втрати речовин, призначених для аналізу, шляхом їх поглинання внутрішніми стінками посуду, а також від пошкодження під час передачі. Вживають всіх необхідних заходів для уникнення будь-яких змін у складі проби, які можуть виникнути внаслідок транспортування або зберігання.

Кожна проба, відібрана для офіційного контролю, опечатується на місці взяття проби та ідентифікується.

Необхідно вести протокол кожного взяття проб, що дозволяє кожній партії або частині партії бути однозначно ідентифікованою (дається посилання на номер партії), в якому зазначається дата та місце взяття проб, а також будь-яка додаткова інформація, яка може бути корисною для експерта.

Партії великі за об'ємом поділяють на частини за умови, що частина партії може бути технічно відокремлена. За умови продажу продуктів великих партій (круп тощо), використовують табл. 3.5. Для інших продуктів використовується табл. 3.6.

Зважаючи на те, що вага партії не завжди точна множиною, вага частини цієї партії може перевищувати вказану вагу максимум на 20%.

Комплексна проба становить принаймні 1 кг або 1 л, окрім випадків, коли це неможливо, наприклад, коли проба складається з 1 упаковки або штуки.

Таблиця 3.5. Поділ партії на частини партії для продуктів, що продаються великими партіями

Вага або кількість частин партії	Вага партії (т)
-	< 100
100 т	≥ 100 , але ≤ 300
3 частини партії	> 300 , але $< 1\,500$
500 т	$\geq 1\,500$

Таблиця 3.6. Поділ партії на частини партії для інших продуктів

Вага або кількість частин партії	Вага партії (т)
—	< 15
від 15 до 30 т	≥ 15

Мінімальну кількість точкових проб, які необхідно відбирати з партії або частини партії, наведено у табл. 3.7.

У випадку великої партії рідких продуктів, партія або частина партії повинна бути ретельно перемішана, наскільки це можливо, а також наскільки це не шкодить якості продукту, вручну або механічним шляхом, безпосередньо перед відбиранням проби. Таким чином, вважається, що у зазначеній партії або частині партії шкідливі домішки розподілилися однорідним чином. Відтак, достатньо відібрати три точкових проби з партії або частини партії, щоб сформулювати комплексну пробу.

Таблиця 3.7. Мінімальна кількість точкових проб, які беруться з партії або частини партії

Мінімальна кількість точкових проб, які необхідно відібрати	Вага або об'єм партії/частини партії (у кг або л)
3	< 50
5	≥ 50, але ≤ 500
10	> 500

Точкові проби повинні мати схожу вагу. Вага точкової проби повинна бути щонайменше 100 г або 100 мл, внаслідок чого комплексна проба матиме вагу щонайменше біля 1 кг або 1 л. Відхилення від цього методу вноситься до протоколу відбору проб.

Якщо партія або частина партії складається з окремих упаковок або штук, тоді кількість упаковок або штук, яка необхідно відібрати для формування комплексної проби, наведено у таблиці 3.8.

Максимальний рівень вмісту неорганічного олова застосовується до вмісту кожної консерви, але з практичних міркувань необхідно використовувати комплексний підхід взяття проб. Якщо результат аналізу комплексної проби консервів є меншим, але близьким до мінімального рівня неорганічного олова, та якщо є підозри, що вміст окремих консервів може перевищувати максимальний допустимий рівень, тоді може знадобитися провести подальші дослідження.

Таблиця 3.8. Кількість точкових проб, які відбирають з метою формування середньої проби за умови, якщо партія або частина партії складається з окремих упаковок або штук

Кількість упаковок або штук, яку необхідно відібрати	Кількість упаковок або штук у партії/частини партії
щонайменше одна упаковка або штука	≤ 50
біля 5 %, щонайменше дві упаковки або штуки	від 26 до 100
біля 5%, щонайменше 10 упаковок або штук	> 100

Відбір проб харчових продуктів на стадії роздрібного продажу, де це можливо, здійснюється відповідно до вищенаведених положень щодо взяття проб.

Коли це неможливо, може використовуватися альтернативний метод взяття проб на стадії роздрібного продажу, за умови, що він забезпечує достатню типовість партії чи частини партії, з яких беруться проби.

Якщо можливо, достовірність аналізу оцінюється шляхом включення до аналізу відповідного сертифікованого зразка матеріалу.

При підготовці проб головною вимогою є одержання типової й однорідної лабораторної проби, не спричиняючи вторинного забруднення.

Весь матеріал для проб, одержаний лабораторією, використовується для підготовки лабораторної проби.

Спеціальні процедури підготовки проб для свинцю, кадмію, ртуті та неорганічного олова. Лаборант повинен стежити за тим, щоб проби не забруднювалися під час їх підготовки. Якщо можливо, прилади та обладнання, які контактують з пробою, не повинні містити метали, які необхідно визначити, та повинні бути виготовлені з інертних матеріалів, наприклад, з пластику, такого як поліпропілен, політетрафторетилен (ПТФЕ) тощо. Їх необхідно промивати кислотою з метою зведення до мінімуму ризику забруднення. Високоякісна нержавіюча сталь може використовуватися для ріжучих поверхонь.

Розроблено цілий ряд спеціальних процедур підготовки проб, які можуть застосовуватися до харчових продуктів. Ті, що описано у Стандарті Європейської комісії зі стандартизації «Харчові продукти – визначення мікроелементів – критерії якості, загальні зауваження та підготовка проб», мають вважатися задовільними, але можуть також застосовуватись й інші.

У випадку неорганічного олова, необхідно уважно стежити за тим, щоб весь матеріал було поміщено у розчин, оскільки, як відомо, швидко відбуваються втрати, зокрема внаслідок гідролізу на нерозчинні гідратовані оксидні частки олова Sn(IV).

Методи аналізу. У випадках, коли на рівні Співтовариства не передбачено конкретних методів визначення домішок у харчових продуктах, лабораторії можуть обрати будь-який затверджений метод аналізу (якщо можливо,

затвердження повинно містити сертифікований довідковий матеріал), за умови, що обраний метод відповідає конкретним критеріям якості (LOD, LOQ, точність, специфічність зазначеним у Регламенті комісії (ЄС) № 333/2007 від 28 березня 2007 року, що встановлює методи взяття проб та аналізу для здійснення офіційного контролю за вмістом свинцю, кадмію, ртуті, неорганічного олова, 3-MCPD та бензо(а)пірену у харчових продуктах.

Результати повинні виражатися у таких самих одиницях та такою самою кількістю значущих цифр, що й максимальні допустові рівні, визначені у Регламенті (ЄС) № 1881/2006.

Результат аналізу повинен повідомлятися як $X \pm U$, де X – результат аналізу, а U – збільшена похибка підрахунку, з використанням коефіцієнта покриття 2, який надає рівень упевненості, який становить приблизно 95 % ($U = 2u$).

Партія або частина партії дозволяється до обігу, якщо результати аналізу лабораторної проби не перевищують відповідний максимальний допустимий рівень вмісту, визначений у Регламенті (ЄС) № 1881/2006, з урахуванням збільшеної похибки підрахунку та коригування результату на поправку, якщо у використовуваному методі аналізу здійснювалося видобування з-під кореня.

Забороняється партія/частина партії, якщо результати аналізу лабораторної проби, без сумніву, перевищують відповідний максимальний допустимий рівень вмісту, визначений у Регламенті (ЄС) № 1881/2006, з урахуванням збільшеної похибки підрахунку та коригування результату на поправку, якщо у використовуваному методі аналізу здійснювалося видобування з-під кореня.

Для визначення металів у харчових продуктах та кормах розроблені такі методи:

1. Атомної спектроскопії:

1.1. Атомно-абсорбційний (AAS),

Атомно-абсорбційний аналіз із полум'яною атомізацією

з використанням якої системи гідриду (HGAAS) або

про графітова піч (GFAAS) для атомізації,

Полум'яна атомно-абсорбційна спектрометрія (FAAS, AAC)

Атомно-абсорбційна спектрометрія з електротермічної атомізацією в графітової кюветі (GFAAS, ETAAS)

1.2. Атомно-емісійний

Оптична (атомно) емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OES, ІСП-ОЕС = ІСП-АЕС)

або з а-емісійної спектрометрії (ICP-AES)

або з мас-спектрометрії (ICP-MS),

1.3. Атомно-флуоресцентної спектрометрії (АСПО)

2. Мас-спектральний

Мас-спектрометрія з індукційно-зв'язаною плазмою (ICP-MS, ІСП-МС)

3. Інверсійної вольтамперометрії (ASV) або

4. спектрофотометрії.

Атомна спектроскопія – це метод визначення елементного складу речовини за його електромагнітним або ізотопним спектром атомно-абсорбційної спектрометрії (AAS): на ртутному аналізаторі (AAS-AMA), стандартною (AAS-ETA), полум'яною (AAS-F), з утворенням гідридів (AAS-HG), з індукційно зв'язною плазмою (AES-ICP).

Серед них найпоширенішими є оптичні атомно-абсорбційні методи (метод атомної абсорбції – полуменева атомізація та електротермічна атомізація) і електрохімічні методи (полярографія та вольтамперометрія). Це багатоелементні, чутливі та експресні методи, які дозволяють визначити елементи концентрацією 10^{-6} – 10^{-10} моль/л.

Атомно-абсорбційний (АА) аналіз – це метод визначення концентрації речовини, який ґрунтується на визначенні поглинання елементом в пароподібному стані монохроматичного світла.

Атомна абсорбція (АА) – це процес, що відбувається, коли атом, що знаходиться в незбудженому (основному) стані поглинає енергію у вигляді світла з певною довжиною хвилі і переходить в збуджений стан. Кількість світлової енергії, поглиненої за цієї довжини хвилі, пропорційно збільшується зі збільшенням кількості атомів досліджуваного елемента в світловому шляху. Співвідношення між кількістю поглиненого світла і концентрацією атомів аналізованого елемента в стандартному розчині з відомим вмістом може бути використано для визначення концентрацій цього елемента в розчині з невідомої концентрацією шляхом вимірювання кількості поглинутої ним енергії.

Атомно-абсорбційний аналіз із полум'яною атомізацією. Основне обладнання для аналізу атомної абсорбції включає в себе первинне джерело світла, атомізатор – джерело атомів, монохроматор – для виділення довжини хвилі, на якій проводиться вимірювання, детектор для точного вимірювання світлової енергії, пристрій управління сигналом даних і дисплей або система для відображення результатів (рис. 3.1.)

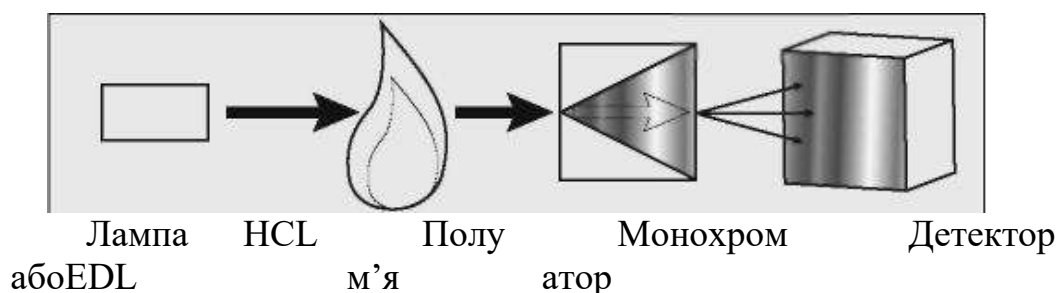


Рис. 3.1. Схема полум'яної атомно-абсорбційної спектрометрії (AAS)

Як первинне джерело світла зазвичай використовується лампа порожнинного катода (HCL) або безелектродна лампа (EDL). Взагалі, для різних елементів, що визначаються використовуються різні лампи, хоча в деяких випадках можливе поєднання декількох елементів в одній багатоелементній лампі. Раніше, в якості детектора використовувалися

фотоелектронні помножувачі. Нині в найновіших приладах використовуються твердотільні напівпровідникові детектори.

Залежно від типу атомізатора розрізняють

- АА аналіз із полум'яною атомізацією,
- АА аналіз із електротермічною атомізацією,
- АА аналіз методом холодної пари та його різновид — метод генерації гідридів.

АА аналіз методом холодної пари використовується виключно для визначення ртуті.

Атомізатор переводить зразок в вільні атоми елементів. Для отримання вільних атомів використовується теплова енергія, найчастіше у вигляді повітряно-ацетиленового полум'я або полум'я закис азоту - ацетилен. Зразок вводиться в полум'я у вигляді аерозолі за допомогою системи введення, що складається з розпилювача і розпилювальної камери. Сопло пальника розташоване таким чином, щоб пучок світла від лампи поглинався, проходячи через полум'я.

У високотемпературному середовищі комірки атомізації розчинник (частіше вода) миттєво випаровується, залишаючи частинки аналізованої речовини. Ці частинки швидко перетворюються в газоподібні молекули, вільні нейтральні атоми або іони, які здатні поглинати світло. Аналізування проводять згідно з градувальним графіком, який побудовано у системі координат: атомне поглинання (аналітичний сигнал) — концентрація елемента у аналізованому розчині. Відносний вміст кожного типу частинок значно залежить від температури та середовища в комірці атомізатора.

Головним обмеженням полум'яного ААС методу є те, що система пальник-розпилювач є значно неефективним інструментом пробовідбору.

Лише незначна частка зразка досягає полум'я і атомізований зразок при цьому швидко проходить через світловий шлях спектрометра. При більш ефективній системі пробовідбору зразок необхідно було б атомізувати повністю і утримувати в цьому стані в світловому шляху протягом тривалого часу, що дозволило б поліпшити чутливість визначення. Ці якості забезпечує електротермічна атомізація, що застосовується в графітовій печі.

У методі *атомно-абсорбційної спектрометрії з електротермічною атомізацією в графітовій кюветі (GFAAS, ETAAS)* полум'я замінюється на електронагрівальну графітову трубку. Проба вводиться безпосередньо в трубку, яка потім нагрівається за кілька етапів, що задаються програмним способом:

На першому етапі видаляється розчинник, на другому — видаляються основні компоненти матриці і потім атомізується залишок проби. Аналізований елемент в зразку повністю атомізується, і його атоми залишаються в трубці, розташованій по ходу світлового променя, протягом тривалого періоду часу (рис. 3.2.). В результаті чутливість і межі визначення елементів істотно поліпшуються.

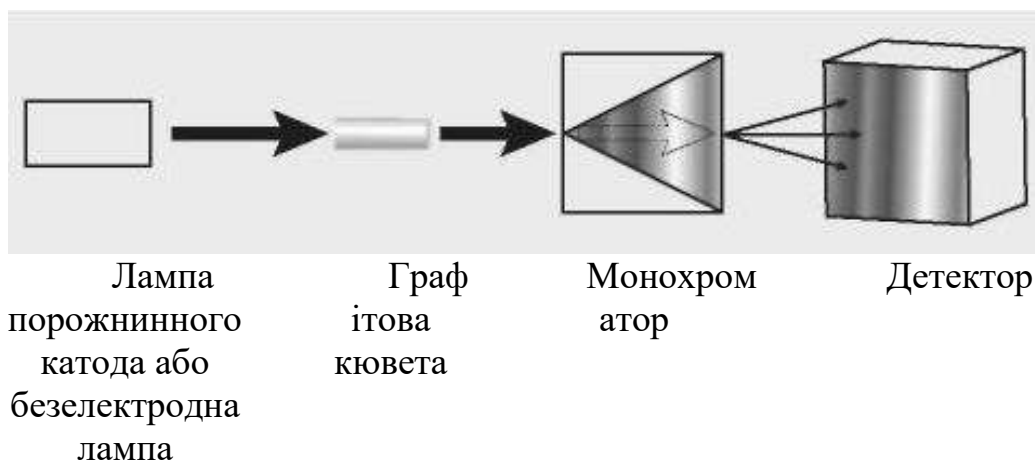


Рис. 3.2. Схема атомно-абсорбційної спектрометрії з електротермічною атомізацією в графітовій кюветі (ЕТААС)

Швидкість аналізу в графітовій кюветі нижча, ніж швидкість полум'яного аналізу. Коротшим є також перелік елементів, які можна визначити методом GFAA. Однак чутливість методу GFAA є вищою і можливість аналізувати малі обсяги проби значно розширюють можливості атомної абсорбції.

Атомна абсорбція у графітовій печі (GFAA) дозволяє визначати більше 40 елементів в обсягах розчину близько 20–50 мкг/кг з межею виявлення елементів кращими в 100 і 1000 разів порівняно з атомною абсорбцією в полум'ї.

Методом генерації гідридів можливо визначати ряд елементів, які утворюють леткі гідриди – миш'як, селен, телур, стибій, станум.

Метод «холодної пари» використовується лише для визначення ртуті, а метод генерації гідридів виключно для визначення арсенію.

Основною перевагою АА методу є його висока селективність, із одного розчину можливо визначити велику кількість різних елементів без розділення, простота проведення вимірювань. Загальним недоліком методу є необхідність переводу проби у розчин, використання складних, громіздких, коштовних приладів та підведення газів (у полум'яному варіанті атомізації — ацетилену та інертних газів для електрохімічної атомізації).

Перевагами АА методу з полум'яною атомізацією є достатньо невеликий час проведення аналізування значної кількості проб, незначний вплив складної матриці проби на визначення необхідного елементу; також метод має високу відтворюваність.

Перевагами АА методу з електротермічною атомізацією є висока чутливість визначення, невелика кількість зразка для проведення випробувань, можливість проведення випробувань рідких проб без попередньої мінералізації.

Основними недоліками АА методу з електротермічною атомізацією є те, що відтворюваність його нижча, ніж у полум'ї, більш тривале проведення вимірювань, складніший процес розробляння методики, потреба у високій кваліфікації оператора. Методи полум'яної або електротермічної атомізації визначення токсичних елементів у харчовій продукції не замінюють один одного, а органічно доповнюють. Наприклад, за умови невеликого вмісту

плюмбуму та кадмію краще використовувати електротермічну атомізацію або концентрування названих елементів для полум'яної атомізації, а під час визначення проб із складною матрицею — полум'яну атомізацію або додавати в мінералізат проби модифікатори для електротермічної атомізації.

Оптична емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-OES, ІЗП-ОЕС) — це метод, що дозволяє вимірювати випромінювання елементів у пробі, яка вміщена в індуктивно-зв'язану плазму. Індуктивно-зв'язана плазма — це тип газового розряду, що збуджується змінним (1–100 МГц) радіочастотним полем за допомогою індукційної котушки в потоці аргону.

У цьому різновиді емісійної спектроскопії застосовуються плазмові джерела світла, зокрема т.зв. індуктивно зв'язана високочастотна плазма (ІЗП — ICP = Inductively Coupled Plasma). Високочастотний індуктивний розряд за атмосферного тиску виникає у відкритій кварцовій трубці, вміщеній усередину мідної водоохолоджуваної спіралі-індуктора, як наслідок іонізації атомів проточного газу (аргону). Даний розряд це — кільцеві вихрові струми. Індуктор входить у ланцюг коливального контуру, налагодженого в резонанс із коливальним контуром ВЧ-генератора (частота 27 або 40 МГц, потужність 1-2 кВт.)

Переваги ІЗП перед іншими джерелами світла:

- висока температура плазми здатна збуджувати спектри більш 70 елементів;
- висока стабільність плазми в просторі та часі, тобто стабільність випромінювання спектральних ліній;
- різке ослаблення міжелементних впливів на результат аналізу;
- широкий лінійний інтервал залежності інтенсивності ліній від вмісту елементів (4-6 порядків).

Недоліки:

- труднощі, пов'язані з введенням у плазму значної кількості речовини;
- проби мають бути переведені у розчин чи тонкодисперсну завись;
- великі витрати чистого або надчистого аргону (до 20 л/хв);
- труднощі розшифровки через складність плазмових спектрів;
- деяка залежність інтенсивності ліній елементів-домішок від швидкості надходження зразка, розміру та складу часток аерозолю та інших причин.

Проте більшість перерахованих недоліків успішно переборені в кращих закордонних зразках ІСП-аналізаторів.

Температура плазми може досягати 10 000 °К, що забезпечує повну атомізацію елементів проби та мінімізує хімічні ефекти інтерференції.

Вимірювання значення інтенсивності емісії потім порівнюються зі значеннями інтенсивності стандартів з відомою концентрацією для того, щоб отримати значення концентрації елементу в досліджуваній пробі.

Існує два способи спостереження випромінювання ІСП. У класичній конфігурації ІСП-ОЕС випромінювання спостерігається перпендикулярно току газів плазми, такий спосіб називається радіальним оглядом (рис. 3.3.), при

ньому досягається найвища верхня межа лінійного діапазону вимірювань. Спосіб, при якому випромінювання спостерігається вздовж центру пальника, називається аксіальним (осьовим) оглядом, при ньому досягається більш низький фон розсіяного випромінювання і збільшується час експозиції (час прольоту частинок) (рис. 3.4.). За рахунок цього аксіальний огляд забезпечує в кілька разів (до 10) нижчі межі виявлення, порівняно з радіальним оглядом. Найбільш універсальні системи дозволяють змінювати спосіб огляду в ході аналізу однієї проби. Подвійний огляд плазми забезпечує кращі межі виявлення та розширення робочого діапазону визначення.

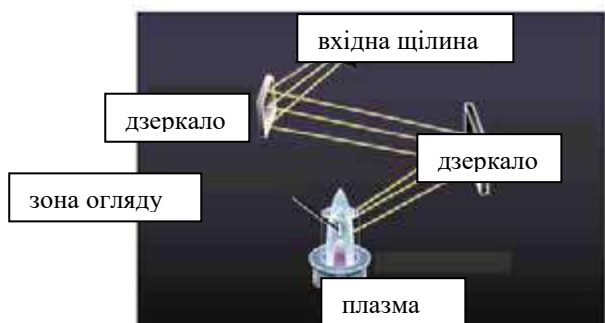


Рис. 3.3. Радіальний огляд плазми з вертикальним профілем світлового пучка, що потрапляє у вхідну щілину спектрометра [www.perkinelmer.com]

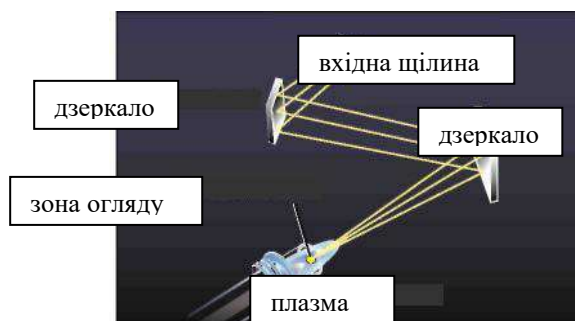


Рис. 3.4. Аксіальний огляд плазми з торцевим профілем світлового пучка, що потрапляє у вхідну щілину спектрометра [www.perkinelmer.com]

У сучасних ІЗП-ОЕС системах застосовуються детектор на твердотілих напівпровідникових матрицях (CCD – пристрій зв'язування заряду), які забезпечують високу гнучкість приладів і усувають необхідність використання великої кількості фотоелектронних детекторів.

Мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою. У мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ІЗП-МС) джерело ІЗП використовується для отримання однозарядних іонів з матриць елементів в пробі, які потім направляються в мас-спектрометр і розділяються за співвідношенням маси до заряду. Іони з певним відношенням маси до заряду направляються на детектор, який визначає їх кількість (рис.3.5.).



Рис. 3.5. Схема класичної ІСП-МС системи

У приладах використовується квадрупольний мас-спектрометр внаслідок його простоти використання, надійності і швидкодії. Метод ІЗП-МС поєднує можливості одночасного багатоелементного аналізу плазмових методів та межі виявлення, які відповідають або частіше нижче меж методу ЕТААС. ІЗП-МС – один з не багатьох методів аналізу, який дозволяє визначати слідові кількості і співвідношення ізотопів елементів, а також виконати точні визначення різних форм елементів. Поєднання ІЗП-МС з хроматографічним методом поділу (ВЕРХ або ГХ) дає можливість визначати форми знаходження елементів в зразку, а не лише їх загальні концентрації.

Однак внаслідок того, що речовина зразка безпосередньо контактує з детектором, є певні обмеження на те, яка кількість матриці присутня в досліджуваному зразку, може бути введено в ІЗП-МС прилад. Вміст сухого залишку в досліджуваних розчинах не повинен перевищувати 0,2%. Крім того, вартість обслуговування, необхідного для ІСП-МС приладу перевищує вартість обслуговування систем ІСП-ОЕС.

Межі виявлення, досяжні для конкретних елементів, важливі при визначенні ефективності того чи іншого методу при вирішенні певної аналітичної задачі. Без відповідних можливостей виявлення елемента певним методом, можуть знадобитися тривалі процедури щодо його концентрування в пробі.

Таблиця 3.9. Межа виявлення хімічних елементів (визначено в елементних стандартах за умови розведення водних розчинів), мкг/л [www.perkinelmer.com]

Елемент	ААС з генерацією гідридів та Hg	ААС	ЕТААС	ІЗП-МС	ІЗСП-ОЕС
As	0,03	150	0,05	0,0006	2
Cd		0,8	0,002	0,00009	0,1
Cu		1,5	0,014	0,0002	0,4
Hg	0,009	300	0,6	0,016	1
Pb		15	0,05	0,00004	1
Zn		1,5	0,02	0,0003	0,2

Всі розрахунки межі виявлення ґрунтуються на 98 %-вому довірчому інтервалі (3σ критерій).

Діапазон виявлення для основних методів атомної спектроскопії представлені на рис. 3.6.

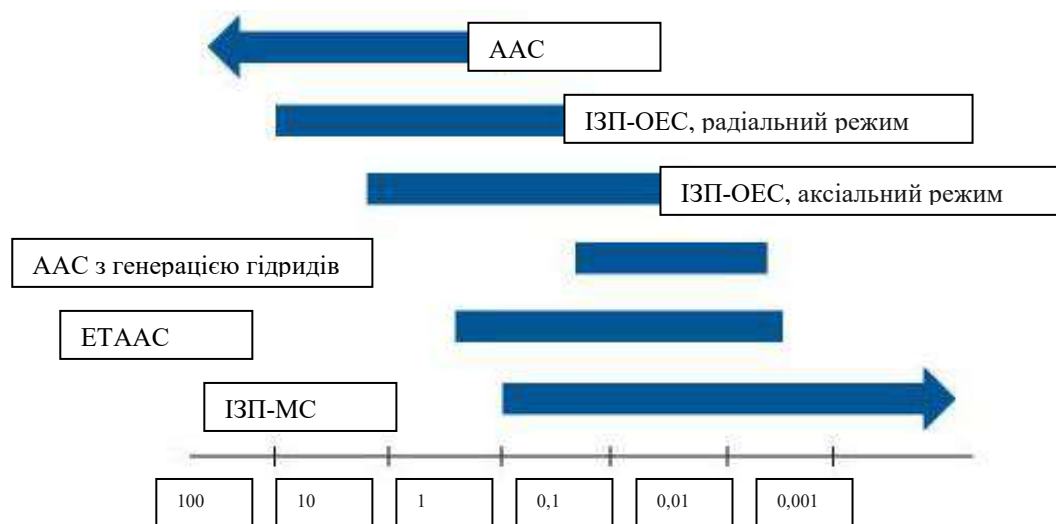


Рис. 3.6 Діапазон визначення металів методами атомної абсорбції (ppb або мкг/л).

Останніми роками зростає кількість лабораторій, які використовують для визначення токсичних елементів *електрохімічні (вольтамперометричні)* методи.

Вольтамперометрія включає декілька різновидів. Найширенішими є інверсійна вольтамперометрія і класична полярографія. В усіх методах досліджують залежність вольтамперних характеристик від електрохімічного окислення або відновлення речовин, що знаходяться у розчині. У полярографії іони металу відновлюються на ртутному катоді, який має невелику поверхню у вигляді краплини. Анод являє собою шар ртуті великої поверхні на дні електролітичної посудини. Електроди з'єднують з джерелом постійного струму та поступово підвищують напругу, спостерігаючи при цьому за зміною сили струму залежно від напруги. Ця залежність носить нерівномірний характер та має вигляд кривої з перегинами – хвилями. Напруга, яка спричиняє хвилі, залежить від складу електроліту та характерна для певного металу. Висота хвиль залежить від концентрації відновлюваного іону. Єдиним, але важливим недоліком полярографії є необхідність використання токсичної речовини – металічної ртуті як аноду й катоду. Сутність інверсійної вольтамперометрії: на першій стадії процесу – у попередньому накопиченні досліджуваного металу на електроді електролізом з контрольованим потенціалом; на другій – послідовне електрохімічне розчинення з потенціалом, який лінійно знижується. Під час стадії розчинення, записується вольтамперна крива, що є залежністю струму від електродного потенціалу. Пік вольтамперної кривої характеризує даний метал (характеристична величина), а висота піку пропорційна його концентрації.

Серед переваг інверсійної вольтамперометрії можна виділити наступні: забезпечує визначення великої кількості хімічних елементів Періодичної системи, не лише металів, а і, наприклад, йоду; низькі межі визначення елементів; висока селективність; порівняно дешеві прилади. Але необхідно назвати і недоліки цього методу: необхідність тривалого готування

електрохімічної комірки між різними випробуваннями; необхідність розроблення окремої методики для кожного виду харчової продукції та для кожного елементу, який потрібно визначати.

Незважаючи на значний прогрес у розвитку фізико – хімічних методів аналізу, наприклад, атомно-абсорбційних та комбінованих, таких як іонна хроматографія у сполученні із індуктивно-зв'язаною плазмою, газофазова хемілюмінесцентна хроматографія, визначення важких металів у харчових продуктах, природних і стічних водах, рослинних об'єктах викликає досить багато аналітичних труднощів. Серед електрохімічних засобів метод інверсійної хронопотенціометрії (ІХП) за багатьма електрохімічними параметрами та інформативними можливостями є найбільш перспективним. Теоретичне підґрунтя та експериментальні основи цього методу були розроблені в кінці ХХ ст вченими НАН України. Для визначення концентрації металів методом ІХП, на відміну від інших вольт-амперометричних методів аналізу, визначається тривалість інверсії анодного розчинення йонів металів, які попередньо були накопичені у процесі електролізу на поверхні індикаторного електроду. На основі методу ІХП в Україні створено ряд аналізаторів для визначення важких металів (М – ХА1000-5, МА – 1020), які не поступають закордонним аналогам. Дані прилади зарекомендували себе з кращої сторони та ефективно працюють у лабораторіях України. Нині розроблені та затверджені методики визначення на ІХП таких металів: Cd, Zn, Cu, Pb, Hg, Fe, As, Sn, Co, Ni.

Тема 3.3. Методи визначення нітратів, нітритів, нітрозамінів у харчових продуктах

Нині фотометричний та іонометричний методи найчастіше використовують з метою визначення нітратів і нітритів.

Фотометричним методом можна визначати нітрати і нітрити у всіх видах свіжої та кулінарно обробленої продукції, плодоовочеві та рослинно-м'ясні консервовані продукти, зерно та зернові продукти, включаючи вироби борошномельно-круп'яної та хлібопекарської промисловості, а також усі види молока та молочних продуктів.

Суть фотометричного методу визначення нітритів полягає в екстрагуванні нітритів і нітратів за допомогою води, очищенні екстракту та фотометричному вимірюванні інтенсивності забарвлення азосполуки, яка утворилася під час взаємодії нітритів із ароматичними амінами.

Метод визначення нітратів – екстрагування водою, очищення екстракту, відновлення нітратів до нітритів на кадмієвій колонці, фотометричне вимірювання інтенсивності забарвлення азосполуки, яка утворилася під час взаємодії нітритів із ароматичними амінами.

З метою визначення нітратів у плодах та овочах часто використовують іонометричний метод. Суть іонометричного методу полягає у тому, що за допомогою розчину алюмокалієвого галуна вилучають нітрати з аналізованого матеріалу, далі за допомогою іонселективного електроду вимірюють їх

концентрацію у витяжці. З метою прискорення процесу аналізування замість витяжки можуть використовувати сік аналізованої продукції, який розбавляють розчином алюмокалієвих галунів.

З метою аналізу нітрозамінів користуються флуорометричним і хемілюмінісцентним методами.

Флуорометричний метод визначення нітрозамінів у харчових продуктах та продовольчій сировині полягає у виділенні летких нітрозамінів шляхом перегонки з парою; екстрагуванні хлористим метилом дистильованою водою; концентруванні екстракту; денітрозуванні нітрозамінів бромистим воднем у оцтовій кислоті; алкілуванні амінів, що утворилися реактивом КАЗ з отриманням флуоресціюючих КАЕ-похідних, які потім розділяють методом тонкошарової хроматографії на платівках з силікагелем.

Ідентифікують нітрозаміни шляхом порівняння рухливості в тонкому шарі силікагелю флуоресціюючих КАЕ-похідних із зразку з рухливістю відповідних стандартних похідних: дипропіламіну (КАЕ-ДПА), діетиламіну (КАЕ-ДЕА), диметиламіну (КАЕ-ДМА).

В основі напівкількісного методу визначення лежить візуальне порівняння інтенсивності флуоресценції плям КАЕ-похідних зі зразка з інтенсивністю флуоресценції плям стандартних сполук. З метою кількісного визначення їх необхідно видалити із сорбенту та виміряти флуоресценцію КАЕ-похідних за допомогою флуориметра.

Референтним методом визначення нітрозамінів визнаний хемілюмінесцентний метод. Згідно цього методу виділяють леткі нітрозаміни шляхом перегонки з парою, екстрагують хлористим метилом з водного дистиляту, концентрують екстракт, поділяють суміш методом газорідинної хроматографії, кількісно визначають немодифіковані нітроза міни використовуючи високоселективний і високочутливий хемілюмінісцентний детектор.

Для детектування нітрозамінів застосовують різновид хемілюмінісцентного детектора – так званий аналізатор термічної енергії. Принцип дії цього аналізатора полягає в тому, що нітрозаміни, які залишають хроматографічну колонку в струмені газу-носія, піддаються каталітичному розкладанню при підвищеній температурі з утворенням монооксиду азоту NO. Далі ця сполука з потоком газу-носія надходить в реакційну камеру, де реагує з озоном, що подається в ту ж камеру з потоком повітря. При цьому утворюються збуджені молекули діоксиду азоту, NO₂, які втрачають енергію збудження у вигляді квантів червоного світла. Це випромінювання виділяється за допомогою темно-червоних світлофільтрів і вловлюється фотопримножувачем. Чутливість детектора дуже висока, що дозволяє визначати вміст нітрозамінів в пробі на рівні сотень пікограмів на кілограм.

Тема 3.4. Методи аналізу полігалогенованих вуглеводнів (діоксинів) у харчових продуктах і об'єктах зовнішнього середовища

Основні труднощі виявлення ПГВ, зокрема діоксинів, полягають в тому, що ці сполуки є в навколишньому середовищі в мізерно малих кількостях, і вимагає використання спеціальних аналітичних методів і складного обладнання. Аналіз ПГВ став можливий лише з появою потужної аналітичної бази, що дозволяє досліджувати ці речовини в кількості 10^{-12} г.

У той же час складність визначення полігалогенованих вуглеводнів обумовлена тим, що зазначені речовини представлені різними за складом хімічними сполуками. Наприклад, поряд з найбільш токсичними діоксинами 2,3,7,8-тетрахлордibenз-*n*-діоксином (2,3,7,8-ТХДД) і 2,3,7,8-тетрахлордibenзофураном (2,3,7, 8-ТХДФ) існує 22 ізомери ТХДД і 38 ізомерів ТХДФ, які також володіють високою токсичністю. Сукупність одноріднозаміщених поліхлор- і полібромдibenз-*n*-діоксинів і дibenзофуранів включає 420 індивідуальних сполук. Аналогічне різноманіття спостерігається серед полігалогенованих біфенолів. Одноріднозаміщених ПХБ включають 209 гомологів і ізомерів. Стільки ж сполук входить до групи полібромбіфенілів (ПББ), одноріднозаміщених галогенованих азобензилів та їх азоксианалогів. Така кількість високо небезпечних сполук, циркулюючих в навколишньому середовищі, ускладнює їх ідентифікацію, визначення і вибір методу виявлення.

Аналітичні методи виявлення ПХБ засновані на методах, розроблених в 1970-х рр. для виявлення хлорорганічних пестицидів. Ці методи включають наступні етапи: екстракція ПХБ з аналізованого зразка, очищення отриманого екстракту, фракціонування та газохроматографічного визначення.

Екстракція. Оскільки ПХБ представляють собою ліпофільні речовини, метод їх екстракції з аналізованої матриці ґрунтується на відділенні ліпідної фракції від інших речовин, присутніх в продукті. Це досягається шляхом екстракції ліпідної фракції методом Сокслета, в якому в якості розчинників застосовують комбінації неполярних розчинників, таких як пентан і гексан, з більш полярними, такими як ацетон і дихлорметан. Розроблені методом екстракції ПХБ і діоксинів, засновані на використанні ультразвуку та хвиль НВЧ, які сприяють більш швидкому і повному переходу ПХБ у екстракт.

Очищення екстракту проводиться з метою відокремлення ПХБ від ліпідів, разом з якими ПХБ були екстраговані з продукту. Можливі два основних способи очищення: по-перше, ліпіди можна піддати лужному омиленню, по-друге, очищення екстракту можна провести концентрованою сірчаною кислотою.

Фракціонування. Відділення поліхлорованих біфенілів від наявних в екстракті інших хлорованих вуглеводнів, таких як пестициди, проводять, як правило, за допомогою твердофазної екстракції або гель-хроматографії. Очищений екстракт наносять на спеціальний сорбент, де відбувається сорбція ПХБ та інших вуглеводнів. Використовуючи послідовно розчинники з різною

полярністю, проводять фракційне елюювання, збираючи фракції, що містять окремо ПХБ та інші полігалогеновані вуглеводні, наприклад пестициди.

Газохроматографічне визначення. Оскільки ПХБ, як і діоксини, а також хлорорганічні пестициди, є леткими речовинами, для їх визначення доцільно застосовувати газорідинну хроматографію. Спочатку детектування проводилося за допомогою електронозахватного детектора, однак виникали труднощі з ідентифікацією детектованих компонентів, так як з-за великої різноманітності споріднених сполук, які могли бути присутніми в аналізованій пробі, були відсутні стандартні суміші ПХБ, які включали б усі відомі ізомери і гомологи ПХБ. Крім того, не існує хроматографічної колонки, здатної розділити всі 209 ізомерів ПХБ в одному хроматографі.

Були розроблені технології циркуляційної хроматографії, що включали б кілька колонок. Суть циркуляційної хроматографії полягає в наступному: спочатку суміш аналізованих ПХБ розділяється на зони в першій колонці, ці зони піддаються подальшому поділу в другій колонці, після чого компоненти суміші надходять в детектор.

Останнім часом в якості засобу ідентифікації компонентів сумішей, що розділяються за допомогою капілярної або циркуляційної хроматографії, широке застосування знаходить метод мас-спектрометрії органічних сполук. Великі можливості мас-спектрометрії як засобу вивчення структури сполук, розділених за допомогою газової хроматографії, використані в численних конструкціях комбінованих приладів, що об'єднують переваги обох методів. Розвиток цього напрямку призвело до створення хромато-мас-спектрометрії – найбільш досконалого методу вивчення складу багатокомпонентних сумішей речовин, поєднує високу роздільну здатність капілярної хроматографії з притаманним мас-спектрометрії високої чутливості і великими можливостями отримання інформації про склад і будову аналізованих сполук.

Основна ідея даного методу полягає в тому, щоб зафіксувати мас-спектр ідентифікованої сполуки за час, менший в порівнянні з часом, протягом якого відповідна зона виходить з капілярної колонки. Розділені у колонці сполуки надходять в мас-спектрометр, де їх молекули іонізуються; іони, що утворилися підлягають поділу за їх масою, а точніше, за співвідношенням маси та заряду. У процесі іонізації органічних сполук зазвичай відбувається розпад вихідної молекули на більш прості фрагменти, що реєструються як іони з меншою масою. Іонізація молекул може здійснюватися при зіткненні з швидко рухомими електронами, термічним шляхом, під впливом високочастотного електромагнітного поля, при дії іскрового або іншого розряду або в результаті хімічної іонізації. Утворені іони розганяються в електричному полі, після чого піддаються поділу за їх масами за допомогою аналізаторів різного типу, при цьому проводиться запис мас-спектрів аналізованих сполук.

Вид записаного мас-спектра дозволяє робити цілком певні висновки про хімічну структуру сполук, що вивчаються. Численні мас-спектри органічних речовин зведені в каталоги і атласи, за допомогою яких вирішується проблема ідентифікації піків розділених компонентів на хроматограмі.

Масовий моніторинг діоксинів зараз неможливий, його проводять в основному в гарячих точках – регіонах, де назріла екологічна небезпека і передбачається їх присутність. Як правило, це місця виробництва і переробки хлорорганічних продуктів і території потенційно небезпечних хімічних та нафтохімічних підприємств. Інші, більш дешеві методи визначення діоксинів не застосовують через їхню неефективність, хоча сучасна аналітична хімія має в своєму арсеналі чутливі методами та засоби визначення речовин на рівні концентрацій слідів.

Висновки

1. Основними об'єктами забруднення мікотоксинами є сільськогосподарська продукція. Особливу проблему становить зерно. Для скринінгового аналізу мікотоксинів використовують тонкошарову хроматографію (ТШХ), імуноферментний аналіз (ІФА). Підтверджуючі методи – високоефективна рідинна хроматографія з флуоресцентним детектуванням (ВЕРХ), рідинна мас-спектрометрія (LS-MS).
2. Зважаючи на особливу токсичність низки елементів, а саме меркурію, кадмію, плумбуму, арсену, стронцію, купруму, цинку, заліза рішенням Комісії ФАО/ВООЗ їх було включено до списку обов'язкового контролю в харчових продуктах. Методи визначення металів у сировині тваринного походження, харчових продуктах та кормах: атомної спектроскопії, мас-спектральний ; інверсійної вольтамперометрії (ASV).
3. Методи визначення нітратів, нітритів, нітрозамінів у харчових продуктах - фотометричний та фоновиметричний.
4. Аналітичні методики визначення полігалогенованих вуглеводнів (діоксинів) у харчових продуктах і об'єктах зовнішнього середовища включають наступні етапи: екстракція ПХБ з аналізованого зразка, очищення отриманого екстракту, фракціонування та газохроматографічне визначення. Метод дослідження – газохроматографічний.

Питання для обговорення і самоперевірки

1. Шляхи надходження у корми та харчові продукти мікотоксинів
2. Опишіть методи визначення мікотоксинів.
3. Шляхи надходження у корми та харчові продукти важких металів.
4. Опишіть методи визначення металів у сировині тваринного походження.
5. Які методи визначення нітратів, нітритів, нітрозамінів у харчових продуктах ви знаєте.
6. Шляхи надходження у корми та харчові продукти нітратів, нітритів, нітрозамінів.
7. Методи аналізу полігалогенованих вуглеводнів (діоксинів) у харчових продуктах і об'єктах зовнішнього середовища
8. Шляхи надходження у корми та харчові продукти діоксинів.

РОЗДІЛ 4 МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ПЕСТИЦИДІВ У СИРОВИНІ ТВАРИННОГО ПОХОДЖЕННЯ, ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ ТА КОРМАХ

Тема 4.1. Методи визначення 3-MCPD (3-монохлорпропандіол-1,2-діол) та поліциклічних ароматичних вуглеводнів у сировині тваринного походження, харчових продуктах та кормах

Максимальні рівні 3-MCPD (3-монохлорпропандіол-1,2-діол) та поліциклічних ароматичних вуглеводнів (бензо(а)пірену, бенз(а)антрацену, бенз[б]флуорантену) в харчових продуктах встановлено Державними гігієнічними правилами і нормами "Регламент максимальних рівнів окремих забруднюючих речовин у харчових продуктах" затвердженими Наказом Міністерства охорони здоров'я України 13 травня 2013 р. № 368 зареєстрованими в Міністерстві юстиції України 18 травня 2013 р. за № 774/23306, гармонізованого з Регламентом Європейського Союзу від 19 грудня 2006 року № 1881/2006 про встановлення максимального рівня вмісту певних забруднюючих речовин у харчових продуктах.

Поліциклічні ароматичні вуглеводні є однією з найпоширеніших груп канцерогенів, які утворюються внаслідок спалювання органічних речовин. Найбільш відомий канцероген цієї групи – бензо(а)пірен, який належить до I класу токсичності як канцерогенний компонент сажі та смоли. Його кількість показує загальну забрудненість поліциклічними ароматичними вуглеводнями та онкогенну небезпеку для людини. Бензо(а)пірен є небезпечним для людини навіть у невеликих концентраціях, оскільки біоакумулюється, це може спричиняти рак шкіри, легень, шлунково-кишкового каналу, центральної нервової системи та інших органів і систем.

В Україні згідно ДСанПіН 2.2.4–171–10 та ДСТУ 7525:2014, нормується мінімально допустимий рівень (МДР) бензо(а)пірену у воді на рівні 0,005 мкг/л. Згідно Директиви Ради 98/83/ЄС, МДР бензо(а)пірену у воді на рівні 0,01 мкг/л, для суми ПАВ (бензо[б]флуорантену, бензо[к]флуорантену, бензо[ghi]перилену, індено[1,2,3-cd]пірену) на рівні 0,1 мкг/л. Однак, мінімально допустимих рівнів, гармонізованих до вимог директиви ЄС, у питній воді останніх чотирьох ПАВ в Україні не розроблено

Постановою Комісії ЄС №208/2005 від 04.02.05 прийнято рішення про те, що бенз(а)пірен можна використовувати як показник наявності та впливу канцерогенів поліциклічних ароматичних вуглеводнів на харчові продукти, включно з бенз(а)антраценом, бенз(в)флуорантеном, бенз(і)флуорантеном, бенз(к)флуорантеном, бензо(ghi)периленом, хрізеном, циклопента(с,d)піреном, дибенз(а,i)піреном, дибенз(а,l)піреном, індено(1,2,3-cd)піреном та 5-метилхрізеном.

В країнах ЄС методи взяття проб та аналізу для здійснення офіційного контролю за вмістом свинцю, кадмію, ртуті, неорганічного олова, 3-MCPD (3-монохлорпропандіол-1,2-діол) та бензо(а)пірену у харчових продуктах

встановлює Регламент комісії (ЄС) № 333/2007 від 28 березня 2007 року. Цим Регламентом також встановлено **вимоги до відбору проб**.

Спеціальні процедури відбору проб для бензо(а)пірену. Перед використанням тара ополіскується ацетоном з високим ступенем чистоти чи гексаном з метою зведення до мінімуму ризику забруднення. Якщо можливо, прилади та обладнання, які контактують з пробою, не повинні містити метали, які необхідно визначити, та повинні бути виготовлені з інертних матеріалів, таких як алюміній, скло або полірована нержавіюча сталь. Потрібно уникати використання пластику, такого як поліпропілен чи політетрафлороетилен (ПТФЕ), оскільки речовина, призначена для аналізу, може абсорбуватися у ці речовини.

Повну комплексну пробу потрібно дрібно розмолоти (якщо доцільно) та ретельно перемішати для отримання повної гомогенізації.

Проби для аналізу, контролю та довідкових цілей беруться з однорідної комплексної проби.

Вимоги максимально допустимих рівнів поліциклічних ароматичних вуглеводнів у питній воді викладені в Директиві Ради 98/83/ЄС про якість води, призначеної для споживання людиною, в якій встановлений МДР для бензо[а]пірену та суми чотирьох ПАВ (бензо[б]флуорантену, індено[1,2,3-сd]пірену), бензо[ghi]перилена, бензо[к]флуорантену.

Визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів у воді, в основному, проводиться за допомогою високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) з флуоресцентним детектором.

Метод газової хроматографії з використанням мас-спектрометричного детектора є більш чутливим і селективним методом досліджень. Поєднання газової хроматографії з мас-спектрометрією дає можливість реалізувати інжекцію газової суміші в колонці газового хроматографа, де компоненти розділяються внаслідок взаємодії з наповнювачем (сорбентом) колонки. Розділені компоненти подаються на вхід мас-спектрометра, який реєструє мас-спектр кожного компонента.

Розроблена співробітниками Державного науково-дослідного інституту з лабораторної діагностики та ветеринарно-санітарної експертизи методика дозволяє виявляти індено(1,2,3-сd)пірен, бензо(ghi)перилена, бензо(k)флуорантен, бензо(a)пірен, бензо(b)флуорантен у питній воді за допомогою газової мас-спектрометрії з використанням іонізації електронним ударом. Досягнута межа кількісного визначення (LOQ) для кожного окремого представника цієї групи на рівні 1×10^{-2} мкг/л

В процесі аналізу компонентів можливо використовувати електронну бібліотеку мас-спектрів NIST з програмою пошуку та ідентифікації спектрів NIST MS Search program і програмою AMDIS, призначеною для інтерпретації хромато-мас-спектрометричних даних, яка дозволяє ідентифікувати піки.

Національний стандарт ДСТУ 4689:2006 "Продукти харчові. Методи визначання масової частки бенз(а)пірену". Дія цього стандарту поширюється на продовольчу сировину, жирові продукти, рослинні олії та жири. Стандарт встановлює визначення масової частки бенз(а)пірену методом

високоєфективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) з флуоресцентним детектором та низькотемпературної спектрофлуориметрії.

Тема 4.2. Залишкові кількості пестицидів у сировині тваринного походження. Методи визначення

Пестициди являють собою хімічні сполуки, які застосовують у сільському господарстві з метою захисту сільськогосподарських культур від шкідників і паразитів, мікроорганізмів та різноманітних хвороб, які вони викликають, бур'янів.

Відповідно до сфери застосування розрізняють такі пестициди: гербіциди (проти бур'янів), інсектициди (проти комах-шкідників), ротентициди (проти гризунів), фунгіциди (проти мікрогрибів), бактерициди (проти бактерій), акарициди (проти кліщів). Є також окремі групи пестицидів дефоліанти (засоби для видалення листя і бадилля), регулятори росту рослин, ретарданти (препарати для вкорочення солом).

Забруднення зовнішнього середовища пестицидами є однією з серйозних проблем і може призвести до погіршення якості води, повітря та харчових продуктів, а локальна концентрація інколи стає загрозливою для здоров'я людини. Реальна небезпека таких локальних концентрацій, як правило, підвищується в місцях інтенсивного застосування пестицидів внаслідок збільшення питомих навантажень на одиницю сільськогосподарської площі, або у місцях накопичення чи неналежного зберігання великих їх кількостей. У ряді випадків причинами небезпечних ситуацій можуть бути різні порушення виробничого характеру. Так, відповідно до літературних даних, частота виявлення залишкових кількостей пестицидів у продуктах харчування в 40,1% пов'язана з порушенням технології обробки, 28,6 – з їх вмістом у кормах, 10,5 – з недотриманням термінів очікування, в 6,7% – із застосуванням їх не за призначенням [5, 9]. Серед документів, які є базисними в ЄС стосовно питання реалізації, використання пестицидів та встановлення для них МДР, слід виділити Директиву ЄС № 91/414, яка регламентує діяльність, пов'язану з розміщенням засобів захисту рослин на ринку, а також Регулювання Парламенту та Ради ЄС № 396/2005, яке передбачає процедуру встановлення МДР пестицидів у продуктах та кормах рослинного чи тваринного походження.

Пестициди потрапляють у молоко через забруднений корм або через шкіру за санітарної обробки шкіряного покриву тварин проти комах. Для цієї мети нині широко використовують фосфорорганічні і карбаматні пестициди, в минулі роки – хлорорганічні. Ступінь переходу в молоко і токсичність цих груп сполук різна. Фосфорорганічні і карбаматні пестициди (карбофос, хлорофос, фосфамід тощо) достатньо швидко руйнуються в організмі тварини, не виділяються з молоком або виділяються в незначних кількостях.

Хлорорганічні пестициди (ДДТ, альдрин, ГХЦГ та його ізомери, гептахлор тощо) дуже стійкі в зовнішньому середовищі. При потрапленні в організм тварини вони акумулюються в жировій тканині і тривалий час виділяються з молоком.

Молоко, що містить залишки хлорорганічних пестицидів, може володіти токсичними властивостями, тому їх концентрація суворо регламентується. Наприклад, вміст ГХЦГ, ДДТ і його метаболітів в молоці не повинен перевищувати 0,05 мг/кг(л). Особливо важливий контроль хлорорганічних пестицидів під час виробництва продуктів дитячого харчування.

Основними лабораторними методами дослідження харчових продуктів на вміст залишкових кількостей пестицидів є газова і тонкошарова хроматографія. Частка таких методів, як хромато-ензимний, полярографічний, фотометричний, з кожним роком знижується і складає зараз менше 1% досліджень. Ці методи характеризуються низькою чутливістю і селективністю.

Нині використовують більш складні хроматографічні методи (капілярна газорідинна, вискоефективна рідинна, хромато-мас-спектрометрія). Для якісного визначення пестицидів проте висока вартість як приладів, так і їх обслуговування, стримують їх повсюдне використання. Тому головним методом контролю пестицидів є тонкошарова хроматографія, що за чутливістю, об'єктивністю і точністю якісного визначення поступається методам інструментального хроматографічного аналізу.

Арбітражний метод визначення хлорорганічних пестицидів які нормуються в харчових продуктах і сировині – капілярна газорідинна хроматографія. Він базується на екстракції пестицидів із зразка продукту етилацетатом, очищення екстракту сірчаною кислотою чи силікагелем, концентруванням очищеного екстракту і послідовним аналізом

на газовому хроматографі з детектором, що захоплює електрони (електронозахватним) (рис. 3.7.).

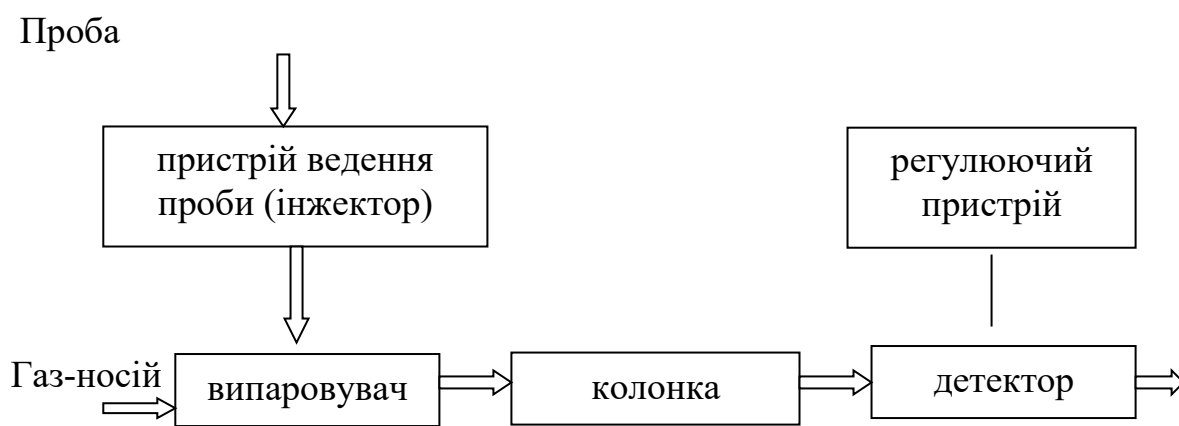


Рис. 4.1. Схема газового хроматографа

Розчин пестицидів, що аналізують в легкокиплячому гексані (розчинник) вводять мікросприцом, випаровують у випаровувачі, далі він підхоплюється газом-носієм, в якості якого виступає азот, далі потрапляє у капілярну хроматографічну колонку, у якій проходить розділення суміші досліджуваних пестицидів на складові речовини. Далі окремі розділені речовини елюються потоком азоту з хроматографічної колонки, детектор їх розпізнає і реєструє та

фіксує і відображає у вигляді піків на хроматограмі. Отримана хроматограма є основою для якісного та кількісного аналізу складних речовин (які складаються із декількох).

Щоб розшифрувати піки на хроматограмі аналізують стандартну суміш речовин, тобто спеціально складеної і атестованої суміші досліджуваних речовин з відомими концентраціями і порядком виходу в певних умовах хроматографування.

Особливістю аналізу хлорорганічних пестицидів є застосування електронозахватного детектора. Принцип дії цього детектора – швидкі електрони, випромінювані радіоактивним джерелом, іонізують молекули газу-носія (азоту). В результаті утворюються повільні електрони, які збирає позитивно заряджений катод і який обумовлює присутність постійного фоновому струму, що проходить через детектор. Речовини, що володіють більшою спорідненістю до електрона, тобто здатні активно зв'язувати електрони та утворюються малорухомі негативні іони, викликають різке зниження електронного струму в детекторі, що реєструється електрометром. Такі речовини – це сполуки, що містять атоми галогенів. Таким чином детектори, що захоплюють електрони відрізняються високою чутливістю та селективністю до хлорорганічних пестицидів.

4.2.1. Визначення хлорорганічних пестицидів методом хроматографії в тонкому шарі

Ретельно подрібнюють 20 г м'яса в ступці ножицями, перемішують з безводним натрієм сірчаноокислим і вміщують у колбу з притертою пробкою.

Екстрагують протягом 1,5 год при помішуванні, двічі додаючи по 50 см³ суміші гексану (або петролейного ефіру) з ацетоном (1:1). Екстракт фільтрують через лійку з паперовим фільтром, заповненим на 2/3 безводним натрієм сірчаноокислим. Розчинник відганяють. Сухий залишок розчиняють у 20 см³ гексану і переносять у хроматографічну колонку.

Після просочування екстракту в сорбент пестициди елюють 110 см³ суміші бензолу з гексаном у співвідношенні 3:8 порціями по 25–30 см³. Елюат збирають у колбу з круглим дном об'ємом 250–300 см³. Через 10 хв після просочування останньої порції розчинника сорбент відсмоктують за допомогою груші. Елюат відганяють до об'єму 0,1 см³.

На хроматографічній пластинці на відстані 1,5 см від її краю відмічають лінію старту (на яку наносять розчини, які підлягають розділенню), а через 10 см від неї – лінію фронту розчинників (до якої повинен піднятися розчинник в процесі хроматографування).

На стартову лінію шприцем чи піпеткою вносять одну цятку екстракту таким чином, щоб діаметр плями був до 1 см. Залишок екстракту в колбі змивають трьома порціями по 0,2 см³ диетилового ефіру, які наносять в центр першої плями (після висихання). Справа та зліва від проби на відстані 2 см наносять стандартні розчини, з вмістом 10,5 та 1,0 мкг препаратів, які досліджують. Хроматографічну камеру насичують парами розчинника (його наливають на дно камери шаром до 0,5 см і витримують 30 хв). Пластинки із

нанесеними розчинами встановлюють у камері вертикально або під кутом 80–85°. Нижній край пластинки (збоку стартової лінії) занурюють у розчинник на 0,5 см. При використанні пластин з окисом алюмінію чи силікогелю як рухомий розчинник використовують гексан чи суміш гексану та ацетону (6:1).

За умови використання пластинок "Силуфол" беруть рухомий розчинник – 1% розчин ацетону в гексані.

Після того, як розчинник підніметься до фронтальної лінії, пластинку дістають із камери та залишають на кілька хвилин з метою випаровування розчинника. Потім її зрошують проявляючим розчином і опромінюють УФ-променями протягом 10–15 хв (відстань від лампи ПРК-4 20 см). За умови присутності хлорорганічних пестицидів на пластинці відзначають появу сіро-чорної плями. За умови використання пластинок "Силуфол", оброблених О-толуїдином, їх відразу після завершення хроматографування протягом кількох хвилин опромінюють УФ-променями.

За умови присутності вказаних пестицидів відзначають синьо-блакитні плями.

Встановлення виду пестициду та його кількісне визначення проводять порівнянням величини R_f і площі плями проби та стандартних розчинів. Величина R_f – це відношення фронту речовини (відстань в см від лінії старту до центру плями) і фронту розчинника (відстань від лінії старту до лінії фронту). Вона служить якісною характеристикою кожної речовини та використовується для ідентифікації пестициду:

$$X = \frac{a \cdot S_2}{M \cdot S_1}, \text{ де:}$$

a – вміст препарату в стандартному розчині, мкг;

S_i – площа плями стандартного розчину, мм²;

S_2 – площа плями проби, мм²;

M – маса, проби, взятої для аналізу, г.

Санітарна оцінка. Вміст альдрину, гептахлору, дихлоральсечовини, поліхлорпінену в продуктах забою тварин не допускається. При їх виявленні туші та органи тварин знищують. Для ДДТ і його метаболітів, а також гексахлорану встановлені максимально допустимі рівні (МДР) – 0,1 мг/кг.

При вмісті у м'ясі даних пестицидів в МДР воно допускається для реалізації на харчові цілі. Якщо їх кількість буде більше МДР, м'ясо може бути використане для підсортування при виготовленні ковбасних виробів (в готовому продукті цих пестицидів повинно бути не більше МДР).

4.2.2. Метод визначення вмісту хлорорганічних пестицидів в молоці

Метод заснований на екстракції хлорорганічних пестицидів із молока, очищенні екстракту, нанесенні його на скляні пластинки, покриті шаром адсорбенту, розгонці хроматограми в рухомому розчиннику і прояві срібла нітрату.

У відповідності з ГОСТ 23452-79 визначення залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів передбачається з використанням методів тонкошарової (ТШХ) і газорідинної хроматографії.

Метод ТШХ є різновидом рідинної хроматографії, в якій рухома фаза рухається в пористому середовищі шару адсорбенту. Швидкість розділення компонентів суміші визначається співвідношенням часу руху в струмі елюента і утримування за рахунок адсорбції. При цьому кожна молекула речовини бере участь в численних актах сорбції і десорбції. В кінці процесу хроматографування кожен компонент проходить характерну відстань, яку визначають за положенням центру хроматографічної зони, оскільки остання розмивається за рахунок флуктуації середньої швидкості індивідуальних молекул за руху по шару на пластині.

Визначенню хлорорганічних пестицидів в молоці перешкоджає наявність білків і жиру, тому перед хроматографуванням проводять їх руйнування, потім здійснюють екстракцію пестицидів, очищення екстрактів від сторонніх речовин і розчинника. Для прояву хроматограм використовують якісну реакцію на аніони хлору.

Проведення аналізу. Спочатку проводять **руйнування білкової і жирової фаз та екстракцію** хлорорганічних пестицидів. У стакан з термостійкого скла, місткістю 100 см³ вносять піпеткою 50 см³ молока, приладом для відмірювання рідин додають 30–40 см³ концентрованої сірчаної кислоти, густиною 1810–1820 кг/м (реактив 1), рідину перемішують до повного почорніння проби. При цьому «згоряють» білки і жири молока. Слід мати на увазі, що вміст стакану сильно розігрівається, тому стакан поміщають під струмінь водопровідної води і розчин охолоджують до (13±2)°C.

Всю решту етапів дослідження молока на наявність залишків хлорорганічних пестицидів проводять під витяжкою.

Для екстракції хлорорганічних пестицидів використовують н-гексан. Для цього охолоджений розчин поміщають в ділильну лійку, місткістю 250 см³. Сюди ж циліндром вносять 25 см³ н-гексану. Лійку закривають пробкою, струшують 2 хв., потім залишають у спокої на декілька хвилин до повного розділення шарів. Якщо утворюється емульсія, то у лійку вносять піпеткою 1–2 см³ 96%-го етанолу. Нижній водно-кислотний шар відкидають, а у лійку знову вносять 25 см³ гексану і всі процедури повторюють ще раз.

Далі екстракт *очищують* від продуктів розпаду білків і жирів. З цією метою в ділильну лійку додають автоматом для відмірювання рідин 20 см³ насиченого розчину безводного натрію сульфату в сірчаній кислоті і обережно струшують декілька разів. Дають рідині відстоятися, нижній шар відкидають. Очищення повторюють до отримання безбарвного нижнього шару. Потім гексановий екстракт промивають дистильованою водою до нейтральної реакції промивних вод. З цією метою у ділильну лійку циліндром вносять 30–40 см³ дистильованої води кімнатної температури, струшують; рідину відстоюють, нижній водний шар зливають у стакан, місткістю 100 см³, перевіряють рН за метилоранжем і відкидають. Промивання дистильованою водою продовжують до тих пір, поки промивні води не приймуть жовтогарячого забарвлення.

Далі відганяють розчинник. З цією метою вміст лійки кількісно переносять у колбу з кулевидним дном вакуум-випарника, місткістю 250–

300 см³ за допомогою 20–30 см³ н-гексану і випарюють насухо за температури водяної бані 45±2°C. Екстракт змивають із стінок колби за допомогою 5 см³ н-гексану, переносять в градуйовану центрифужну пробірку, об'ємом 10 см³, вміст випаровують тримаючи на водяній бані за температури 50±2°C до 0,2 см³.

Цей об'єм за допомогою мікропіпетки наносять у центр стартової лінії скляної пластинки, що містить шар адсорбенту невеликими порціями таким чином, щоб діаметр плями був не більше 10 мм. Колбу вакуум-випарника обполіскують 5 см³ диетилового ефіру, який переносять в ту ж градуйовану центрифужну пробірку, випарюють до 0,2 см³ в умовах водяної бані за температури 37±2°C. Рідину мікропіпеткою переносять у центральну частину першої плями на хроматографічній пластинці.

Справа і зліва від місця нанесення проби на відстані 20 мм наносять по 0,2 см³ стандартних розчинів пестицидів, які використовуються як «свідки» за ідентифікації пестицидів, що містяться в дослідній пробі.

Хроматографування. За 30 хв. до початку процесу у хроматографічну камеру поміщають рухомий розчинник – н-гексан, у такій кількості, щоб пластинка занурювалася в нього не більше, ніж на 5 мм.

Пластинку з пробами поміщають вертикально в камеру, яку закривають кришкою. Розділення проводять за 18–20°C в темному приміщенні до тих пір, поки розчинник не підніметься на 100 мм. Потім пластинку виймають із камери та залишають на 2–3 хв. З метою випаровування розчинника. Потім її обприскують з пульверизатора проявляючим реактивом і опромінюють 10–15 хв. ультрафіолетовим світлом, помістивши пластинку на відстань 200 мм до ртутно-кварцової лампи.

За наявності хлорорганічних пестицидів на пластинці з'являються забарвлені в сіро-чорний колір зони. Ідентифікацію пестицидів проводять, зіставляючи зони стандартних розчинів із зонами на хроматограмі досліджуваного молока.

Результати.

За остаточний результат приймають середнє значення двох паралельних визначень, яке округлюють до другого десяткового знаку.

Мінімальна концентрація залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів, визначена цим методом, складає 0,05 мг/дм³ з абсолютною сумарною похибкою 0,017 мг/дм³ за достовірної ймовірності $P = 0,95$.

4.2.3. Визначення фосфорорганічних пестицидів (ФОП) ензимо-хроматографічним методом (за М.В. Письменною)

Порядок виконання роботи. 25 г м'яса подрібнюють, переносять у ступку, додають 60 мл ацетону, екстрагують 20 хв, періодично струшують.

Екстракт фільтрують через паперовий фільтр у розподільну лійку. Екстракцію повторюють з 30 см³ ацетону. До об'єднаного екстракту додають 150 см³ дистильованої води, перемішують і препарати екстрагують двічі по 50 см³ хлористим метиленом, періодично струшуючи.

Органічну фазу об'єднують, пропускають через лійку з 10–15 г безводного сульфату натрію, відганяють метилен хлористий (при температурі 30–35°C) до об'єму 0,5–1 см³, випарюють до повного висушування на повітрі. Сухий залишок змивають 5 см³ охолодженим при 0°C ацетоном, фільтрують у мірну пробірку, витримують 10–15 хв при кімнатній температурі та доводять об'єм у пробірці до 5 см³.

На стартову лінію хроматографічної пластинки почергово через 2 см наносять 10 мкг стандартного розчину В (0,001 мкг пестициду), 2 мкл проби, 10 мкл розчину Б (0,005 мкг), 10 мкл проби, розчину Б (0,005 мкг), 10 мкг проби.

Пластинку розміщують у хроматографічній камері, в яку за 30 хв до цього був налитий відповідний рухомий розчинник. В якості розчинника при визначенні більшості ФОП беруть хлороформ, для хлорофосу – суміш гексану і ацетону (1:1), для рогору і антю – суміш бензолу і ацетону (3:2).

Коли розчинник підніметься на висоту 10 см, пластинку виймають із камери і розчинник випарюють. Після цього, якщо необхідно, проводять активацію (окислення). Для ефірів тіофосфорної і дитіофосфорної кислот її проводять парами бромів, водним розчином бромів або ультрафіолетовими променями. Для ефірів фосфорної кислоти типу хлорофосу – аміаком.

Окислення в парах бромів. Пластинки на 1 хв вміщують в ексікатор, насичений парами бромів. Після цього їх витримують 60 хв на повітрі для видалення надлишку бромів та проводять подальшу обробку.

Окислення водним розчином бромів. Пластинки оприскують насиченим водним розчином бромів до слабкого зволоження шару. Після

15 хв експозиції при кімнатній температурі надлишок бромів видаляють легким сприскуванням пластинок 2,5%-ним розчином натрію тіосульфату.

Активація УФ-променями. Проводять аналогічно, як при визначенні хлорорганічних сполук.

Активація аміаком. Пластинки сприскують розбавленим розчином аміаку (1 частина аміаку + 4 частини води) до слабкого зволоження. Витримують 15 хв при кімнатній температурі.

Після активації та висушування при кімнатній температурі пластинки оприскують свіжоприготовленим ферментним розчином і витримують 40–60 хв при температурі 38°C у термостаті, насиченому парами води (в нього ставлять бактеріологічні чашки з водою). Потім їх оприскують проявляючим розчином і знову розміщують у термостаті при 38°C.

Пестициди проявляються протягом 10–30 хв у вигляді білих плям на блакитному фоні. Кількісне визначення проводять шляхом порівняння площі плями проби з найближчою до неї за величиною площею плями стандарту. Вміст пестициду в досліджуваному матеріалі (X, мг/кг) розраховують за формулою:

$$X = \frac{a \cdot S_2 \cdot V_1 \cdot 1000}{S_1 \cdot V_2 \cdot M}, \text{ де:}$$

a – вміст препарату в стандарті, мкг;

*S*₁ – площа плями стандарту, мм²;

*S*₂ – площа плями проби, мм²;

V_1 – загальна кількість екстракту, см³;
 V_2 – кількість екстракту, що нанесений на пластинку, мкл;
 M – маса проби, взятої для аналізу, г.

Висновки

1. Визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів у воді, в основному, проводиться за допомогою вискоєфективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) з флуоресцентним детектором.
2. Основними лабораторними методами дослідження харчових продуктів на вміст залишкових кількостей пестицидів є газова і тонкошарова хроматографія.

Питання для обговорення і самоперевірки

1. Які речовини обов'язково контролюють у продукції тваринного походження відповідно до Регламенту Комісії (ЄС) № 1881/2006 від 19 грудня 2006 року про встановлення максимального допустимого рівня вмісту певних шкідливих домішок у харчових продуктах?
2. Опишіть відбір проб від партій продукції різного об'єму та їх підготовку для дослідження.
3. Особливості підготовки проб для дослідження на вміст бензо(а)пірену та 3-MCPD.

РОЗДІЛ 5. ОСНОВИ СЕНСОРНОГО АНАЛІЗУ

У результаті вивчення даного розділу студент має набути фахових компетентностей:

- здатності аналізувати загальні принципи, які застосовують до харчових продуктів і кормів загалом та безпечності харчових продуктів і кормів зокрема, на національному рівні та на рівні Європейського співтовариства;
- здатності застосовувати методики роботи з національними і міжнародними нормативно-правовими актами, науковими працями, методичними розробками, рекомендаціями, інструкціями тощо у професійній діяльності;
- здатності досліджувати харчові продукти і корми органолептичними та інструментальними методами для визначення їх безпечності та якості.

Основним об'єктом комерційної діяльності в умовах ринкових відносин, їх подальшого розвитку і вдосконалення є товар. Саме товар пов'язує інтереси виробників, продавців і споживачів. Життєвий досвід експлуатації та споживання товарів свідчить, що два вироби одного й того ж виду нерідко можуть розрізнятися між собою споживчою цінністю і здатністю задовольняти потреби людини відповідно до призначення.

У процесі дослідження товарів з'являється можливість знайти цю різницю і вирішити питання про рівень задоволення потреб споживача.

Основною метою дослідження якості товарів є визначення відповідності товару існуючим критеріям якості. Якість товару визначають його споживчі властивості, що характеризуються відповідними показниками. Для визначення показників якості в практиці різних галузей господарства, що виробляють або реалізують товари, використовують різні методи: фізичні, хімічні, біологічні, органолептичні та інші. Кожен з перерахованих методів дослідження має важливе значення для забезпечення здорового і повноцінного харчування. Так, хімічні методи дослідження дають нам можливість визначити харчову цінність товару, відсутність чи наявність у ньому шкідливих для організму людини речовин; мікробіологічні методи допомагають сировину дослідити для одержання нових видів продуктів, а також надають інформацію про наявність чи відсутність патогенної мікрофлори; фізіологічні методи допомагають визначити засвоюваність окремих компонентів і продукту в цілому.

Але жоден з цих методів і навіть усі разом не зможуть оцінити товар так, як його оцінює споживач, використовуючи при цьому своєрідну апаратуру – свої органи чуттів, тобто проводячи органолептичну оцінку якості. Тому кожен спеціаліст торгівлі, підприємств харчової промисловості, лікар ветеринарної медицини повинен володіти органолептичними методами оцінки якості, а для цього знати можливості й умови функціонування власних органів чуттів. Лікарі ветеринарної медицини досліджують сировину і продукти тваринного походження і починають дослідження саме з органолептичних показників.

Тема 5.1. Сенсорний аналіз, його значення в оцінці якості товарів

Характеристика методів оцінки якості продукції

В науковій та практичній роботі методи оцінки якості товарів найчастіше класифікують на органолептичні, лабораторні та експертні.

Органолептичний метод визначення показників якості – це метод визначення показників якості товару на основі аналізу сприйняття органів чуттів людини.

Лабораторний метод визначення показників якості – це метод визначення значень показників якості товару за допомогою спеціальної апаратури, реактивів, посуду та іншого допоміжного приладдя.

Експертний метод визначення якості – це метод визначення якості товару на підставі рішення, прийнятого експертами.

Соціологічний метод визначення якості – це метод визначення якості товару на підставі збирання та аналізу думок його фактичних або потенційних споживачів.

Лабораторні методи залежно від сутності і процесів, що лежать в їхній основі, поділяються на фізичні, хімічні, фізико-хімічні, біологічні.

Фізичні методи за допомогою спеціальних приладів дозволяють визначити показники якості, що характеризують фізичні властивості продукції. Наприклад, визначення густини за допомогою ареометрів, показника заломлення за допомогою рефрактометра.

Хімічні методи визначення показників якості товарів базуються на тому, що реактив, який використовується у даній методиці, вступає в хімічну реакцію певного виду з тією речовиною, яку необхідно визначити. Наприклад, в основі визначення кислотності (або лужності) харчових продуктів лежить реакція нейтралізації між кислотою і лугом; аргентометричний метод визначення кухонної солі базується на реакції заміщення, що відбувається між азотнокислим сріблом і хлоридом натрію.

Фізико-хімічні методи визначення показників якості – це найбільша група методів, що використовуються у товарознавчій практиці. До цієї групи належать такі методи, які передбачають визначення хімічного складу продуктів за допомогою фізичних приладів. Наприклад, усі види хроматографії, методи спектрального аналізу, визначення масової частки вологи шляхом висушування, визначення кількості сухих речовин у розчинах за допомогою рефрактометра тощо.

Біологічні методи визначення показників якості товарів включають мікробіологічні та фізіологічні методи:

- *мікробіологічні методи* дозволяють визначити загальну кількість мікроорганізмів у продуктах і їхній видовий склад;
- *фізіологічні методи* використовуються при визначенні впливу окремих компонентів товарів на організм людини (клінічні дослідження нових видів товарів).

Переваги лабораторних методів:

- можливість точного кількісного визначення хімічного складу товарів;
- можливість кількісного визначення фізичних показників;
- відтворюваність результатів визначення.

Недоліки лабораторних методів:

- досить великі витрати на їхнє проведення (устаткування, реактиви, підготовка кадрів);
- тривалість визначення більшості показників до кількох годин;
- обмежені можливості використання (особливо в роздрібній торгівлі).

Незважаючи на все різноманіття лабораторних методів оцінки якості товарів, можна з упевненістю говорити про те, що використання сучасних і досконалих лабораторних методів визначення хімічного складу і фізичних властивостей товару не дає можливості оцінити цей товар так, як його оцінює споживач. Лабораторними методами досить важко оцінити такі показники, як зовнішній вигляд, смак, запах, колір. Ці показники можуть бути зараховані до категорії споживчих показників і визначатися за допомогою органів чуттів людини, тобто органолептичними методами.

Органолептичні методи оцінки показників якості товарів ґрунтуються на аналізі відчуттів, які сприймаються органами чуттів людини. Це найбільш давній і розповсюджений метод визначення якості товарів. Для фахівців-товарознавців дуже важливим моментом є правильне використання і тлумачення професійних термінів, особливо в галузі якості продукції. У літературі терміни «органолептична оцінка» і «органолептичний (сенсорний) аналіз» дуже часто застосовуються як рівнозначні. Сучасний рівень розвитку науки органолептики свідчить про те, що ці поняття необхідно розділити.

Термін «органолептичний» походить від грецьких слів «organon» (знаряддя, інструмент, орган) і «leptikos» (схильний приймати) і означає: «виявлений за допомогою органів чуттів».

Органолептичні властивості – це властивості об'єктів, що оцінюються за допомогою органів чуттів людини (смак, запах, консистенція, колір тощо).

Під **органолептичною оцінкою якості** товарів розуміють загальні прийоми оцінки, при якій інформація про якість продуктів сприймається за допомогою органів чуттів людини. Органолептичну оцінку товару може дати будь-який споживач з власної точки зору, навіть якщо він недостатньо обізнаний з особливостями товару та прийомами оцінки його якості. Але така оцінка не може бути підставою для визнання товару неякісним.

Термін «**сенсорний**» також означає «чутливий» і походить від латинського слова «sensus» (почуття, відчуття).

Сенсорний аналіз базується на застосуванні науково обґрунтованих методів і умов, що гарантують точність і відтворюваність результатів такого аналізу. Це оцінка якості висококваліфікованими фахівцями, які достатньою мірою знають особливості товару, володіють методикою визначення окремих органолептичних показників та їх сукупності. Тому така оцінка може бути обґрунтованою підставою для забракування товару.

На рис. 5.1 наведено класифікацію органолептичних показників, що

визначаються відповідними органами чуттів.



Рис. 5.1. Класифікація органолептичних показників якості продукції

Показники якості, що сприймаються за допомогою зору:

- *зовнішній вигляд* – загальне зорове відчуття, яке товар викликає у споживача;
- *форма* – геометрична конфігурація товару;
- *колір* – враження, викликане світловим імпульсом, яке визначається домінуючою довжиною та інтенсивністю світлової хвилі;
- *блиск* – здатність товару відбивати велику частину променів, які падають на його поверхню; залежить від того, наскільки ця поверхня гладенька;
- *прозорість* – властивість рідких товарів пропускати світловий потік через шар певної товщини.

Показники якості, що визначаються за допомогою глибокого дотику:

- *консистенція* – властивість товару, що обумовлена його структурою і визначається ступенем деформації цієї структури під впливом зовнішніх сил;
- *щільність* – здатність товару протистояти надавлюванню;
- *еластичність* – здатність товару відновлювати свою початкову форму після припинення зовнішнього впливу (якщо цей вплив не перевищив критичну величину).

Показники якості, що визначаються за допомогою органу **нюху**:

- *запах* – враження, що виникає при дії на рецептори нюху пахучих речовин. Він може бути приємним і неприємним, бажаним і небажаним;
- *аромат* – приємний запах, що формується у процесі природного

утворення продукту (фруктовий, квітковий, молока, риби);

- *букет* – приємний запах, який формується унаслідок складних процесів, що відбуваються при виробництві ряду товарів (букет сиру, чаю, вина);

Показники якості, що визначаються у порожнині рота:

- *соковитість* – враження, яке відтворюється соками продукту при його розжовуванні;

- *ніжність* – умовний термін, що може характеризувати ступінь опору, який чинить продукт під час розжовування;

- *волокнистість* – враження, що виникає при розжовуванні продукту багатого волокнами як рослинного, так і тваринного походження;

- *смак* – відчуття, що виникає при дії смакових речовин на рецептори смаку;

- *терпкість* – специфічне відчуття, що викликається внаслідок неглибокої денатурації білків слизової оболонки рота під впливом деяких органічних речовин (дубильних речовин, протопектину);

- *смаковитість або флевор* – це комплексне відчуття, що виникає при розподілі продукту в порожнині рота під впливом смакових, пахучих речовин і дотику.

Показник, що визначається за допомогою **слуху**: *хруст* – відчуття, що виникає при розжовуванні продуктів, які мають кристалічну структуру (цукор, мінеральні домішки) або певну твердість (фрукти, овочі, шоколад).

Переваги органолептичного методу:

- швидкість визначення показників якості;
- малі економічні витрати на його проведення (у порівнянні з інструментальними);
- доступність.

Недоліки органолептичного методу:

- суб'єктивність оцінки;
- неможливість одержати точні кількісні характеристики хімічного складу товару і його фізичні характеристики;
- низька відтворюваність результатів визначення.

Взаємозв'язок показників якості, отриманих органолептичними та інструментальними методами

Методи оцінки якості товарів традиційно поділяють на суб'єктивні та об'єктивні. До першої групи методів належать соціологічні, експертні та сенсорні. Друга група включає експериментальні (лабораторні) та розрахункові методи. Така класифікація загальноприйнята, але в значній мірі застаріла. Сучасний рівень дегустаційного аналізу здатний забезпечити об'єктивність і надійність одержуваних результатів.

Загальноприйняті хімічні і фізичні методи аналізу дають можливість

визначити склад товару, його фізичні показники, але на їхній величині не позначаються такі недоліки в продуктах, як мулистий присмак риби, хлівний запах молока, запах нафтопродуктів у крупах чи борошні. Про те, що інструментальних методів аналізу недостатньо для повної оцінки якості товарів, свідчить також факт, що хімічний склад високоякісних і посередніх товарів може бути близьким, а органолептичні показники цих продуктів будуть істотно відрізнятися.

Всебічний контроль якості продуктів, як правило, базується на поєднанні лабораторних і органолептичних методів. Наприклад, мікробіологічні показники поряд з органолептичними застосовуються для оцінки свіжості і нешкідливості харчових продуктів. Для багатьох напоїв встановлені норми кислотності і масової частки цукрів, що забезпечують відповідні смакові властивості. Значно складніше кількісно визначити речовини, які формують аромат продуктів. Якщо врахувати переваги органолептичних методів оцінки якості продукції (доступність, швидкість, економічність, наближеність до споживчої оцінки), то цілком зрозуміло, що в умовах роздрібної торгівлі цей метод набуває першорядного значення.

Кореляцію між органолептичними та лабораторними показниками вивчають, щоб обґрунтувати застосування того чи іншого несенсорного методу для характеристики кольору, смаку, запаху, консистенції продукту.

Для того, щоб органолептичними методами надати певної об'єктивності, для оцінки органолептичних показників якості деяких товарів розроблені балові оцінки. Балові шкали є найбільш зручним методом кількісної оцінки якісних ознак товарів, що сприймаються сенсорно. Наприклад, у даний час застосовують 100-бальну оцінку органолептичних показників якості сирів, 20-бальну оцінку якості масла коров'ячого, 10-бальну оцінку якості вин.

Сучасний рівень досліджень якості товарів важко уявити без сенсорного аналізу, який проводиться з використанням науково обґрунтованих балових шкал. Це особливо важливо у зв'язку з тим, що в практику оцінки якості продукції все більшою мірою впроваджується нова галузь наукових знань, яка вивчає кількісну оцінку якості, – **кваліметрія**.

Вивчення кореляції між органолептичними та інструментальними показниками базується на розрахунках, що вимагають кількісного значення показників, які при органолептичній оцінці мають в основному описову характеристику. У даний час при розробці балових шкал перевага віддається 5-баловій шкалі з використанням коефіцієнтів вагомості основних одиничних показників. Кількісне значення органолептичних показників у балах дозволяє використовувати розрахункові та графічні прийоми для визначення кореляції між показниками, визначеними органолептичними та лабораторними методами.

Певних успіхів досягли дослідники, які вивчали взаємозв'язок між суб'єктивними відчуттями споживачів і механічними параметрами консистенції, що визначалися за допомогою фізичних приладів. Численні дослідження вчених показують, що машина не в змозі оцінити консистенцію так, як це сприймає людина, але, безсумнівно, існує досить чіткий зв'язок між інструментальними вимірами і відчуттями людини. На основі механічних

параметрів консистенції деяких товарів (плоди, морозиво, маргарин) можна встановити певну кореляцію цих параметрів з органолептичними показниками консистенції та прогнозувати споживчі переваги. Ці дослідження сприяли виникненню і розвитку нової галузі наукових знань – **фізико-хімічної механіки**, яка розробляє інструментальні методи оцінки структури і консистенції товарів.

Проблема кореляції між об'єктивними і суб'єктивними вимірами – тема багатьох досліджень.

І. Капсаліс (США) вивчав залежність між гігроскопічною рівновагою, текстурою сублімованих м'ясних продуктів, термодинамікою та механікою. Дослідником оцінювалися три органолептичних показники (твердість паралельно волокнам, твердість поперек волокон і виділення теплоти при регідратації у ротовій порожнині) та три механічних параметра (твердість, когезійна здатність і крихкість) при різній відносній вологості на ізотермі сорбції вологи при 20⁰С. Внаслідок цього дослідження було встановлено, що із усіх змінних величин на органолептичні та механічні показники в найбільшій мірі впливає відносна вологість. Встановлена також чітка кореляція між теплою, що утворюється в ротовій порожнині при пережовуванні, і загальною чистою теплою адсорбції.

А. Пірсон (Франція) запропонував метод контролю структури харчових продуктів шляхом реєстрації жувальних рухів. З цією метою проводився електроміографічний запис жування і ковтання, названий едограмою. Основним показником, що характеризував зв'язок між сенсорними та механічними ознаками консистенції, є число жувальних рухів перед ковтанням. Для рідких і напіврідких продуктів цей показник дорівнював нулеві, для твердих – максимально 90 рухів.

Б. Драке (Швеція) досліджував кореляцію між звуками, що утворювалися при роздавлюванні продукту між зубами, та структурно-механічними властивостями продуктів, що оцінювалися сенсорним методом: твердість і м'якість, сухість і соковитість, крихкість.

Для об'єктивної характеристики кольору продуктів широко застосовують методи спектрального аналізу. Смакові та ароматичні речовини, відповідальні за певні відчуття смаку (солоного, кислого, солодкого) або запаху, визначають хімічними методами. Наприклад, за даними Л.Ю. Савватєєвої, специфічний аромат копчених продуктів переважно пов'язаний з кількістю фенольних сполук. При масовій частці фенолів у діапазоні від 5 до 35 мг у 100 г риби холодного копчення коефіцієнт кореляції між фенольним числом і дегустаційними оцінками в балах становить для запаху 0,68 і для смаку 0,77, що відповідає більше 95 % імовірності існування тісного взаємозв'язку.

Таким чином, дослідження, спрямовані на пошуки взаємозв'язку між показниками, що визначаються інструментальними та сенсорними методами, дозволяють вирішувати питання про можливість використання того чи іншого інструментального методу для оцінки органолептичних властивостей продуктів. Але сьогодні дегустаційний аналіз більш точний і надійний при вирішенні питань сенсорної якості продуктів і виявленні споживчих переваг конкуруючих товарів.

Тема 2. Психофізіологічні основи сенсорного аналізу

Аналізаторна система людини і механізм сприйняття відчуттів

Сенсорний аналіз являє собою чисто фізіологічний процес, у якому беруть участь усі органи чуттів людини.

Органи чуттів – це морфофункціональні утворення, що забезпечують сприйняття різних подразнень, які діють на живий організм. Органи чуттів служать живому організму для взаємозв'язку і пристосування до мінливих умов навколишнього світу. Але органи чуттів тільки сприймають подразнення, а відповідь на них дають певні ділянки кори великих півкуль головного мозку.

Подразнення від органів чуттів до кори великих півкуль має пройти якимись шляхами. Видатний російський фізіолог І.П. Павлов збагатив науку вченням про аналізатори та аналізаторну систему.

Аналізатори – це утворення центральної і периферичної нервової системи, що сприймають та аналізують інформацію про явища як у навколишньому середовищі, так і всередині самого організму.

Спочатку фізіологія органів чуттів розвивалася як галузь відповідних розділів фізики (оптики, акустики) і завдяки зусиллям Р. Декарта, Г. Гельмгольца та інших вчених нагромадила багато фактів, що характеризували фізичні властивості органів зору і слуху. Вчення І.П. Павлова про аналізатори заклало основи природничонаукового розуміння природи і механізмів відчуттів. Усі аналізатори І.П. Павлов поділив на дві групи: зовнішні і внутрішні.

Аналізатори, які здійснюють аналіз і синтез явищ навколишнього середовища, називаються **зовнішніми** (зоровий, слуховий, нюховий, тактильний).

Аналізатори, що здійснюють аналіз явищ, які відбуваються всередині організму, називаються **внутрішніми**. Вони надають інформацію про стан шлунково-кишкового тракту, нервової системи та інших внутрішніх органів.

Кожен аналізатор складається з чуттєвого периферичного (рецепторного) відділу, провідникової частини і центрального відділу – нейронів проекційних зон кори головного мозку.

Периферичний відділ аналізатора являє собою нервові закінчення – рецептори, що перетворюють певні види енергії (світлову, звукову, теплову) у процес нервового збудження. У кожному органі чуття, крім рецепторів, є допоміжні структури, які не тільки охороняють рецептори від ушкодження, але й відіграють велику роль у процесах сприйняття подразнень.

Провідникова частина аналізатора представлена різними нервами вегетативної і периферичної нервової системи (ядрами таламуса, їхніми проекціями на відповідні ділянки кори мозку, мозочком).

У *корі головного мозку* відбувається вищий аналіз і синтез інформації, яка надійшла, та формується відповідь на неї.

Таким чином, рецептори, нерви і певна зона кори великих півкуль

утворюють єдине ціле, що забезпечує сприйняття й розпізнавання подразнень, а також відповідь організму на ці подразнення.

У корі головного мозку, де відбувається аналіз і синтез інформації, що надійшла, кожен аналізатор має певну локалізацію. Так, зоровий аналізатор розташований у потиличній ділянці; слуховий – у скроневій ділянці; смаковий і нюховий – на внутрішній поверхні кожної півкулі мозку; тактильний – на ділянці кори, що лежить по обидва боки від центральної борозни головного мозку. Деякі аналізатори мають кілька проєкційних ділянок, розташованих у різних частинах головного мозку.

У кіркових відділах аналізаторів є нейрони, що реагують тільки на одне сенсорне подразнення. Це *специфічні* проєкційні нейрони. Поруч з ними знаходяться *неспецифічні* нервові клітини, що реагують на різні сенсорні подразники.

Аналізатори характеризуються загальними властивостями:

- вони мають надзвичайно високу чутливість до певних подразників. Кількісною характеристикою чутливості є *гранична інтенсивність*. Чим нижча гранична інтенсивність, тим вища чутливість рецептора;

- вони мають диференційовану чутливість, тобто здатні визначати різницю в інтенсивності подразнення. Ця функція аналізатора визначається *диференційним порогом* – найменшою величиною, на яку необхідно змінити інтенсивність дії подразника, щоб викликати ледь помітну зміну відчуття;

- вони можуть пристосовувати рівень своєї чутливості до інтенсивності й сили дії подразника. Ця властивість одержала назву **адаптація** (звикання, пристосування);

- аналізаторам притаманна здатність до тренінгу. Це значить, що підвищення їхньої чутливості можна досягти тренуваннями;

- аналізатори здатні якийсь час зберігати відчуття від дії подразника навіть тоді, коли ця дія припинилася;

- за умов нормального функціонування нервової системи окремі аналізатори знаходяться в постійній взаємодії. Це дозволяє аналізувати предмети і явища навколишнього світу з різних боків і відображати найбільш об'єктивний їхній образ.

Людина має механіко-, хемо- і фоторецептори, які здатні реагувати на механічну, хімічну та електромагнітну енергію в діапазонах, що відповідають фізіологічним можливостям людського організму. Рецептори виконують важливу роль в аналізаторній системі. Вони перетворюють енергію подразників з різним потенціалом (різної сили) в енергію електричних імпульсів різної сили, що й передається нервовою системою.

Важливою особливістю рецепторного потенціалу є чітка кількісна залежність його величини від якісної і кількісної характеристики подразника. Ця особливість дає можливість на рецепторному рівні проводити аналіз прийнятої енергії подразника і починати кодувати отриману інформацію, виділяючи окремі її ознаки. Завдяки високій вибірковій чутливості рецепторів серед безлічі різних подразників ними вибираються тільки ті, що можуть викликати утворення рецепторного електричного потенціалу. Рецепторний

потенціал є першою і найважливішою ланкою в ланцюзі послідовних явищ, які потім виникають у системі відповідного аналізатора.

На вищих рівнях сенсорної системи аналізатора присутні елементи, що інтегрують інформацію, яка надходить від різних рецепторів, відбирають її і порівнюють за певними ознаками з еталонами, що накопичуються і зберігаються у пам'яті. Звідси випливає, що в процесі розвитку людини відбувається нагромадження сенсорних знань, які потім використовуються людиною в її діяльності, у пізнанні навколишнього світу.

Сучасна психологія виділяє кілька рівнів відображення навколишнього світу: *сенсорний* (сприйняття відчуття), *перцептивний* (невиразне, неусвідомлене відчуття образу, дії – первинний образ), *рівень уявлення* (вторинний образ) і *мовноусвідомлений* рівень.

Під сенсорним рівнем розуміють об'єктивне відображення предметів і явищ, що безпосередньо впливають на органи чуттів людини. Під час сприйняття окремих властивостей суб'єкт формує цілісні образи предметів і явищ.

Перцептивний рівень – це відображений людиною образ або предмет явища на основі минулого досвіду за відсутності впливу самого предмета на органи чуттів.

Рівень уявлення характеризується тим, що людина відтворює образ предмета або явища на основі минулого досвіду, який знаходиться в її пам'яті, за відсутності впливу самого подразника на органи чуттів.

Пам'ять – це здатність нервової системи відбивати минулий досвід, тобто тривалий час зберігати інформацію про події у навколишньому світі і багато разів вводити її в сферу свідомості та поведінки. Психологія виділяє в пам'яті процеси запам'ятовування, збереження і відображення інформації, які у свою чергу включають процеси пізнання і спогадів. Пам'ять у сенсорному аналізі відіграє важливу роль, тому що в процесі оцінки конкретного органолептичного показника в нервовій системі людини відбувається порівняння його характеристик з відповідними ознаками зразка, який зберігся в пам'яті.

Класифікація відчуттів і їхня характеристика

Органи чуттів людини сприймають різноманітні відчуття, за допомогою яких людина одержує знання про навколишній світ.

Відчуття – це суб'єктивне відображення окремих властивостей предметів і явищ об'єктивно існуючого світу, що безпосередньо впливають на наші органи чуттів.

Фізіологічною основою відчуття є система нервових процесів, що розгортаються в аналізаторі. Під впливом зовнішнього подразнення рецептора в ньому виникають сигнали, які через систему провідних шляхів передаються у кору великих півкуль головного мозку. Між рецепторами і мозком існує не тільки прямий (доцентровий), але й зворотний (відцентровий) зв'язок.

Не кожен подразник викликає відчуття. Значна частина нервових сигналів,

що надходять від рецепторів у мозок, не усвідомлюється у вигляді відчуттів, незважаючи на те, що іноді вони можуть викликати ту чи іншу реакцію організму. Для того щоб виникло відчуття, необхідна певна інтенсивність подразнення аналізаторів.

Найменша інтенсивність подразнення, яка викликає ледь помітне відчуття, називається *нижнім абсолютним порогом* відчуття. Поріг відчуття може бути вище порога реакції організму. Ось чому слабкі подразнення суб'єктивно не сприймаються.

Максимальна інтенсивність подразнення, яка все ще викликає адекватне відчуття, називається *верхнім абсолютним порогом* відчуття. Величина абсолютного порога відчуття не є незмінною, вона залежить від функціонального стану організму, мобільності рецептора, ступеня адаптації. Якщо на органи чуттів діє подразнення, інтенсивність якого вища верхнього порога, виникає відчуття болю.

Роздільна здатність органів чуттів визначається мінімальною різницею в інтенсивності подразнення, яка викликає ледь помітну різницю відчуттів. Величина цієї різниці називається *диференційним порогом відчуття*.

Для того щоб відчуття розділялися протягом часу, повинен бути мінімальний інтервал між двома подразниками, при якому вони вперше відчуються окремо. Такий мінімальний інтервал називається *часовий поріг відчуттів*.

Оскільки на організм одночасно діє безліч подразників, будь-яке відчуття залежить не тільки від властивостей специфічного подразника, але й від усієї сукупності подразників, що діють на рецептори інших аналізаторів. Однією з форм взаємодії відчуттів є *синестезія* – співвідчуття, коли у відповідь на подразнення одного органа чуття з'являється відчуття іншої модальності (при дії звуку поряд зі слуховими відчуттями можуть виникати і світлові).

Відчуття поділяються на естероцептивні та інтероцептивні.

Естероцептивні відчуття викликаються подразненнями, що надходять з навколишнього середовища (задоволення, страх).

Інтероцептивні відчуття викликаються з внутрішнього середовища організму (голод, спрага).

Відчуття тісно пов'язані з потребами організму у певних умовах життя і діяльності. Залежно від того, в яких рецепторах під впливом подразнень виникає збудження, що викликає певну реакцію організму, розрізняють такі відчуття: зорові, смакові, нюхові, тактильні, больові тощо. У людини провідну роль у чуттєвому пізнанні дійсності відіграють зорові відчуття, які тісно пов'язані з дотиковими. На думку Д. Тільгнера, «дотик і зір такою мірою доповнюють один одного, що ми часто на підставі зорового образу якої-небудь речі можемо передбачити її тактильні властивості» (наприклад, дивлячись на їжачка, на оксамит, на лід).

З точки зору *психології*, «**сприйняття** – це психічний процес відображення дійсності».

З точки зору *сенсорного аналізу*, «**сприйняття** – це сенсорний процес, що включає пошук, виявлення та пізнавання сигналів, за допомогою яких людина

сприймає інформацію про навколишню дійсність».

Фізіологічним механізмом сприйняття є встановлення тимчасових зв'язків між наявними відчуттями і слідами колишніх відчуттів.

Для кваліфікованого фахівця дуже важливо на основі отриманих фізіологічних імпульсів правильно і повною мірою використовувати одержані дані для характеристики товару, його поведінки в процесі товарообігу та використання.

Органи чуттів людини і фактори, що впливають на їхню чутливість

Існує думка, що природа наділила людину тільки п'ятьма органами чуттів: зором, слухом, нюхом, смаком і дотиком. У дійсності ж різноманітність наших вражень від навколишнього світу свідчить про існування значно більшої кількості органів чуттів. Наприклад, орган дотику, що сприймає тактильні відчуття, являє собою цілу систему рецепторів, які реагують на температуру, біль, поверхневий дотик, глибинний тиск. У ротовій порожнині розташовані фактично всі рецептори зазначених органів, за винятком зору і слуху, і всі вони беруть активну участь у сенсорному аналізі.

Для органів чуттів людини характерні такі властивості, як вразливість, чутливість, сенсорна пам'ять та ін.

Вразливість органів чуттів. Вважається, що природного максимуму реакція органів чуттів досягає приблизно у 20 років. У цей період розвитку людина краще бачить і добре сприймає силу імпульсу будь-якого подразника нервової системи. Разом з тим у цьому віці молода людина ще не навчилася правильно використовувати дані природою органи чуттів і не завжди здатна правильно оцінювати отриману інформацію. Це можна пояснити відсутністю досвіду, а також відсутністю цілеспрямованого навчання і тренування.

Чутливість – здатність живого організму сприймати дії подразників із зовнішнього та внутрішнього середовища. При правильному способі життя чутливість органів чуттів за умови їх постійного тренування з роками не тільки зберігається, але може навіть зростати. У людей, що постійно тренують нервову систему, висока чутливість органів чуттів зберігається досить довго. У деяких людей інтенсивне зниження чутливості нервової системи відбувається внаслідок впливу шкідливих умов життя, а також шкідливих звичок.

Чутливість органів чуттів характеризується величиною порога відчуття.

Поріг відчуття – це найменша інтенсивність дії подразника, що здатна викликати відповідну реакцію з боку органа чуття. Імпульси дії подразника, що знаходяться вище граничних, називаються *надпороговими*, а ті, що знаходяться нижче граничних, просто не фіксуються органами чуттів.

Розрізняють два види порогів: поріг відчуття і поріг розпізнавання. Якщо ми відчуваємо будь-який смак, але не можемо визначити його якісно (смак якої речовини викликає дане відчуття), то в даному випадку можна говорити про *пори́г відчу́ття*.

Якщо ж при незначному підвищенні концентрації даної смакової речовини ми починаємо розуміти, чим (якою речовиною) викликане відчуття, то ми маємо справу з *порогом розпізнавання*.

Величини порога відчуття і порога розпізнавання для кваліфікованих оцінювачів при стандартних умовах проведення аналізу є постійними.

Чутливість оцінювача при сприйнятті різної сили імпульсу називають **порогом різниці**, тобто це та мінімальна різниця сили імпульсу, що викликає ледь помітну відмінність відчуття. Для різних смакових відчуттів величина порога різниці залежить від природи речовини і характеру смаку (для солодкого він вищий, для солоного та кислого – нижчий).

У зв'язку з тим, що більшість продовольчих товарів досить швидко втрачають властивості, яких вони набули в процесі виробництва, фахівцям-оцінювачам (товарознавцям, експертам, технологам) для об'єктивної оцінки продукту в даний момент необхідно пам'ятати показники якості «еталона» цього товару. Крім того, вони повинні накопичувати й утримувати у своїй пам'яті показники якості «ідеального товару», пізнавати і чітко формулювати ті властивості, що виникають у товарі в процесі його виробництва, транспортування і зберігання.

Таким чином, при проведенні сенсорного аналізу головну роль відіграють запам'ятовування і збереження в пам'яті інформації про високоякісний товар, а також уміння швидко згадувати та ідентифікувати на цій основі властивості оцінюваного товару. Іншими словами, кваліфікований фахівець повинен мати хорошу сенсорну пам'ять.

Сенсорна пам'ять – це здатність запам'ятовувати і розпізнавати різні імпульси та враження.

Для того, щоб постійно правильно оцінювати якість продукції, в пам'яті необхідно не тільки утримувати існуючу інформацію, а й порівнювати її з тією, що надходить у період практичної роботи.

Під *оперативною* готовністю сенсорної пам'яті розуміють здатність фахівця миттєво визначити відповідний показник якості та швидко відшукати у своїй пам'яті те, що необхідно для оцінки якості товару.

На чутливість органів чуттів людини, а отже, й на результати сенсорного аналізу, впливають різні фактори: стан і можливості нервової системи, сила і час дії імпульсу, природа подразника, фізіологічні особливості аналізаторної системи (адаптація, втомлюваність), умови життя, умови і методи проведення аналізу тощо.

Стан і можливості нервової системи людини пов'язані з її віком, життєвим досвідом, сенсорною практикою, ставленням до службових обов'язків, тренуваністю, станом здоров'я і т. ін.

Нервовий імпульс (від лат. impulsus – удар, поштовх) забезпечує передачу інформації від периферичних рецепторних закінчень до нервових центрів.

Сила імпульсу – міра дії сили подразника за певний період часу.

Чутливість органів чуттів залежить не тільки від сили імпульсу. Вона значною мірою пов'язана з фізіологічними особливостями аналізаторної системи людини.

При одночасному впливі декількох імпульсів враження можуть взаємно гаситися, компенсуватися, послаблятися або посилюватися. Наприклад, кислий смак трохи пом'якшується в присутності солодких речовин; після солодкого смаку відчуття кислого значно посилюється.

Важливою властивістю органів чуттів, яку не можна не враховувати у процесі сенсорного аналізу, є їхня адаптація.

Адаптація – це пристосування живого організму до постійно мінливих умов існування в зовнішньому середовищі, що виникає в процесі еволюції. Без адаптації була б неможливою підтримка нормальної життєдіяльності будь-якого живого організму. **Фізіологічна адаптація** – зміна рівня чутливості того чи іншого аналізатора під впливом адекватного подразнення. Вона виражається як у зниженні, так і в підвищенні чутливості (чутливість ока до світла в темряві підвищується, а при дії світла – знижується). Про стан фізіологічної адаптації судять за зміною порога чутливості аналізаторної системи залежно від зміни інтенсивності імпульсу. Адаптація може бути **зорова, слухова, звукова, смакова**.

Фізіологічна втомлюваність органів чуттів пов'язана не тільки з тривалістю та інтенсивністю імпульсів, але й з такими факторами, як втрата чутливості під впливом психологічних причин, загальної втоми організму, хвороби. Слід мати на увазі, що організм людини має значний запас фізіологічної витривалості, тому при сенсорній оцінці товарів не можна допускати психологічної втоми, яка настає під час проведення великої кількості аналізів. Щоб уникнути фізіологічної втоми при проведенні сенсорного аналізу (особливо при оцінці якості великої кількості зразків одного виду продуктів: чаю, сирів, ковбас), необхідно обмежувати кількість зразків, запропонованих для одноразової оцінки. Вважається, що кількість зразків, які об'єктивно за робочий день може правильно оцінити фахівець, не повинна перевищувати 10–15 залежно від особливостей товару і практичного досвіду оцінювача. При цьому необхідно пам'ятати, що час відновлення чутливості органів чуттів коливається від 5 до 20 хв. Важливим фактором, що впливає на чутливість органів чуттів, є *умови життя людини* (ставлення до свого здоров'я, куріння, вживання міцних алкогольних напоїв), а також те, наскільки розумно вона користується органами чуттів. При уважному ставленні до органів чуттів можна досягти значного підвищення їхньої чутливості, і навпаки, при надмірному курінні, вживанні гострої їжі та міцних алкогольних напоїв чутливість аналізаторної системи знижується. Наприклад, у курців під вплив нікотину притамовується сприйняття гіркого і солодкого смаку, запаху. Найчастіше ці люди не можуть кваліфіковано проводити сенсорний аналіз. Чутливість органів чуттів, а разом з тим і якість сенсорної оцінки значною мірою залежать від ступеня зосередженості уваги оцінювача на проведенні аналізу. Розрізняють два види уваги – обґрунтовану і необґрунтовану. З *обґрунтованою* увагою маємо справу, коли зосереджуємося на певному явищі або подразненні. При *необґрунтованій* увазі ми на об'єкті не зосереджуємося. Наприклад, якщо людина голодна, то в процесі їжі вона не дуже звертає увагу на сенсорні властивості продукту.

Тема 5.3. Органолептичні дослідження

5.3.1. Смаковий аналізатор людини і смакові сприйняття

У житті людини смак відіграє важливу роль: служить для розпізнавання різних речовин; захисту організму від шкідливих речовин, які, як правило, мають неприємний смак; з його допомогою людина регулює споживання продуктів харчування. Разом з нюхом смак допомагає визначати якість їжі. Коли людина від їжі одержує задоволення, то відбувається більш сильне виділення травних соків і така їжа швидше й повніше засвоюється організмом, а значить, приносить більше користі.

У людини і тварин, що харчуються змішаною чи рослинною їжею, солодкі речовини викликають позитивні емоції, гіркі – негативні. У хижаків позитивна реакція на солодке відсутня.

Визначення смаку – найдавніший спосіб дослідження якості харчових продуктів. Саме за зміною смаку багатьох продуктів ми можемо майже безпомилково говорити про ті зміни, що відбулися в них (згірклий присмак зіпсованих жирів, солодкий присмак пророслої картоплі, кислий смак зіпсованого молока).

Термін «смак» у сенсорному аналізі повинен використовуватися тільки для характеристики смакових вражень. У зв'язку з тим, що в ротовій порожнині, крім смакових рецепторів, знаходяться й інші рецептори, що сприймають соковитість, ніжність, волокнистість, то при опробуванні продукту виникає комплексне відчуття, яке у сенсорному аналізі одержало назву **флевор**, або **смаковитість**, а споживачі, що не володіють методикою сенсорного аналізу, все це називають смаком.

Смаковитість – це складне комплексне відчуття, коли різноманітні імпульси смаку, запаху, консистенції сприймаються як єдине ціле, як певний ступінь бажаності.

Найважливішими імпульсами, що формують смаковитість продукту, є смак і запах. Це не однозначні імпульси, а найбільш цінна їхня властивість – так зване «зливання» (розплавлення). Крім того, необхідно мати на увазі, що зливання – це не змішування смаку і запаху, яке може мати місце при змішуванні фарб. У високоякісних продуктах при зливанні смаку і запаху, як правило, сприймається тільки одне відчуття якості, яке відрізняється від відчуття, викликаного кожним з імпульсів окремо.

Злиття смаку і запаху може бути різного ступеня. Максимальний ступінь злиття характеризується тим, що людина сприймає одне «просте» відчуття, тобто наша аналізаторна система реєструє складний одиничний імпульс, що утворився. При більш низькому ступені гармонійності при опробуванні продукту розрізняються складові компоненти смаковитості. У цьому випадку говорять, що ступінь злиття смаку і запаху низький.

Причини, що впливають на ступінь зливання запахів і смаків, ще недостатньо вивчені. Ці причини можуть бути фізичного, хімічного і

біохімічного характеру. Процес формування смаковитості полягає в тому, що відбувається поєднання окремих смакових, запахових і тактильних імпульсів у єдиний складний імпульс, який можна характеризувати як утворення гармонії.

Наочно цей процес можна зобразити у вигляді графіка, запропонованого Д. Тільгнером (рис. 5.2.).

Графік показує, що період, коли товар знаходиться у стані гармонійної смаковитості, має певні межі. Це обумовлюється його внутрішніми властивостями і зовнішніми факторами, які впливають на швидкість фізико-хімічних і біохімічних процесів у самому товарі. Такі процеси відбуваються при дозріванні сирів, оселедців, ферментації чаю, обсмажуванні кави тощо.

Комплексне відчуття, яке являє собою смаковитість продукту, характеризується тим, що особи з невеликим досвідом за допомогою особистих органів чуттів не завжди можуть розділити його на окремі відчуття. Навіть досвідчені дегустатори стикаються із серйозними труднощами при визначенні ролі окремих відчуттів (смаку, запаху, дотику) в загальному комплексному відчутті – смаковитості. Частіше вони здатні тільки визначити, при якій інтенсивності імпульсів з'являється нове відчуття, якого раніше не було.

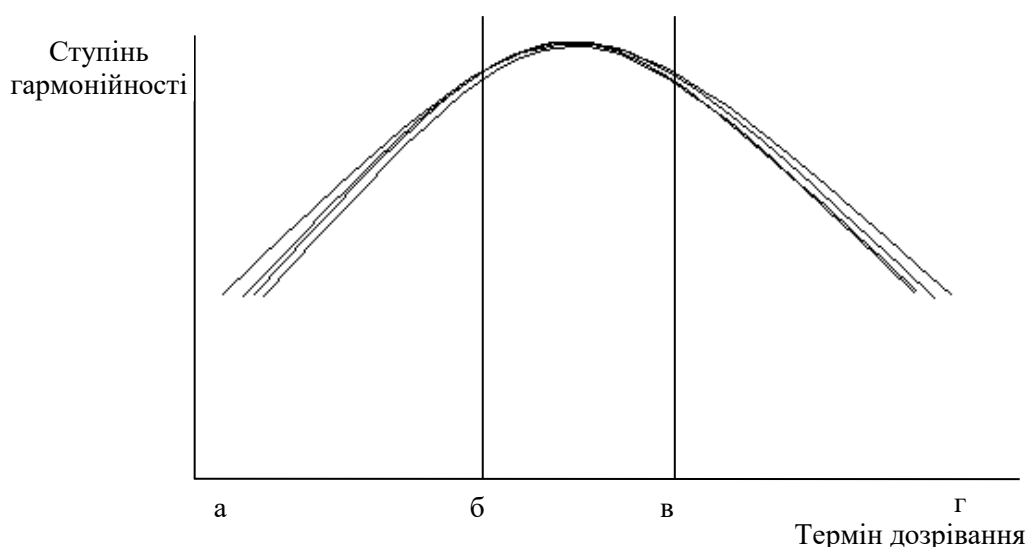


Рис. 5.2. Процес формування гармонійної смаковитості
ділянка а – б – складне багатоімпульсне відчуття, що формується різними чинниками; б – в – відчуття гармонійної смаковитості; в – г – прогресуючий розпад однорідного відчуття смаковитості

У відповідь на запитання, з яких компонентів складається висока смаковитість продукту, більшість досвідчених дегустаторів вказують на вимоги утворення гармонійності смакових властивостей. Крім того, встановлено, що притаманні високоякісним продуктам загальні риси смаковитості майже завжди характерні для більшості продуктів:

- швидка поява відчуття гармонійної смаковитості;
- приємне загальне відчуття при опробуванні продукту;
- повнота смаковитості з високим ступенем поєднання смакових

елементів;

- швидке утворення повноти смаковитості в роті;
- у більшості випадків – швидке зникнення смаковитості після проковтування продукту;
- відсутність одноразових неприємних запахо-смакових відчуттів, що з'являються самостійно і викликані початковим або вторинним побічним імпульсом.

Певним мірилом смаковитості, що характеризує найбільш повне злиття показників, може стати швидкість появи цих показників. Якщо ці показники сприймаються в дуже короткі проміжки часу, то загальна смаковитість відчувається як одне ціле. Якщо деякі з імпульсів діють на нервові рецептори занадто повільно, то здається, що смаковитість недостатньо гармонійна і показники не пов'язані між собою.

Смаковитість можна характеризувати такими термінами, як виразна, типова, чиста, повна, глибока, монументальна, нетипова, безбарвна, бідна тощо.

Смаковий аналізатор, завдяки якому людина розрізняє смак різних речовин і оцінює смакові властивості продуктів харчування, складається з *периферичного* сприймаючого, *провідникового* і *центрального* відділів.

Сприймаючий відділ смакового аналізатора знаходиться в початковому відділі травного тракту – ротовій порожнині, у її слизовій оболонці, що покрита багат шаровим епітелієм. Оскільки клітини епітелію легко оновлюються, заміщуються новими, слизова оболонка досить стійка до дії механічних, термічних і хімічних подразників. У товщі слизової оболонки знаходяться **смакові сосочки**, рецепторні клітини яких сприймають імпульси смакових подразників і тим самим сприймають відчуття смаку.

У дітей ці сосочки розташовані у товщі епітеліального шару губ, слизовій оболонці твердого і м'якого піднебіння, горла та язика. У дорослих смакові сосочки сконцентровані в основному на язиці.

Язик – це м'язовий орган, утворений шістьма парами м'язів. У тілі язика розрізняють корінь, середній відділ і кінчик. Тіло і кінчик язика більш рухливі, ніж корінь. По спинці язика проходить серединна борозна, що поділяє його на дві симетричні половини. Слизова оболонка язика знаходиться безпосередньо на м'язах, покрита багат шаровим епітелієм і має на своїй поверхні численні вирости – *сосочки*. Саме вони й надають поверхні язика характерну шорсткість.

Сосочки язика неоднакові за формою. Вони бувають ниткоподібні, грибоподібні, жолобчасті і листоподібні. Усі сосочки, за винятком ниткоподібних, мають смакові бруньки.

Численні *грибоподібні сосочки* розташовуються на верхній поверхні кінчика і тіла язика ближче до країв. Смакові бруньки зосереджені звичайно в розширеній верхівці (шапці).

Листоподібні сосочки знаходяться тільки на бокових поверхнях язика і являють собою вертикально орієнтовані складочки. Смакові бруньки залягають на повернутих один до одного боках цих складок.

Жолобчасті сосочки за розмірами найбільші, вони лежать на межі між тілом і коренем язика, причому один центральний сосочок розташовується

прямо на середній лінії, а від нього під кутом в обидва боки розходяться інші. Жолобчастий сосочок має вигляд циліндра, що оточений ледь помітним жолобком, а потім ще й валиком. Смакові бруньки розташовуються як на бокових поверхнях циліндра, так і на внутрішній, зверненій у бік жолобка, поверхні валика. У жолобках відкриваються вивідні протоки залоз, які виділяють секрет, що змочує поверхню сосочка і виносить із жолобка дрібні частинки їжі.

Кожна смакова брунька утворена смаковими рецепторами та опорними клітинами. За формою брунька нагадує цибулину, вершина якої повернута у бік поверхні язика і відкривається на ній маленьким отвором – смаковою порою. У просвіт смакової пори звернені мікрворсинки рецепторних клітин, що і вступають у безпосередній контакт з різними смаковими речовинами. Як тільки це відбувається, у рецепторній клітині починаються реакції, внаслідок яких хімічне подразнення трансформується у нервовий імпульс. По нервових волокнах (а до кожної смакової бруньки підходить кілька нервових розгалужених волокон) інформація про харчову речовину передається у центр смаку головного мозку, що розташований на нижній поверхні скроневої долі. Тут і відбувається вищий аналіз смакових відчуттів.

Швидкість і точність сприйняття смаку залежить також від ступеня подрібнення продукту, якщо він має тверду консистенцію. У процесі розжовування (подрібнення) їжі зростає її вплив на смакові рецептори, тому що найбільш чутливі ділянки язика знаходяться біля корінних зубів.

Велику роль при оцінці смаку відіграє слина. Слина – це розчин без запаху і смаку зі слабокислою реакцією. Недостатня кількість слини або її відсутність негативно впливає на визначення смаку. Зволожуючи, розм'якшуючи і розчиняючи їжу, слина сприяє формуванню шматочків, готових до проковтування, обумовлюючи хімічний вплив компонентів їжі на смакові рецептори. Вимиваючи шматочки їжі, що залишилися у роті, слина дезінфікує рот і постійно зволожує слизову оболонку порожнини рота і горла.

Період часу від моменту впливу смакового імпульсу до моменту виявлення відчуття смаку різний для різних видів смаку. Цей час залежить від концентрації розчину, місця язика, куди потрапляє розчин, індивідуальних особливостей дегустатора. Якщо продукт має добре виражені смакові властивості, то цей період найкоротший для солоного смаку, потім відчувається солодкий і кислий. Найповільніше сприймається гіркий смак.

Кухонна сіль викликає відчуття солоного смаку через 0,13–0,3 с; солодкий смак сахарози і кислий смак винної кислоти сприймаються через 0,1–0,6 с. Гіркий смак кофеїну сприймається через 0,22–2,2 с. Якщо мати на увазі, що у харчових продуктах більшість смакових речовин знаходиться в незначних концентраціях, то цілком зрозуміло, що час сприйняття смакових відчуттів буде значно довшим.

Результат визначення смаку продуктів значною мірою залежить від температури, при якій проводиться аналіз. Як правило, у стандартах регламентується температура, при якій необхідно проводити визначення смаку. Якщо такої вказівки в стандарті немає, то дослідження треба проводити при

температурі 15–20°C. При підвищенні температури від 10 до 20°C смакова чутливість підвищується вдвічі, а при 30–40°C починає падати. Чутливість до солодкого зростає при підвищенні температури до 35–40°C, а при 50°C різко падає, а потім зовсім зникає. Чутливість до солоного найкраща при 18–20°C, до гіркого – при 10°C. При 0°C смакові відчуття занадто слабкі і навіть зникають зовсім.

Змішування смаків, зміна їхньої інтенсивності може викликати такі складні явища, як суперництво смаків, компенсація смаків, контрастність, поява вторинного смаку, смакова гармонія, смакова адаптація, втома смакових рецепторів тощо.

Суперництво смаків спостерігається тоді, коли концентрація контрастної речовини не впливає на інтенсивність смаку оцінюваного продукту.

Якщо при одночасному впливі двох різних імпульсів смаку більш слабкий смак не відчувається, незважаючи на те, що він знаходиться в продукті у надпороговій концентрації, то це свідчить про *зникнення смаку*. Легко зникає солоний смак (у хлібі), солодкий (у квашених продуктах). Набагато важче зникає кислий і гіркий смак.

Маскування смаку полягає у додаванні до складу продукту речовин, які мають яскравий, специфічний смак високої інтенсивності, з метою пригнічення смаку інших речовин, що викликають небажані відчуття. (Введення у варені ковбаси вищого сорту часнику або мускатного горіха).

Компенсація смаку характеризується посиленням, послабленням або зникненням відчуття, викликаного основним смаком, і пов'язана з присутністю малої кількості речовини з іншим смаком. Розрізняють позитивну і негативну компенсацію. У першому випадку основний смак посилюється під впливом іншого смаку, у другому відбувається послаблення основного смаку. Наприклад, фруктоза у кислому середовищі здається солодшою, ніж у нейтральному, а глюкоза, навпаки, більш солодкою здається у нейтральному середовищі.

Смаковий контраст може стати причиною помилок у сенсорному аналізі. Наприклад, звичайна вода, особливо дистильована, здається солодкуватою, якщо спочатку для аналізу пропонували солоний продукт. Кислий смак здається більш кислим і навіть неприємним, якщо перед ним куштували солодкий продукт. Явище смакового контрасту може значно вплинути на результати оцінок витриманих вин, якщо спочатку на дегустацію подавалися солодкі вина. Це явище необхідно враховувати при організації дегустацій, особливо при визначенні порядку подачі проб на дегустацію.

Вторинний, або залишковий, смак з'являється після випробування продукту і зберігається якийсь час. Він буває однаковим і контрастним. Якщо смакове відчуття після припинення імпульсу за своєю якістю ідентичне зі сприйнятим відчуттям, то вторинний смак називають однаковим. Якщо сприйняте відчуття смаку після припинення дії імпульсу якісно відрізняється від сприйнятого спочатку, то вторинний смак називається контрастним. Слід зазначити, що всі харчові продукти мають вторинний смак. Якщо вторинний смак однаковий і швидко зникає після проковтування шматочка продукту, це

свідчить про високу якість оцінюваного продукту. Якщо після проковтування продукту з хорошим хімічним складом у роті довго зберігається вторинний смак, то такий продукт має невисокі споживні властивості.

Поняття *смакової гармонії* характеризує бажаність відчуттів і пов'язане з поєднанням окремих смаків. Добре поєднуються солодкий і кислий, солоний і солодкий. Складніше одержати гармонію гіркого і солодкого, майже не гармонують гіркий і солоний, а також гіркий і кислий смаки. Смакова гармонія характерна для дозрілих вин, сирів, консервів. Знання технології, законів органолептики і досвід роботи з харчовими продуктами дозволяють створювати смакову гармонію їжі.

Органи смаку піддаються швидкій *адаптації*, сутність якої полягає у зниженні чутливості органів смаку під час тривалого впливу смакового імпульсу однакової якості і незмінної інтенсивності. З припиненням впливу імпульсу смакова чутливість відновлюється. Тому інтервал між випробуванням окремих зразків повинен бути не менш 1 хв.

Іноді при багаторазовій дії відповідних імпульсів чутливість органів чуттів може довго зберігатися або навіть підвищуватися. Це явище одержало назву **сенсибілізації**.

Сенсибілізація органів чуттів викликається багаторазовим впливом дуже слабких граничних імпульсів, що виступають послідовно один за одним протягом довгого часу.

У процесі дегустації через деякий час (тривалість може бути різною) залежно від виду продукту, загального стану дегустатора, його підготовленості до роботи, тренуваності, умов проведення дегустації та інших факторів настає *втома смаку*, наслідком якої є зниження чутливості органа смаку.

Зміна чутливості смакових рецепторів може відбуватися внаслідок *еферентних* (рос. *выносящих*) впливів з боку центральної нервової системи. Людина може відчувати деякі труднощі у сприйнятті смакових відчуттів. Вони можуть бути викликані суб'єктивними або об'єктивними факторами.

Суб'єктивні розлади смаку:

- **дисгевзія** – сприйняття одних смакових подразників нормальне, а інших – або втрачається, або спотворюється;

- **смакова амболія** – повна або часткова відсутність смакових відчуттів.

Об'єктивні розлади смаку:

- **агевзія** (повна або часткова) – відсутність локальності смакового сприйняття через ушкодження слизової оболонки рота або провідних шляхів;

- **гіпогевзія** – недостатня чутливість смакових рецепторів;

- **гіпергевзія** – надмірна чутливість смакових рецепторів.

Іноді при надмірному вмісті деяких речовин в організмі на них виникає негативна реакція. Наприклад, при підвищеній кислотності шлункового соку людина погано сприймає продукти, що мають навіть невисоку кислотність. І навпаки, недостатня кількість деяких речовин в організмі підвищує смакову чутливість до них (діти, що мають потребу в кальції, охоче їдять крейду). У ряді випадків зіпсованість (ненормальність) смаку може викликатися захворюваннями внутрішніх органів (при захворюванні жовчного міхура у

людини завжди присутнє відчуття гіркоти; постійне відчуття солодкого смаку – ознака вираженої форми цукрового діабету).

Теорії сприйняття смаку та механізм функціонування органа смаку

Загальновизнаної фундаментальної теорії сприйняття смаку немає, тому що механізм функціонування клітин органа смаку недостатньо вивчений. Існуючі гіпотези ґрунтуються на фізико-хімічних, хімічних і ферментативних передумовах.

Представники **фізико-хімічної теорії** вважають, що при сприйнятті смакових імпульсів основна роль належить адсорбції і появі різниці потенціалів між протоплазмою клітин смакового органа і подразника, у ролі якого виступає хімічна сполука.

Прихильники **хімічної теорії** стверджують, що клітини смакового органа мають у своєму складі білкові речовини, специфічні для кожного смаку. Ці білкові речовини під впливом відповідного смакового імпульсу розпадаються з утворенням іонізованих продуктів, які й викликають у нервових кінчиках рецепторів смакові відчуття.

Згідно з **ферментативною теорією** смакові речовини за допомогою ферментів подразнюють відповідні геморецептори. Це викликає відповідні ферментативні процеси, які й каталізують сприйняття смаку. Прихильники цієї теорії за допомогою чисто хімічних досліджень встановили існування зв'язку між смаковими сосочками і ферментами слизової оболонки. Локалізація навколо органів смаку ферментів, що беруть участь у процесах розпаду різних субстратів, дозволяє припустити, що вони можуть бути певним чином пов'язані з механізмом сприйняття смаку. Відповідно до цієї теорії смакові цибулини – не єдині органи сприйняття смаку, вони – концентровані утворення, з якими мозок пов'язує імпульси, що виникають на різних ділянках.

Можна вважати, що подальші наукові дослідження розкриють ще багато таємниць наших органів чуттів, що допоможе з'ясувати такі важливі питання, як сутність фізіологічних процесів біохімічного і фізико-хімічного характеру, які відбуваються в смакових рецепторах під впливом різноманітних смакових речовин. Це, у свою чергу, дозволить на науковій основі розкрити сутність основних смаків, механізм функціонування смакового аналізатора.

Незважаючи на те, що механізм роботи органа смаку з'ясований ще не до кінця, В.А. Жук пропонує схему процесу виникнення смакових вражень (рис. 5.3).



Рис. 5.3. Схема процесу виникнення смакових вражень

Із наведеної схеми видно, що речовина, яка має певний смак, проникаючи в смакові цибулини через пори епітелію, викликає подразнення нервових закінчень, а це обумовлює відчуття смаку. Але, щоб смакова речовина проникла у смакові цибулини, вона повинна знаходитись у розчиненому стані. Разом з тим сприйняття смаку залежить не тільки від ступеня розчиненості речовини, але й від її стимулюючої здатності (сахарин набагато солодший цукру, незважаючи на те, що він значно гірше розчинюється у воді).

Для одержання повного відчуття смаку продукт повинен мати однорідну (бажано рідку або гомогенну) консистенцію і повністю покривати ротову порожнину. У стандартах на методи визначення смаку кожного продукту зазначається його кількість, необхідна для того, щоб одержати повне враження про смак даного продукту.

Класифікація та характеристика смаків, топографія смакового поля поверхні язика

Розрізняють чотири основних смаки: солодкий, солоний, кислий і гіркий. Всі інші види і відтінки смаків являють собою складні відчуття, що сприймаються як поєднання основних смаків.

У порожнині рота є рецептори, що сприймають тактильні, теплові, больові відчуття. У процесі оцінки якості продукту вони накладаються на смакові, ускладнюючи сприйняття, і тим самим дають не зовсім правильне уявлення про смакові властивості продукту. Гірчиця, перець, хрін у своєму складі не мають речовин з гірким смаком. Відчуття, яке виникає під впливом цих продуктів, правильніше характеризувати не як смакове, а як больове, викликане частковою денатурацією білків слизової оболонки ротової порожнини під впливом алкалоїдів.

Солодкий смак викликається такими речовинами, як цукор (глюкоза, фруктоза, сахароза), хлористий метил, хлороформ, гліцерин, амінокислоти (аланін, гліцин, триптофан, аміномасляна), нітробензол, сахарин, дульцин, багатоатомні спирти (сорбіт, ксиліт, маніт). Вважається, що відчуття солодкого смаку в цих речовинах обумовлене наявністю глюкофорних (грецьк. glukus – солодкий) груп. До них належать такі групи, як $-\text{CH}_2\text{OH}-$, $-\text{CHOH}$. Еталоном солодкого смаку прийнято вважати смак сахарози. Відносна солодкість інших цукрів і солодких речовин порівнюється із солодким смаком розчину сахарози певної концентрації (табл. 3.1).

Солодкий смак частіше за все викликає позитивні емоції і задоволення. Але надмірні концентрації вуглеводів у харчових продуктах можуть викликати у споживача почуття пересичення, неприємну важкість і навіть печію. Це наслідок підвищення концентрації цукру в крові та клітинах організму.

Таблиця 5.1. Порівняльна солодкість цукрів та інших солодких речовин

Назва цукру	Ступінь солодкості, %	Назва цукру або солодкої речовини	Ступінь солодкості, %
Лактоза	39	Гліцерин	79
Мальтоза	46	Інвертований цукор	114
Маноза	59	Фруктоза	173
Галактоза	63	Аспартам	800
Ксилоза	67	Дульцин	9000
Глюкоза	88	Ставіозид	30000
Сахароза*	100	Сахарин	30000

*Примітка. Розчин сахарози має концентрацію 10 %.

Відомо, що кількість цукру в крові підтримується на постійному і певному рівні (в середньому 0,1 %). Після вживання великої кількості цукру (понад 150 г) рівень цукру в крові значно підвищується – з'являється харчовий діабет (аліментарна гіперглікемія). Частина цукру видаляється нирками, і в сечі з'являється глюкоза. Це починається тоді, коли вміст цукру в крові досягає 0,15 %. У здорових людей гіперглікемія швидко минає, не викликаючи будь-яких функціональних порушень. При порушенні функцій підшлункової залози шлунок стає більш вразливим. У такому випадку солодкість не дає приємних відчуттів і, крім того, викликає нездужання.

Чистий солоний смак викликається тільки хлористим натрієм. Близькими до нього за смаком є хлористий літій, бромистий натрій, сіль адипінової кислоти. Зі збільшенням молекулярної маси одноосновних солей металів посилюється інтенсивність гіркого смаку: хлористий калій – злегка гіркий, хлористий бром – дуже гіркий.

Помірне використання кухонної солі позитивно впливає на формування гармонійної смаковитості харчових продуктів. Але при оцінці якості товарів треба пам'ятати, що надмірна кількість солі може маскувати деякі смакові недоліки продуктів. Крім того, продукти, що містять надмірну кількість кухонної солі, негативно впливають на діяльність органів кровообігу і виділення (нирок), затримують воду в організмі, викликають почуття спраги. Вони також гальмують виділення травних соків шлунку і підшлункової залози. До надмірно солоних продуктів можна швидко звикнути, що спричиняє велику шкоду організму.

Кислий смак викликають в основному різні органічні й неорганічні кислоти: оцтова, винна, лимонна, молочна, яблучна, соляна, сірчана, азотна і т. ін. Але не всі кислоти здатні викликати відчуття кислого смаку. Деякі амінокислоти мають солодкий смак, деякі – гіркий. Еталоном кислого смаку вважається смак лимонної і винної кислот. Відчуття кислотності обумовлюється концентрацією іонів водню, що утворюються при дисоціації кислот. Тому величина активної кислотності харчових продуктів більшою мірою корелює зі смаковими відчуттями, ніж величина титрованої кислотності.

Гіркий смак харчових продуктів обумовлений в основному алкалоїдами (теобромін, кофеїн), глікозидами (амігдалін), ефірами, неорганічними солями (йодид калію). Еталоном гіркого смаку вважається смак кофеїну та хлорводневого хініну. Але при оцінці смакових здібностей дегустаторів останній майже не застосовується.

Серед основних видів смаку гіркий смак вивчений найменшою мірою. Це пов'язано з надзвичайно низьким порогом відчуття і неможливістю працювати зі значними концентраціями речовин, які викликають відчуття гіркого смаку, через те що більшість з них негативно впливають на організм людини. Крім того, у дегустаторів виникають значні труднощі з розпізнаванням гіркого смаку.

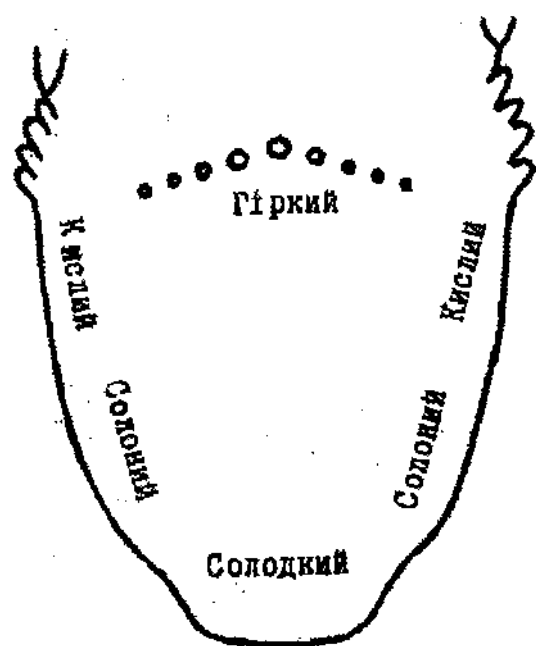
Незважаючи на те, що дуже часто гіркий смак у харчових продуктах небажаний, при оцінці якості деяких продовольчих товарів він повинен бути

присутнім як специфічний смак цих продуктів (кава, чай, пиво, вермути, червоні вина тощо). Гіркі речовини збуджують апетит. Продукти з вираженим гірким смаком збудливо діють на смакові нерви, викликають інтенсивне виділення травних соків і покращують травлення. Цілком можливо, що гіркі речовини діють не тільки на смакові нерви порожнини рота, але й на слизову оболонку шлунка, викликаючи почуття голоду.

У будь-якому випадку значний відтінок гіркоти в загальній картині смаковитості дозволяє з точки зору фізіології смаковитості кваліфікувати даний продукт як «засіб для збудження апетиту». Навіть при появі втоми смаку, відсутності апетиту або навіть при спотворенні смакових відчуттів усі гіркі продукти подразнюють орган смаку.

Відчуття смаку може змінюватися залежно від концентрації речовини. Наприклад, розчин кухонної солі нижче граничної концентрації сприймається як солодкий. Розчини хлориду калію у міру збільшення концентрації змінюють смак від солодкого до гіркого і гірко-солоного. Синтетичні підсолоджувальні речовини (сахарин, аспартам) при підвищеній концентрації мають гіркий смак.

Рецептори смаку язика мають явно виражену специфічність. Прийнятий смаковою клітиною імпульс, викликаний хімічною речовиною, електричним струмом або механічним подразненням, дає тільки смакове відчуття. Вважається, що для кожного з основних смаків існує свій тип смакових цибулин, який значно відрізняється від інших. Смакові цибулини розміщені на поверхні язика нерівномірно (рис. 5.4).



Жолобкуваті сосочки, розташовані біля кореня язика, найбільше чутливі до гіркого смаку, кінець язика особливо чутливий до солодкого. Солоний смак більше всього відчувається краями передньої частини язика, а кислий – краями задньої його частини. Солодкі й солоні речовини викликають найбільш сильне відчуття, коли потрапляють на кінчик язика.

Рис. 5.4. Розміщення смакових рецепторів на

Смакові відчуття і якість продовольчих товарів

Смак багатьох природних харчових продуктів пов'язаний насамперед з їхнім хімічним складом, тобто з наявністю в продуктах тих речовин, що здатні впливати на смакові рецептори. У першу чергу це стосується речовин, які прийнято за еталони певних видів смаку: цукру, кислоти, кухонної солі, кофеїну.

У тих харчових продуктах, які одержують в результаті технологічних процесів переробки, смак обумовлений декількома факторами:

- якістю і смаковими властивостями сировини;
- технологічними процесами, під впливом яких змінюються властивості природних компонентів сировини (карамелізація цукрів, гідроліз крохмалю) чи відбуваються деякі хімічні реакції (процес меланоїдиноутворення, утворення складних ефірів);
- використанням різних смакових і ароматичних добавок.

Смакові властивості кондитерських виробів поряд із сировиною обумовлені добавками харчових кислот та есенцій. Для виробництва діабетичних продуктів харчування широко використовують солодкі неуглеводні речовини: ксиліт, сорбіт, сахарин, аспартам.

Смакові речовини широко застосовують у виробництві продовольчих товарів. Кухонна сіль і прянощі – це основні смакові добавки в продуктах тваринного походження. Прянощі сприяють кращому виділенню слини, травних соків і позитивно впливають на засвоєння їжі.

Обсмаження зерен кави, кулінарна обробка м'яса і риби, витримка вин і коньяків, ферментація чаю, випікання хліба, дозрівання сирів і делікатесних рибних товарів та багато інших технологічних операцій супроводжуються розвитком характерних властивостей **флевору (смак + аромат + консистенція)** високоякісної продукції.

Молочнокислі бактерії, що широко застосовуються в харчових виробництвах, виробляють молочну кислоту, яка бере участь у формуванні смаку кисломолочних продуктів, квашених овочів, хліба. Етиловий спирт, що є основним продуктом спиртового бродіння, – смаковий і фізіологічно активний компонент лікєро-горілчаних виробів, вин, коньяків. Пропіоновокисле бродіння завдяки нагромадженню пропіонової кислоти відіграє важливу роль у формуванні смаку і букета сирів у процесі їхнього дозрівання.

Сенсорні властивості чорного байхового чаю формуються внаслідок складних біохімічних процесів гідролітичного та окисного характеру, які протікають при ферментації зв'язаного і скрученого чайного листа. Усі ці процеси призводять до істотних змін зовнішнього вигляду, кольору і смакових властивостей зеленого чайного листа. Формування специфічного смаку та аромату дозрілих оселедців, в'яленої риби, пресервів відбувається значною мірою під дією протеолітичних і ліполітичних ферментів, що викликають глибокі зміни складових компонентів цих продуктів і призводять до нагромадження нових смакових і ароматичних речовин.

5.3.2. Відчуття запаху, його сприйняття і визначення

Аналізатор нюху і механізм сприйняття запаху

Відомо, що хороший запах товару, як правило, є запорукою його хорошої якості і сприяє доброму ставленню до нього споживачів. Товари з приємним запахом частіше привертають увагу покупців, викликають у них бажання придбати такий товар.

Розпізнають запахи за допомогою нюху, який має виняткову чутливість. Із чутливістю нюху не може конкурувати навіть найчутливіший метод хімічного аналізу.

Нюх – чуття надзвичайне тонке. Звичайна людина може розрізнити і запам'ятати до 1000 запахів, а досвідчений фахівець здатний розрізнити 10-17 тис. запахів. Завдяки цим властивостям орган нюху разом з органом смаку відіграють дуже велику роль у сенсорному аналізі товарів.

Різні імпульси запаху впливають на організм людини неоднаково. Приємні запахи (трояндова, бергамотова олії) викликають зниження кров'яного тиску, сприяють уповільненню пульсу, розширенню кровоносних судин, підвищенню температури, тобто сприяють розслабленню організму. Неприємні запахи (затхлий, пліснявий, гнильний) викликають звуження кровоносних судин, підвищення кров'яного тиску, прискорення серцебиття, зниження температури.

Наука про запахи називається **осмією** (від грецьк. *osme* – запах). Речовини, що обумовлюють в органах нюху відповідне враження запаху, називаються **осмофоричними**.

Способи вимірювання гостроти сприйняття запаху називаються ольфактометрією (від лат. *olfactus* – нюх), а прилади, що для цього використовуються, – ольфактометрами або одориметрами (від лат. *odor* – запах).

Здатність розрізнити запахи забезпечує тваринному організму нюховий аналізатор. Він належить до приладів дистанційної дії і складається зі сприймаючого (рецепторного) відділу, провідникових шляхів і відділу головного мозку, де здійснюється вищий аналіз і синтез інформації про запахи.

Сприймаючий апарат аналізатора розташований у носовій порожнині. Носова порожнина розділена носовою перегородкою на дві половини, кожна з яких через задні носові отвори (хоани) з'єднується з носоглоткою. На бокових стінках порожнини носа є виступи – носові раковини. Це тонкі, покриті слизовою оболонкою кістяні пластинки, які розташовуються одна над одною, утворюючи нижній, середній і верхній носові ходи.

Нюхова ділянка знаходиться у верхньому відділі порожнини носа і займає площу приблизно 1 см². Слизова оболонка цієї частини нюхової ділянки відрізняється від слизової оболонки решти поверхні порожнини носа і кольором (він жовтувато-коричневий, а не рожевий), і особливою будовою. Саме в цьому місці в товщі слизової оболонки знаходяться нюхові рецепторні клітини. Вони досить щільно прилягають одна до одної, утворюючи нюховий

епітелій. Тут же знаходяться і дрібні залозки, що виділяють так званий нюховий слиз. Він зволожує і захищає нюховий епітелій і, крім того, служить своєрідним фільтром для пахучих молекул. Нюховий слиз сприяє видаленню можливого надлишку ароматичних речовин, що могли б ушкодити орган нюху через надмірне подразнення, а також запобігає сприйняттю сильних імпульсів запаху, що з'явилися вперше.

Процес сприйняття запаху починається з рецепторної нюхової клітини, яка за формою нагадує веретено з двома відростками: один – короткий, периферичний – направлений до поверхні слизової оболонки, другий – довгий, центральний – спрямований у головний мозок.

Периферичні відростки мають на кінці потовщення у вигляді булави з 10–12 тонкими волосками – війками. Ці війки надзвичайно рухливі: вони згинаються, випрямляються, повертаються в різні боки, начебто відшукують та ловлять молекули пахучих речовин. На нюхових війках виявлені рецепторні ділянки, що відрізняються особливою будовою і властивостями, завдяки чому вони контактують тільки з певними пахучими речовинами. У результаті такого контакту в рецепторній клітині народжується нервовий імпульс, який спрямовується по центральному відростку в головний мозок.

Центральні відростки нюхових клітин збираються в 15–20 стовбурців і через дрібні отвори ґратчастої пластинки у верхніх відділах порожнини носа потрапляють у порожнину черепа, досягаючи наступного відділу нюхового аналізатора нюхової цибулини. Цибулин дві і лежать вони на нижній поверхні правої та лівої лобових ділянок кори головного мозку. Нюхова цибулина являє собою складно організований нервовий центр, де здійснюється попередня обробка всієї прибулої інформації про запахи.

З цибулини по двох нюхових трактах, що лежать паралельно середній лінії черепа, сигнали надходять у кору нижньої поверхні скроневої ділянки головного мозку, де розташований вищий відділ нюхового аналізатора і після остаточної обробки й синтезу інформації формується відчуття того чи іншого запаху.

У ділянку нюху імпульс запаху потрапляє разом з певною кількістю повітря. Тільки в процесі нюхання, тобто при коротких, різких вдихах, що час від часу перериваються, на рецептори нюху потрапляє повітря, збагачене пахучими речовинами. При спокійному вдиханні сприйняті відчуття більш слабкі, тому що повітря з частками пахучих речовин потрапляє в зону рецепторів нюху тільки за допомогою дифузії.

Для одержання відчуття запаху частинки пахучої речовини повинні зіткнутися з нервовими відростками зони нюху, а для цього пахучі речовини повинні мати певну пружність пари. Речовини з більш низькою пружністю пари при однаковій температурі й тискові виділяють у навколишнє середовище менше частинок, ніж речовини з високою пружністю пари.

При виявленні тонких або слабо відчутних при кімнатній температурі запахів досліджувану речовину потрібно підігріти до температури людського організму або трохи вище. На цьому базуються деякі методики визначення запаху в харчових продуктах (олія, борошно).

Добре сприймається запах тих пахучих речовин, що розчиняються у жирах.

На зміну якості запаху впливає його концентрація у навколишньому середовищі. При різниці в розведенні запаху не менш ніж до 30 % настає помітна різниця у відчутті двох різних концентрацій. Разом з тим відомо, що деякі речовини мають більш слабкий запах при вищій їхній концентрації.

Для будь-якої пахучої речовини встановлюється **поріг відчуття** (чутливості) запаху, що являє собою мінімальну концентрацію даної пахучої речовини, яку може визначити людина в нормальних умовах. У табл. 5.2. наведено значення порога запаху деяких речовин.

Таблиця 5.2. Значення порогів запахів деяких речовин

Речовина	Мг/м ³ повітря	Часток на мільйон
Етиловий ефір	1,0	$8,3 \times 10^{-1}$
Меркаптан	0,00004	$3,3 \times 10^{-5}$
Хлорфенол	1,004	$3,3 \times 10^{-3}$
Піридин	0,04	$3,3 \times 10^{-2}$
Мускус	0,007	$5,8 \times 10^{-3}$
Скатола	0,0000004	$3,3 \times 10^{-7}$
Масляна кислота	0,001	$8,3 \times 10^{-4}$
Йодоформ	0,006	$5,0 \times 10^{-3}$
Фенол	1,2	1,0
Ванілін	0,0000002	$1,7 \times 10^{-7}$

Перевіряючи пам'ять оцінювача на запахи, визначають чутливість органу нюху до сприйняття імпульсів запаху, інтенсивність якого зменшується або зростає, чутливість до незначних розходжень в інтенсивності запаху, здатність запам'ятовувати і розпізнавати запахи.

Чутливість різних людей до запаху різна. Відомо, що у деяких людей взагалі відсутня реакція на запахи, в інших спостерігається нездатність розпізнавати окремі запахи, тобто є певні відхилення від нормального сприйняття запаху. У медичній практиці вказані відхилення визначаються певними термінами:

- *аносмія* – постійна або тимчасова втрата здатності сприймати запахи;
- *гіперосмія* – надмірна реакція на запахи;
- *гіпосмія* – знижена запахова чутливість;
- *меросмія* – нездатність до відчуття окремих запахів;
- *гетеросмія* – нездатність сприймати розрізнені запахи.

Причиною запахової аномалії органів відчуття може бути не тільки вроджене відхилення в їхньому розвитку, але й надмірне вживання алкоголю, вплив на організм деяких хімічних речовин. Наприклад, кофеїн підвищує

чутливість органа нюху, а ацетилхолін значно її знижує.

При постійному і тривалому впливі на наші органи нюху запаху, що має постійну та однорідну інтенсивність, з'являється *адаптація і втома* рецепторів нюху.

Адаптація є наслідком тимчасового блокування шляхів нюху, що виникає при постійному впливі імпульсів запаху. Для усунення адаптації використовують повітряні суміші різної концентрації або роблять короткі вдихи, що перериваються паузами.

Втома нюху з'являється при високій інтенсивності імпульсів запаху або при їхньому тривалому впливі. Щоб не допустити втоми органів нюху, в роботі дегустаторів намагаються не використовувати високоінтенсивні запахи.

При одноразовій дії на органи нюху двох і більше запахів аналіз сприйнятих відчуттів можливий, тільки якщо інтенсивність запахів речовин, що входять до складу суміші, приблизно однакова. Це пов'язано з тим, що сильніший запах пригнічує більш слабкий, а при значній різниці в інтенсивності присутніх у суміші запахів більш слабкий може взагалі не відчуватися. Пригнічення одного запаху іншим називається *маскуванням запаху*.

Класифікація запахів

Запахи нескінченно різноманітні. Якщо існує чотири основних, первинних (неподільних) смаків, то первинних, основних запахів виявити не вдалося. Часто при передачі запахових відчуттів приймає участь трійниковий нерв, що ускладнює їх словесний опис. Іноді значення слова, що використовується для характеристики запаху, не відповідає запаховій якості, оскільки запахова речовина, діючи на трійниковий нерв, може викликати відчуття пощипування носоглотки, відчуття свіжості тощо.

Незважаючи на те, що над дослідженням механізму взаємодії запахових речовин з рецепторами нюху працює чимало вчених і опубліковано багато наукових робіт, до цього часу немає досконалої теорії, яка б глибоко розкривала сутність цього процесу. На даний час існує більше 30 теорій, що намагаються пояснити механізм сприйняття запаху. Їх можна об'єднати у три групи.

1. *Хімічні теорії*. Хімічне збудження нервових клітин, що сприймають пахучі речовини, обумовлено зіткненням частинок речовини з нюховими рецепторами. Згідно зі стереохімічною гіпотезою розпізнавання запаху залежить від відповідності розміру і форми молекули пахучої речовини певним отворам (порам) у нюховій ділянці носа. До цієї групи можна зарахувати і теорію англійського вченого П. Мартіна, за яку він одержав Нобелівську премію. В основі цієї теорії лежить взаємодія ферментів, активованих молекулами пахучої речовини, з відповідними коферментами.

2. *Теорія коливань* стверджує, що вібраційне збудження нервових клітин викликається присутністю у повітрі, яке вдихає людина, частинок речовин,

котрі мають запах. Ці частинки безпосередньо подразнюють нервові закінчення, які сприймають запах, внаслідок чого виникають коливання, що являють собою специфічні імпульси запаху.

3. *Хвильова теорія* пояснює збудження нервових клітин випромінюваннями, що виділяють пахучі частинки і збуджують орган нюху аналогічно до того, як світлові промені збуджують зір.

Проте всіх властивостей органа нюху, які виявляє людина у своєму житті, не в змозі пояснити жодна з цих теорій.

Те саме можна сказати і про спроби класифікувати запахи. Існує безліч різних класифікацій запахів. Як би не трактувалася проблема механізму сприйняття запахів, для сенсорного аналізу важливою залишається проблема класифікації запахів. Вважається, що класифікація запахів тим краща, чим менша кількість основних запахів необхідна для визначення розходжень.

Найбільш давньою вважається класифікація запахів, запропонована у 1914 році Цваардемакером, яка поділяє запахи на 9 класів:

- ефірні (бензил-ацетат, ацетон, хлороформ);
- ароматичні (камфора, борнеол, евкаліптол);
- бальзамічні (гераніол, кумарін, терпінеол);
- амбро-мускусні (амбра, мускус);
- часникові (ацетилен, сірководень, іхтіол);
- пригорілі (гваякол, бензол, крезол, толуол);
- каприлові (Каприлова кислота та її гомологи);
- протівні запахи (запахи наркотиків, клопів);
- нудотні запахи (трупний).

Певний інтерес викликає класифікація запахів Крокера і Гендерсона, запропонована вченими у 1927 р. Відповідно до цієї класифікації всі запахи поділено на 4 групи: квітковий, кислотний, пригорілий, каприловий (козячий). Всі інші запахи, що зустрічаються в природі, як вважають автори, являють собою суміші основних запахів у різних співвідношеннях.

Запах окремих продуктів за Крокером–Гендерсоном можна виразити чотиризначним запаховим числом, окремі цифри якого характеризують інтенсивність кожного з основних запахів. Ступінь інтенсивності основного запаху виражається числом від 1 до 8. У табл. 5.3. наведено запахові числа деяких речовин відповідно до уявлень Крокера і Гендерсона.

Відповідно до класифікації Крокера і Гендерсона в природі не існує жодної речовини, яка б мала тільки один основний запах. До чистого квітового найбільш близький запах ваніліну, позначений числом 6021, тобто, крім квітового запаху досить високої інтенсивності, ванілін має ще два види запахів, інтенсивність яких достатньо низька. Найбільш виражений кислотний запах має оцтова кислота – запахове число 3803.

Таблиця 5.3. Запахові числа деяких природних речовин

Найменування речовин	Запахове число	Інтенсивність сприйнятих запахів			
		квітковий	кислотний	пригорілий	каприловий
Трояндова олія	6423	6	4	2	3
Ванілін	6021	6	0	2	1
Свіжопідсмажена кава	7683	7	6	8	3
Етиловий спирт	5414	5	4	1	4
Оцтова кислота	3803	3	8	0	3

Крокер і Гендерсон стверджують, що квітковий запах характерний в основному для квітів, але він властивий і деяким іншим речовинам і продуктам. Цього основного запаху зовсім позбавлена мурашина кислота.

Кислотний запах і хімічне поняття «кислота» не ідентичні. Кислотний запах найбільш характерний для оцтової та мурашиної кислот, ацетону, камфори. Разом з тим соляна кислота має досить низьку інтенсивність кислотного запаху.

Смажена кава і фурфурол можуть служити еталоном пригорілого запаху.

Каприловий (козячий) запах досить високої інтенсивності зустрічається в сивушних маслах, бензині, згірклих жирах.

У системі класифікації запахів Крокера і Гендерсона використовується термін **градус інтенсивності запаху**. Під градусом інтенсивності запаху мають на увазі таку величину, яка викликає явне відчуття запаху навіть у людей, не натренованих до сприйняття запаху. Особи, що володіють витонченим нюхом, виявляють даний запах і тоді, коли через низьку концентрацію його інтенсивність не досягає навіть одного градуса.

У 1965 р. Дж. Девіс запропонував класифікацію, у якій він виділив 10 основних запахів: мускусний, амбровий, кедровий, перцевий, квітковий, мигдальний, камфорний, ефірний, фруктовий, фруктовий, спиртовий, фруктовий. Всі інші запахи, що зустрічаються в харчових продуктах, Дж. Девіс розглядає як поєднання названих десяти запахів. Разом з тим необхідно відзначити, що в класифікації Дж. Девіса, як і в класифікації Крокера і Гендерсона, не знайшли відображення неприємні запахи, що з'являються у харчових продуктах при їхньому псуванні (кислотний, пліснявий, гнильний).

У багатьох підручниках з товарознавства наводиться найбільш популярна класифікація запахів, запропонована у 1962 році Еймуром. Автор запропонував поділити запахи на 7 груп: мускусний, ефірний, квітковий, запах свіжості, кислотний, гнильний і камфорний. Можна сказати, що ця система класифікації запахів найбільшою мірою підходить для сенсорної оцінки якості продовольчих товарів, тому що в ній знайшли відображення практично всі групи запахів, які зустрічаються у продовольчих товарах. Це запахи, що характеризують свіжі

високоякісні продукти (свіжості, квітковий), а також запахи, що з'являються у харчових продуктах під час їхнього псування (кислотний, гнильний). Разом з тим можна говорити, що навіть і ця класифікація не охоплює всієї різноманітності запахів, з якими доводиться зустрічатися дегустаторам у процесі роботи.

Роль запаху в оцінці якості продовольчих товарів

У процесі сенсорного аналізу різних продовольчих товарів для характеристики їхніх властивостей, пов'язаних з присутністю пахучих речовин, використовують такі терміни, як «запах», «аромат» і «букет».

Запах – це будь-які відчуття, що сприймаються органом нюху. Він може бути приємним і неприємним, бажаним і небажаним.

Аромат – це приємний запах, типовий для даного продукту, він формується природно (аромат малини, абрикоса, апельсина).

Букет – це приємний запах, що формується в тих продуктах, які піддаються процесам дозрівання. При дозріванні відбуваються складні хімічні й біохімічні процеси, внаслідок яких утворюються нові ароматичні речовини (букет вина, чаю, кави, сичужних сирів, м'яса тощо).

Запах продовольчих товарів обумовлений сумішшю пахучих речовин, що мають різну хімічну природу і різну структуру. Разом з тим у складі деяких продуктів можуть бути присутні так звані ключові пахучі речовини. Наприклад, алілфеноксиацетат визначає запах ананаса, алілсульфід – часнику, ванілін – ванілі, коричний альдегід – кориці, ментол – м'яти і т. ін.

Багато продуктів мають композиційний аромат, що розвивається при дозріванні ягід, плодів, овочів або при їх технологічній обробці. Ароматичні композиції можуть містити кілька десятків і навіть сотень речовин. У помідорах, апельсинах, коньяку виявлено від 110 до 160 пахучих сполук, у хлібові, суницях, виробах з какао – 200–250, у каві – від 370 до 500. Сума ароматотвірних речовин становить мізерно малу частину маси продукту. Наприклад, ефіророзчинні речовини, виділені з консервів «Шпроти в олії», мають сумарну масу 1 мг на 1 кг продукту. Частка летких речовин у хлібі, ягодах, фруктах звичайно не перевищує 10 мг/кг.

В утворенні натурального запаху різних харчових продуктів важливу роль відіграють мікроорганізми. Так, специфічний приємний аромат вершкового масла обумовлений вмістом у ньому *диацетилу*, що утворюється внаслідок дії декількох видів мікроорганізмів, що входять до складу спеціальної закваски. У формуванні букета сичужних сирів істотна роль належить кетонам, нагромадження яких є результатом життєдіяльності спеціальних видів мікроорганізмів і дії різноманітних ферментів.

До небажаних запахів, що погіршують якість харчових продуктів, належать затхлий, пліснявий, земляний, гнильний запахи, запах старого жиру та ін.

Затхлий і пліснявий запахи виникають при зберіганні харчових продуктів

внаслідок розвитку в них гнильної та пліснявої мікрофлори.

Гнильний запах характерний для продуктів багатих білками, тому що причиною його появи є продукти гниття білків.

Запах старого жиру зустрічається в жирах та жировмісних продуктах і є результатом окисного псування жирів і нагромадження деяких вторинних продуктів окислювання.

Таким чином, запах – це один з найважливіших показників доброякісності харчових продуктів, що порівняно просто і з великим ступенем об'єктивності може бути визначений у результаті сенсорного аналізу.

Вплив зовнішніх умов на відчуття запаху

Властивості органів нюху і їхня чутливість залежать від багатьох зовнішніх факторів. Особливо значний вплив на результати сенсорного аналізу можуть мати чистота повітря (відсутність у повітрі сторонніх запахів), температура, відносна вологість, освітлення лабораторії.

Інтенсивність запахів зростає до *температури 37°C*, подальше підвищення температури призводить до зниження інтенсивності запаху. Коливання температури в лабораторії більше ніж на 3°C може призвести до того, що результати визначення запаху будуть недостовірні. Тому температуру в сенсорній лабораторії слід підтримувати на рівні 20°C.

Кращому розпізнаванню запахів сприяє висока *відносна вологість* повітря: у лабораторії сенсорного аналізу вона повинна бути в межах 70–85 %. У сухому приміщенні пороги розпізнавання запахів значно зростають.

Чутливість рецепторів нюху в приміщенні з чистим повітрям зростає приблизно на 25 %, а пороги відчуття запаху знижуються на одну чверть.

У добре освітленому приміщенні чутливість органів нюху значно підвищується, а пороги відчуття – знижуються.

Дегустатори повинні мати хорошу сенсорну пам'ять, у тому числі на запахи. Розвиток здібностей у розпізнаванні й запам'ятовуванні окремих запахів досягається постійними тренуваннями за допомогою колекції запахів, що повинна бути в кожній лабораторії сенсорного аналізу. Жінки мають більш високу чутливість органів нюху, ніж чоловіки; дорослі люди мають більш розвинуті органи нюху, ніж діти. Сліпі й дуже короткозорі люди відрізняються винятково високою чутливістю нюху.

Запам'ятати запах порівняно легко, значно важче запам'ятати його інтенсивність.

Для підвищення ефективності оцінки запаху продуктів за допомогою органа нюху слід дотримуватися таких правил:

- уникати перед проведенням дегустації куріння, вживання цибулі та інших гострих приправ;
- уникати використання парфумів, косметики, туалетного мила із сильним різким запахом, що може заважати роботі не тільки самого дегустатора, але й усієї дегустаційної комісії;

- ретельно дотримуватися правил особистої гігієни;
- не рекомендується відразу оцінювати більше, ніж три запахи, особливо особам, що тільки-но починають кар'єру дегустатора;
- особливу увагу варто звернути на перше враження – йому належить вирішальна роль у розпізнаванні запаху.

5.3.3. Зорові відчуття, їх сприйняття і визначення

Будова органа зору і механізм сприйняття зорових відчуттів

Для сприйняття навколишнього середовища особливо важливе значення мають зорові відчуття. Саме завдяки зору ми розрізняємо предмети, що оточують нас, вчасно помічаємо небезпеку. І товаровознавці, і покупці для оцінки якості більшості товарів використовують як основний саме зоровий аналізатор. Це пов'язано з тим, що перше враження про товар людина одержує вже при погляді на товар. Зовнішній вигляд товару, його колір, форма, упакування – це ті характеристики, які сприймаються оком людини і або змушують споживача зупинитися біля цього товару і познайомитися з ним більш детально, або пройти мимо, не звертаючи на нього уваги.

Дослідження, проведені за участю великої кількості споживачів, показали:

- 87 % покупців товару вибирають його за зовнішнім виглядом;
- 7 % – керуються оцінками інших покупців;
- 3,5 % – при виборі товару звертають увагу на запах;
- 1,5 % – прислухаються до відчуттів дотику;
- 1 % – перш ніж купити продовольчий товар, пробують його на смак.

Для людини зір має особливе значення, не властиве ніяким іншим істотам. Він відіграє величезну роль в усіх видах трудової діяльності. Усім відомо, яка тривала і кропітка робота необхідна для того, щоб навчити щось робити сліпу людину. Розглядаючи об'єкт, ми бачимо не тільки його колір, але й можемо визначити, гладенький він чи шорсткий, твердий чи рідкий, рівний чи скривлений. Протягом багатьох тисячоліть людство накопичувало величезний досвід у всіх сферах діяльності (наука, мистецтво, праця). Увесь цей досвід і знання передаються з покоління в покоління через листи, книги та інші письмові документи, що сприймаються нами за допомогою зору. Краса природи, шедеври образотворчого мистецтва, архітектури стають нам доступними через зір, виховуючи людину, розвиваючи в ній почуття прекрасного.

Функція зорового аналізатора полягає у сприйнятті й перетворенні енергії світла, випромінюваного чи відбитого різними об'єктами, та одержанні на цій основі інформації про навколишній світ. В основі процесу зору лежить поглинання світла у шарі фоточутливих клітин і виникнення внаслідок цього нервового сигналу, що передається у центральну нервову систему.

Сонячні промені складаються зі світлових хвиль різної довжини і

проникності у різних середовищах. Для світла характерна подвійна природа: хвильова і корпускулярна. Світло проявляє властивості електромагнітних хвиль і складається з потоку частинок з різною енергією (квантів). Величина кванта енергії обернено пропорційна довжині хвилі.

Органи зору (очі) – це аналізатори, що збуджуються хвилями світлових променів у видимій частині спектра (від 380 до 760 нм).

Електромагнітні хвилі, що мають довжину менше 380 нм, являють собою ультрафіолетове випромінювання, не видиме для ока людини. Випромінювання з довжиною хвилі від 380 до 470 нм мають фіолетовий і синій кольори, від 480 до 500 нм – синьо-зелений, від 510 до 550 – зелений, від 560 до 590 – жовтогарячий, від 600 до 760 нм – червоний. Інфрачервоне випромінювання з довжиною хвилі більше 760 нм теж не видиме для ока людини.

Орган зору являє собою оптичний апарат, що складається з декількох відділів:

- **ока**, що формує зображення об'єкта;
- **сітківки**, у якій зображення перетворюється на мозаїку збуджених і загальмованих ділянок;
- **зорового нерва і зорового тракту**, що передають зоровий сигнал у мозок;
- **підкіркового і кіркового зорових центрів**, у яких цей сигнал переробляється на образ.

Людське око має складну будову.

Щільна *білкова оболонка*, що покриває очне яблуко зовні, захищає його від механічних і хімічних ушкоджень, від проникнення сторонніх частинок і мікроорганізмів. Ця оболонка в передній частині ока переходить у *рогівку*, що, немов заскле віконце, вільно пропускає промені світла. Середня, *судинна оболонка*, пронизана густою сіткою кровоносних судин, що постачають очне яблуко кров'ю. На внутрішній поверхні цієї оболонки тонким шаром лежить барвна речовина – *чорний пігмент*, що поглинає світлові промені. У передній частині ока, навпроти рогівки, судинна оболонка переходить у *райдужну* (від світло-блакитного до чорного кольору). Рогівка і райдужна оболонка не прилягають одна до одної. Між ними знаходиться простір, заповнений зовсім прозорою рідиною. Рогівка і прозора рідина пропускають світлові промені, що потрапляють усередину ока через *зіницю* – отвір, розташований у середині райдужної оболонки. За зіницею знаходиться прозорий *кришталік*, що має форму двоопуклої лінзи та оточений *війковим м'язом*.

Пройшовши через кришталік, а потім через прозоре *склоподібне тіло*, що заповнює усю внутрішню частину очного яблука, світлові промені потрапляють на дуже тонку оболонку ока – *сітківку*. Саме в ній розташовані клітини, у яких під дією подразнення променями світла виникає збудження. Це світлоприймаючі клітини – *зорові рецептори*.

Зорові рецептори представлені різними за будовою і функціями паличками і колбочками. Палички (їх близько 130 млн) збуджуються слабким сутінковим світлом, але не здатні сприймати *колір*. Колбочки (їх близько 7 млн) збуджуються тільки яскравим світлом. Ці рецептори здатні сприймати і *колір*.

У міру віддалення від центру сітківки кількість колбочок зменшується. Тому боковий зір дуже часто буває не кольоровим, а чорно-білим або сірим.

Збудження, що виникає в рецепторах, передається по доцентрових нейронах, відростки яких збираються на певній ділянці сітківки, у зоровий нерв. Він проходить через усі оболонки очного яблука, виходить з нього і спрямовується у головний мозок. У тому місці, де очний нерв виходить із сітківки, немає світлоприймаючих клітин. Зображення предметів, що виникають на цій ділянці, нами не сприймаються. Тому ця ділянка одержала назву *сліпої плями*.

У середині сітківки, прямо напроти зіниці, знаходиться скупчення колбочок (близько 34 тис.) – це так звана *світла пляма*. Тому найбільш ясно ми бачимо ті предмети, що знаходяться прямо проти зіниці.

Здатність ока сприймати світлові хвилі різної довжини у різних людей різна. А це означає, що не всі люди однаково сприймають колір і його відтінки. Процес бачення залежить від зовнішніх і внутрішніх факторів. Серед зовнішніх факторів на гостроту зору впливають якість і сила освітлення самого предмета. Оптимальними умовами освітлення вважаються такі, при яких гострота зору максимальна.

Функції зору і властивості зорового аналізатора

Зір – це складна система, що виконує кілька функцій: світловідчуття, кольорове відчуття, сприйняття форми предметів (кількісною мірою цієї функції є гострота зору), здатність бачити великий простір при нерухомому погляді (поле зору), здатність поєднувати зображення двох очей в одне (бінокулярність зору). Усі функції залежать від попереднього досвіду і навчання (світловідчуття і кольорове відчуття – меншою мірою, гострота зору і бінокулярний зір – більшою).

Світловідчуття – складний процес трансформації фізичної енергії світла в біологічну. Світловідчуття являє собою найбільш ранню функцію зорового аналізатора і пов'язане зі сприйняттям ахроматичних сірих кольорів, розташованих між білим і чорним. Світловідчуття дає можливість орієнтуватися в умовах незначної освітленості в сутінках і в нічний час.

Чутливість зорового аналізатора до світла визначають за допомогою рівнів порогів світловідчуття. Найслабше світлове подразнення, що викликає відчуття світла, називають *абсолютним світловим порогом* (J). Величина, обернена світловому порогу, характеризує світлову чутливість (E):

$$E = \frac{1}{J}.$$

Контрастна, або розпізнавальна, світлова чутливість дозволяє визначити різницю яскравості двох чи декількох об'єктів. Око людини розрізняє зміну яскравості відносно початкової в межах 0,5 %.

Гострота зору – міра здатності ока виявляти, розрізняти і впізнавати об'єкти на навколишньому фоні. Гострота зору визначається величиною,

оберненою куту зору, під яким сприймається найменший видимий предмет. Ще в XVII ст. Р. Гук встановив, що дві зірки видно неозброєним оком, якщо відстань між ними становить 1 хвилину або більше. Якщо око розрізняє деталі предметів, видимі під кутом 1 хвилини, то гострота зору дорівнює 1.

Поле зору – простір, який одночасно сприймається оком при нерухомому погляді і фіксованому положенні голови. У полі зору можна виділити *периферичні* та *центральні* відділи. Периферичні відділи характеризують периферичний зір і дозволяють бачити об'єкти на периферії поля зору, приблизно визначити його розміри і форму. Центральні відділи належать до центрального зору і дають можливість не приблизно, а точно встановити форму, розмір і колір об'єкта. У центральній частині поля зору ми найбільш чітко розрізняємо колір і форму предмета. У міру наближення до периферії поля зору відчуття світлоти і виразність зорового образу, а також здатність розрізняти кольори зменшуються.

Червоний колір, що яскраво світиться і збуджує увагу в центрі поля зору, на периферії втрачає свою силу і здається сірим. Жовтий колір і на периферії поля зору сприймається як діючий (жовтий) колір. Тому його використовують як попереджувальний колір. Синій колір також на периферії сприймається як діючий, але, будучи пасивним кольором, він не здатний привертати до себе увагу.

Завдяки різниці кутів, під якими розглядається той самий об'єкт обома очима, **бінокулярність** зумовлює стереоскопічність сприйняття, що є одним із засобів оцінки об'ємності предметів і відстані до них.

Кольоровий зір – здатність ока людини розрізняти кольори, тобто відчувати відмінності у спектральному складі видимих випромінювань і забарвленні предметів. Кольоровий зір обумовлений спільною роботою декількох світлоприймачів.

З численних теорій кольорового зору найбільш визнана трикомпонентна теорія, уперше висловлена М.В. Ломоносовим (1756), що одержала подальший розвиток у працях Г. Юнга і Г. Гельмгольца. Сутність її зводиться до того, що в оці є три типи фоторецепторів, кожний з яких має максимальну чутливість у певній області спектра: один – у червоній, другий – у зеленій, третій – у синій. Світло будь-якого спектрального складу може бути розкладено на ці три складові частини. Білий колір складається із семи кольорів райдуги: червоного, жовтогарячого, жовтого, зеленого, голубого, синього, фіолетового.

Кольоровий зір залежить не тільки від чутливості сітківки, але й від певних автономних процесів, що відбуваються у головному мозку.

Константність кольору – особлива здатність зорового аналізатора, незважаючи на різне освітлення, оцінювати колір предмета на основі знання його кольору в умовах денного світла.

Правильна оцінка досягається довільною зміною чутливості сітківки і звуженням або розширенням зіниці. В остаточній оцінці видимого кольору бере участь дуже багато факторів, що впливають на діяльність головного мозку. Ця наближена константність кольору видимих предметів, незважаючи на значні якісні і кількісні зміни в освітленні поля зору, – один з найкращих і

найважливіших факторів фізіологічної оптики. Без цієї здатності грудка крейди протягом дня набувала б усіх можливих відтінків кольору між білим і чорним. Якби наш зір не мав константності, то взагалі не існувало б сприйняття предмета, а спостерігалось би безупинне мерехтіння різнобарвних плям і світлових відблисків.

Трансформація – здатність нашого зору поступово звикати до слабкого освітлення і судити про колір предмета так, як і при нормальному освітленні.

Акомодація (властивість близька до адаптації) – пристосування ока до ясного бачення предметів, що знаходяться на різній відстані. Це досягається зміною кривизни кришталика. Чим ближче предмет, тим опуклішим стає кришталик, і навпаки, чим далі предмет, тим більше сплющується кришталик. З віком еластичність кришталика змінюється, і він значною мірою втрачає здатність змінювати форму.

Кольори, що сприймаються людським оком, можна поділити на дві основні групи: хроматичні (ті, що мають кольоровий тон) і ахроматичні (чорний, білий і всі відтінки сірого). Сірого кольору в спектрі немає, і він не може бути охарактеризований довжиною хвилі електромагнітного спектра. Цей колір визначається лише показником яскравості.

Людське око може розрізняти в спектрі близько 150 кольорових тонів. Здорове око при нормальному освітленні розрізняє більше 100 тис. кольорових стимулів.

Роль зорових відчуттів у сенсорному аналізі товарів

У процесі сенсорної оцінки якості товару за допомогою зорового аналізатора визначають такі органолептичні показники:

- *зовнішній вигляд* – усе, що створює образ товару;
- *форму* – геометричні пропорції товару;
- *прозорість* – здатність товару пропускати (або не пропускати) світлові промені;
- *колір* – враження, сформовані світловими імпульсами з певною довжиною світлової хвилі;
- *блиск* – здатність поверхні товару відбивати частину променів у чіткому напрямку, що визначається ступенем гладкості його поверхні.

Візуальне відчуття кольору визначається властивостями об'єкта і зорового аналізатора. Промені світла можуть цілком поглинатися молекулами або атомами речовини, але можливе й часткове або повне відбиття світлових променів.

Зорове відчуття виникає тільки тоді, коли відбувається подразнення кінчиків зорового нерва продуктами розпаду світлочутливої речовини, що знаходиться на сітківці ока. Якщо світло відбивається не менш ніж на 90 %, то предмет сприймається білим або безбарвним (цукор, сіль). При поглинанні об'єктом усіх чи майже всіх променів видимої частини спектра виникає відчуття чорного кольору або темно-коричневого (чай, кава). Якщо товар

поглинає частину променів, то його колір сприймається оком за відбитою частиною променів (червоне вино відбиває тільки червону частину спектра, зелене листя – тільки зелену).

Практично немає природних барвних речовин, що відбивали б тільки одну вузьку ділянку спектра, поглинаючи інші промені. Для таких цілей створюються світлофільтри, якими можна скористатися при сенсорному аналізі, щоб полегшити оцінку кольорових розбіжностей у зразках однорідної продукції.

У процесі сенсорного аналізу для характеристики кольору об'єкта дослідження використовують поняття: кольоровий тон або відтінок, насиченість або яскравість світлоти.

Колірний тон визначається довжиною хвилі видимої частини спектра. Цікаві явища з кольоровими тонами відбуваються при сутінковому освітленні об'єктів. Наприклад, спочатку червоний колір втрачає свій кольоровий тон і наближається до чорного; потім згасає і сіріє сяючий жовтий колір; нарешті, втрачають свою хроматичність зелені й сині кольори. Але вони не здаються темнішими, ніж при денному світлі, навпаки, – здаються світлішими. Так, червоний колір у сутінках здається чорним, а синій – ясно-сірим.

Насиченість, або чистота, кольору описується термінами: слабкий, сильний, блідий, тьмянний, насичений. При змішуванні хроматичного та ахроматичного кольорів *кольоровий* тон чи відтінок визначається хроматичним кольором, а насиченість – ахроматичним.

Яскравість кольору характеризується термінами: темний, світлий, яскравий, при цьому мається на увазі його густина, що не змінює відтінку (тону). Враження яскравості залежить від того, на якому фоні розглядається об'єкт. Наприклад, один і той самий жовтий колір на білому фоні здається світлішим, ніж на червоному. Це явище називається *одночасний контраст*.

Послідовний контраст – це виникнення після будь-якого кольорового відчуття послідовного образу протилежного кольору. На білому фоні після огляду червоного предмета виникає відчуття зеленого кольору, синього предмета – відчуття жовтого кольору, зеленого предмета – відчуття фіолетового кольору.

При хорошій тренованості очей людина розрізняє у колірному тоні від 100 до 200 кольорів, за насиченістю – 25, за яскравістю – до 65.

Найкраще освітлення для сенсорного сприйняття кольору – природне (сонячне) розсіяне світло. При недостатньому освітленні розпізнавальна здатність ока різко знижується. При значному зменшенні освітленості жовтий колір може сприйматися як коричневий.

При візуальних оцінках варто враховувати вплив джерела світла на сприйняття кольорових відчуттів. Штучні джерела світла бідні короткохвильовими променями. Наприклад, при сонячному світлі об'єкт сприймається синім, а при світлі лампи розжарювання здається майже чорним. При жовтому освітленні предмета лампами розжарювання сині й зелені кольорові тони важче розрізнити, ніж червоні й жовтогарячі.

Сприйняття кольору залежить і від суб'єктивних факторів: віку,

кваліфікації, фізіологічних особливостей дегустатора. Якщо сітківка ока має генетичні відхилення, наприклад відсутні фоторецептори певних ділянок спектра, то око не розрізняє відповідні кольори. Приблизно 10 % людей мають аномалії кольорового зору; серед них найчастіше зустрічаються люди, що не розрізняють зелений колір, рідше – червоний, ще рідше – синій. Украв рідкісні випадки повного кольорового дальтонізму. Серед дальтоніків приблизно 8 % чоловіків і тільки 0,4 % жінок.

Вплив різних факторів на зорові сприйняття необхідно враховувати при організації сенсорного контролю. Приміщення для дегустації повинно мати вікна, орієнтовані на північ. Оптимальна площа вікон повинна становити близько 35 % від площі підлоги. Приміщення має бути добре освітленим (краще денне розсіяне світло без проникнення прямих сонячних променів). Освітленість робочих місць повинна бути рівномірною і становити близько 500 лк. Зі штучних джерел світла краще застосовувати люмінесцентні лампи. Стіни лабораторії повинні бути пофарбовані в білий, кремовий або ясно-сірий колір, меблі мають бути білими.

Дегустатору для точного опису візуальних відчуттів необхідно володіти номенклатурою кольорів. Розроблено різні варіанти систематики кольорів. Вважається, що існує від 7 до 10 млн. кольорових різновидів. Словниковий запас містить кілька тисяч найменувань, однак лише кілька десятків з них можна виразити окремими змістовними словами, наприклад: червоний, синій, зелений та ін. Кілька сотень кольорів являють собою сполучення декількох кольорів із зазначенням ступеня яскравості або насиченості, наприклад: синьо-зелений, червоно-фіолетовий, темно-синій, яскраво-червоний тощо.

У практиці сенсорного аналізу при визначенні кольору товару можуть використовуватися або чіткі назви кольорів (синій, жовтий, зелений, жовтогарячий), або кольори, що асоціюються зі знайомими предметами (морквяний, золотавий, смарагдовий, малиновий, буряковий та ін.). Іноді для характеристики відтінку кольору застосовують назви знайомих предметів (солом'яно-жовтий, оливково-зелений, криваво-червоний).

Для стандартизації кольорів звичайно використовують стандартні зразки або кольорові еталони. Численні дослідження, спрямовані на визначення кореляції між результатами сенсорної та інструментальної оцінок кольору багатьох товарів, показали високий ступінь цієї кореляції. Це дає можливість ретельно перевіряти зорову здатність дегустаторів і розробляти еталони кольорів.

Характеристика кольору багатьох товарів служить первинною інформацією при оцінці їхньої якості. Забарвлення плодів і ягід один із важливих показників міри їхньої стиглості.

Колір м'ясопродуктів – важливий показник їхньої свіжості. Природний колір мускульної тканини м'яса обумовлений міоглобіном (на 90 %) і гемоглобіном (на 10 %). Міоглобін має пурпурно-червоний колір. Чим його більше у тканинах м'яса, тим яскравіше забарвлення свіжого м'яса. Під дією кисню повітря відбувається окислення міоглобіну з утворенням оксиміоглобіну, який забезпечує світло-червоне забарвлення м'яса на протязі

2–3 тижнів зберігання його у холодильнику. Потемніння мускульної тканини на поверхні туші обумовлене утворенням метміоглобіну, в якому залізо із двохвалентного переходить у трьохвалентне. Більш світле забарвлення мускульної тканини свинини у порівнянні з яловичиною зумовлене меншою (у 2–5 разів) кількістю міоглобіна. М'ясо молодих тварин світліше, ніж старих, самців – темніше, ніж самок.

Міоглобін і оксиміоглобін у присутності оксиду вуглецю утворює міцну вишнево-червону сполуку – карбоксиміоглобін, яка приймає участь у формуванні кольору м'ясних виробів холодного копчення.

При взаємодії міоглобіну з сірководнем у присутності кисню утворюється сульфоміоглобін жовто-зеленого кольору, який є ознакою псування м'яса, особливо курей, гусей і качок.

Забарвлення м'яса у кислому і лужному середовищі а також при підвищенні температури змінюється. Термічна обробка м'яса супроводжується денатурацією білків і утворенням метміоглобіну, що викликає зміну його кольору. Для того, щоб ковбасні вироби мали стійке приємне рожево-червоне забарвлення, в процесі їх виробництва використовують нітрити натрію або калію. У зв'язку з тим, що нітрати небезпечні для здоров'я людини, кількість їх у ковбасних виробах строго нормується. У варених ковбасах кількість нітритів не повинна перевищувати 7,5 мг на 100 г продукту, а у напівкопчених і варено-копчених – до 10 мг на 100 г продукту.

Велике різноманіття забарвлення риб досягається комбінацією хроматофорів – клітин з пігментними зернами, що знаходяться в дермісі шкіри. Пігменти хроматофорів можуть мати різне забарвлення: меланофори забарвлені у чорний колір, еритрофори – в червоний, ксантофори – в жовтий колір. Сріблясте забарвлення риб обумовлене кристаликами гуаніну, що розташовані в шкірі під лускою. Гуанін добре відбиває світлові промені.

По візуальним ознакам можна оцінювати доброякісність риби. Свіжа риба має природне забарвлення і блискучу луску, яскраво-червоні жабри, випуклі з прозорою роговицею очі. Для риби сумнівної свіжості характерні тм'яна, місцями збита луска, сірі жабри, порозовілі нещільно прилягаючі жаберні кришки, впалі тм'яні очі.

Зараз уже існують фізичні прилади і спеціальна апаратура, що дозволяють одержати об'єктивні дані про колір виробів (колориметри, спектрофотометри, спектрографи). І все-таки у практичній діяльності фахівців харчових виробництв, торгівлі та громадського харчування сенсорний аналіз посідає і буде посідати провідне місце в оцінці якості товарів як більш швидкий і дешевий у порівнянні з багатьма інструментальними методами.

5.3.4. Слухові і тактильні відчуття, їхня участь у сенсорній оцінці товарів

Слухові відчуття

Орган слуху людини для оцінки якості товарів використовується порівняно

рідше. Але все-таки слух відіграє велику роль у житті людини, а в окремих випадках він підсилює враження, які ми одержуємо за допомогою інших органів чуттів. Оцінюючи якість печива, яблук, квашеної капусти і солоних огірків, ми розжовуємо ці продукти, хруст, який ми чуємо при цьому, підкреслює відповідну консистенцію продукту, характерну для високоякісної продукції. За допомогою слуху ми можемо визначити міру заповнення консервних банок, глибину проморожування туш м'яса і блоків риби.

Слух – це функція, що забезпечує сприйняття звуку, і засіб спілкування людей.

Фізіологічною основою слуху є діяльність слухового аналізатора.

Слуховий аналізатор – це сукупність рецепторних і звукопровідних ділянок нервової системи, діяльність яких забезпечує сприйняття та аналіз звукових коливань.

Периферичний відділ звукового аналізатора – зовнішнє, середнє і внутрішнє вухо.

Провідниковий відділ – нервові шляхи.

Центральний відділ – ділянка кори головного мозку, що розташована у скроневій зоні, яка проводить аналіз і синтез подразнень, викликаних звуковим сигналом.

Звуковий сигнал надходить у зовнішній слуховий прохід, у якому відбувається посилення сигналу, обумовлене власним резонансом стінок зовнішнього слухового проходу. Далі звуковий сигнал викликає коливання барабанної перетинки, амплітуда яких міняється залежно від інтенсивності сигналу. Завдяки системі слухових кісточок коливання барабанної перетинки передаються рідинам внутрішнього вуха – перилімфі та ендолімфі.

Звук – це коливальний рух частинок пружного середовища, що поширюється у вигляді хвиль. З точки зору біології звук являє собою специфічний подразник слухового аналізатора.

Людина здатна сприймати звукові коливання від 16 Гц до 20 кГц (нижче цієї межі розташована область інфразвуку, вище – ультразвук).

Герц – одне коливання в секунду.

Важливою частиною вуха є його мочка, на якій розташовано 11 біологічно активних точок, пов'язаних з іншими органами чуттів. Їх пошкодження може вплинути на чутливість цих органів.

Важливою характеристикою слуху є його **гострота**, або слухова чутливість. Вона визначається мінімальною величиною слухового подразника, що викликає слухове відчуття. Найбільшою чутливістю слух людини характеризується в діапазоні 1–3 кГц.

Абсолютний поріг чутності – це мінімальна інтенсивність звукового тиску, що викликає слухове відчуття (2×10^{-5} н/м²). Ця величина приймається за нульовий рівень чутності (слышимости). При збільшенні інтенсивності звукового подразника можлива поява неприємного відчуття.

Найменша енергія звукового коливання, при якій виникає неприємне відчуття у вусі, називається **порогом звукового дискомфорту**. Він дорівнює в середньому 80–100 дБ над рівнем порога чутності. Величина звукових коливань

140 дБ і більш характеризує больовий поріг і викликає відчуття болю.

Звукові сигнали як подразники слухового аналізатора можна поділити на два основних види: тони і шуми.

Під **тоном** розуміють звукові коливання постійної чи строго мінливої протягом певного часу частоти. У природі чисті тони зустрічаються рідко. Звичайно звуковими сигналами служать складні коливання, які складаються з основного тону та обертонів (коливань більш високої частоти, кратних частоті основного тону).

Шум являє собою хаотичне сполучення різних складних тонів.

Середній рівень звукового тиску, що створюється діловою розмовою людей у приміщенні, досягає 60 дБ (крик створює рівень звукової потужності 80 дБ). Фортисимо симфонічного оркестру – 80–100 дБ. При 80–90 дБ мовні сигнали викликають у здорової людини відчуття звукового дискомфорту. При тривалому впливі звуків високої інтенсивності можлива денатурація тканинних білків.

Біологічна дія звуку на організм людини пов'язана з наявністю шумів у навколишньому середовищі. Несприятливо впливають на організм людини виробничі й комунальні шуми. Це позначається не тільки на слуховому аналізаторі, але й на функціональному стані всього організму.

Тактильні відчуття

Дотик – це здатність організму сприймати дію факторів зовнішнього середовища за допомогою рецепторів шкіри, м'язів, суглобів, а також деяких слизових оболонок (на губах, язиці, піднебінні).

Органи дотику – це спеціальні сприймаючі рецептори, розташовані на шкірі, у м'язах, сухожиллях, слизових оболонках. Рецептори, що сприймають тактильні імпульси, являють собою численні тільки дотику, які мають різну форму і будову.

На шкірі органи дотику розташовані нерівномірно. У людини їх особливо багато в пальцях рук, долонях, губах, підшвах. Найбільш розповсюджений вид органів дотику – це нервові закінчення.

В основі процесу дотику лежить подразнення різних рецепторів, що сприймають дотик, тиск, розтягування, холод, тепло, біль, і подальше перетворення інформації, що надійшла, у різні відділи центральної нервової системи. Відчуття дотику може бути дуже різноманітним, тому що воно виникає внаслідок комплексного сприйняття різних властивостей подразника, який діє на шкіру і підшкірні тканини. За допомогою відчуття ми сприймаємо форму і розмір предмета, властивості поверхні, консистенцію, температуру, сухість, вологість і багато чого іншого. Навіть із закритими очима ми можемо визначити форму предмета, його поверхню (гладенька чи шорстка), з якого матеріалу зроблений предмет (метал, дерево, скло), холодний він чи теплий.

Процес дотику може бути активним і пасивним.

Пасивний дотик виникає під впливом різних подразників, що діють на

поверхню тіла за відсутності з боку організму активних дій, спрямованих на сприйняття властивостей діючого об'єкта. Основну сприймаючу функцію в таких процесах виконують рецептори, розташовані в шкірі і слизових оболонках.

При **активному дотику** велику роль відіграють різні рухи, спрямовані на краще сприйняття тих чи інших характеристик предмета (наприклад обмацування).

Виділяють 4 типи відчуттів дотику – тактильне, теплове, холодове і больове.

Відчуття, що сприймаються шкірою, дискретні (переривчасті), вони виникають лише у певних місцях.

Механічна дія, що обумовлює виникнення тактильних відчуттів, поділяється на дотик і тиск. При цих діях відбувається певна деформація шкіри і слизових оболонок. Енергія деформації передається через відповідні шари тканини до нервових закінчень рецептора, де механічна енергія перетворюється на закодовану інформацію у вигляді електричних сигналів і передається у відповідні ділянки головного мозку. Часто як самостійний вид тактильних подразників виділяють вібрацію (різновид ритмічного дотику).

Сприйняття дотику здійснюється за допомогою рецепторів, що швидко адаптуються (так званих фазних рецепторів), а тиску – завдяки збудженню рецепторів, що повільно адаптуються (так званих тонічних рецепторів).

Тактильна чутливість характеризується **абсолютним порогом відчуття**, тобто мінімальною силою тиску, що викликає певне відчуття. Пороги абсолютної тактильної чутливості людини мінімальні на спині та животі. Пороги тактильних відчуттів шкіри не постійні, вони змінюються залежно від розтягування шкіри.

Термостійкі зони на поверхні тіла розташовані нерівномірно. Їх більше всього на обличчі (губах і віях). Теплових зон у людини значно менше, ніж холодівих. Теплові зони розташовані на глибині 0,3 мм, а холодіві – на глибині 0,15 мм.

Дотик деякою мірою може замінити інші органи чуттів (зір, слух) у разі їх ушкодження. Сліпі люди читають, працюють, пересуваються. Для сліпих і глухих дотик – основне джерело інформації про зовнішній світ. У цих людей значно підвищується чутливість рук, особливо кінчиків пальців.

Органи дотику мають велике значення при оцінці якості продовольчих і непродовольчих товарів, продуктів підприємств громадського харчування. За допомогою рецепторів, розташованих на подушечках пальців рук, оцінюють ступінь подрібнення борошна, стан поверхні плодів, тканин.

Особливо велике значення для оцінки якості продовольчих товарів мають рецептори, розташовані в ротовій порожнині. Тут є рецептори дотику, тиску, температури, болю. Вони розташовані близько від поверхні піднебіння та язика і тому сприймають найменші імпульси подразників. Під час оцінювання товару до кори головного мозку одночасно надходить цілий комплекс інформації, що передає його пружність, соковитість, твердість, подрібненість, наявність сторонніх домішок і багато чого іншого.

Найчастіше під час дегустації за допомогою тактильного аналізатора визначають консистенцію товару, її параметри і характеристику.

Консистенція – це поняття, яке характеризує структурно-механічні властивості товару. Для характеристики консистенції твердих продуктів використовують такі терміни, як тверда, крихка, груба, хрумка, борошниста, суха; для характеристики консистенції м'яких товарів – ніжна, пластична, еластична, піниста, однорідна, зерниста; а для товарів, консистенція яких характеризується як напіврідка, – густа, пастоподібна, згуста, однорідна.

Твердою вважається консистенція, якщо після натискання пальцями на товар його форма не змінюється, при постукуванні відчувається дзвінкий звук, продукт важко розжовується. Товари, що мають м'яку консистенцію, легко деформуються та розжовуються. Якщо продукт не потребує розжовування, легко роздавлюється у ротовій порожнині язиком, у ньому не відчувається грубих і неоднакових за розміром частинок, то консистенцію такого товару можна характеризувати як ніжну.

Поняття «консистенція» використовують для характеристики суми властивостей продукту, що сприймаються очима і органами дотику. Візуально визначають рідку, гранульовану, порошкоподібну, мазеподібну, сироподібну і тверду консистенцію. Органами дотику в ротовій порожнині відчують ніжність, волокнистість, крихкість, а також такі ознаки консистенції, як соковитість, густину, зернистість, липкість.

Термінологія консистенції найбільш широка у порівнянні з іншими сенсорними властивостями продукту. Не дивлячись на численні спроби описати консистенцію спеціальними словами, до сьогодення немає єдиного словника термінів, які б характеризували консистенцію.

Параметри консистенції поділяють на три групи: механічні, геометричні та інші.

Під механічними розуміють такі параметри, що характеризують реакцію продукту на зовнішні силові дії. Вони визначаються за допомогою тиску, який необхідно надати зубами, язиком, піднебінням при пережовуванні їжі.

Геометричні параметри залежать від макроструктури продукту, їх поділяють на дві підгрупи. Перша – охоплює параметри, що визначаються формою і розмірами частинок і характеризується термінами: однорідна, борошниста, порошкоподібна, розсипчаста, піщаниста. Друга підгрупа геометричних параметрів визначається формою і орієнтацією складових текстури продукту і характеризується термінами: пориста, волокниста, скловидна, шарувата.

Інші параметри залежать від наявності води або жирів і визначаються термінами: суха, волога, водяниста, масляниста. Термінологія, що характеризує інші параметри, говорить не тільки про кількість води або жиру, а й про швидкість, з якою вони видаляються з продукту або всмоктуються ним.

Консистенція пов'язана не тільки зі смаковими властивостями продукту, але впливає на його засвоюваність і свіжість. Наприклад, присутність оболонки зерна в борошні погіршує його смак і засвоюваність. Про свіжість м'яса та риби можна безпомилково судити не тільки по запаху але й по еластичності

мускульної тканини.

Оскільки органолептичні показники мають описову характеристику, то щоб результати дегустаційних оцінок легко було опрацювати, необхідно для кожної дегустації досконало розробляти методику проведення аналізу конкретного продукту з визначенням типової термінології, що повинна використовуватися для оцінки показників якості саме цієї продукції.

Тема 5.4. Компоненти харчових продуктів, що формують їх органолептичні властивості

Харчові продукти являють собою багатокомпонентні системи. Всі речовини, що входять до складу продовольчих товарів, відіграють дуже важливу роль у фізіологічних процесах, які відбуваються в організмі людини. Одні з них мають енергетичну цінність (жири, вуглеводи, білки), інші – надають продуктам певного смаку, аромату, забарвлення і тому відіграють неабияку роль у формуванні органолептичних властивостей продуктів харчування (цукри, органічні кислоти, дубильні, ароматичні, барвні речовини).

Смакові речовини. Як уже було зазначено раніше (розд. 3) людина розрізняє **чотири основні смаки: солодкий, солоний, кислий і гіркий.**

Солодкий смак викликається такими речовинами, як цукор (глюкоза, фруктоза, сахароза), хлористий метил, хлороформ, гліцерин, амінокислоти (аланін, гліцин, триптофан, аміномасляна), нітробензол, сахарин, дульцин, багатоатомні спирти (сорбіт, ксиліт, маніт). Але солодкий смак більшості харчових продуктів зумовлений наявністю у їхньому складі саме цукрів, тобто хімічних речовин, що входять у групу вуглеводів.

З хімічної природи вуглеводи – це альдегідо- або кетоспирти. Більшість природних вуглеводів – альдегідоспирти. Усі вуглеводи, які зустрічаються в харчових продуктах, залежно від складності будови їхньої молекули, можна поділити на три головні групи: *моносахариди, олігосахариди і полісахариди*. Солодкий смак мають тільки моно- і олігосахариди.

Моносахариди являють собою найпростіші сполуки вуглеводів, які мають у своєму складі від 3 до 7 атомів вуглецю (тріози, тетрози, пентози, гексози).

Гексози ($C_6H_{12}O_6$) в харчових продуктах представлені Д-глюкозою, Д-фруктозою, а у складних вуглеводах зустрічається і Д-галактоза. Глюкоза й галактоза – це альдегідоспирти, а фруктоза – кетоноспирт.

У харчових продуктах, розчинах моносахариди можуть бути і в циклічній і в ациклічній формах. Ці форми перебувають у стані динамічної рівноваги.

Залежно від розміщення півацетального гідроксиду моносахариди можуть мати α і β форми, які мають досить низьку активність.

В організмі людини α і β форми моносахаридів під впливом гормонів підшлункової залози (зокрема інсуліну) перетворюються на активну γ -форму.

Якщо у крові людини відсутній інсулін, перетворення α і β моносахаридів

у γ -форму не відбувається і гексози виводяться з організму. Цей процес має місце у людей хворих цукровим діабетом.

Глюкоза (декстроза, виноградний цукор) – значно поширений у природі моносахарид. Вона міститься у плодах, овочах, листі, корінні. Як складова частина глюкоза входить до багатьох олігосахаридів. Це високоенергетичний поживний продукт, який швидко відновлює енергію організму. Оскільки вона легко засвоюється організмом, її розчини використовують для ін'єкцій хворим або коли треба швидко зняти втому мозку, м'язів, підтримати рівень цукру в крові, відновити запаси глікогену в печінці.

Фруктоза (плодовий цукор, левульоза) у вільному вигляді входить до складу фруктів, ягід; із продуктів тваринного походження значна кількість її міститься в меді. Крім того, фруктоза є складовою частиною деяких олігосахаридів (сахароза, рафіноза). Організмом людини фруктоза засвоюється значно повільніше (приблизно вдвічі), ніж глюкоза.

Галактоза (ізомер глюкози) у вільному вигляді в природі не зустрічається, а входить до складу олігосахаридів (лактози, рафінози).

До **олігосахаридів** (від грецького *oligos* – небагато, декілька) належать вуглеводи, які у своєму складі мають від 2 до 10 залишків моносахаридів. У харчових продуктах частіше зустрічаються дисахариди (сахароза, лактоза, мальтоза, трегалоза) та трисахариди (рафіноза).

Дисахариди ($C_{12}H_{22}O_{11}$) складаються з двох залишків моносахаридів, які з'єднані між собою напівацетальним зв'язком або за рахунок напівацетальних гідроксилів (сахароза, трегалоза), або за рахунок напівацетального і спиртового гідроксиду (мальтоза, лактоза).

Сахароза (буряковий, або тростиновий цукор) являє собою глюкозофруктозид, тобто складається з молекули α -глюкози та β -фруктози, які з'єднані кисневим містком, що утворився за рахунок напівацетальних гідроксилів

Сахароза міститься у цукрових буряках (до 27 %), у цукровій тростині (14-26 %), у сорго (9-19 %), у динях (до 8,5 %) , у моркві (до 6,5 %).

Лактоза (молочний цукор) входить до складу молока різних тварин (від 3 до 8 %). Молекула лактози складається із молекули α -галактози і α -глюкози.

Мальтоза (солодовий цукор) у вільному вигляді в харчових продуктах не зустрічається. Утворюється як проміжний продукт гідролізу крохмалю при проростанні зерна, картоплі.. Складається мальтоза з двох залишків α -глюкози.

Трегалоза (грибний цукор, мікоза) входить до складу хлібних дріжджів, грибів, деяких водоростей. Складається трегалоза з двох молекул α -глюкози при утворенні кисневого містка за рахунок напівацетальних гідроксилів.

Трисахариди ($C_{18}H_{32}O_{16}$) складаються з трьох залишків моносахаридів. У харчових продуктах з трисахаридів частіше зустрічається рафіноза. Вона входить до складу цукрових буряків, сої, гороху.

Моно- і олігосахариди мають солодкий смак, тому істотно впливають на органолептичні властивості тих продовольчих товарів, до складу яких вони входять.

Відносна солодкість цукрів і солодких речовин порівнюється із солодким смаком розчину сахарози певної концентрації (табл. 5.4).

Таблиця 5.4. Порівняльна солодкість цукрів та інших солодких речовин

Назва цукру	Ступінь солодкості, %	Назва цукру або солодкої речовини	Ступінь солодкості, %
Лактоза	39	Гліцерин	79
Мальтоза	46	Інвертований цукор	114
Маноза	59	Фруктоза	173
Галактоза	63	Аспартам	800
Ксилоза	67	Дульцин	9000
Глюкоза	88	Ставіозид	30000
Сахароза*	100	Сахарин	30000

*Примітка. Розчин сахарози має концентрацію 10 %.

Кислий смак харчових продуктів здебільшого зумовлений наявністю в їхньому складі різноманітних кислот у вільному вигляді або у вигляді кислих та середніх солей.

Найпоширенішими є мурашина, оцтова, молочна, лимонна, яблучна, винна, щавлева, бензойна (точніше її кислі солі). Саме завдяки наявності цих кислот більшість харчових продуктів (за винятком борошняних кондитерських виробів) мають кислу реакцію середовища і кислий присмак.

Мурашина кислота (НСООН) міститься у невеликій кількості в бджолиному меді, малині, черешні. Вона має антисептичні властивості і завдяки цьому в деяких зарубіжних країнах використовується для консервування фруктових-ягідних соків та пюре. Але її використання повинно обмежуватися, бо вона викликає подразнення ниркового епітелію.

Оцтова кислота (CH₃COOH) широко використовується у харчовій промисловості, на підприємствах громадського харчування і в побуті. Слабкий (6–9 %) розчин оцтової кислоти, який називають оцтом, використовується як приправа в кулінарії, а також для приготування маринадів, соусів, майонезу тощо. Концентрована оцтова кислота подразнює слизову оболонку травного тракту, а у великих кількостях може викликати тяжкі опіки слизової оболонки.

Яблучна кислота (COOH-CHON-CH₂-COOH) дуже поширена у рослинах, особливо у плодах, але в цитрусових плодах і журавлині її немає. Ця кислота широко використовується при виробництві безалкогольних напоїв та кондитерських виробів.

Винна кислота (COOH-CHON-CHON--COOH) та її солі (винний камінь) містяться у винограді і виноградних винах. Цю кислоту, як і яблучну, використовують при виробництві безалкогольних напоїв і кондитерських виробів. Одержують винну кислоту із залишків виноробства.

Молочна кислота ($\text{CH}_3\text{CHOH-COOH}$) досить поширена в харчових продуктах. У малих дозах вона позитивно впливає на формування якості харчових продуктів (хліба, кисломолочних, квашених продуктів), не подразнює слизових оболонок шлунково-кишкового тракту. У тваринному організмі і в організмі людини молочна кислота у невеликій кількості утворюється із глікогену.

Молочна кислота проявляє бактерицидні властивості й у збільшених концентраціях (2,0–2,5 %) пригнічує діяльність гнильних мікроорганізмів.

Щавлева кислота ($\text{COOH} - \text{COOH}$) зустрічається у шавлі, шпинаті в невеликих кількостях знайдена в багатьох органах тварин. У рослинних продуктах щавлева кислота міститься у вигляді середніх і кислих солей калію та кальцію. Внаслідок того, що ці солі не розчиняються у воді і слабких розчинах органічних кислот, при певному стані організму вони здатні утворювати камінці у нирках.

Щавлева кислота подразнює і обпікає слизову оболонку навіть у невеликих концентраціях. У значних кількостях вона отруйна, а 5 г щавлевої кислоти смертельна доза для людини.

Лимонна кислота досить поширена в рослинних продуктах, особливо в плодах. Наприклад, у лимонах її міститься до 8 %. Порівняно з іншими органічними кислотами лимонна кислота відзначається м'яким, приємним кислим смаком, не подразнює слизові оболонки і тому широко використовується при виробництві кондитерських виробів, безалкогольних напоїв, а також у медичній практиці.

Бензойна кислота ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) зустрічається у брусниці і журавлині у вільному і зв'язаному стані у вигляді глікозиду ванциніну. Бензойна кислота має бактерицидні властивості і тому брусниця та журавлина досить добре зберігаються у свіжому вигляді. У невеликих кількостях бензойна кислота використовується при консервуванні фруктових пюре, соків, кільки та інших продуктів (її кількість не повинна перевищувати 0,7–1 г на 1 кг продукту).

У зв'язку з тим, що різні кислоти мають неоднаковий кислий смак, то треба пам'ятати, що лимонна й адипінова кислоти мають чисто кислий, приємний, без присмаків, нетерпкий смак; винна – кислий, терпкий, молочна – чисто кислий, нетерпкий, але на смак цієї кислоти впливають домішки й особливо наявність ангідридів; яблучна кислота має кислий, м'який смак, із слабким побічним присмаком, оцтова – різкий кислий; янтарна кислота має дуже неприємний смак.

Харчові продукти, які у своєму складі мають кислоти, добре засвоюються організмом, оскільки вони (кислоти) збуджують травні залози. Добова потреба людини в кислотах (близько 2 г) повністю забезпечується харчовими продуктами.

Деякі органічні кислоти здатні пригнічувати розвиток мікроорганізмів шляхом концентрації водневих іонів або шляхом токсичності недисоційованих молекул чи аніонів. Якщо токсична дія мінеральних кислот пов'язана головним чином з концентрацією водневих іонів, то токсичність органічних кислот не пропорційна ступеню їхньої дисоціації й обумовлена в основному дією недисоційованих молекул або аніонів.

Загальна кількість органічних кислот недостатньо характеризує смак

продуктів. Кислий смак залежить головним чином від ступеню дисоціації кислот.

У харчові продукти кислоти можуть потрапляти не тільки із сировини, а й накопиченням під час виробництва цілого ряду продуктів. Так, кислий смак квашеної капусти, солоних огірків, мочених яблук зумовлюється нагромадженням молочної кислоти внаслідок молочнокислого бродіння, яке лежить в основі виробництва цих продуктів. При виробництві хліба внаслідок молочнокислого та оцтовокислого бродіння в хлібі з'являються молочна та оцтова кислоти.

Під час зберігання готових продуктів теж відбуваються різні види бродіння, внаслідок чого у продуктах збільшується кількість кислот або з'являються нові. Так, наприклад, при скисанні вина в ньому з'являється оцтова кислота, при окисненні жирів у них можуть нагромаджуватися низькомолекулярні жирні кислоти. При цьому якість продуктів безумовно знижуються.

Гіркий смак харчових продуктів обумовлений в основному алкалоїдами (теобромін, кофеїн), глікозидами (амігдалін), ефірами, неорганічними солями (йодид калію).

Алкалоїди – це група фізіологічно активних сполук лужного характеру, що мають у своєму складі азот. Синтез алкалоїдів можливий тільки в рослинних організмах. Ще в давнину на Далекому Сході як снотворне використовували опій – алкалоїд, який одержували з недозрілих плодів опійного маку; як протималарійний засіб використовували кору хінного дерева, яка містить алкалоїд цинхон.

Алкалоїди – це не універсально поширені речовини, а присутні тільки у складі деяких рослин, кількість яких досить обмежена. У вільному вигляді алкалоїди у природі не зустрічаються, у рослинах вони містяться у вигляді солей звичайних органічних кислот (яблучної, лимонної, винної) і специфічних (фумарової, менонової, хемідонової).

Якщо фізіологічна роль алкалоїдів у рослинних організмах ще не досить з'ясована, то значення цих сполук для організму людини досліджено достатньо. Більшість алкалоїдів у тваринному організмі проявляє високу фізіологічну активність. У малих дозах вони використовуються як лікувальні препарати, але поряд з цим є сильними отрутами.

Здебільшого алкалоїди впливають на нервову систему – у малих дозах – як збуджуючий засіб, у великих – як пригнічуючий.

У харчових продуктах зустрічаються алкалоїди різноманітної хімічної природи.

Із похідних сполук *пурину* важливими алкалоїдами є **кофеїн і теобромін** чаю, кави, какао. Фізіологічна дія цих алкалоїдів на організм людини проявляється у трьох напрямках: дія на нервову систему, на м'язи, на нирки.

Дія кофеїну на центральну нервову систему забезпечує загальне координоване підвищення функцій головного мозку. Кофеїн сприяє підвищенню розумової активності, посилює скорочення м'язів, підвищує витривалість і працездатність м'язів. До цієї групи алкалоїдів належить також синігрин, який входить до складу гірчиці і хрону, надаючи цим продуктам гострого, пекучого смаку.

До алкалоїдів групи *піридину* входять алкалоїди перцю (**піперин, піпероватин**) і тютюну (**група нікотину**).

Нікотин – сильнодіючий токсичний алкалоїд. Смертельна доза для людини 40 мг. У невеликих кількостях він діє як збудик центральної і периферичної нервової системи, викликає ущільнення кровоносних судин, а отже, і підвищення кров'яного тиску.

При отруєнні нікотинном настає запаморочення, нудота, виступає холодний піт. У таких випадках треба вживати продукти багаті дубильними речовинами (міцний чай, каву, а іноді жувати зерна кави). Ці речовини зв'язують нікотин, утворюючи нерозчинні сполуки.

До групи *стеринових алкалоїдів* входять **соланіни**, які зустрічаються в картоплі, томатах, баклажанах.

Соланін – це глікозид, який погано розчиняється у воді, стійкий у лугах, а при нагріванні з кислотами гідролізується. Соланін є протиплазматичною отрутою. Звичайний вміст його в картоплі до 0,01 % не викликає серйозних наслідків, тому що міститься головним чином у шкаралупці і з нею виділяється.

Але при порушенні умов зберігання картоплі (наявність світла), а також при проростанні кількість соланіну може різко збільшитися і така картопля може стати причиною сильного отруєння.

На смак деяких харчових продуктів впливає наявність у їхньому складі **дубильних речовин**.

В основному дубильні речовини містяться у плодах, овочах, чаї, каві. Особливо багаті дубильними речовинами зелений (10–30 %) і чорний (5–17 %) чай, хурма (2 %), терен (1,7 %). Терпкий смак чаю, хурми, терну обумовлений саме наявністю дубильних речовин.

У харчових продуктах містяться гідролізовані (таніни) і конденсовані (катехіни) дубильні речовини.

Гідролізовані дубильні речовини – це складні ефіри (глікозиди), які утворені вуглеводами (частіше глюкозою) і ланцюгом фенолкарбонових кислот (галової, метадигалової, протокатехової). Під впливом ферментів таніни легко гідролізуються, з солями окису заліза дають темно-синє забарвлення.

Конденсовані дубильні речовини – це сполуки, у молекулах яких фенольні ядра з'єднані атомами вуглецю. На відміну від гідролізованих дубильних речовин конденсовані при нагріванні з розбавленими кислотами ущільнюються. До них належить не тільки катехін, а і його ізомери (епікатехіни) і похідні речовини – складні ефіри катехінів і галової кислоти (катехінгалати, галокатехінгалати, епікатехінгалати).

Катехіни – це незабарвлені сполуки, які легко окислюються, з солями заліза дають темно-зелене забарвлення.

Дубильні речовини дають нерозчинні осадки з солями свинцю та алкалоїдами. Тому при отруєнні організму алкалоїдами дубильні речовини використовують як протиотруйні.

Дубильні речовини допомагають довше зберігати продукти (вино, пиво), оскільки мають бактерицидні властивості.

Пахучі речовини обумовлюють запах харчових продуктів. Запах є

важливим показником якості і впливає на засвоювання їжі. Він утворюється від переміщення багатьох летких речовин, кожна з яких може і не мати типового аромату даного продукту.

Пахучі речовини значно поліпшують смак їжі, збуджують апетит і посилюють діяльність травних органів.

Відомий фізіолог та гігієніст Ф.Ф. Ерісман ще наприкінці XIX століття писав, що без смакових речовин в їжі ми померли б з голоду, але не від того, що їжа погано засвоювалася б, а від того, що ми незабаром відмовилися б від такої їжі.

Хімічна природа пахучих речовин різноманітна і для більшості харчових продуктів не досить вивчена. Встановлено, що в таких продуктах, як чай, кава, міститься більш як 400 сполук, які беруть участь у формуванні аромату цих продуктів.

У деяких харчових продуктах ароматичні речовини містяться природно (прянощі, плоди, ягоди), в інших продуктах вони утворюються у процесі виробництва, у деякі харчові продукти їх додають для надання відповідного аромату (кондитерські, лікero-горілчані вироби).

У плодах і ягодах основною частиною ароматичних речовин є ефірні олії, які за хімічною природою є похідними ненасичених вуглеводнів класу терпінів ($C_{10}H_{16}$).

Найбільша кількість ефірних олій міститься у шкірці цитрусових 1,2–2,5 %), насінні кропу, коріандру, листі петрушки, селери, лаврового дерева.

До складу ефірних олій входять безкисневі похідні терпенів (мірцен хмелю, карвон кмину і кропу), а також кисневі похідні: спирти (ментол м'яти, лінолоол конвалії), альдегіди (цитраль, лімонен цитрусових, аміл-пропіоновий дисульфід цибулі). Але не тільки ефірні олії надають харчовим продуктам певного аромату. У хлібі знайдено понад 90 летких речовин, але найбільший вплив на формування запаху хліба справляють ізомасляний та ізовалеріановий альдегіди, бензальдегід, фурфурол. Аромат м'яса залежить від присутності азотистих, сірчаних та карбонільних сполук.

Запах харчових продуктів значною мірою залежить від концентрації окремих летких речовин.

Особливо чутливі органи нюху до летких речовин, які містять сірку. Наприклад, 21 мг метилдисульфіду в 1 т продукту викликає тухлий запах, 2 мг метилмеркаптану – запах вареної капусти. Нагромадження ароматичних речовин в окремих харчових продуктах викликається неоднаковими причинами. Так, характерний аромат плодів, ягід з'являється внаслідок дозрівання під впливом власних ферментів, аромат сичужних сирів утворюється при дозріванні під впливом мікроорганізмів і ферментів мікробного походження, аромат смаженого м'яса та кави виявляється під впливом високих температур.

Для надання аромату кондитерським, лікero-горілчанам виробам, безалкогольним напоям застосовують багаті ефірними оліями прянощі, а також синтетичні ароматичні сполуки, які одержують з органічних кислот і спиртів. Наприклад, ізовалеріановоетиловий (з запахом яблук), маслянобутиловий (з запахом ананасу), масляноетиловий (з запахом абрикосів) та інші ефіри. З цих ефірів утворюють складні композиції, які дістали назву харчових есенцій.

Кількість компонентів у цих сумішах може бути 15–20 і більше. За ароматом есенції можуть бути фруктово-ягідними (лимонна, малинова, вишнева) і винно-лікерними (ромова, коньячна).

У харчовій промисловості широкого використання набрав глютамат натрію (натрієва сіль глютамінової кислоти). Введення його в невеликій кількості (0,05–0,5 %) у ковбасні вироби, м'ясні консерви підсилює специфічний смак і запах.

Барвні речовини, що входять до складу харчових продуктів, можна поділити на речовини, які містяться в натуральних продуктах або сировині (хлорофіли, каротиноїди, антоціани, флавори); речовини, які утворюються в харчових продуктах у процесі виробництва або зберігання (меланоїдини, меланіни, флорафени), речовини, які вносять у харчові продукти для надання приємного вигляду.

Хлорофіл – зелений пігмент, який обумовлює зелений колір листя, плодів, овочів. Він може бути у вигляді хлорофілу «а» ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$) – темно-зеленого кольору і хлорофілу «б» ($C_{55}H_{72}O_4N_4Mg$) – світло-зеленого кольору. Хлорофіл може утворюватися тільки при наявності світла, тому овочі, у яких продуктивна частини утворюються під землею, не мають хлорофілу.

При нагріванні в кислому середовищі магній хлорофілу заміщується атомом водню й утворюється темно-бура речовина феофетин. Саме цим зумовлюється побуріння зелених плодів і овочів під час варіння і консервування.

При дозріванні плодів і овочів хлорофіл здебільшого руйнується або переходить у хромопласти, що зумовлює зміну забарвлення плодів.

Каротиноїди – це група ненасичених вуглеводів ряду терпенів, що містяться у багатьох продуктах рослинного походження. Всі природні каротиноїди є похідними речовинами лікопіну $C_{40}H_{56}$, який надає червоного забарвлення томатам, шипшині та іншим плодам і ягодам.

Каротин – ізомер лікопіну – обумовлює оранжевий колір моркви, абрикосів, цитрусових, яєчного жовтка, динь.

Жовтий колір надають продуктом такі каротиноїди, як ксантофіл (яблукам, курячому жиріві), капсантин (червоному перці), цитроксантин (шкірці цитрусових), зеаксантин (кукурудзі, яєчним жовткам).

Антоціани за хімічною природою – глікозиди. Колір цих барвних речовин залежить від реакції середовища. Харчовим продуктам вони надають забарвлення від червоного до темно-синього. Це такі речовини, як енін (у шкірці темних сортів винограду), бетаїн (у столових буряках), кераціанін (у вишнях), ідеїн (у брусниці).

Флавонові пігменти, як і антоціани, за хімічною природою глікозиди. Молекула цих пігментів складається з цукрів (глюкози, галактози, рамнози) і аглюкону – похідних флавону або оксифлавону. Вони надають продуктам жовто-гарячого забарвлення (наприклад, кверцетин у сухих лушпинах цибулі, в зеленому чаї).

При виробництві і зберіганні готових харчових продуктів деякі сполуки, що входять до складу цих продуктів, можуть змінюватися, внаслідок чого

змінюється і забарвлення цих продуктів.

Природний колір мускульної тканини м'яса обумовлений міоглобіном (на 90 %) і гемоглобіном (на 10 %). Міоглобін має пурпурно-червоний колір. Чим його більше у тканинах м'яса, тим яскравіше забарвлення свіжого м'яса. Під дією кисню повітря відбувається окислення міоглобіну з утворенням оксиміоглобіну, який забезпечує світло-червоне забарвлення м'яса на протязі 2–3 тижнів зберігання його у холодильнику. Потемніння мускульної тканини на поверхні туші обумовлене утворенням метміоглобіну, в якому залізо із двохвалентного переходить у трьохвалентне. Більш світле забарвлення мускульної тканини свинини у порівнянні з яловичиною зумовлене меншою (у 2–5 разів) кількістю міоглобіну. М'ясо молодих тварин світліше, ніж старих, самців – темніше, ніж самок.

Міоглобін і оксиміоглобін у присутності оксиду вуглецю утворює міцну вишнево-червону сполуку – карбоксиміоглобін, яка приймає участь у формуванні кольору м'ясних виробів холодного копчення.

При взаємодії міоглобіну з сірководнем у присутності кисню утворюється сульфоміоглобін жовто-зеленого кольору, який є ознакою псування м'яса, особливо курей, гусей і качок.

Забарвлення м'яса у кислому і лужному середовищі а також при підвищенні температури змінюється. Термічна обробка м'яса супроводжується денатурацією білків і утворенням метміоглобіну, що викликає зміну його кольору. Для того, щоб ковбасні вироби мали стійке приємне рожево-червоне забарвлення, в процесі їх виробництва використовують нітрити натрію або калію. У зв'язку з тим, що нітрати небезпечні для здоров'я людини, кількість їх у ковбасних виробах строго нормується. У варених ковбасах кількість нітритів не повинна перевищувати 7,5 мг на 100 г продукту, а у напівкопчених і варено-копчених – до 10 мг на 100 г продукту.

При виробництві деяких харчових продуктів (виготовлення ірису, випікання хліба, пастеризація молока), зберіганні (згущеного молока, концентратів, консервів у герметичній тарі) і обробці в хатніх умовах (смаження риби, м'яса, овочів) відбувається реакція меланоїдиноутворення (реакція Майєра), внаслідок чого продукт набуває темного забарвлення і специфічного смаку.

Реакція меланоїдиноутворення являє собою взаємодію глікозидного гідроксилу цукру з аміногрупою амінокислот, поліпептидів, білків. Цей процес є серією хімічних перетворень з утворенням складних сполук, серед яких провідне місце займають речовини коричневого кольору різних відтінків, які одержали назву меланоїдини.

Утворення меланоїдинів бажане при обсмажуванні риби, м'яса, овочів – з'являється характерний колір і аромат смажених продуктів.

При окисленні дубильних речовин з участю ферменту поліфенілоксидази утворюються флобафени, присутністю яких можна пояснити потемніння на повітрі розрізаного яблука. Цей же фермент поліфенілоксидаза каталізує процес окислення амінокислоти тірозину, що призводить до появи темнозабарвлених меланінів (це явище можна спостерігати, якщо залишити на повітрі чищену картоплю). Щоб запобігти цим явищам у процесі переробки плодів і овочів, їх

бланшують (занурюють на кілька хвилин у киплячу воду), щоб викликати інактивацію ферменту у поверхневому шарі продукту.

Деякі харчові продукти одержують забарвлення завдяки внесенню барвних речовин. Для цього використовують барвники, одержані з натуральної сировини: енобарвник (червоний) із виноградних залишків; хлорофіл (зелений) і каротин (жовтогарячий) – з рослин; куркуму (жовтий) – з тропічної рослини куркуми; орлеан (жовтогарячий) – з оболонки насіння рослини орлеан; кармін (червоний) – з комах кошенилі.

Для підфарбовування деяких харчових продуктів (газованих напоїв, мороженого, лікєро-горілочаних виробів, жирової глазури) використовують карамелен – продукт карамелізації сахарози. При нагріванні цукру вище температури плавлення він спочатку перетворюється в ангідрид, а потім, при втраті приблизно 20 % води в речовину коричневого кольору, гіркої смаку – карамелен. Ця реакція має місце при смаженні кави, випіканні хліба.

Консистенція багатьох харчових продуктів формується в процесі виробництва за рахунок використання згущувачів, студнеутворювачів, піноутворювачів, емульгаторів, стабілізаторів і інших речовин. Механізм дії добавок полягає в зміні колоїдних систем продуктів. Серед цих речовин значна кількість це сполуки природного походження.

Згущувачі у воді утворюють розчини високої в'язкості. Желюючі й студнеутворюючі речовини зв'язують певну кількість води і утворюють гелі. В хімічному відношенні желюючі й студнеутворюючі речовини являють собою макромолекули, в структурі яких рівномірно розподілені гідрофільні групи, що здатні поглинати із навколишнього середовища воду і утримувати її. Натуральні згущувачі переважно рослинного походження, за виключенням желатину. Це пектин, агар, рослинні камеді і слизи з насіння льону, айви, рожкового дерева, «ірландського моху» (каррагену). Більшість синтетичних згущувачів також мають рослинну основу. Їх одержують направленою модифікацією фізико-хімічних властивостей природних речовин: целюлози та крохмалю. Це такі речовини, як метилцелюлоза, оксигетилцелюлоза, карбоксиметилцелюлоза, амілопектин.

Із червоних морських водоростей анфельції та філофори одержують агар і агароїд. За хімічною природою це суміші полісахаридів агарози та агаропектину. Желюючі властивості агару в 10 разів перевищують желюючі властивості желатину. Його використовують при виробництві мармелад, пастили, морозива, освітлення соків. Агароїд також використовується у харчовій промисловості, але його желюючі властивості у 2–3 рази поступаються агару.

Пектин за хімічною природою – це складний ефір метилового спирту та пектинової кислоти. Він має меншу молекулярну масу, ніж протопектин, розчиняється у воді і клітинному соку. Використовують високо- і низькоетерифіковані пектини, які одержують методами кислотної або лужної екстракції або шляхом ферментативного гідролізу. Сировиною для виробництва пектина є буряковий жом, яблучні вижимки, шкірочки цитрусових. Високоетерифіковані пектини використовують при виробництві мармеладу, желе, морозива, майонезів, соусів і т.п.

Желатин одержують із кісток і шкіри тварин. За хімічною природою – це

лінійний поліпептид. Його використовують як студнеутворювач при виробництві холодців, заливних, рибних і м'ясних консервів у желе, морозива, фруктових желе, пудингів тощо.

Модифіковані крохмалі. Модифікація крохмалю – направлена зміна його властивостей (розчинності, в'язкості, температури клейстеризації, стабільності клейстерів). У харчовій промисловості використовують такі види модифікованих крохмалів: розщеплені (гідролізовані кислотою), окислені, набухаючі, заміщені.

Розщеплені крохмалі одержують за рахунок того, що порушується фізична або хімічна структура природного крохмалю. Клейстери розщеплених крохмалів характеризуються більш низькою в'язкістю, більшою прозорістю й стабільністю. Завдяки тому, що розщеплені крохмалі мають низьку в'язкість клейстерів, їх називають рідкоокиплячими. Ці крохмалі широко використовують у харчовій промисловості. Наприклад, пшеничний та кукурудзяний для виготовлення желейних цукерок, картопляний для пудингових сумішей.

Окислені крохмалі виробляють з використанням перманганату та бромату калію, перекисів, йодної кислоти та інших окислювачів. У порівнянні з початковою сировиною окислені крохмалі здатні давати прозорі та стабільні клейстери з меншою в'язкістю. Їх використовують як замітники агару та агароїду при виробництві желейних кондитерських виробів, а також як стабілізатори при виробництві морозива. Додатки таких крохмалів покращують структуру та пористість хліба, роблять м'якуш більш еластичним, уповільнюють черствіння хліба.

Набухаючі крохмалі під час контакту з водою поглинають її значно більше, ніж природний крохмаль. Вони відрізняються підвищеною розчинністю у теплій і холодній воді. Їх використовують для виробництва загущених продуктів швидкого приготування (пудингів, сухих сумішей кексів, тортів), у виробництві збивних кондитерських виробів, а також як стабілізатори води при виготовленні м'ясних напівфабрикатів.

Останнім часом досить широке розповсюдження й використання одержали *екструзивні крохмалі та крохмалепродукти*. За своїми властивостями вони нагадують набухаючі крохмалі. В процесі їхнього виробництва сировину в спеціальних апаратах – екструдерах піддають вологотермомеханічній обробці при температурі вищій від температури клейстеризації крохмалю. Порошкоподібний крохмаль клейстеризується, набуває вигляду тістоподібної маси, а потім випресовується з апарату через матриці. За рахунок суттєвої зміни тиску об'єм видавленого продукту миттєво збільшується в декілька разів, набуваючи пористої структури, яка утворюється висушеними плівками крохмального клейстеру.

Заміщені крохмалі одержують внаслідок приєднання до молекули природного крохмалю певних хімічних радикалів або сумісної полімеризації його з іншими високомолекулярними сполуками. Така обробка дозволяє одержати крохмаль з новими властивостями.

У харчовій промисловості роль згущувачів, стабілізаторів, емульгаторів виконують деякі види крохмалефосфатів (ефіри крохмалю та солей фосфорної

кислоти). Клейстери цих крохмалів у процесі заморожування і подальшого відтаювання не піддаються ретроградації. Тому вони придатні для виробництва продуктів, що зберігаються в замороженому стані. Їх використовують для виготовлення борошняних кондитерських виробів, кремів, майонезів, продуктів дитячого й дієтичного харчування.

Емульгатори та стабілізатори, що додають у харчові продукти, зменшують поверхневий натяг на межі розподілу фаз.

Емульгатори формують тонкодисперсну і стійку колоїдну систему. Вони використовуються для одержання стійких емульсій «жир-вода» або «вода-жир», здатні утворювати піни.

Стабілізатори використовують для підвищення стійкості гомогенної системи та ступеню гомогенізації сумішей. Поверхнева активність їх менша у порівнянні з емульгаторами.

Гарними емульгаторами є лецитин яєчного жовтка. Його використовують у виробництві різних жирових емульсій.

Емульгуючі властивості проявляють моно- і дігліцериди. Вони використовуються при виготовленні печива, маргаринів, деяких молочних напоїв.

Піноутворювачі використовують для виготовлення кондитерських виробів піноподібної структури: пастили, зефіру, халви, збивних начинок для цукерок. Піноутворюючі властивості мають яєчні білки у свіжому, висушеному та замороженому вигляді, кров'яний альбумін – висушена методом розпилювання сироватка крові, сапоніни – рослинні глікозиди, що містяться у коренях мильнянки, цукровому буряку, наперстянці.

Конденсовані фосфати та поліфосфати покращують консистенцію м'ясних та рибних продуктів, плавлених сирів, кондитерських і хлібобулочних виробів. Наприклад, у ковбасах, консервованій шинці, мороженому м'ясі та рибі фосфати підвищують здатність білків поглинати та утримувати воду, що збільшує соковитість цих продуктів.

Поверхнево-активні речовини використовують і як розріджувачі. Наприклад, для зменшення в'язкості шоколадних мас з метою економії какао-масла використовують соєві або соняшникові фосфатидні концентрати.

Більшість харчових добавок, що впливають на консистенцію продуктів, у хімічному відношенні, як правило, інертні. Тому питанням їх можливої токсичності приділяється значно менше уваги у порівнянні з іншими добавками (ароматизаторами, смаковими та підфарбовуючими речовинами). Разом з тим підвищена кількість різноманітних добавок може суттєво вплинути на фізіологічні процеси, що відбуваються в організмі людини. Органи санітарного державного контролю строго слідкують за тим, щоб у загущувачах, емульгаторах, стабілізаторах та інших препаратах, які використовують для поліпшення консистенції продовольчих товарів, залишки токсичних компонентів, що можуть потрапити в процесі їх виробництва (консерванти, відбілювачі, розчинники), не перевищували максимально припустимі концентрації.

5.4.1. Сенсорні методи дослідження якості товарів

Методи сенсорного аналізу поділяють на три групи: дискримінантні, дескриптивні і найбільш прийнятні.

Дискримінантні (розпізнавальні) методи застосовують для визначення розходжень і напрямку змін окремих показників якості. До цієї групи належать методи парного і трикутного порівняння, дуо-тріо ранговий, за допомогою яких вивчають вплив сировини, рецептури, зміни технологічних параметрів, умов збереження на органолептичні показники якості.

Розпізнавальні методи широко використовуються під час перевірки сенсорних здібностей дегустаторів.

Дескриптивні (описові) методи дозволяють описати якість продукту (профільний метод) і визначити величини розходжень між зразками, застосовуючи прості і складні шкали.

Використання описових методів вимагає залучення до сенсорної оцінки добре підготовлених груп фахівців. В методології сенсорного аналізу описові методи є найбільш важливими. Тільки тоді, коли розроблена детальна характеристика продукту і описані властивості маркіровані за інтенсивністю їх проявлення, можна розпізнати дійсні відмінності (дрейф) продукту.

Зміни в продукті можуть відбуватися дуже повільно, майже непомітно у зв'язку з поступовою зміною складу і властивостей сировини, введенням харчових добавок.

У багатьох державах проблема визначення відмінностей (дрейфу) харчових продуктів являється предметом особливої уваги. Дрейф продукту може проявлятися, наприклад, у такій ситуації. Незначна модифікація рецептури або режимів технологічної обробки продукту не викликали помітних змін в якості нового продукту у порівнянні з класичним (першим) зразком. Наступні зміни технологічних параметрів або рецептури не внесли помітних змін у споживні властивості нового (третього) продукту у порівнянні з попереднім (другим) зразком. Але цей третій зразок може помітно відрізнятися по якості від класичного (першого) зразка і, як правило, у гірший бік. Щоб уникнути дрейфа продукту, необхідно ретельно вивчати його сенсорні властивості та інтенсивність проявлення споживних властивостей. Таке призначення органолептичного аналізу вимагає використання описових методів, які розробляються спеціально підготовленими групами спеціалістів, які пропонують описову термінологію для сенсорних характеристик продукту і нормують їх по інтенсивності.

Описові методи широко використовуються в профільному аналізі і баловій системі оцінки якості продуктів.

Використання описових методів вимагає залучення до сенсорної оцінки добре підготовлених груп фахівців. В методології сенсорного аналізу описові методи є найбільш важливими. Тільки тоді, коли розроблена детальна характеристика продукту і описані властивості маркіровані за інтенсивністю їх проявлення, можна розпізнати дійсні відмінності (дрейф) продукту.

Найбільш прийнятні методи використовують для з'ясування ставлення споживачів до якості продуктів.

Д. Тільгнер пропонує класифікувати органолептичні методи дослідження (табл. 5.5) відповідно до напрямів завдань, які вони вирішують у практичній і науково-дослідній роботі: виявлення якісних відмінностей; оцінка часткової і загальної якості; споживча оцінка якості; контроль якості.

Таблиця 5.5. Класифікація органолептичних методів згідно із завданням

Функції комісії	Виявлення якісних відмінностей	Оцінка часткової і загальної якості	Споживча оцінка	Контроль якості
Завдання	Виявлення якісних відмінностей	Визначення якості	Виявлення бажаності	Визначення відповідності стандартам
Використання отриманих результатів	Виключно дослідне	Для дослідних порівняльних цілей, конкурсів якості	Вивчення звичок споживачів	Відділи технічного та державного контролю
Функції комісії	Виявлення якісних відмінностей	Оцінка часткової і загальної якості	Споживча оцінка	Контроль якості
Спосіб вимірювання	Фізіологічний	Фізіологічний та психологічний	Психологічний	Фізіологічний
Кількість членів комісії	3–10	3–10	40 і більше	1–4
Підготовка оцінювачів	Постійне спеціальне навчання	Кваліфікована спеціалізація оцінювачів	Ненавчені	Постійні експерти
Перевірка чутливості	Перед кожною оцінкою	Щоразу при створенні комісії	Не перевіряється	Періодична перевірка сенсорних мінімумів
Використовувані методи	1. Парний 2. Двопарний 3. Трикутний	1. Порівняльний 2. Баловий 3. Послідовний 4. Розведення	1. Голосування 2. Анкетний 3. Парний 4. Трикутний 5. Дослідження попиту 6. Шкала бажаності	1. Баловий 2. Послідовний

Залежно від підготовки і кваліфікації дегустаторів сенсорні методи оцінки

якості товарів можна поділити на **споживчі**, в основі яких лежить шкала *бажаності*, і **аналітичні**, в основі яких лежить шкала *інтенсивності імпульсу*.

Споживчі методи сенсорного аналізу

Методи споживчої оцінки частіше за все мають за мету перевірку реакції споживачів на нові різновиди товарів, при виробництві яких змінилася загальноприйнята рецептура або деякі технологічні параметри. Для досягнення цієї мети створюються численні комісії, до складу яких входять звичайні споживачі нового товару. Склад комісій підбирається таким чином, щоб вони максимально відображали середній склад покупців даного товару. Чисельно такі комісії повинні складатися не менше ніж з 20 чоловік, а краще 30–40. При створенні дегустаційних комісій і залученні споживачів до їх роботи рекомендується дотримуватися таких умов.

1. До роботи в комісіях слід залучати широке коло споживачів з того регіону, де буде реалізовуватися товар. При цьому варто знати думку саме тих людей, які будуть споживати даний товар. Наприклад, для оцінки товарів дитячого асортименту варто запрошувати дітей з батьками. Для оцінки якості діабетичних продуктів слід запрошувати людей, хворих на цукровий діабет. Ахлоридний хліб високо оцінять люди із захворюваннями серцево-судинної системи, але він може бути зовсім небажаний для здорових споживачів.

Результати споживчої оцінки будуть достовірнішими, якщо для сенсорної оцінки товарів однієї товарної групи залучатиметься постійний контингент оцінювачів.

2. Питання анкети, яка буде запропонована споживачам, повинні бути простими, щоб відповідь на них була короткою: «так», «ні», «не помічаю різниці». У деяких випадках споживач може вказати номер проби, якій він віддає перевагу. Для однієї порівняльної оцінки не варто давати більше ніж 2 проби.

У відповідях анкети не треба давати характеристику продукту. Це перевищує можливості та бажання середнього споживача. З другого боку, в кожній анкеті необхідно передбачити графу, в якій споживач міг би висловити свої зауваження, іноді дуже доречні, щодо виробництва товару, його упаковки, методів реалізації тощо.

Якщо анкета розроблена правильно і питання передбачають відповідь лише «так» і «ні», то результати анкетування придатні для статистичного аналізу, що дозволяє зробити цінні практичні висновки.

3. Проби продукту бажано оцінювати в тих умовах і в той час, коли вони звичайно вживаються. При цьому необхідно звернути увагу на три важливих моменти:

- не варто проводити оцінку товарів у несприятливих або штучних умовах, не слід подавати для оцінки продукти з додатковими приправами (соусами, прянощами тощо);
- при порівнянні двох проб, з яких одна має більш ніжну і гармонійну смаковитість, але недостатню інтенсивність смаку і запаху, проби треба

подавати окремо, через певний проміжок часу;

- деякі продукти викликають приємне враження при одноразовому випробуванні і в невеликих кількостях, а при частому вживанні вони швидко викликають пересичення.

Досвід фахівців підприємств, що виробляють відповідну продукцію, має велике значення в процесі оцінки якості товарів нового асортименту. Тому в роботі дегустаційних комісій не виключається їхня участь, але формування цих комісій слід вести окремо: із споживачів-нефахівців і з фахівців-виробничників, які добре знають дану групу товарів і знайомі з методами її сенсорного тестування.

На результати сенсорного аналізу суттєво впливає порядок, у якому зразки товарів подаються на дегустацію. Зразок першого товару може помітно вплинути на оцінку того товару, що буде подаватися після нього: якщо перший зразок був низької якості, то оцінка наступного зразка може бути завищеною і навпаки.

Методика проведення споживчої оцінки повинна бути простою і доступною. Від учасників такої оцінки не вимагається спеціальних знань і навичок, високої чутливості й особливої гостроти відчуттів.

При споживчій оцінці якості досить часто користуються такими поняттями, як віддання переваги і бажаність.

Під відданням споживчої переваги розуміють таку ситуацію, коли споживач на підставі особистих знань, відчуттів, звичок та інтуїції обирає конкретний товар серед приблизно аналогічних, що пропонуються в процесі дегустації. Механізм споживчого вибору досить консервативний, оскільки базується на використанні того, що добре відомо. Значною мірою він орієнтований у минуле, а не в можливе майбутнє.

Під бажаністю слід розуміти силу відчуттів, що сприймаються споживачем при оцінці органолептичних показників товару, тобто його зовнішнього вигляду, кольору, консистенції, смаку тощо. Бажаність товару може бути пов'язана не тільки з його харчовою цінністю, а також з додатковим сервісом, який пропонує виробник товару, щоб привернути увагу споживачів (зміна маси фасовки, використання сучасних пакувальних матеріалів, додаткова підготовка товару для безпосереднього вживання, що може вивільнити час споживача, тощо).

При дослідженні віддання споживчої переваги і бажаності товару використовуються такі методи, як анкетний, парний, трикутний, баловий, метод бажаності, визначення конкурентоспроможності товару.

Анкетний метод визначення ставлення споживачів до товару частіше від інших використовується для оцінки якості товару, який виробниче підприємство бажає вивести на ринок. При досконалій організації його підготовки і проведення можна одержати цінну інформацію. При складанні анкети необхідно дотримуватися певних правил:

питання повинні формулюватися однозначно, щоб уникнути різного тлумачення, а значить і різних відповідей;

питання повинні бути простими, зрозумілими, не вимагати багато часу на складання відповіді;

термінологія, що використовується при постановці питань, повинна бути

доступною для відповідної групи споживачів;

необхідно дотримуватися логічної послідовності питань анкети, маючи на увазі, що найбільш важливі для прийняття рішення питання повинні бути на перших місцях.

При анкетному методі може бути використана шкала бажаності, яка дозволяє навіть не досить обізнаним в оцінці якості товарів споживачам давати достатньо об'єктивну оцінку. Краще за все застосовувати шкалу, яка має п'ять рівнів бажаності: дуже бажаний, бажаний, нейтральний, не дуже бажаний, дуже небажаний (додаток 1).

Ця шкала дозволяє не тільки виявити ступінь бажаності або небажаності певних змін у товарі, але й провести статистичну обробку одержаних даних. Для цього достатньо присвоїти найвищому рівню бажаності (дуже бажаний) 5 балів, а найнижчому рівню (дуже небажаний) – 1 бал. При цьому можна визначити середню оцінку серед членів комісії, частку небажаних оцінок (у відсотках).

Якщо для оцінки якості подається кілька зразків товару, то на кожен зразок дається окрема анкета.

Парний метод визначення бажаності товару використовується для виявлення якісних відмінностей і бажаності нового або вдосконаленого товару. При використанні такого методу оцінки якості товару споживачам одноразово пропонують новий товар і товар, виготовлений за класичною рецептурою. Оцінка проводиться виключно на підставі особистого ставлення споживача до того товару, який він оцінює. Оцінюючи кожен пару зразків, споживач повинен сказати, якому зразку він віддає перевагу. Якщо для споживчої оцінки залучаються люди, які не мають досвіду проведення сенсорного аналізу, то бажано, щоб у такій роботі брали участь якомога більше людей. Це допоможе організаторам дегустації деякою мірою уникнути випадкових і неточних результатів, а прийняте рішення буде більш репрезентативним.

Наприклад, фабрика морозива вирішила дізнатися про ставлення споживачів до морозива з новими стабілізаторами. На дегустацію подаються 3 пари зразків (табл. 5.6.). Зразок А – класичне вершкове морозиво з агароїдом, зразок Б – з пшеничним борошном, зразок В – з модифікованим крохмалем, зразок Г – з метилцелюлозою.

Таблиця 5.6. Дегустаційний лист споживчої оцінки

Шифри зразків продукту	Перевага віддається
А і Б	
А і В	
А і Г	

Перед початком дегустації фахівці звертають увагу споживачів-оцінювачів на мету, яка ставиться перед ними: «Консистенція якого зразка в кожній парі найбільш бажана?».

Використання цього методу дозволяє зробити статистичну обробку одержаних результатів на основі визначення критичного числа відношення (КЧВ).

У зв'язку з тим, що для споживчої оцінки залучалися особи, які не мають досвіду проведення сенсорного аналізу, то за теорією імовірності ми можемо отримати 50 % неправильних відповідей.

Критичне число відношення розраховується за формулою

$$\text{КЧВ} = (P_{\text{пв}} - 50) \times \sqrt{N} / 50,$$

де $P_{\text{пв}}$ – кількість правильних відповідей, %;

N – загальна кількість оцінювачів.

Якщо при розв'язанні цього рівняння одержимо величину 2,6 або більшу, то результати споживчої оцінки можна вважати статистично достовірними з імовірністю 99 %.

У нашому прикладі в дегустації брали участь 48 учасників. Отримані дані наведено в табл. 5.7.

Таблиця 5.7. Результати споживчої оцінки

Шифри зразків	Результати дослідження	Бажані оцінки, %
A і Б	40 A і 8 Б	83
A і В	26 A і 22 В	58
A і Г	4 A і 44 Г	91

Для першої і третьої пари зразків ми отримали статистично суттєвий результат: один із зразків має значну перевагу; в другій парі зразків споживачі не помітили суттєвої різниці, про що й говорять результати – фактичної переваги не одержав жоден із зразків.

Споживча бажаність являє собою важливий критерій оцінки якості товарів, але при цьому треба враховувати, що ставлення споживача до даного товару залежить від багатьох факторів, як суб'єктивних (звички, традиції), так і об'єктивних (причини економічного й соціального характеру, вплив реклами тощо).

Аналітичні методи сенсорного аналізу

Ці методи ґрунтуються на кількісній оцінці якості і дозволяють встановити кореляцію між окремими ознаками. Залежно від того, скільки визначень буде робити один дегустатор, вибирається кількісний склад дегустаційної комісії, але оптимальним варіантом вважається комісія з 5 чоловік.

Серед аналітичних методів можна виділити дві групи **якісних і кількісних** розпізнавальних тестів.

Якісні розпізнавальні методи дозволяють відповісти на питання: різниця

між оцінюваними зразками існує за одним з показників якості чи за загальним враженням про якість даного товару. Але ці методи не дають відповіді на питання: яка фактична різниця між цими зразками. До цих методів зараховують: методи парних і трикутних порівнянь; метод два з трьох або три з п'яти; ранговий метод.

Метод *парного порівняння* було розглянуто при характеристиці споживчих методів оцінки.

Метод трикутного порівняння відрізняється від парного тим, що дегустаторам пропонуються одночасно три зразки, два з яких однакові. При цьому методі оцінки на дегустатора випадає більше напруги, і тому за одну дегустацію він не повинен оцінювати більше п'яти потрібних комбінацій.

При *ранговому* методі дегустатору пропонуються випадково закодовані зразки товару, і він повинен розставити їх за ступенем наростання (або зниження) інтенсивності тієї ознаки, яка оцінюється. При цьому методі порівнюються тільки ті зразки, що представлені на дегустацію, тому дегустатору не потрібно орієнтуватися на нормативні документи або еталони. Метод простий, аналіз проводиться досить швидко. Але він, як і інші якісні методи, не дає уявлення про величину імпульсу. Цей метод рекомендують використовувати в тих випадках, коли з декількох досліджуваних однорідних товарів треба виділити зразки, що потребують подальшого більш детального дослідження.

Кількісні розпізнавальні методи дозволяють кількісно оцінити інтенсивність певної властивості. До цієї групи методів належить метод розведення і балова оцінка.

Метод розведення використовують для визначення інтенсивності смаку, запаху, кольору продукту величиною граничного розведення.

Сутність методу полягає в тому, що рідкий продукт розводять кілька разів до такої концентрації, при якій окремі органолептичні показники уже не відчуються. Показник (індекс) смаку, запаху, кольору виражається числом розведення або відсотковим вмістом початкової речовини в одержаному розчині. Наприклад, аромат вишні у вишневому соку зникає при розведенні 1:40. Цей метод широко використовується при створенні гармонійних композицій складних харчових есенцій. Крім того, цим методом можна перевіряти сенсорні можливості дегустаторів, зокрема визначати пороги їхнього відчуття і пізнання.

Метод бальної оцінки. Органолептичні показники продуктів не можливо виразити в фізичних розмірних величинах. Характеристику смаку, запаху, консистенції та інших сенсорних показників наводять в описовому вигляді. Щоб перевести ці описові характеристики в кількісні, при експертній оцінці використовують безрозмірні шкали. Найпоширенішим видом кількісної оцінки якості сенсорних показників товарів є балова оцінка. Вона дозволяє встановити рівень часткової (за окремими показниками) або загальної (за комплексом показників) якості оцінюваної продукції і виразити його числовою величиною. При використанні науково обґрунтованої бальної системи, при відповідній кваліфікації дегустаторів і додержанні всіх вимог застосування цього методу

дозволяє одержати досить об'єктивні, надійні і вірогідні результати.

Сутність балової оцінки полягає в тому, що кожному органолептичному показнику конкретного товару присвоюється відповідна кількість балів. Поряд із загальною баловою оцінкою для кожного показника розробляється шкала знижок за недоліки, які можуть зустрічатися в даному продукті при оцінці його якості. У результаті кожен показник одержує певну кількість балів – різницю між максимальною баловою оцінкою і кількістю балів, яку необхідно зняти за встановлений у процесі дегустації недолік. На підставі цієї загальної суми балів встановлюється категорія якості (наприклад, для вин) або товарний сорт продукту (наприклад, для сичужних сирів, вершкового масла).

У практиці сенсорного аналізу в Україні зараз використовуються різні балові оцінки: 5-, 10-, 20-, 25- і 100-балові. Основою будь-якої балової системи повинна бути проста залежність між якістю органолептичного показника і відповідною їй оцінкою в балах.

Сучасним вимогам найповніше відповідає 5-балова шкала з урахуванням коефіцієнта значущості для окремих показників якості.

Процес розробки балової шкали складається з таких етапів:

- вибір номенклатури одиничних показників, які характеризують органолептичні властивості товару;
- розробка схем-таблиць з словесною характеристикою кожного показника по всім якісним рівням шкали;
- встановлення коефіцієнтів значущості кожного органолептичного показника якості;
- встановлення критеріїв для різних категорій якості продукції;
- попереднє обговорення розроблених елементів балової шкали;
- двох -, трьохкратна апробація розробленої шкали на декількох зразках продукції; цей етап включає оцінку в балах одиничних показників якості за допомогою відповідних органів відчуттів, потім розрахунок комплексних показників кожного зразка і на цій основі визначення його категорії якості.

Для того, щоб вибрати найкраще рішення, на кожному із етапів використовують експертні методи.

Перший етап – вибір номенклатури показників якості.

Номенклатура одиничних показників якості наведена у стандартах на відповідну продукцію, але при необхідності її можна розширити за рахунок введення додаткових показників, особливо при оцінці споживних властивостей товарів. Наприклад, інколи варто визначати окремо такі показники як «смак» і «запах» або «аромат», які у стандартах, частіше за все, приводяться як один показник – «смак і запах».

Другий етап – розробка схем-таблиць для характеристики рівнів якості.

Експерти розробляють детальну словесну характеристику рівнів якості одиничних показників, керуючись при цьому вимогами відповідної нормативної документації.

В табл. 5.8. за даними Т.Г.Родіної та Г.А. Вукс наведена словесна характеристика одиничних органолептичних показників якості риби холодного копчення за п'ятибаловою шкалою.

Таблиця 5.8. Характеристика органолептичних показників якості риби холодного копчення

Показники	Характеристика показників при оцінці				
	5 балів	4 бала	3 бала	2 бала	1 бал
Зовнішній вигляд	поверхня риби суха, чиста, черевці цілі, луска не збита, риба однорідна за розміром	поверхня риби суха, чиста, черевці цілі, луска частково збита	поверхня риби чиста, може бути трохи зволожена, з незначними білково-жировими напливами, є пориви шкіри	поверхня зволожена, з напливами білка та жиру, є розриви черева, через які видно нутрощі	цілісність риби значно порушена
Колір луски	золотистий, однорідний	від світло-золотистого до темно-золотистого	від солом'яно-жовтого до темно-коричневого, не-однорідний	світло-жовтий або сріблястий	не притаманна рибі
Консистенція	соковита, ніжна	трохи ущільнена	ущільнена або трохи ослаблена	слабка або суха	груба, жорстка або мазеподібна
Запах	дуже приємний, добре виражений копчений	приємний, помірно виражений копчений	копченого продукту, без сторонніх та неприємних запахів диму, окисленого жиру	значно різкий, димний або слабо копчений з відтінками окисленого жиру	неприємний, не притаманний копченій рибі
Смак	дуже приємний, добре виражений копчений	приємний, помірно виражений копчений	копчений, без сторонніх присмаків	значно різкий, димний або слабо копчений	нейстивний
Категорія якості	вища	перша	друга	харчова неповноцінна	технічний брак
Висновок	стандартна	стандартна	стандартна	нестандартна	нестандартна

Схеми-таблиці розробляють по кожному виду продукції або по групі однорідних товарів і використовуються дегустаторами, які керуються необхідною інформацією, що закладена в схемах-таблицях, при призначенні балових оцінок під час дегустаційного контролю якості продукції.

Третій етап – визначення коефіцієнтів вагомості одиничних показників якості. Ці коефіцієнти виражають часткову участь показника у формуванні

якості продукції і використовуються при розрахунках узагальнених балових оцінок, тобто це кількісна характеристика вагомості кожного окремого показника.

Для визначення коефіцієнтів вагомості використовують експертні та аналітичні методи з груповим або індивідуальним опитуванням. Експерти можуть використовувати процедури ранжирування, оцінювання, парного і послідовного порівняння. При цьому необхідно виділити головні показники, що в найбільшій мірі відображають здатність продукції виконувати своє функціональне призначення. Наприклад, для харчових продуктів найбільш важливими є такі показники як смак, запах та консистенція. Як правило смакоароматичним показникам відводять від 40 до 60 % загальної кількості балів, консистенції – 20–25 %.

Згідно з існуючими методиками кваліметричної оцінки якості товарів сума коефіцієнтів вагомості може дорівнювати будь-якому постійному числу. Але в товаровознавчій практиці найбільш прийнятна сумарна оцінка коефіцієнтів вагомості – 20 або 1.

У першому випадку 5-ти балова шкала буде трансформуватися у 100-балову і комплексний показник якості продукції буде сприйматися у відсотках до оптимальної якості (еталону). Категорії якості продукції визначаються на основі градацій балів (відсотків), запропонованих експертами.

У другому випадку кожен показник якості буде наближатися (або віддалятися) до відмінної оцінки – 5 балів. Категорії якості, як і в попередньому випадку, визначаються на основі градацій балів, розроблених експертами. В цьому випадку загальна кількість балів комплексного показника буде залежати від кількості одиничних показників, що визначаються для даної продукції. Наприклад, якщо якість продукції визначається по 4 показникам, то комплексний показник буде мати максимальну балову оцінку 20 балів, якщо одиничних показників буде 6, то комплексний показник буде мати максимальну балову оцінку 30 балів.

Четвертий етап – градація категорій якості продукції і визначення граничних меж для різних категорій якості оцінюваної продукції. Наприклад, використовуючи схему-таблицю 8.4 балової оцінки якості копченої риби і суму коефіцієнтів значущості рівну 1, можна одержати такі граничні межі для категорій якості:

- до вищої категорії якості відноситься риба, комплексний показник якої має 22,1–25 балів;
- до першої категорії якості відноситься риба, комплексний показник якої має 22–18 балів;
- до другої категорії якості відноситься риба, комплексний показник якої має 17,9–14 балів;
- до харчової неповноцінної відноситься риба, комплексний показник якої має 13,9–8,0 балів
- до технічного браку відноситься риба, комплексний показник якої має менше 8 балів.

П'ятий етап – апробація балової шкали.

Колектив із 5–7 експертів-дегустаторів, що витримали іспит на сенсорну чутливість, проводять оцінку одиничних показників якості декількох зразків продукції, використовуючи розроблену 5-ти балову шкалу та схему–таблицю.

Оцінюючи показники якості продукції, експерти співставляють їхні характеристики з базовими ознаками аналогів і словесним описанням властивостей у схемах–таблицях. Завдання експертів – визначити залежність кількісних оцінок одиничних показників від якісної їх характеристики.

Результати своїх оцінок проаналізованих зразків продукції експерти заносять у дегустаційні листи. Потім проводиться статистична обробка індивідуальних оцінок, розраховується комплексний показник і ступінь узгодженості експертних оцінок.

На основі одиничних і комплексних показників у відповідності з розробленими критеріями встановлюється рівень якості (категорія якості) продукції.

Сьомий етап – обговорення результатів і корегування бальної шкали.

Методом групового опитування експертів узагальнюються думки експертів відносно якості розробленої шкали, її надійність і зручність в роботі. Думка кожного експерта повинна бути обґрунтована. На засіданні експертної групи обговорюються результати апробації бальної шкали і голосуванням приймається висновок про її якість. Рішення приймається 2/3 голосів експертів, що приймали участь у обговоренні. При помітному розходженні думок експертів проводяться повторні тури опитування експертів.

У рамках Європейської організації з контролю якості (ЕОКЯ) ведуться наукові розробки уніфікованої бальної системи оцінки органолептичних властивостей продукції. Широке впровадження в практику метода бальної оцінки, заснованого на єдиних принципах, необхідно міжнародній торгівлі для обміну інформацією щодо якості продукції, яка буде однаково сприйматися у різних країнах. Європейські розробки використовують міжнародні тенденції в цій галузі, досвід бальної системи оцінки якості продукції у розвинутих країнах світу.

Використання структурних шкал, заснованих на єдиних принципах, полегшує уніфікацію вимог до органолептичної оцінки в різних країнах, що особливо важливо в умовах відкритих внутрішніх і зовнішніх ринків. При цьому ЕОКЯ пропонує при розробці систем бальної оцінки дотримуватися таких принципів:

- структура і система бального метода повинні бути доступними для розуміння, щоб оцінки бальної шкали співставлялися з оцінками споживачів;
- при розробці описових характеристик необхідно враховувати оцінку продукції споживачами, по можливості уникати повторів. Показники якості при оцінці об'єднувати в групи, використовуючи експертні методи групового обговорення;
- розрахунок градацій шкали і коефіцієнтів значущості одиничних показників проводити з врахуванням думок споживачів;
- позитивні і негативні характеристики показників співставляти з відповідними точками на шкалі. Кожен бал шкали повинен мати чітку

описову характеристику ознаки якості;

■ сенсорну оцінку бажано доповнювати даними інших методів, наприклад, інструментальних. Але ці виміри не являються частиною метода балової оцінки. Бали органолептичної оцінки повинні мати такий вираз, щоб їх можна було використати для статистичної обробки.

Найбільш відповідальний момент при розробці методів балової оцінки продукції – вибір шкали. З врахуванням викладених принципів ЕОКЯ рекомендує розробляти шкали з симетричними інтервалами, де більшому значенню відповідає висока якість продукції, а меншому – низька.

В рамках ЕОКЯ Угорський Центр з проведення контролю якості і аналізу харчових продуктів розробив однорідну 5-балову шкалу органолептичної оцінки різних показників якості продукції. В табл. 5.9. наведені загальні вимоги, які пред'являються при розробці описових характеристик показників якості, що виражені в балах 5-балової шкали.

Таблиця 5.9. Загальні вимоги щодо описових характеристик показників якості

Загальна характеристика показників	Бали
Відносно оцінюваної ознаки продукт має виражені позитивні властивості; загальне враження повністю гармонічне. Вади і недоліки не виявлені	5
Продукт має майже непомітні вади або недоліки, викликає майже повне задоволення	4
Позитивні характеристики продукту погіршені; продукт має помітні вади або недоліки, оцінка задоволення відповідає допустимому рівню	3
Продукт має суттєві недоліки і вади, не відповідає вимогам стандарту Оцінка задоволення знижена, але при певних умовах продукт може бути реалізований (наприклад, при пропорційному зниженні його вартості)	2
Продукт має значні вади і недоліки, тому не може використовуватися для харчових цілей. Разом з тим, продукт може бути використано для промислової переробки	1

Деякі існуючі балові системи мають такі недоліки:

– велика кількість інтервалів між найближчими оцінками і відсутність чіткої словесної характеристики кожного рівня якості (балова оцінка якості вина);

– мала зона позитивних оцінок і велика «мертва» зона оцінок, які фактично нічого не говорять про якість товару. Наприклад, при 10-баловій оцінці вино, що одержало загальну балову оцінку 7, вважається вином незадовільної якості, тобто в оцінці якості даного продукту беруть участь тільки 3 бали. У баловій оцінці якості сичужних сирів на смак і запах припадає 45 балів, а фактично в

оцінюванні беруть участь тільки 13 балів.

Більшість науковців і практичних працівників, які опрацьовують проблеми сенсорного аналізу, вважають:

- будь-яка балова шкала повинна мати зростаючу послідовність балів, кожен з яких відповідає певній інтенсивності того чи іншого показника якості;
- кількість інтервалів між балами не повинна перевищувати кількості ступенів якості, які органолептично можна розрізнити;
- кількість балів шкали повинно бути обмежено (частіше за все пропонується 5-балова шкала);
- кожен бал і кожен рівень якості повинні мати чітку описову характеристику;
- для оцінки окремих показників якості одного продукту слід застосовувати шкалу з однаковою кількістю балів;
- термінологія, що використовується при такій оцінці, повинна бути конкретною, загальноприйнятою і узаконеною.

При використанні 5-балової шкали для кожного показника можна встановити 5 рівнів якості:

- 5 балів – відмінна якість;
- 4 бали – добра якість;
- 3 бали – задовільна якість;
- 2 бали – незадовільна якість;
- 1 бал – дуже погана якість (технічний брак).

Така шкала зручна в роботі, її можуть використовувати навіть непрофесійні дегустатори. При введенні в цю шкалу градації через 0,5 бала вона перетворюється на 9-балову, тобто на досить детальну, така шкала може використовуватися експертами і науковими працівниками.

Науково обґрунтовані системи балової оцінки прості, зручні в роботі і дозволяють досить надійно диференціювати товари за рівнем їх якості.

Експертний метод визначення якості товарів

Механізм споживчого вибору достатньо консервативний, оскільки ґрунтується, як правило, на використанні тільки того, що вже добре себе зарекомендувало. Значною мірою він орієнтований у минуле, а не в можливе майбутнє.

В умовах ринкових відносин основою оцінки якості продукції повинна стати об'єктивна суспільна корисність продукції, що буде відображати її прогресивність і відповідність рисам нового побуту. Одним з методів, що може забезпечити саме таку оцінку якості продукції, може стати експертний метод.

Експертний метод оцінки якості продукції передбачає з'ясування думок експертів.

Експерт – це кваліфікований спеціаліст, який відповідає вимогам фахової і кваліметричної компетентності, діловитості та об'єктивності, а також

зацікавлений в роботі експертної комісії. Використання експертних методів доцільно за наявності однієї з двох умов: завдання не може бути виконане ніякими іншими способами; інші методи виконання завдання або менш точні, або більш трудомісткі. Експертні методи разом з іншими або самостійно використовуються для: класифікації продукції; визначення номенклатури показників якості продукції; визначення коефіцієнтів вагомості окремих показників якості; вибору базових зразків продукції і знаходження значень окремих показників якості цих зразків; визначення органолептичних показників якості оцінюваної продукції; визначення комплексних показників якості продукції. Залучення до роботи в експертних комісіях висококваліфікованих експертів дозволяє одержати точну і відтворювану оцінку якості товарів. Проведені експерименти підтверджують, що при правильній методиці експертної оцінки похибка результатів становить 5–10 % і її цілком можна зіставити з результатами лабораторних методів.

Для оцінки якості продукції експертним методом створюються експертні комісії. Порядок створення, мета і завдання такої комісії визначається наказом або розпорядженням керівника міністерства, відомства, об'єднання, фірми. Загальний алгоритм операцій для створення і роботи експертної комісії, що використовує методи групового опитування, наведено на рис. 5.5.

Робота експертної комісії закінчується статистичною обробкою експертних оцінок, їх аналізом і прийняттям обґрунтованих висновків.

Основні переваги групової експертної оцінки полягають у можливості різнобічного аналізу проблем визначення окремих характеристик товарів. Взаємодія між експертами дозволяє збільшити обсяг сумарної інформації, якою володіє група експертів, у порівнянні з інформацією кожного члена групи. При груповій оцінці менша імовірність помилки кінцевого результату роботи. У більшості випадків групова оцінка більш надійна, ніж оцінка кожного експерта зокрема.

Робоча група готує і проводить експертну оцінку якості продукції. Її завданням є підготовка експертизи, допомога у проведенні оцінки якості, обробка, аналіз, узагальнення результатів і виявлення колективної думки експертів. Вона починає свою діяльність з добору експертів і формування експертної групи.

Експертна комісія складається з двох груп – робочої та експертної.

До складу робочої групи входять:

- **Організатор** (він же голова експертної комісії) здійснює методичне керівництво роботою на всіх етапах. Він повинен бути кваліфікованим спеціалістом з методології оцінки якості продукції, обізнаним з основами її виробництва, знати тенденції зміни показників якості продукції від різних чинників. Він створює робочу групу; складає програму роботи; бере участь в опитуванні експертів; аналізує результати кожної операції, а також і остаточні підсумки; формулює висновки та рекомендації.



Рис. 5.5. Загальний алгоритм операцій щодо створення і роботи експертної комісії

- **Спеціаліст** – це висококваліфікований працівник фірми, в якій формується експертна комісія. Бажано, щоб він мав універсальні знання про продукцію (як її виробництво, так і особливості споживання). Завдання спеціаліста – аналіз інформації, одержаної від експертів, для коригування подальшої роботи фірми. Він разом з організатором формулює висновки і пропозиції.

- **Програміст.** Якщо експертна оцінка якості продукції або обробка її результатів відбувається з використанням комп'ютерної техніки, то основним завданням цього спеціаліста є розробка програми для проведення роботи і статистичного опрацювання одержаних результатів.

- **Технічні працівники** проводять опитування експертів; роз'яснюють положення анкети, які недостатньо чітко зрозуміли експерти; одержавши від експерта анкету, можуть уточнити результат, але свою думку щодо оцінки експерта висловлювати не повинні.

Формування експертної групи. Організатор і спеціаліст складають список експертів (враховується службове становище, термін і характер роботи, професія). До складу групи повинні увійти спеціалісти з різних напрямків виробництва і оцінки якості товару (проектування, технології виробництва, естетики, дослідження якості тощо).

Експертна група може формуватися з працівників однієї або декількох фірм, які випускають (реалізують) товари певної групи. При цьому необхідно враховувати тенденції і погляди на якість продукції, що панують у даній фірмі, службове становище (субординацію) експертів, створення і підтримання психологічного клімату в групі. Варто віддавати перевагу створенню експертної групи на базі однієї фірми із залученням до роботи декількох спеціалістів з інших фірм.

Результат роботи експертної комісії значною мірою залежить від кількості експертів та їхньої компетентності. Добір експертів – це надзвичайно важке завдання. Воно пов'язане з тим, що: необхідно враховувати індивідуальні здібності експертів, а надійної методики визначення цих здібностей немає; недостатньо вивчені психофізіологічні особливості людини, від яких значною мірою залежить робота експертів; існує суперечність між бажанням зменшити витрати на експертизу шляхом використання обмеженої кількості експертів для оцінки якості широкої номенклатури товарів і бажанням збільшити точність і надійність експертної оцінки.

По суті проблема компетентності експертів до цього часу ще не вирішена і чекає свого вирішення.

На думку Г.Г. Азгальдова і Е.П. Райхмана, компетентність експертів визначається 4 групами властивостей (рис. 5.6.).

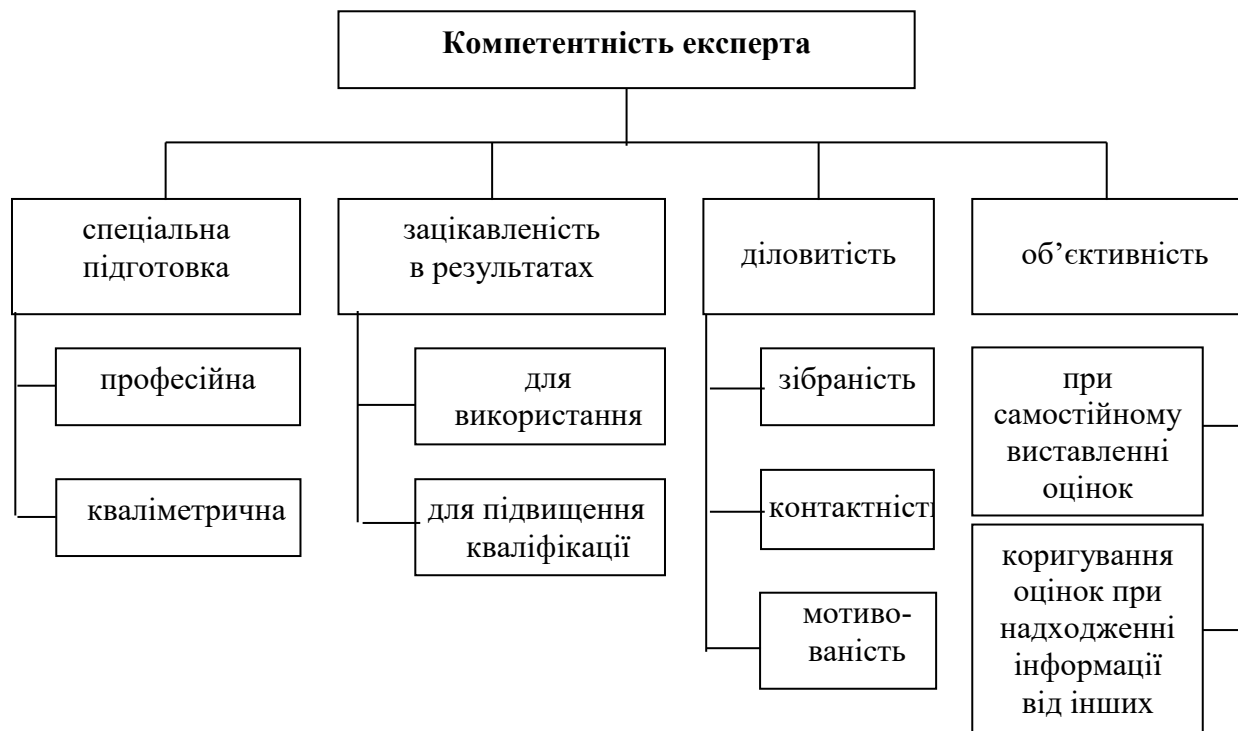


Рис. 5.6. Показники компетентності експертів

Професійна підготовка передбачає знання різних сторін проектування та виробництва продукції, вимог споживачів, умов і характеру використання (експлуатації).

Кваліметрична підготовка забезпечує чітке розуміння експертом принципів і методів оцінки якості продукції, знання методів визначення окремих показників якості та вміння користуватися ними в процесі практичної роботи (використання різних типів оцінних шкал, здатність розрізняти достатнє число градацій оцінюваної продукції тощо).

Зацікавленість експерта в роботі експертної комісії залежить від багатьох чинників: цілей експертизи, характеру висновків, індивідуальних особливостей експерта, зайнятості на основній роботі і можливості використання результатів експертної оцінки у власній практичній роботі.

Діловитість експерта включає, зокрема, рухомість і еластичність уваги (здатність швидко переключати увагу з одного показника на інший), зібраність, оперативність і обґрунтованість висновків, контактність (вміння працювати з людьми у конфліктних ситуаціях), мотивованість виставленої оцінки.

Об'єктивність експерта полягає в тому, що він робить свої висновки на підставі дійсного рівня якості оцінюваної продукції, а не керується іншими міркуваннями.

Методи оцінки компетентності експертів поділяються на п'ять груп: евристичні; статистичні; тестові; документальні; комбіновані.

Евристична (від грецьк. *heurisko* – відшукую, відкриваю) оцінка експерта базується на оцінці оточуючих людей або самооцінці. Існують такі види евристичних оцінок: самооцінка, взаємооцінка, оцінка робочої групи.

Самооцінка – це метод, при якому оцінку власній компетентності дає сам експерт. Встановлено, що достовірність середньої експертної оцінки тим вища, чим більше середнє значення самооцінки членів експертної групи. Проте слід мати на увазі, що результати самооцінки майже завжди занадто суб'єктивні, це недолік методу. Самооцінка залежить від психологічних особливостей експерта, ступеня задоволеності собою, розуміння змісту оцінної шкали. Саме цими чинниками можна пояснити розходження результатів самооцінки і взаємооцінки.

З метою підвищення точності результатів самооцінки її проводять диференційовано. Показник самооцінки визначають як функцію двох коефіцієнтів: інформованості і знайомства з оцінюваною продукцією та аргументованості своєї оцінки. Т.Г. Родіна і Г.О. Вукс рекомендують визначати інформованість і знайомство експерта з оцінюваною продукцією за допомогою «Анкети самооцінки» (додаток А). В анкеті експерт зазначає регулярність знайомства з джерелами інформації, а також ступінь свого знайомства з оцінюваною продукцією. Самооцінка розраховується за формулою:

$$K_{\text{сам}} = B_{\text{екс}} I_{\text{екс}},$$

де $K_{\text{сам}}$ – коефіцієнт самооцінки експерта;

$B_{\text{екс}}$ – значущість показників інформованості і знайомства;

$I_{\text{екс}}$ – оцінка, яка залежить від ступеня інформованості і знайомства.

Приклад розрахунку $K_{\text{сам}}$ наведено у додатку Б.

Взаємооцінка – це евристична оцінка експерта, яка дається іншими експертами, вона повинна зменшити суб'єктивність самооцінки кожного експерта. Відомо, що існує тісний взаємозв'язок між компетентністю експерта і середньою оцінкою, яку він одержує від своїх колег. Сутність цього виду оцінки полягає в тому, що кожен член експертної групи дає оцінку всім іншим експертам, а потім розраховується середня оцінка кожного експерта.

Недоліки взаємооцінки:

- експерти можуть недостатньо знати один одного;
- на результати оцінки можуть впливати взаємні симпатії та антипатії;
- експерти, як правило, намагаються уникнути найвищих і найнижчих оцінок;
- різні експерти можуть неоднозначно сприймати поняття «компетентність експерта».

Для зменшення вказаних недоліків рекомендується:

- застосовувати взаємооцінку тільки в тих комісіях, де експерти добре знають один одного;
- проводити анонімне анкетування;
- пояснити, що результати анкетування будуть використані лише для коригування оцінок товару.

Оцінка експерта робочою групою – це евристична оцінка, яка повинна дати кількісну характеристику зацікавленості експерта в експертній оцінці і його уважності в процесі опитування. Оцінка дається фахівцями-аналітиками, які проводять опитування експертів після експертної оцінки продукції. При цьому вони оцінюють ставлення експертів до експертизи а також їхню активність при обговоренні результатів. Частіше за все для такої оцінки рекомендується використовувати 10-бальну оцінку.

Статистична оцінка – це оцінка, одержана після статистичної обробки думок експертів про об'єкт оцінки. Ці оцінки використовуються з метою зменшення помилок, які виникають при експертних оцінках. Необхідність статистичної обробки результатів експертизи обумовлена тим, що на відміну від вимірів, які проводяться за допомогою технічних засобів і базуються здебільшого на порівнянні невідомих величин з відомими, при експертних методах часто відома величина відсутня. До того ж на точність експертних оцінок впливає багато чинників об'єктивного і суб'єктивного характеру, внаслідок чого виникають систематичні або випадкові помилки.

Систематична помилка – це помилка, що постійно повторюється в процесі даного визначення. Основною причиною її появи є недостатня або неправильна інформованість експертів. Зменшити її можна шляхом ознайомлення експертів з необхідною інформацією до початку роботи експертної комісії, а також обговорення, в процесі якого експерт одержує додаткову інформацію від фахівців-аналітиків або від інших експертів. Систематичну помилку можна визначити за величиною відхилення оцінки кожного експерта від середнього значення, одержаного в експертній комісії.

Випадкова помилка залежить від психофізіологічних особливостей

експерта (зібраності, впевненості у власній правоті, уважності). Вона зменшується при багаторазовій роботі людини у складі експертних комісій.

Існують такі види статистичних оцінок: оцінка за відхиленням від середнього значення оцінки експертної групи; оцінка об'єктивності експерта.

Оцінка за відхиленням від середнього значення оцінки експертної комісії ґрунтується на припущенні, що дійсним значенням групової експертної оцінки є саме середня оцінка. Тому чим менше відхилення індивідуальної експертної оцінки від групової, тим вищою визнається компетентність експерта.

Оцінку за відхиленням від середнього значення оцінки експертної комісії можна виражати сукупністю абсолютних відхилень (Δ), які розраховуються як різниця між груповою середньою оцінкою (x) та індивідуальною оцінкою (x_i):

$$\Delta = x - x_i.$$

Оцінка об'єктивності експерта – це оцінка здатності експерта до неупередженої оцінки конкретних зразків товарів. Це дуже важлива характеристика компетентності експерта, яка суттєво впливає на точність результатів групової експертної оцінки.

Тестові оцінки дозволяють за допомогою тестування визначити психолого-фізіологічні особливості експертів. Їх використовують для оцінки об'єктивності, кваліметричної та професійної підготовленості експерта. Тестування дозволяє оцінити особисті риси експерта, чого не можна зробити іншими методами. Недоліком даного методу можна вважати неможливість порівняти дані, одержані методом тестування, з даними, одержаними за допомогою будь-яких об'єктивних методів.

При складанні тестів необхідно дотримуватися таких вимог:

- експерт повинен розуміти постановку тестового завдання і умови, яким відповідає його розв'язання;
- імовірність випадкового вгадування розв'язку завдання повинна бути близькою до нуля;
- тестове завдання повинно мати точну відповідь;
- необхідно обґрунтувати наближеність тестового завдання і реальних завдань, які розв'язує експерт при оцінці якості продукції.

Оцінка кваліметричної підготовки експерта – це оцінка теоретичних знань методів оцінки показників якості продукції та вміння їх використовувати. Ця оцінка може проводитися шляхом усного або письмового контролю знань з використанням тестів.

Трохи складніше перевірити такі знання, як вміння використовувати різні типи оцінних шкал; визначати суб'єктивні вірогідності; розпізнавати достатню кількість градацій показника якості, який оцінюється.

Вміння використовувати різні типи шкал (порядку, відношень, інтервалів) дуже важливе, тому що досить часто експертні оцінки проводять методом рангового розташування певних властивостей товару (смак дуже солоний, солоний, невиразний, несолоний). Особи, які не володіють деякими видами шкал, не можуть брати участь в роботі експертних комісій. Наприклад, в оцінці якості продовольчих товарів не можуть брати участь особи, які не розпізнають смаки або мають високий поріг чутливості щодо основних смаків.

Вміння визначати суб'єктивні вірогідності – це здатність експертів оцінювати вірогідність настання певних подій. Особи, у яких таких здібностей немає, не можуть залучатися до експертиз, пов'язаних з прогнозуванням. Суб'єктивну вірогідність іноді називають суб'єктивною впевненістю.

Вміння розпізнавати достатню кількість градацій показника якості, який оцінюється, – це здатність експерта відчувати різницю в інтенсивності імпульсу, що викликає певне відчуття. Ця властивість обумовлена значною мірою чутливістю окремих органів чуття експерта. Основним показником, за допомогою якого можна виявити це вміння експерта, є мінімальний диференційний поріг відчуття. Така здібність експертів дуже впливає на точність індивідуальних і групових експертних оцінок.

Документальна оцінка – це оцінка експерта на підставі документів, що підтверджують його відповідність встановленим вимогам. Наприклад, компетентність експерта може бути підтверджена загальними відомостями, наведеними в *анкеті*: досвід – *копією трудової книжки*; професійна підготовка – *дипломом професійної освіти*; спеціальна підготовка – *атестатом* або *свідоцтвом* встановленого зразка про спеціальну підготовку; підвищення кваліфікації – відповідним *свідоцтвом*.

У необхідних випадках можуть бути представлені дані про науковий ступінь та наукові праці експерта, його участь в роботі різних конференцій, симпозіумів, нарад.

Документальні оцінки можуть бути лише доповненням до інших методів оцінки компетентності експертів і не відіграють самостійної ролі. Це обумовлено тим, що частина інформації, що є в документах, дублює інші оцінки. Крім того, документальна оцінка експерта не завжди корелює з його компетентністю. Так, кандидат в експерти може займати досить високе службове становище, але при цьому не мати індивідуальних здібностей до оцінки якості продукції (не володіти високою сенсорною чутливістю).

Комбінована оцінка передбачає використання різних методів оцінки компетентності експерта.

Розглянуті методи оцінки компетентності експертів мають свої переваги і недоліки. Їхнє сумісне використання дозволяє підсилити переваги та пом'якшити недоліки окремих методів.

5.4.2. Відбір і підготовка дегустаторів

Для того, щоб одержати достовірні результати при проведенні сенсорного аналізу, необхідно мати кваліфікованих спеціалістів.

За даними Д.Е. Тільгнера, перші методики відбору дегустаторів з'явилися у 1932 р. у США. У 1945 р. у Бостоні була відкрита перша приватна школа підготовки дегустаторів для фірм, які виготовляли харчові продукти. Відбір дегустаторів проводився на основі визначення їх здібностей сприймати смакові та запахові подразнення – за певний проміжок часу вони повинні були розпізнавати від 5 до 15 різноманітних смаків та запахів. Відібраних дегустаторів потім за спеціальними методиками навчали визначати

органолептичні показники якості харчових продуктів.

У Великобританії проблемами сенсорного аналізу почали займатися з 1945 року. Зараз дослідження в сфері сенсорного аналізу координуються Британським інститутом по стандартизації.

У Франції методи сенсорного аналізу якості харчових продуктів розробляються при Інституті біологічних проблем харчування і харчової промисловості в університеті Діжона. Методика відбору дегустаторів розроблена в цьому ж університеті у 1973 році. Вона включає такі випробовування кандидатів у дегустатори, як розпізнавання основних смаків, десяти запахів есенцій, визначення інтенсивності смаку окремих зразків харчових продуктів та інтенсивність штрихів штрихового коду.

З метою уніфікації сенсорного аналізу і оцінки якості харчових продуктів у багатьох країнах використовуються рекомендації Міжнародної організації по стандартизації (ISO) по контролю смакової чутливості дегустаторів (ISO–3972). В цих рекомендаціях викладені умови визначення порогів виявлення і розпізнавання чотирьох основних смаків. Для роботи використовують розчини кожного основного смаку, концентрація яких зростає у арифметичній або геометричній прогресії.

Всі методики засновані на принципі відбору дегустаторів з підвищеною сенсорною чутливістю. Підвищена сенсорна чутливість розглядається як професіонально важлива властивість дегустатора. Поняття про сенсорний мінімум введено у 1957 р. Д.Е. Тільгнером.

Сенсорний мінімум – це висока чутливість смакового, нюхового і кольорового аналізаторів дегустатора, висока тактильна чутливість пальців рук і ротової поверхні.

На основі багаторічних досліджень, проведених Д.Е. Тільгнером, був розроблений Польський державний стандарт PN–65/A–0421, в якому наведені умови визначення сенсорного мінімуму. Цей стандарт включає такі випробовування:

- тест на смаковий дальтонізм, ;
- встановлення індивідуальних порогів смакової чутливості;
- визначення порогів різниці смаку;
- розпізнавання запахів.

Однією з перших методик відбору дегустаторів стала методика, запропонована у 1972 році Г.Л. Солнцевою і Г.П. Динарієвою. В основу цієї методики був покладений метод визначення сенсорного мінімуму, запропонований у свій час Д.Е. Тільгнером.

У 1985 році був розроблений загальний стандарт для країн Східної Європи. Цей міжнародний документ можна розглядати як приклад розробки загального підходу до відбору дегустаторів. Але для практичного керівництва при проведенні відбору дегустаторів він не може бути використаний, оскільки в ньому відсутня головна методична ознака – критерії оцінок індивідуальних результатів як по окремим випробовуванням, так і по сумарному результату відбору. Стандарт також не дає можливості диференціювати рівень придатності дегустаторів, що пройшли відповідний відбір: чи можна даного дегустаторів

віднести до висококваліфікованого фахівця, чи до фахівця середнього рівня.

На думку Т.Г. Родіної та Г.А. Вукс проблеми відбору дегустаторів можуть бути вирішені методами психологічної діагностики, що використовуються в сфері психології праці при відборі спеціалістів різного профілю.

Під психологічним відбором розуміють науково обґрунтований допуск людей до певного виду діяльності на основі оцінки їхніх здібностей. До таких здібностей відносять:

- чутливість аналізаторів;
- уважність;
- пам'ять;
- мотиви поведінки;
- відношення до себе та інших людей;
- комунікативність.

Здібності, що забезпечують успішне оволодіння діяльністю, прийнято називати професіонально важливими здібностями (ПВЗ).

В психології праці розроблена система методичних прийомів, послідовне виконання яких забезпечує об'єктивність оцінки відносно придатності людини до того або іншого виду діяльності. Ця система складається з таких етапів дослідження:

- проведення аналізу діяльності і виділення суттєвих ПВЗ для даної спеціальності;
- вибір і розробка методичних прийомів вимірювання ПВЗ;
- розробка критеріїв для числової оцінки ступеню придатності осіб для виконання певного виду діяльності;
- визначення міри відповідності результатів відбору показникам успішної професіональної діяльності в реальній ситуації;
- встановлення показника надійності відбору, який виражається відтвореністю результатів відбору на тому ж контингенті претендентів.

В нашій країні робота дегустаторів не являється професійною у звичайному розумінні цього слова. Її можна визначити як одну з функцій технолога, майстра цеху, товаровознавця, лаборанта лабораторії виробничого підприємства, а також спеціалістів відомчого і позавідомчого контролю якості.

Робота дегустаційних комісій щодо проведення органолептичної оцінки якості харчової продукції та сировини строго регламентована різноманітними організаційними документами.

Всі необхідні знання та навички члени дегустаційних комісій одержують у процесі практичної роботи. Спеціальна підготовка дегустаторів не проводиться. Оскільки участь в роботі дегустаційної комісії, з точки зору адміністрації, обов'язкова в залежності від посади, то робота її членів не оплачується і морально не стимулюється. В той же час проведення сенсорного аналізу якості продукції вимагає від дегустатора певних знань і здібностей, які фактично не компенсуються, а також певної готовності.

Поняття готовності полягає в тому, що дегустатор повинен володіти певними навичками для виконання послідовних дій при огляді, опробуванні харчових продуктів, володіти сенсорною термінологією. Наприклад,

міжнародний стандарт ІМВ 99 вимагає від дегустаторів вершкового масла знання 38 специфічних термінів для характеристики смакових і запахових відчуттів.

В державних і міждержавних стандартах наводяться загальні вимоги щодо характеристик органолептичних властивостей продукції. Наприклад, для характеристики смаку більшості продуктів вимоги стандартів викладені загальними фразами: «смак і запах чисті, характерні для даного продукту». В таких умовах дегустатор повинен мати конкретні уявлення і відносно вимог діючого стандарту і відносно властивостей ідеального продукту, тобто дегустатор повинен, використовуючи певну товарознавчо-сенсорну термінологію, розкрити, що означають слова «смак і запах характерні для даного продукту».

Загальноприйнятими характеристиками результатів трудової діяльності робочих професій є точність, надійність, продуктивність.

Точність органолептичної оцінки встановити майже неможливо, оскільки немає об'єктивного еталона продукції з дійсною оцінкою, відносно якої можна визначити відхилення оцінок, виставлених дегустатором. Деякі дослідники вважають, що точність смакової картини харчового продукту можна встановити з допомогою газохроматографії. Але не дивлячись на те, що газохроматографи чітко реагують на окремі фізико-хімічні компоненти продукту, вони не можуть дати цілісної оцінки про смакові властивості харчових продуктів, а особливо про їхню смаковитість. Результати газохроматографії можуть доповнювати органолептичну оцінку, яку дають дегустатори, але не замінити її.

Надійність дегустатора пов'язана з тим, що при оцінці ідентичних зразків, він дає схожі оцінки. Термін надійність еквівалентний терміну відтворюваність.

Таким чином, дегустаційну діяльність можна характеризувати як пізнавальну, дослідницьку. Роботу дегустатора не можна строго регламентувати, вона характеризується високою самостійністю.

Разом з тим, у людини можуть фізіологічні та психологічні розлади смакової та нюхова чутливості й кольорового зору. Тому у претендентів на роль дегустаторів перевіряють наявність (відсутність) смакової агнозії, нюхової аносмії, та кольорового дальтонізму.

Смакова агнозія – це повна або часткова втрата смакових відчуттів. Такий розлад смакового рецептора іноді називають смаковим дальтонізмом. Для визначення смакової агнозії використовують розчини речовин, що являються еталонами основних чотирьох смаків в концентраціях, що значно перевищують порогові (табл. 5.10.).

Порядок представлення розчинів претендентам задається перед початком перевірки. Перед претендентами стоїть завдання: пробуючи по черзі кожен розчин, назвати його смак: солоний, кислий, солодкий, гіркий. Для дегустації беруть 6 склянок, наливають по 30 мл розчинів, при цьому в дві склянки можуть наливати один і той же розчин.

Таблиця 5.10. Концентрація розчинів, що використовують для перевірки на смакову агнозію

Смак розчину	Хімічна речовина	Концентрація, г/дм ³
Солоний	Натрію хлорид	5,0
Кислий	Винна кислота	0,2
Солодкий	Сахароза	20,0
Гіркий	Гідрохлорид хініну	0,0015

Якщо претендент не може характеризувати смак запропонованого розчину, то констатують наявність агнозії основного смаку і ця особа не допускається до всіх подальших перевірок.

Для визначення нюхової аносмії використовують розчини пахучих речовин і, також, як і у попередньому випадку, концентрації цих речовин значно перевищують порогові (табл. 5.11.).

Таблиця 5. 11. Концентрація розчинів, що використовують для перевірки нюхової аносмії

Розчини пахучих речовин	Концентрація розчинів
Тімол	0,1 г/см ³
Оцет	1,0 %
М'ятна олія	0,01 г/см ³
Етанол (спирт)	5,0 %

Перед претендентами стоїть завдання: нюхаючи по черзі кожен розчин, назвати його запах: тімол, оцет, м'ятна олія, етанол (спирт).

Перед початком роботи організатор випробовування пояснює претендентам, що нюхати розчини пропонується правою ніздрею, оскільки її прохідність вища, ніж у лівої, через своєрідну анатомічну будову носа. При цьому необхідно форсовано вдихати запах розчинів. Потім організатор знайомить претендентів із характерними ознаками запахів представлених речовин. Для перевірки беруть 6 пробірок, наливають по 10 мл розчинів, при цьому в дві пробірки можуть наливати один і той же розчин.

Якщо претендент на роль дегустатора не може назвати один із 4 запахів, то констатується нюхова аносмія і ця особа не допускається до всіх подальших перевірок.

Для визначення кольорового дальтонізму використовують поліхроматичні таблиці Е.Б. Рабкіна (1962), в яких подразнювачем зорових аналізаторів є кольорові плями, розташовані по мірі збільшення інтенсивності кольорового

тону. У зв'язку з тим, що методик визначення кольорової чутливості майже немає, досліджень по визначенню кольорової чутливості дегустаторів дуже мало.

У претендентів на роль дегустаторів, що пройшли перевірку на відсутність фізіологічних розладів смакового, нюхового й кольорового аналізаторів, далі визначають поріг виявлення і поріг розпізнавання основних смаків і запахів.

Порогом виявлення смаку вважається найнижча концентрація відповідного розчину смакової речовини, яку можна відрізнити від дистильованої води.

Поріг розпізнавання – це найнижча концентрація, яку можна розпізнати за смаком. Рівень розпізнавання смаку можна встановити за допомогою розчинів основних смаків різної концентрації (табл. 5.12).

Таблиця 5.12. Діагностичні концентрації смакових розчинів для оцінки рівнів розпізнавальної смакової чутливості

Речовина	Концентрація розчинів смакової речовини (г/см ³) залежно від рівня розпізнавальної смакової чутливості			
	4 (відмінний)	3 (добрий)	2 (задовільний)	1 (незадовільний)
Сіль	0,5	0,75	1,0	1,5
Винна кислота	0,025	0,040	0,05	0,09
Сахароза	3,0	3,5	5,2	6,5
Гідрохлорид хініну	0,0003	0,0005	0,0007	0,00095

Для визначення порогів виявлення і розпізнавання запахів та встановлення рівнів розпізнавальної нюхової чутливості використовують ті ж самі речовини, що і для виявлення нюхової аносмії, але в інших концентраціях (табл. 5. 13.).

Для успішної роботи дегустатора він повинен володіти сенсорною термінологією, мати певний обсяг “смакового словника”.

Під обсягом “смакового словника” дегустатора розуміють кількість специфічних слів, які дегустатор знає і використовує, оцінюючи смак продукту.

Для оцінки обсягу “смакового словника” дегустатора використовують методику, суть якої полягає в тому, що претендентам на роль дегустатора пропонують 10 проб продуктів різних найменувань (10 різних соків, 10 різних кондитерських виробів), смак яких вони повинні характеризувати. За індивідуальний індекс обсягу “смакового словника” приймається середня арифметична кількості не співпадаючих слів, що використовувалися претендентами для характеристики смакової властивості даних продуктів.

Таблиця 5.13. Діагностичні концентрації запахових розчинів для оцінки рівнів розпізнавальної нюхової чутливості

Речовини	Концентрація розчинів запахової речовини залежно від рівня розпізнавальної нюхової чутливості			
	4(відмінний)	3 (добрий)	2 (задовільн.)	1 (незадовіл.)
Тімол, г/см ³	4:10 ⁴	8:10 ⁴	15:10 ⁴	20:10 ⁴
Оцет, %	0,007	0,010	0,025	0,060
М'ятна олія, г/см ³	5:10 ⁴	8:10 ⁴	14:10 ⁴	22:10 ⁴
Етанол (спирт), %	0,04	0,08	0,20	0,60

Але наведена методика не може бути стандартизована з метою професійного відбору дегустаторів. Оцінка обсягу “смакового словника” ситуативна і визначається конкретним видом продукту, досвідом дегустатора і дегустаційної комісії в цілому. Цю методику можна використовувати при відборі дегустаторів як додаткову.

Претенденти на роль дегустаторів, що пройшли всі тестові відбори, ще не являються професійними фахівцями, що можуть кваліфіковано проводити аналіз якості продукції. З цими особами необхідно проводити навчання. Існують програми загальної і специфічної підготовки.

Загальна підготовка направлена на вдосконалення чутливості дегустатора.

Специфічна підготовка пов'язана з опануванням дегустаторами особливостей проведення органолептичного аналізу конкретних продуктів, вивченням методів дослідження і прогнозуванням споживчих оцінок.

Підвищити точність органолептичних оцінок, які дають дегустатори харчовим продуктам, покращити взаєморозуміння між фахівцями може використання точної і однозначної термінології. Необхідно, щоб робітники, що обслуговують різні етапи виробництва продукції – спеціалісти, майстри, технологи – характеризували органолептичні властивості продукції тими ж термінами, які використовують дегустатори при оцінці готової продукції; щоб робітники різних комбінатів і лабораторій, хіміки, технологи, дегустатори розуміли й трактували терміни, які вони використовують у своїй професійній діяльності, однозначно. З цією метою доцільно було б розробити для всіх однотипних продуктів каталоги термінів, якими можна описувати органолептичні властивості та особливості цих товарів.

Підготовка і навчання дегустаторів має на меті не тільки вдосконалення здібностей дегустаторів як вимірювального пристрою, але й розвиток здібностей вдосконалювати і моделювати органолептичні властивості виробів особливо в процесі розробки нових товарів, враховуючи споживчі оцінки.

Вивчення споживчих оцінок. Харчова промисловість може мати великі вигоди, якщо буде виводити на ринок ту продукцію, яка потрібна споживачам, а значить користується у них попитом і не буде довго затримуватися на прилавках магазинів. З цією метою дегустаційні комісії, що працюють на

виробничих підприємствах, повинні володіти інформацією про споживчі оцінки цієї чи однорідної продукції. При вивченні споживчих оцінок може бути поставлена різна мета. Частіше за все споживчі оцінки використовують для вивчення прийнятності і споживчих переваг, для виявлення задоволеності харчовими продуктами, для вивчення перспектив їх споживання тощо.

При вивченні споживчих оцінок треба розрізнити вивчення споживчих переваг і вивчення прийнятності товару.

Вивчення споживчих переваг використовують для виявлення суб'єктивної реакції споживача на вибір товару при наявності асортименту аналогічних товарів, тобто товарів, що мають теж саме функціональне призначення.

Вивчення прийнятності товару направлене на виявлення мотивів і дій споживача при купівлі товару.

Якщо на перевагу можуть вплинути такі чинники як думка сусідки, релігійні звичаї, звички тощо, то прийняття товару змінюється залежно від соціального та культурного рівня життя споживача.

На поведінку споживача в процесі вибору товару впливає безліч чинників і їхній вплив важко визначити кількісно. При вивченні споживчих оцінок найчастіше використовують анкетне опитування. При розробці таких анкет треба враховувати і характеристику споживача і характеристику товару.

Загальна характеристика товару повинна включати такі ознаки:

- доступність;
- ступінь використання;
- зручність використання;
- ціна;
- безпечність і харчова цінність;
- надійність;
- стабільність і умови зберігання;
- органолептичні властивості та ін.

При характеристиці споживача слід звертати увагу на такі ознаки:

- місцеві звички;
- національні традиції;
- вік, стать, соціально-економічне положення;
- релігійні традиції;
- психологічна мотивація: символіка, реклама;
- фізіологічна мотивація: спрага, голод, хвороби та ін.

Споживчі оцінки слід враховувати не тільки в тому випадку, коли підприємство зацікавлене в задоволенні смаків споживачів, але і з метою розвитку цих смаків.

Оцінювати і прогнозувати перспективу споживчих оцінок, а також прогнозувати поведінку споживача навіть тоді, коли в анкеті наводяться занадто певні відповіді, досить важко. Справа в тому, що не можливо бути впевненим в тому, що в майбутньому споживач буде поступати так, як він про це відповів на запитання анкети. Завжди існує ступінь ризику, який не прогнозується при використанні результатів аналізу ринку. Тому розробляючи перспективні плани вдосконалення якості товарів, треба мати на увазі так звані

правила Петерсона:

1. Не міняти товар доти, доки він не пройшов випробування на ринку.
2. Не вводити додаткові властивості в продукт, який добре реалізується на ринку.
3. Розробляти і постійно вдосконалювати свої товари, які займають на ринку лідируюче положення.
4. Намагатися супроводжувати свій товар постійним вдосконаленням сервісу.
5. Розробляти і виводити на ринок нові товари тільки після того, як на них одержані позитивні відгуки споживачів.

Все це говорить про те, що програма роботи дегустаційних комісій зі споживачами може включати рішення таких питань.

1. Яку якість повинен мати товар, щоб його захотів купити споживач?
2. Наскільки допустимі відхилення по споживним властивостям при зберіганні високої придатності товару виконувати свої функціональні властивості?
3. Наскільки для споживача важливі органолептичні властивості у порівнянні з іншими (наприклад, з безпекою, біологічною та енергетичною цінністю)?
4. Яка максимальна ціна, яку захоче платити споживач за товар?

Вивчаючи споживчі оцінки, дегустаційна комісія виробничого підприємства за допомогою реклами повинна розповсюджувати інформацію, яка б допомагала формувати стиль, смак і тенденції споживання високоякісних товарів.

Чинники, що впливають на результати сенсорного аналізу

Точність результатів, одержаних за допомогою будь-якого органолептичного методу, залежить від способу виконання вимірювань. При використанні різних методів (бального, розведення, парного і трикутного зіставлення) може бути забезпечена висока точність оцінки і виявлена навіть незначна різниця в якості товарів. У той же час будь-який з цих методів може дати і неточні результати. Все залежить від методики дослідження.

Наведені в попередніх розділах методи сенсорного аналізу гарантують високу точність і об'єктивність результатів тільки тоді, коли використовувалася правильна методика. Вміння і здатність до виконання сенсорного аналізу залежить від таких причин:

- індивідуальна різниця між сенсорними здібностями оцінювачів (деякі особи мають постійно високу сенсорну чутливість органів чуттів);
 - різниця між видами і силою імпульсів, які можуть специфічно діяти на різних людей;
 - різниця в часі та умовах проведення аналізу.

Індивідуальні особливості. Брати участь у сенсорному аналізі можуть

далеко не всі люди, оскільки тут вирішальне значення мають індивідуальні здібності.

Кожна особа має притаманні тільки їй особливості, такі, як структура носової раковини, надзвичайно тонка чутливість смакових цибулинок або колбочок, що сприймають кольорові відтінки. Скоріше за все, існують поки що не до кінця з'ясовані індивідуальні особливості окремих людей, що виявляються завдяки своєрідному поєднанню специфічних клітин у корі головного мозку. На основі органолептичних властивостей, притаманних кожній людині, певні особливості сприйняття різних подразнень можуть розвиватися протягом усього життя. Надзвичайна здатність розпізнавати різні відтінки кольорів або різноманіття запахів і смаків за певних умов може стати основою для формування висококваліфікованого спеціаліста сенсорного аналізу. Навпаки, несприятливі умови призведуть до гальмування розвитку цих задатків.

Аналіз даних спеціального експерименту, в якому визначався вплив компетентності дегустаторів на результати їх сенсорної оцінки, показав, що дегустатори з високим рівнем компетентності характеризуються:

- тенденцією давати більш суворі оцінки при визначенні якості товарів;

- більш високою надійністю сенсорних оцінок;

- більшим арсеналом термінів сенсорних показників, що дозволяє їм багатогранно описувати продукти, що запропоновані для оцінки;

- меншою силою конформних реакцій, тобто їх висновки більш незалежні.

Добір комісії. Залежно від ступеня підготовки і кваліфікації учасників комісії органолептичного аналізу можуть бути аналітичного або споживчого типу. Останній тип комісії не потребує учасників зі спеціальною підготовкою, незважаючи на те, що при доборі необхідно дотримуватися певних правил. До складу споживчої комісії можна запросити будь-якого споживача, за винятком осіб, які знають оцінюваний товар або знають, з якою метою проводиться оцінка якості даного товару.

Добір членів аналітичної комісії вимагає більш детальної перевірки кандидатів. При цьому вони повинні пройти певне навчання. Більшість вчених-аналітиків вважають, що не варто створювати постійну комісію універсальних експертів, тому що оцінка якості кожного товару являє собою окрему проблему. Безумовно, деякі експерти можуть брати участь в роботі різних комісій, але це може бути обумовлено тільки їхньою високою сенсорною здатністю до виконання такої роботи.

При доборі експертів необхідно мати на увазі, що до складу такої комісії повинні входити особи, що мають добре розвинуті органи чуттів. В основі такого добору повинні лежати три критерії:

1. Величина порога різниці імпульсу, тобто мінімальна різниця в інтенсивності імпульсу, яку може розпізнати даний кандидат.

2. Сталість результатів оцінок даного кандидата, тобто здатність даної особи одержувати повторювані результати своїх оцінок.

3. Збіг оцінок даного кандидата із середньою оцінкою усієї комісії.

Претендент не повинен прагнути до завищення або заниження оцінок. Цей критерій має менше значення у порівнянні з двома попередніми.

Добір, як правило, проводять за допомогою трикутного методу. Кожен кандидат одержує 3 проби, дві з яких ідентичні. Оцінювач повинен впізнати ідентичні проби. Цю оцінку проводять сім разів, і кандидат, який дав 5 або більше правильних відповідей, придатний для роботи в аналітичній комісії.

При доборі дегустаційної комісії необхідно враховувати такі чинники, як мотивація поведінки дегустатора, вплив голоду, вплив авторитету.

Вплив мотивів поведінки дегустатора. Під мотивацією поведінки дегустатора розуміють психологічні причини, що впливають на його дії. Під впливом певних мотивів дегустатор може завищувати (знижувати) оцінки представлених проб продуктів. Мотивації можуть бути обумовлені потребами дегустатора, почуттям відповідальності, порядністю, сумлінністю. Вплив цього чинника контролювати важко. Для зниження мотивацій рекомендується проби, що представляються на дегустацію шифрувати, вводити різні вимоги щодо регламенту роботи дегустаційної комісії.

Вплив голоду. Зміна позитивної оцінки проби, що представляється на дегустацію, залежно від стану організму дегустатора називається **алестезією**. Такі зсуви від приємного до неприємного виникають по відношенню до деяких смаків і запахів їжі після того, як відбулося насичення організму їжею. Зсув від неприємного до приємного по відношенню до тих самих смакових і запахових компонентів відбувається під впливом голоду. Результати багатьох досліджень говорять про те, що почуття голоду суттєво підвищує чутливість до солодкого.

Вплив авторитету. Деякі дегустатори намагаються ототожнити свої оцінки з оцінками члена комісії, який, за їхньою думкою, найкомпетентніший. Цей вплив можна частково зменшити, якщо починати обговорення результатів дегустації з опитування дегустаторів, що займають більш низьке службове положення.

Умови проведення аналізів. На дегустатора, а значить, і на результат його роботи суттєво впливають зовнішні умови. Тому при проведенні сенсорного аналізу необхідно створювати однотипні об'єктивні умови і звертати увагу на такі чинники:

- навколишні умови (температура і вологість повітря, освітленість тощо);
- розмір і температура проби, вигляд і розмір посуду і т. ін.;
- швидкість проведення аналізу, способи освіження порожнини роту.

Лабораторія сенсорного аналізу. Для того, щоб виявити мінімальну різницю в якості харчових продуктів, необхідна напружена увага і велике зосередження. Тому в лабораторії повинні створюватися умови, які б відповідали затвердженим вимогам і полегшували виконання непростой роботи. В лабораторії сенсорного аналізу необхідно:

- дотримуватись тиші і не допускати появу умов, які б відволікали увагу експертів;
- не допускати спілкування експертів під час проведення аналізів;

- забезпечити оптимальні умови для проведення аналізів.

Все, що відволікає увагу експертів при виконанні роботи, зменшує точність оцінки і збільшує імовірність помилки.

Лабораторію сенсорного аналізу треба відокремлювати від інших приміщень тамбуром, щоб туди не проникали шуми та запахи із сусідніх приміщень.

Для кожного експерта в лабораторії необхідно обладнати індивідуальне робоче місце, де він міг би зручно влаштуватися під час роботи. Ширина кожного робочого місця повинна бути близько 1 м, глибина 55 см, що дозволить зручно розмістити проби та переставляти їх у разі необхідності. Щоб у процесі роботи експерти не заважали один одному і не обмінювалися думками щодо оцінки товару, між робочими місцями встановлюють перегородки. Робочі місця по можливості необхідно розташовувати вздовж стіни, що відділяє лабораторію від підсобного приміщення, де готуються проби товару. У спеціалізованих лабораторіях у цю стіну вмонтовано поворотні столики, на які ставлять зразки і, обертаючи їх на 180°, подають зразки оцінювачам.

Вентиляція і температура в лабораторії. У лабораторії сенсорного аналізу повітря має бути свіжим і в приміщенні не повинно бути сторонніх запахів, що могли б спотворити результати аналізу. Для забезпечення постійного обміну повітря в лабораторії необхідно передбачити вентиляцію, але вона повинна працювати безшумно. Справа в тому, що навіть незначні функціональні порушення, викликані недостатнім надходженням кисню в організм, знижують збуджуваність нервових клітин. Температура повітря в лабораторії також впливає на чутливість органів смаку і нюху. Встановлено, що підвищення температури в приміщенні понад 36°C значно знижує збудливість рецепторів смаку. При температурі нижче 15°C спостерігалися труднощі з виявленням різниці інтенсивності запахів і солоного смаку. Тому в холодний і жаркий періоди року приміщення для сенсорного аналізу слід обладнувати кондиціонерами.

Освітленість робочих місць і лабораторії. Освітленість проб, поданих для оцінки, повинна бути рівномірною. Результати оцінок значною мірою залежать від властивостей світла. При визначенні кольору інтенсивність освітлення повинна бути 30–50 лк. Склад світла повинен бути таким, щоб природне забарвлення зразка зберігалось незмінним. Це особливо важливо, якщо у процесі оцінки якості необхідно порівнювати кольори зразків, а також якщо у відтінках кольору треба встановити відмінності, котрі з'являються під час зберігання або під впливом пакувальних матеріалів. Вікна сенсорної лабораторії повинні виходити на північ, а площа їх має бути більше 35 % від площі підлоги. Лабораторії частіше за все освітлюються штучним світлом, оскільки інтенсивність природного освітлення протягом дня змінюється. Але, щоб не відбувалося спотворення кольору оцінюваного зразка товару, необхідно використовувати освітлювальні прилади, які б давали світло ідентичне денному. Найкраще оцінювати колір зразків при розсіяному денному світлі у хмарний день. Таке освітлення можна одержати за допомогою флуоресцентних

ламп денного світла. Але відтінки кольору при такому освітленні більш холодні, ніж при звичайному електричному світлі.

Робочі місця експертів, стіни лабораторії бажано фарбувати у світлі тони: білі, кремові, світло-сірі.

Крім загального розсіяного освітлення усього приміщення, кожне робоче місце експерта повинно мати лампу освітлення, яка знаходиться на відстані 60 см над зразками. Ця лампа повинна давати розсіяне світло і мати спеціальні пристрої для заміни світлових фільтрів, якщо виникатиме необхідність.

Посуд, яким користуються при підготовці проб для аналізів і безпосередньо при проведенні аналізів, повинен відповідати певним вимогам. Він не може мати ні смаку, ні запаху, він не повинен вступати в хімічну взаємодію з компонентами продукту. Тому для сенсорного аналізу непридатний посуд із сталі, алюмінію, олова, латуні і навіть дерева. Лабораторний посуд варто виготовляти з найбільш нейтральних матеріалів: нержавіючої сталі, срібла, фарфору і скла. Посуд, у якому подають зразки для оцінки, повинен бути однорідний за формою, кольором, зовнішнім виглядом, тому що навіть незначні відхилення цих параметрів можуть вплинути на результати аналізів.

Лабораторний посуд ретельно миють гарячою водою, декілька разів полощуть у чистій воді і висушують при високій температурі, щоб ліквідувати сторонні запахи.

Стан організму. Фізичний і хімічний стан організму, вік, звички значною мірою впливають на хід сенсорних явищ. Хороший стан здоров'я – необхідна умова хорошої сенсорної здатності органів чуттів.

На смакову чутливість дегустатора впливають різні захворювання. Ушкодження язика призводить до зниження чутливості до солоного і солодкого смаків. Сприйняття кислого і гіркого смаків погіршується у дегустаторів, що мають протези зубів верхньої щелепи.

Будь-яке захворювання суттєво впливає на результати оцінки смаку і запаху. Тому при відборі дегустаторів в анкету потенційного дегустатора рекомендується включати і питання щодо стану його здоров'я (додаток В). Для організаторів дегустації дані такої анкети можуть стати джерелом інформації для більш точного і правильного відбору майбутніх дегустаторів.

Експерти не повинні мати функціональних порушень організму, обумовлених неправильним харчуванням або іншими причинами. Навіть незначне захворювання носа або ротової порожнини суттєво впливає на результати визначення смаку і запаху. За 1–2 години до початку роботи треба утримуватися від куріння, а аналітикам-спеціалістам взагалі не слід курити.

Під час проведення сенсорного аналізу бажано контролювати свої емоції. Відомий французький дегустатор він рекомендував «працювати у стані повного фізичного і психічного спокою і зберігати ідеальні умови, які дозволять зосередитися і розмірковувати».

Високі вимоги, що висуваються до експертів, вимагають від них додержання умов, необхідних для ідеального функціонування органів чуттів. Це потребує від них великої внутрішньої дисципліни; необхідності постійно вести здоровий спосіб життя; тримати зуби у доброму стані, чистити їх

нейтральними пастами або порошками; додержуватися принципів гігієни і культури харчування. Не можна користуватися парфумами, пахучими милами і кремами. Використання парфумів з різким ароматом не тільки заважатиме роботі самого експерта, а може звести нанівець роботу всієї експертної комісії.

Перед тим, як почати оцінку зразків, треба вимити руки з милом без запаху, декілька разів прополоскати їх у проточній теплій воді й висушити в потоці нагрітого повітря.

Дегустатор повинен бути поміркованим у харчуванні. Йому необхідно обмежувати вживання приправ, прянощів, а напередодні визначення якості товарів узагалі не вживати такі продукти, як часник, цибуля, гірчиця, хрін, чорний і червоний перець, солодощі, а також надзвичайно кислі й концентровані страви і напої. Додержуючись цих правил, можна довго зберігати високу чутливість своїх органів чуттів.

При споживчих оцінках, коли на дегустацію подається 2–3 зразки, проби можна ковтати. При проведенні аналітичних аналізів, коли за один день експертам доводиться визначати якість декількох десятків зразків, проби пропонують не ковтати, а видаляти їхні залишки з порожнини рота. Це пов'язано з тим, що враження від продукту дегустатор повною мірою одержує при його нюханні й зіткненні проби з язиком. Тому немає необхідності ковтати проби, бо ні в стравоході, ні в горлі немає рецепторів, що сприймають відповідне подразнення.

Відновлення чутливості органів чуттів. Чутливість органів чуттів знижується під впливом фізіологічної і розумової втоми, а також при адаптації до даного імпульсу. Певною мірою цього можна уникнути шляхом обмеження кількості проб, перервами в роботі та відновленням чутливості аналізаторів шляхом полоскання ротової порожнини кип'яченою водою з температурою 36–37°C або прожовування шматочка не дуже свіжого пшеничного хліба. Хорошим засобом відновлення відчуття є міцний чай, який рекомендується використовувати при визначенні смаку м'ясних продуктів, вершкового масла, жирів. Використання інших речовин і продуктів для відновлення чутливості органів чуттів більшість дослідників не рекомендують, оскільки всі продукти мають специфічний смак і запах, який може спотворити результати аналізів.

Кількість проб у серії. Цілком зрозуміло, що чим більше проб товарів треба оцінити за певний проміжок часу, тим менша точність оцінок. Тому необхідно обмежувати кількість зразків, що подаються на одне засідання експертної комісії. Це залежить від продукту, кількості показників, які треба визначити, і точності, яку бажано одержати при даному аналізі. Для кожного продукту на основі експериментальних досліджень треба встановлювати максимальну кількість проб для оцінки. Наприклад, для спиртних напоїв – не більше 4–5 підряд оцінюваних зразків, для олій, маргарину, цукру – не більше 4 зразків.

Одержання постійних високоточних результатів при великій кількості проб може бути результатом надзвичайної зацікавленості оцінювачів поставленим перед ними завданням, чого не можна чекати від будь-якої комісії.

Послідовність подання проб. Проби продуктів повинні подаватися за

принципом зростання інтенсивності імпульсу. Так, спочатку повинні досліджуватися проби з тонким, ніжним запахом, а потім з більш інтенсивним. Те саме можна сказати і щодо інтенсивності смаку. Крім того, при визначенні смаку треба додержуватися і певної послідовності його видів. Не варто подавати для оцінки спочатку солодку або гірку пробу, а потім кислу, а також гірку пробу перед солодкою. При дегустації вин спочатку подають витримані вина, потім – напівсолодкі, а вже потім – солодкі. На смак вина впливає також те, який продукт оцінювався перед ним. Вино буде здаватися більш витриманим, якщо його подають після солодкого продукту або після твердого сиру. Тут спостерігається явище контрастного смаку.

Якщо дегустатори спочатку оцінюють пробу більш інтенсивну за запахом і смаком, то їм потім важко відчутти ніжні відтінки аромату наступної проби, тому що органи чуттів, збуджені більш сильним імпульсом, швидко втрачають чутливість і реагують тільки на дію інтенсивніших імпульсів. Тому розташування проб відповідно до зростання інтенсивності імпульсу необхідно взяти за правило при сенсорному аналізі усіх продуктів. Це стосується не тільки смаку й запаху, але й інших показників. Наприклад, консистенція сиру здається більш м'якою, якщо його оцінюють у серії твердих сирів, і більш твердою – в серії відносно м'яких сирів. «Контрастні ефекти» спостерігаються тоді, коли яка-небудь проба значно відрізняється від інших проб даної групи за якістю.

В усіх випадках, коли треба одержати результати з високим ступенем точності, необхідно спочатку провести попередню оцінку зразків і виділити з даної проби зразки, що суттєво відрізняються від усієї партії за якістю. Це дає можливість розпізнати навіть незначну різницю в якості практично всіх зразків і дати їх правильну оцінку. Кожному експерту бажано пропонувати проби в іншій послідовності.

Вплив першої проби. Експериментальним шляхом встановлено, що перша проба може помітно вплинути на оцінку наступних проб. Наприклад, перша проба витриманого вина завжди здається більш кислою, ніж наступні. Таке явище спостерігається при оцінці фруктових соків, пива (ступінь гіркоти), копченої риби (ступінь солоності). Повторне випробування того самого зразка не завжди допомагає перебороти перше враження. Щоб зменшити вплив першої проби, варто при дегустаціях завжди подавати першою пробу, що не належить до серії оцінюваних проб і подається тільки для того, щоб настроїти органи чуттів експерта. Як правило, тільки після випробування 1–2 проб органи чуттів набувають максимальної чутливості.

Розмір проби. Експертові повинна бути запропонована свобода у виборі кількості продукту, яка йому необхідна для проведення аналізу. Але, як правило, усім членам комісії подають однакові за розміром проби. Часто розмір натуральної проби обмежений, особливо при оцінці м'ясних продуктів, птиці і риби.

При оцінці смаковитості молока проба може бути близько 10 мл, пива – близько 30 мл. Якщо при визначенні сенсорних здібностей експерта перед ним ставиться завдання розташувати в певній послідовності чисті розчини смакових речовин, то для однієї проби береться 6–8 мл розчину. Кількість повторів

залежить від концентрації проби, величини порога різниці смаку, що використовується у даній серії, і кількості проб у серії. Бажано, щоб розмір порції при визначенні смаку був однаковий.

При використанні методу послідовності кількість продукту повинна бути достатньою для багаторазового порівняння проб і повторної перевірки аналізу. При обмеженій кількості проб зменшується точність оцінки.

Загальна кількість продукту, необхідна для проведення сенсорного аналізу, залежить від кількості показників, які будуть визначатися, кількості повторів проб, що подаються на одне засідання комісії, кількості експертів, а також від методу оцінки, який збираються використати.

Висновки.

1. Органолептичні методи оцінки показників якості товарів ґрунтуються на аналізі відчуттів, які сприймаються органами чуттів людини. умови визначення сенсорного мінімуму включають такі випробовування: тест на смаковий дальтонізм; встановлення індивідуальних порогів смакової чутливості; визначення порогів різниці смаку; розпізнавання запахів.

2. Сенсорна пам'ять – це здатність запам'ятовувати і розпізнавати різні імпульси та враження. Для того, щоб постійно правильно оцінювати якість продукції, в пам'яті необхідно не тільки утримувати існуючу інформацію, а й порівнювати її з тією, що надходить у період практичної роботи.

3. Методи споживчої оцінки частіше за все мають за мету перевірку реакції споживачів на нові різновиди товарів, при виробництві яких змінилася загальноприйнята рецептура або деякі технологічні параметри. Для досягнення цієї мети створюються численні комісії, до складу яких входять звичайні споживачі нового товару.

Питання для обговорення і самоперевірки

1. *Дайте визначення, класифікацію та характеристику лабораторних методів оцінки якості харчових продуктів і кормів.*

2. *Переваги і недоліки лабораторних методів оцінки якості харчових продуктів і кормів.*

3. *Яка різниця у значенні термінів «органолептична оцінка якості» і «сенсорний аналіз»?*

4. *Які показники визначаються у процесі сенсорного аналізу харчових продуктів і кормів?*

5. *Переваги і недоліки сенсорного аналізу якості харчових продуктів і кормів.*

6. *Яке значення в комплексній оцінці якості харчових продуктів і кормів має встановлення кореляції між показниками, що визначаються лабораторними і сенсорними методами?*

7. *Яку роль у житті людини відіграють органи чуттів?*

8. *Що собою являє аналізаторна система людини?*

9. Як відбувається сприйняття подразнень аналізатором?
10. Які властивості мають аналізатори?
11. Яку роль в аналізі подразнень відіграє рецепторний відділ?
12. Дайте характеристику рівнів відображення навколишнього світу нервовою системою людини.
13. Яку роль відіграє пам'ять у сенсорному аналізі?
14. Що таке відчуття? Які існують пороги відчуттів і що вони характеризують?
15. Які відчуття сприймає людина за допомогою своїх аналізаторів?
16. Дайте характеристику властивостей органів чуттів (вразливість, чутливість, адаптація, втомлюваність, сенсорна пам'ять).
17. Які фактори впливають на чутливість органів чуттів людини?
18. Яку роль у житті людини відіграє смак?
19. Чим відрізняються між собою поняття «смак» і «смаковитість» продовольчих товарів?
20. У чому полягає сутність процесу формування смаковитості продукту?
21. Який орган виконує роль сприймаючого відділу смакового аналізатора? Топографія смакових сосочків на поверхні язика.
22. Яку роль відіграє слина у процесі сприйняття смаку?
23. Які фактори впливають на результати визначення смаку продукту?
24. Дайте характеристику таким явищам, як суперництво смаків, маскування та компенсація смаку, смаковий контраст, смакова гармонія. Яку роль вони відіграють при сенсорному аналізі харчових продуктів?
25. Дайте характеристику суб'єктивних і об'єктивних розладів смаку.
26. Які ви знаєте теорії сприйняття смаку? У чому їхня сутність?
27. Дайте характеристику основних смаків.
28. Яку роль відіграють смакові відчуття у визначенні якості продовольчих товарів?
29. Яке значення у житті людини має запах?
30. Будова органа нюху та механізм сприйняття запаху.
31. Чому при визначенні запаху харчові продукти треба нагрівати?
32. Які фактори впливають на чутливість органа нюху?
33. Які запахові аномалії зустрічаються у людей?
34. Розкрийте сутність теорій сприйняття запаху.
35. Розкрийте сутність класифікації запахів, запропонованої Крокером і Гендерсоном. Чому вона, на вашу думку, не застосовується у сенсорному аналізі?
36. Яка класифікація запахів найбільшою мірою підходить для сенсорного аналізу якості харчових продуктів?
37. Чим відрізняються поняття «запах», «аромат», «букет»?
38. Яку роль відіграє запах в оцінці якості продовольчих товарів?
39. Які фактори суттєво впливають на результати визначення запаху?

40. Значення органа зору в житті людини.
41. Будова органа зору і роль окремих відділів зорового аналізатора у сприйнятті зорового відчуття.
42. Які функції виконує зір людини?
43. Дайте характеристику основних властивостей зорового аналізатора (константність, трансформація, акомодация).
44. У чому полягає сутність трикомпонентної теорії кольорового зору?
45. Дайте характеристику основних понять кольорового зору (колірний тон, насиченість і яскравість кольору, одночасний і послідовний контрасти).
46. Які умови можуть забезпечити правильне сенсорне сприйняття кольору?
47. Яку роль відіграє колір продуктів у визначенні їх якості?
48. Роль слуху і дотику в житті людини.
49. Будова слухового аналізатора та механізм сприйняття звуку.
50. Дайте характеристику основних властивостей слуху (гострота, поріг чутності, звуковий дискомфорт).
51. Дайте характеристику органів дотику людини.
52. Які органолептичні показники сприймаються органами дотику?
53. Роль органів слуху і дотику в сенсорному аналізі.
54. Які речовини обумовлюють солодкий смак харчових продуктів?
55. Як цукри відрізняються за ступенем солодкості?
56. Дайте характеристику речовинам, що надають харчовим продуктам кислий смак?
57. Які властивості харчовим продуктам надають алкалоїди і дубильні речовини?
58. Які барвні речовини відносяться до групи натуральних барвників?
59. Як по забарвленню мускульної тканини м'яса можна встановити ступінь його свіжості?
60. Чим зумовлене різноманітне забарвлення шкіри риб?
61. Які речовини природного походження зумовлюють аромат більшості продовольчих товарів?
62. Які групи речовин формують консистенцію більшості харчових продуктів?
63. Яку роль у формуванні консистенції продуктів відіграють згушувачі, піноутворювачі, емульгатори, стабілізатори?
64. У чому сутність споживчих методів сенсорного аналізу?
65. Яких умов необхідно дотримуватися при створенні дегустаційної комісії для споживчої оцінки якості товарів?
66. Яких правил необхідно дотримуватися при складанні анкети для споживчої оцінки?
67. У чому сутність парного і трикутного методів дослідження?
68. У чому сутність аналітичних методів сенсорного аналізу?

69. Для яких цілей частіше за все використовують метод розведення?
70. У чому сутність бальної оцінки якості товарів?
71. Яких вимог треба дотримуватися при розробці бальної системи оцінки якості товарів?
72. З якою метою встановлюються коефіцієнти вагомості окремих показників?
73. Які недоліки мають окремі існуючі бальні системи оцінки якості товарів?
74. У чому сутність експертного методу визначення якості продукції?
75. Назвіть основні етапи та операції експертного методу оцінки якості.
76. Які риси важливі при оцінці компетентності експертів?
77. Які існують методи визначення компетентності експертів?
78. Дайте характеристику евристичних методів оцінки компетентності експертів.
79. Дайте характеристику тестових методів оцінки компетентності експертів.
80. Дайте характеристику документальних методів оцінки компетентності експертів.
81. Що таке сенсорний мінімум?
82. Які здібності людини визначають у процесі психологічного відбору фахівців?
83. Що таке смакова агнозія, як її можна визначити?
84. Що таке нюхова аносмія, як вона визначається?
85. Що таке поріг виявлення смаку та поріг розпізнавання смаку?
86. Чим викликана необхідність вивчення дегустаторами споживчих оцінок?
87. Яких правил необхідно дотримуватися, розробляючи програму вдосконалення якості продукції?

Список використаної літератури

1. ДСТУ 3021–95. Випробовування і контроль якості продукції. Терміни та визначення. – Введ. з 01.01.1996.
2. ДСТУ 3230–95. Управління якістю та забезпечення якості. Терміни та визначення. – Введ. з 01.07.1996.
3. ДСТУ 2925–94. Якість продукції. Оцінювання якості. Терміни та визначення. – Введ. з 01.01.1996.
4. Директива Ради Європи 2001/110/ЕС від 20 грудня 2001 року відносно меду.
5. Директива Ради 2002/32/ЕС від 07.05.2002 про небажані речовини для годівлі тварин.
6. Директива Комісії 2002/72/ЕС від 06.08.2002 щодо пластикових матеріалів та предметів, які призначені для контактування з харчовими продуктами.
7. Директива 98/83/ЕЕС від 03.11.1998 щодо якості води, призначеної для споживання людиною.
8. Директива Ради 2001/82/ЕС від 06.11.2001, Кодекс Співтовариства щодо ветеринарних лікарських препаратів.
9. Директива Ради 96/22/ЕС від 29.04.1996 про заборону використання при вирощуванні тварин деяких речовин, які мають гормональну або тиреостатичну дію, а також бета-агоністів.
10. Директива Ради 96/23/ЕС від 29.04.1996 про заходи моніторингу деяких речовин та їх залишків у живих тваринах та в продуктах тваринного походження.
11. Директива Ради 2002/63/ЕС від 11.07.2002, що встановлює методи відбору зразків для офіційного контролю залишків пестицидів в- та на продуктах рослинного та тваринного походження.
12. Директива Ради 1999/2/ЕС від 22.02.1999 про наближення законодавства країн-членів ЄС щодо харчових продуктів та харчових інгредієнтів, опромінених іонізуючою радіацією.
13. Директива Ради 1999/3/ЕС від 22.02.1999 про встановлення списку Співтовариства харчових продуктів та харчових інгредієнтів, опромінених іонізуючою радіацією
14. Жук В.А. Сенсорний аналіз. – К.: Літопис, 1999.
15. Жук Ю.Т. та ін. Теоретичні основи товарознавства. – К.: НМЦ Укоопосвіта, 2000.
16. Закон України «Про ветеринарну медицину».
17. Закон України «Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення».
18. Закон України «Про вилучення з обігу, переробку, утилізацію, знищення або подальше використання неякісної та небезпечної продукції».
19. Закон України «Про затвердження Загальнодержавної цільової економічної програми проведення моніторингу залишків ветеринарних

- препаратів та забруднюючих речовин у живих тваринах, продуктах тваринного походження і кормах, а також у харчових продуктах, підконтрольних ветеринарній службі, на 2010 – 2015 роки».
20. Наказ Державного департаменту ветеринарної медицини України від 04.07.03 № 52 «Щодо введення в дію постанови Ради (ЕЕС) 2377/90 від 26.06.90, що встановлює загальні процедури співтовариства для визначення залишкових кількостей дозволених речовин (ветеринарних препаратів тощо) у харчових продуктах тваринного походження» (лише для рибопереробних підприємств – потенційних експортерів рибопродукції).
 21. Наказ Державного комітету ветеринарної медицини України від 30.12.2008 №339 «Про затвердження порядку проведення розслідувань та вжиття відповідних заходів спеціалістами державної служби ветеринарної медицини у разі отримання позитивних результатів лабораторних досліджень».
 22. Медико-біологічні вимоги і санітарні норми якості продовольчої сировини і харчових продуктів № 5061-89 від 01.08.1989.
 23. Наказ Головного державного інспектора ветеринарної медицини України від 04.03.02 №15 «Про заборону використання окремих ветеринарних препаратів».
 24. Обов'язковий мінімальний перелік досліджень сировини, продукції тваринного та рослинного походження, комбікормової сировини, комбікормів, вітамінних препаратів та ін., які слід проводити в державних лабораторіях ветеринарної медицини і за результатами яких видається ветеринарне свідоцтво (ф-2): за №549/9148 від 28.04.2004/ Міністерство юстиції України. – Офіц. вид. – К.: 2004. – 44с.
 25. Постанова Кабінету Міністрів України від 14 червня 2002 року №833 «Про затвердження Порядку відбору зразків продукції тваринного, рослинного і біотехнологічного походження для проведення досліджень».
 26. Постанова Кабінету Міністрів України від 21.11.2007 №1349 «Про затвердження положень про державну реєстрацію ветеринарних препаратів, кормових добавок, преміксів та готових кормів».
 27. Регулювання (ЕС) 178/2002 від 28.01.2002, що встановлює загальні принципи та вимоги харчового законодавства, створює Європейський Орган Безпеки харчових продуктів та встановлює процедури з питань безпечності харчових продуктів.
 28. Регулювання (ЕС) 882/2004 від 29.04.2004 щодо офіційного контролю, який здійснюється щоб гарантувати підтвердження відповідності з кормовим та харчовим законодавством, правилами здоров'я та благополуччя тварин.
 29. Регулювання (ЕС) 854/2004 від 29 квітня 2004 року, що встановлює визначені правила для організації офіційного контролю продуктів тваринного походження, призначених для споживання людиною.
 30. Регулювання (ЕС) 852/2004/ЕС від 29 квітня 2004 року щодо гігієни харчових продуктів.

- 31.Регулювання (ЕС) № 183/2005 Європейського Парламенту та Ради Європи від 12 січня 2005 року, що встановлює вимоги до гігієни кормів.
- 32.Регулювання (ЕС) № 767/2009 Європейського Парламенту та Ради Європи від 13 липня 2009 року щодо розміщення на ринку та використання кормів.
- 33.Регулювання (ЕС) № 1831/2003 Європейського Парламенту та Ради Європи від 22 вересня 2003 року щодо кормових добавок, які використовуються для годівлі тварин.
- 34.Регулювання (ЕС) 1935/2004 від 27.10.2004 щодо матеріалів та предметів, які призначені для контактування з харчовими продуктами.
- 35.Регулювання Ради (ЕЕС) 470/2009 від 06.05.2009, що встановлює процедуру Співтовариства для встановлення рівнів залишків фармакологічно-активних речовин в харчових продуктах тваринного походження.
- 36.Регулювання Комісії (ЕЕС) 37/2010 від 22.12.2009 щодо фармакологічно-активних речовин та їх класифікації за максимально допустимими рівнями в харчових продуктах тваринного походження.
- 37.Регулювання 396/2005/ЕЕС від 23.02.2005 про максимальні допустимі рівні пестицидів у та на продуктах харчування та кормах рослинного та тваринного походження.
- 38.Регулювання Комісії 1881/2006 від 19.12.2006, що встановлює максимально-допустимі рівні для деяких контамінантів у харчових продуктах.
- 39.Регулювання Ради 315/93/ЕЕС від 08.02.1993, що встановлює процедуру Співтовариства для контамінантів у харчових продуктах.
- 40.Рішення Комісії 97/747/ЕС від 27.10.1997, що встановлює рівні та частоту відбору зразків згідно Директиви 96/23, для моніторингу деяких речовин та їх залишків у живих тваринах та в продуктах тваринного походження.
- 41.Рішення Комісії 98/179/ЕС від 23.02.1998, що встановлює детальні правила для офіційного відбору зразків для моніторингу деяких речовин та їх залишків у живих тваринах та в продуктах тваринного походження.
- 42.Рішення Комісії 2002/657/ЕС від 14.18.2002 щодо впровадження директиви 96/23/ЕС з питань ефективності аналітичних методів та інтерпретації результатів.
- 43.Регулювання 401/2006/ЕС від 23.02.2006, що встановлює методи відбору проб та методи аналізу для офіційного контролю рівнів мікотоксинів у харчових продуктах.
- 44.Регулювання Комісії ЄС № 401/2006 від 23.02.2006 щодо методів відбору та аналізу проб в рамках державного контролю рівня мікотоксинів в харчових продуктах.
- 45.Регулювання Комісії (ЕС) від 28 березня 2007 року № 333/2007, що затверджує методи відбору зразків і методи аналізу для офіційного контролю рівнів свинцю, кадмію, ртуті, неорганічного олова, 3-MCPD та бензапірену в харчових продуктах.

- 46.Регулювання Комісії (ЕС) від 28 березня 2006 року № 1883/2006, що затверджує методи відбору і методи аналізу для офіційного контролю рівнів діоксинів.
- 47.Регулювання Комісії (ЕС) від 23 лютого 2006 року № 1882/2006, що затверджує методи відбору і методи аналізу для офіційного контролю рівнів нітратів.
- 48.СанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001 «Допустимі дози, концентрації, кількості та рівні вмісту пестицидів у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах, повітрі робочої зони, атмосферному повітрі, воді водоймищ, ґрунті».
- 49.СанПін 42-123-4540-87 «Максимально-допустимі рівні вмісту пестицидів у харчових продуктах».

ДОДАТОК 1

Анкета для споживчої оцінки товару

назва товару

Свою відповідь позначте хрестиком.

Ваша оцінка бажаності представленого зразка продукції:

Рівень бажаності	Помітка споживача
Дуже бажаний	
Бажаний	
Нейтральний	
Не дуже бажаний	
Дуже небажаний	

2. Ваш вік:

☐ до 20 років;

☐ 20–60 років;

☐ понад 60 років.

3. Ваша стать:

☐ жіноча;

☐ чоловіча.

4. Ваш соціальний стан:

☐ студент;

☐ робітник;

☐ службовець;

☐ пенсіонер.

ДОДАТОК 2

Анкета самооцінки

Експерт _____
(прізвище, ім'я, по батькові)

Джерело інформації	Регулярність читання			
	читаю часто і регулярно	читаю часто, але не регулярно	читаю рідко	не читаю
Вітчизняна література з питань виробництва та споживання оцінюваної продукції		+		
Зарубіжна література з питань виробництва та споживання оцінюваної продукції			+	
Патентна інформація	+			
Інформація, що надходить на фірму	+			
Характер знайомства	Ступінь знайомства			
	високий	середній	низький	відсутній
Знайомство зі зразками продукції на заводах, виставках, презентаціях	+			
Безпосереднє знайомство з виробництвом та споживанням продукції за кордоном (відрядження, участь у конференціях, симпозіумах)			+	
Знайомство з результатами соціологічних опитувань щодо вимог споживачів до якості продукції				+
Участь у проведенні соціологічних опитувань щодо вимог споживачів до якості продукції				+

ДОДАТОК 3

Визначення коефіцієнта самооцінки

Фактори, що впливають на самооцінку експерта	Значу щість показника	Оцінка залежно від ступеня інформованості та знайомства			
		$K_1 = 10,0$	$K_1 = 7,5$	$K_1 = 2,0$	$K_1 = 0$
Джерело інформації	—	читаю часто і регулярно	читаю часто, але не регулярно	чит аю рідко	не читаю
Вітчизняна література з питань виробництва та споживання оцінюваної продукції	0,10				
Зарубіжна література з питань виробництва та споживання оцінюваної продукції	0,20				
Патентна інформація	0,15				
Інформація, що надходить на фірму	0,10				
Характер знайомства		Ступінь знайомства			
		високий	середній	низький	відсутні й
Знайомство зі зразками продукції на заводах, виставках, презентаціях	0,12				
Безпосереднє знайомство з виробництвом та споживанням продукції за кордоном (відрядження, участь у конференціях, симпозіумах)	0,14				
Знайомство з результатами соціологічних опитувань щодо вимог споживачів до якості продукції	0,09				
Участь у проведенні соціологічних опитувань щодо вимог споживачів до якості продукції	0,10				

ДОДАТОК 4

Анкета потенційного дегустатора

Прізвище, ім'я, по батькові _____

Рік народження, місяць, число _____

Підприємство (організація) _____

Стаж роботи на підприємстві _____

Посада _____

Стаж роботи в дегустаційних комісіях _____

Стан здоров'я в момент проведення досліджень: здоровий, легке
нездужання, хворий (потрібне закреслити):

Маються хронічні захворювання (підкреслити): ☐ так ☐ ні

Маються харчові заборони і рекомендації лікаря щодо дієти: ☐ так ☐
ні

Чи віддаєте перевагу будь-яким смакам із чотирьох основних

_____ Назвіть приблизну кількість харчових продуктів, які ви не вживаєте по
різним причинам

_____ Кислотність слини в момент проведення відбору,
рН _____

Алфавітний показник

Термін	Стор.
Адаптація	115
Аналізатори	108
Атомна спектроскопія	79
Арбітражне лабораторне дослідження	16
Біосенсорний метод	51
Валідація і верифікація методів	22
Величина	10
Вимірювана величина	10
Вимірювання	10
Високоєфективна рідинна хроматографія (ВЕРХ)	59
Відчуття	111
Вразливість органів чуттів	113
Інтервал вимірювання	17
Кваліметрія	107
Кількісні методи дослідження	16
Метод вимірювання	8
Методика вимірювання	8
Межа вимірювання	17
Межа детектування	18
Метод ІФА чи ELISA – тест	31, 47
Метод флуоресцентного імуноаналізу	51
Метод тонкошарової хроматографії (ТШХ)	68
Метод рідинної хромато-мас-спектрометрії (LC-МС)	69
Непевність виміру	12
Напівкількісні методи дослідження	16
Органолептичні методи	104
Поверхневий плазмонний резонанс (ППР)	57
Похибка виміру	12
Прецизійність вимірів	20
Референтні методи дослідження	16
Результат вимірювання	12
Робасність	17
Скринінгові методи	14
Сенсорний аналіз	104
Сенсорна пам'ять	114
Точність виміру	19
Хлорамфенікол (левоміцетин)	36
Чутливість	113
Якісні методи дослідження	15