

6. Азизов Н. Д. Плотность и парциальный мольный объем водных растворов нитрата никеля при высоких параметрах состояния / Н. Д. Азизов, А. Б. Зейналова // Теплофизика высоких температур. – 2004. – № 4. – С. 642-645.

7. Ефимов П. В. Предельный парциальный мольный объем одноатомных ионов в растворах // Вестник ХНУ. – Х., 2008. – Вып. 16 (39). – № 820. – С. 303-306.

Отримано 01.02.2013. ХДУХТ, Харків.

© К.В. Сподар, 2013.

УДК 544.352.2:664.951.1

Є.Л. Гасай, асп.

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ КРІОСКОПІЧНОГО МЕТОДУ В ТОВАРОЗНАВЧІЙ ОЦІНЦІ ЗАМОРОЖЕНОЇ РИБИ ТА РИБНОЇ ПРОДУКЦІЇ

Розглянуто існуючі способи фальсифікації рибної продукції та проблеми, пов'язані з її виявленням і контролем. Запропоновано та експериментально апробовано криоскопічний метод для виявлення фальсифікованої рибної продукції.

Рассмотрены существующие способы фальсификации рыбной продукции и проблемы, связанные с ее выявлением и контролем. Предложен и экспериментально апробирован криоскопический метод для выявления фальсифицированной рыбной продукции.

Considered the existing methods of falsification of fishery products and the problems associated with its detection and control. Proposed and experimentally tested cryoscopic method to detect fake fishery products.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Споживання риби та рибної продукції з огляду на високу харчову та біологічну цінність є важливим показником рівня якості життя. Проте ефект від споживання тій чи іншої харчової продукції досягається лише за умов їх абсолютної безпечності та якості, забезпечення яких ускладнюється через масове розповсюдження фальсифікацій та використання застарілих методів товарознавчих експертиз. Тому основною проблемою державного регулювання ринку рибної продукції, а також продовольчого ринку загалом стає посилення контролю за

дотриманням нормативів і стандартів виробництва та правил організації товароруху.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Метою товарознавчої оцінки харчових продуктів є встановлення відповідності вимогам нормативно-технічної документації. Проблеми, що можуть виникати при цьому, – дії виробників або продавців стосовно фальсифікації, що ускладнює об'єктивність товарознавчої оцінки.

Фальсифікація – це дії виробника або продавця, які мають на меті обман покупця та/або споживача шляхом підробки об'єкта купівлі-продажу з корисливою метою.

На сьогодні поширеними є такі види фальсифікацій рибної продукції: асортиментна, кількісна, інформаційна та якісна (кваліметрична) [1]. Останній вид є найбільш вагомим із точки зору ризиків продовольчої безпеки.

До кваліметричної фальсифікації свіжої, охолодженої та замороженої риби відноситься вприскування води в м'язи і/або наморожування крижаної глазури для збільшення маси товару [2]. У замороженому стані така риба відрізняється гарним зовнішнім виглядом, проте, під час розморожування з неї виділяється значна кількість води з клітинним соком. При цьому погіршуються консистенція та смак.

Під час заморожування часто використовують не лише заснулу рибу, але й ту, що почала псуватися. У замороженому стані риба може повністю відповідати вимогам стандарту, але під час розморожування інтенсифікуються біохімічні процеси, за яких збільшуються розміри черевця та з'являється гнильний запах [3].

Як показують результати експертиз, останнім часом почастишали випадки поставок замороженої сировини змішаних виловів, що не допускається нормативною документацією України, тобто риба свіжого вилову була заморожена з рибою, виловленою та стабілізованою консервантами чи антибіотиками раніше [4].

Багаторазове заморожування та розморожування риби заборонено, адже воно викликає не лише погіршення органолептичних властивостей і втрату частини поживних речовин, але й інтенсифікує процеси мікробіологічного псування, унаслідок чого можуть з'являтися сторонні, невластиві смак і запах, а також накопичуватися небезпечні речовини: аміак, моно-, ди- та триметиламін, гістамін, путресцин та інші речовини.

Накопичення гістаміну в рибі може відбуватися в період від вилу до заморожування, особливо, якщо риба в цей період зберігається без охолодження, а також у разі порушення ланцюга холодильного зберігання та недотримання технології розмрзання та термінів зберігання перед термічною обробкою. У цих випадках у м'язовій тканині деяких видів риб може відбуватися накопичення гістаміну до токсичних рівнів.

Для проведення експертизи фальсифікованої продукції потрібні знання з різних галузей науки. У таких випадках призначаються комплексні експертизи, проведення яких доручається двом і більше експертам, що мають різні спеціальності. Призначення такої експертизи орієнтує експертів на системний, комплексний підхід до дослідження об'єкта. У процесі експертизи формуються критерії та параметри вивчення, відбираються базові зразки.

Для визначення фальсифікації риби та рибних товарів застосовують органолептичні та фізико-хімічні методи аналізу [5; 6]. Органолептичні методи характеризуються, в основному, описовою термінологією та допускають можливість широкого тлумачення формулювань. Тому більш ефективним є контроль вмісту речовин, що накопичуються в рибі під час зберігання, інструментальними методами. Найчастіше оцінку якості рибної продукції здійснюють за вмістом азотистих летких основ і триметиламіну. В основі відомого методу визначення гістаміну лежить вимір інтенсивної флуоресценції похідного, отриманого під час взаємодії гістаміну з офталевим альдегідом. Базовим методом визначення його вмісту в рибопродуктах є хроматографічний.

У цілому, зазначені методи виявлення та контролю фальсифікації свіжої, охолодженої та замороженої рибної продукції не дозволяють повною мірою вирішити питання її якості та безпечності. Саме тому актуальним завданням експертизи є розробка чутливих експрес-методів виявлення фальсифікації, які не потребують дорогого імпортного обладнання та високої кваліфікації фахівців лабораторій і випробувальних центрів, а також запровадження методів контролювання нових джерел фальсифікації.

Мета та завдання статті. Метою та завданням даного дослідження було визначення якості замороженої рибної продукції за допомогою кріоскопічного методу.

Виклад основного матеріалу дослідження. Кріоскопічний метод дослідження полягає у визначенні середньої молярної маси розчинених речовин за зниженням точки замерзання розчинника. Кріоскопію було вирішено використовувати як метод виявлення

фальсифікації, виходячи з того, що речовини, які накопичуються в замороженій продукції у разі порушення умов реалізації або зберігання, знаходяться переважно в розчиненому стані та здатні знижувати точку (чи температуру) замерзання розчинника [7].

Як безпосередній предмет аналізу використовували водяні розчини плазми, яка була виділена зі спинних тканин карасів сріблястих зимового та весняного виловів. Методика отримання плазми передбачала відокремлення спинних тканин риби, їх подрібнення та наступне циклічне заморожування-центрифугуванням отриманого фаршу. Відокремлена при цьому рідка фаза (плазма) використовувалася для приготування досліджуваних розчинів (зі співвідношенням вода:плазма – 1:10).

Кріоскопічний метод дослідження базується на використанні низькотемпературного калориметра [8], який дозволяє визначати кількість вільної та зв'язаної вологи за температур близьких до температури рідкого азоту. Як холодоносій використовували пари рідкого азоту, які змішувались у певній пропорції з повітрям для створення необхідної температури (-70°C). Заморожуванню підлягали водяні розчини плазми риби масою 25 г, які поміщали в спеціальні пластмасові ємності циліндричної форми та занурювали в калориметр із заданою від'ємною температурою середовища. Процес заморожування вважався закінченим після досягнення всередині досліджуваного зразка температури, що дорівнює температурі середовища. Після цього здійснювали розморожування розчинів шляхом встановлення в камері калориметра температури навколишнього середовища. Експеримент вважали завершеним після досягнення температури зразка $20\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Статистичну обробку та апроксимацію даних, отриманих програмою, що реєструвала процес заморожування-розморожування, проводили за допомогою програмного засобу Mathcad 14.

У середовищі Mathcad 14 будували криві процесів заморожування та нагрівання (рис.). Видно, що термограма розбита на 2 області: заморожування та нагрівання. На кривій заморожування можна ідентифікувати 2 діапазони кристалізації вологи. Перший діапазон кристалізації вимороженої вологи графічно зображено між точками K1 та K2. Другий – характеризує кристалізацію частки «невимороженої» вологи та знаходиться між точками K3 та K4. Практичний інтерес для подальших розрахунків має перший діапазон температур кристалізації вологи (K1...K2), значення якого для плазми з карасів сріблястих різних сезонів вилову наведено в табл. 1.

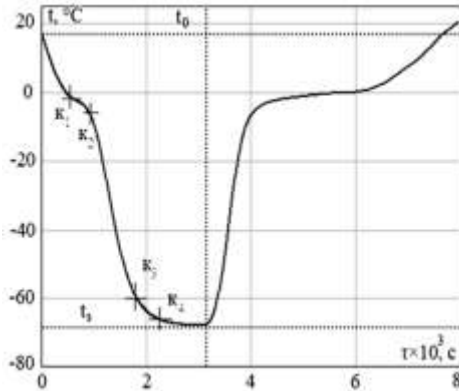


Рисунок – Термограма процесу заморожування-нагрівання досліджуваних зразків плазм

Із таблиці 1 видно, що під час заморожування розчину плазми карасів зимового вилову спостерігається зсув діапазонів кристалізації вологи в бік більш низьких температур ($-8,3 \dots -10,2^\circ \text{C}$), що пов'язано з впливом органічних та неорганічних компонентів, які знаходяться в розчині.

Таблиця 1 – Результати аналізу термограм заморожування-нагрівання водяних розчинів плазм карасів сріблястих різних сезонів вилову

Зразок	Перший діапазон температур кристалізації води, $^\circ\text{C}$	$t_{\text{крис.}}$, К	Масова частка вимороженої води, %
Водяний розчин плазми карася сріблястого весняного вилову	$-0,2 \dots -8,3$	272,8	98 ± 1
Водяний розчин плазми карася сріблястого зимового вилову	$-1,5 \dots -10,2$	271,5	98 ± 1

Першу температуру кристалізації води використовували для подальших розрахунків середньої молярної маси розчинених речовин, спираючись на 2-й закон Рауля:

$$\Delta T = k \cdot B = k \frac{g}{\mu}, \quad (1)$$

де ΔT – зниження температури замерзання розчину, °C; B – молярність розчину, моль/кг; k – криоскопічна стала, кг/К; g – число грам розчиненої речовини в G г розчинника, μ – молярна маса розчиненої речовини, г/моль.

Величину криоскопічної сталої визначають за емпіричною формулою:

$$k = \frac{2 \cdot T_0^2}{G \cdot r}, \quad (2)$$

де T_0 – температура затвердіння розчину, К; r – теплота кристалізації, $r = 33,3 \cdot 10^4$ Дж/кг.

Із формули (1) визначається молярна маса речовин:

$$\mu = \frac{k \cdot g}{\Delta T}. \quad (3)$$

Середню молярну масу можна визначити, як

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{\sum_{i=1}^n \nu_i}, \quad (4)$$

де m_i – маса i -го компонента, ν_i – число молей i -го компонента.

Звідси видно, що μ буде залежати від мольної частки компонента в суміші. У розрахунки слід також внести поправку на ізотонічний коефіцієнт i (фактор Вант-Гоффа) [9]. Вант-Гофф Я.Г. зробив висновок про те, що розчини електролітів завжди поведуть себе так, ніби вони містять більше частинок розчиненої речовини, ніж впливає з аналітичної концентрації: підвищення температури кипіння, зниження температури замерзання, осмотичний тиск для них завжди більший порівняно з розрахованим. Отже, запропонований ізотонічний коефіцієнт є безрозмірним параметром, ураховує відносну

зміну кількості частинок за рахунок дисоціації. Саме тому визначена величина μ у проведених дослідженнях містить більшою мірою якісну інформацію, ніж інформацію про абсолютну величину μ .

На основі даних таблиці 1 та наведених формул було розраховано кріоскопічну сталу та середню молярну масу розчинених речовин у водяних розчинах плазми карасів сріблястих (табл. 2).

Таблиця 2 – Кріоскопічна стала та середня молярна маса розчинених речовин у водяних розчинах плазми карасів сріблястих різних сезонів вилову

Зразок	Кріоскопічна стала (к)	Середня молярна маса розчин. речовини (μ), г/моль
Плазма карася сріблястого весняного вилову	20±5	420±85
Плазма карася сріблястого зимового вилову	20±5	150±30

Аналізуючи одержані дані таблиці 2, видно, що в плазмі риби зимового вилову молярна маса розчинених речовин у 2,5 рази менша, що свідчить про значно більший вміст речовин типу кріопротекторів, які спричиняють зміщення температури кристалізації води в область низьких температур. Це також підтверджено дослідженнями хімічного складу карася сріблястого різних сезонів вилову. Так, зразки плазми риби зимового вилову відрізняються значно більшим вмістом білків (на 3,11%), жирів (на 1,67%) та мінеральних речовин (на 0,51%). Вірогідно, низькомолекулярні білки та мінеральні речовини здатні знижувати температуру кристалізації води.

Висновки. У результаті проведених експериментальних досліджень встановлено відмінності в значеннях середньої молярної маси розчинених речовин у плазмі карасів різних сезонів вилову. Отримані кріоскопічні характеристики можуть надавати інформацію про фактичні терміни зберігання замороженої рибної продукції.

Крім того, запропонований кріоскопічний метод є перспективним у виявленні інших видів фальсифікацій рибної продукції, у тому числі асортиментної.

Список літератури

1. Чететкина Н. М. Товарная экспертиза / Н. М. Чететкина, Т. И. Путилина, В. В. Горбунова. – Ростов н/Д : Феникс, 2000. – 512 с.
2. Вишнікіна О. В. Заходи для запобігання ввезенню в Україну неякісної рибопродукції / О. В. Вишнікіна, О. А. Лихолат, М. В. Мороз // Актуальні проблеми розвитку харчових виробництв, ресторанного та готельного господарств і торгівлі : всеукр. наук.-практ. конф. молодих учених і студентів, 25 квітня 2012 р. : тези доп. : 2-х ч. – Харків : ХДУХТ, 2012. – Ч. 2. – С. 16.
3. Методи визначення фальсифікації товарів : підручник / А. А. Дубініна [та ін.]. – К. : Професіонал : Центр навчальної літератури, 2010. – 272 с.
4. Оцінка безпечності та методи виявлення фальсифікованих кормів та кормової сировини [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <<http://kormovuedobavki.ariadna.ua/publication>>.
5. Павлова В. А. Ідентифікація та фальсифікація продовольчих товарів : навч. посібник / В. А. Павлова, Л. Д. Титаренко, В. Д. Малигіна. – К. : Центр навчальної літератури, 2006. – 192 с.
6. Николаева М. А. Идентификация и обнаружение фальсификации продовольственных товаров : учеб. пособие для вузов / М. А. Николаева, М. А. Положишникова. – М. : ФОРУМ : ИНФРА-М, 2009. – 464 с.
7. Телеснин Р. В. Молекулярная физика / Р. В. Телеснин. – М. : Высшая школа, 1965. – 297 с.
8. Пат. 13953 Україна, А 23 L 1/00. Пристрій для визначення кількості вільної та зв'язаної вологи при температурах, близьких до температури рідкого азоту / А. М. Одарченко, Д. М. Одарченко, М. І. Погожих ; заявник та патентовласник ХДУХТ. – № 200511091 ; заявл. 23.11.2005 ; опубл. 17.04.2006, Бюл. № 4. – 4 с.
9. Харнед Г. Физическая химия растворов электролитов / Г. Харнед, Б. Оуэн. – 2-е изд. – М., 1952. – 629 с.

Отримано 01.02.2013. ХДУХТ, Харків.

© С.Л. Гасай, 2013.