

ДОСЛІДЖЕННЯ ЯКОСТІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

УДК: 641.852

*Ольга КОВАЛЬ,
Віктор ГУЦЬ*

КІНЕТИЧНА ТЕОРІЯ МОДЕЛЮВАННЯ ЯКОСТІ Й ПРОГНОЗУВАННЯ ТЕРМІНУ ПРИДАТНОСТІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

Розвиток харчових технологій неможливий без ефективного використання досягнень фундаментальних наук: математики, фізики, хімії, біології, сучасних знань в області фізико-хімічної механіки, моделюванні технологічних процесів тощо.

Якість харчового продукту – це сукупність характеристик, які визначають ступінь його здатності забезпечувати стабільність складу та корисних властивостей протягом терміну придатності¹. Важливою складовою якості є безпечність харчового продукту для здоров'я людини. Під час тривалого зберігання якість переважної кількості харчових продуктів погіршується: змінюються органолептичні властивості; знижується біологічна цінність; накопичуються шкідливі для здоров'я продукти розпаду білків, вуглеводів, окиснення жирів; можуть утворюватися отруйні речовини; підвищується вміст сапрофітної мікрофлори й розмножується хвороботворна. На противагу – якість деяких харчових продуктів покращується під час зберігання (свіжі плоди й овочі дозрівають, у ферментованих продуктах формуються специфічні смакові властивості), однак після певного терміну вона починає погіршуватися.

Пріоритетним завданням при виробництві харчових продуктів і прогнозуванні терміну зберігання є відповідність органолептичних,

¹ ДСТУ 3993–2000. Товарознавство. Терміни та визначення. — К.: Держстандарт України, 2000. — С. 8.

біохімічних, мікробіологічних, структурно-механічних та інших показників якості вимогам стандартів і фізіологічним потребам людини. Саме тому необхідно розробити модель продукту, враховуючи його хімічний склад, органолептичну оцінку, структурно-механічні властивості, та визначити кінетику їхніх змін. Для збереження якості продукту на етапі розробки та впровадження у виробництво важливо оптимізувати співвідношення показників, що впливають на біологічну, харчову та енергетичну цінність за різними критеріями відповідності, досягти характерних для розроблюваного продукту структурно-механічних властивостей².

Складність моделювання якості продукту полягає в тому, що необхідно враховувати можливість його зберігання в різних умовах.

Усі харчові продукти складаються з біоматеріалів, які з часом змінюють свої властивості, розкладаються та псуються. Процес псування – об'єктивний, його неможливо запобігти, можна тільки контролювати й впливати з метою уповільнення. Основні фактори впливу – правильний підбір рецептури, технології, упакування, транспортування, дотримання оптимальних режимів зберігання.

Для оцінювання процесів псування необхідно знати закономірності їхнього протікання, при вивченні яких треба застосовувати сучасні методи моделювання. Враховуючи, що псування продукції проходить переважно під час її зберігання і є функцією часу, моделі мають будуватися за законами кінетики³.

Псування харчових продуктів прийнято розглядати й класифікувати за протіканням трьох основних процесів: фізичних (структурно-механічних), хімічних і мікробіологічних. Між ними існує певна кореляція, і в більшості випадків спостерігаються всі три види псування різної інтенсивності. Як правило, вони зв'язані між собою за законами нелінійної (непрямої) залежності й впливають один на одного.

Для харчових продуктів доцільно виділити основні фактори, які мають вплив на тривалість зберігання й визначають вид псування. Майже для всіх груп товарів це температура й відсутність суттєвих її коливань, відносна вологість і кисень повітря приміщення, в якому зберігається харчовий продукт, а також вид матеріалу та споживчої тари. Для окремих товарів, наприклад, які містять у своєму складі жири, додатково значний вплив на збереження якості відіграє світло,

² Смоляр В. И. Рациональное питание / В. И. Смоляр. — К. : Наук. думка, 1991. — 368 с.; Коваль О. А. Якість м'ясної сировини / О. А. Коваль // Мясной бизнес. — 2002. — № 6. — С. 6—9.

³ Гуць В. С. Моделювання якості молочних продуктів з урахуванням терміну зберігання і вмісту шкідливих речовин / В. С. Гуць, О. А. Коваль // Інноваційні технології, проблеми якості і безпеки сировини та готової продукції у м'ясній та молочній промисловості : міжнар. наук.-техн. конф., 27—28 лист. 2007 р., Київ. — К., — 2007. — С. 90—92.

на молочні продукти – технологія, на фрукти й овочі – механічні пошкодження під час товарної обробки й транспортування тощо. Усі ці чинники зумовлюють і прискорюють процеси, що протікають у харчових продуктах під час зберігання: окиснення, згіркнення, міграція вологи, кристалізація речовин, ріст мікроорганізмів тощо.

Схематично псування харчових продуктів представлено на рис. 1:

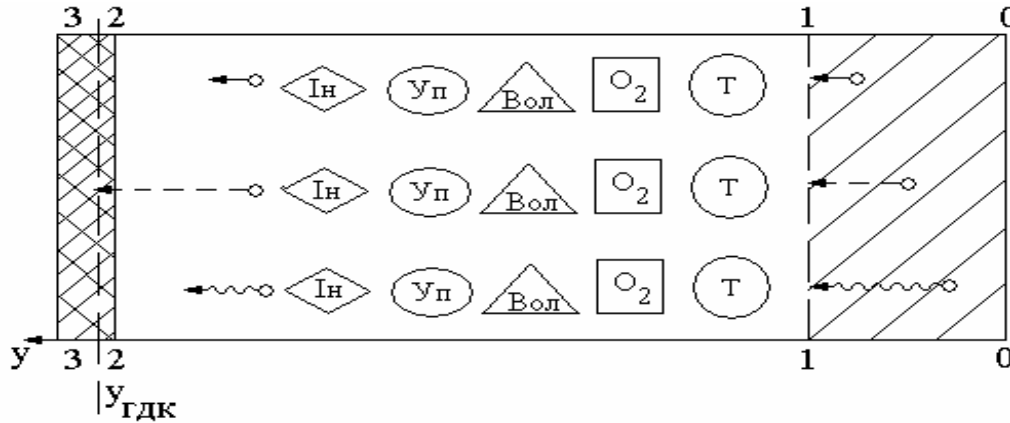


Рис. 1. Схема процесу псування харчових продуктів:

⊙ – температура продукту; \square_{O_2} – кисень в продукті;
 $\triangle_{\text{Воп}}$ – вологість продукту; $\bigcirc_{\text{Уп}}$ – упакування; $\diamond_{\text{Ін}}$ – інші чинники.

У продукті відразу після його виготовлення починається процес псування – заштрихована зона (0–1). У ньому проходять хімічні реакції ($\rightarrow\circ$), мікробіологічні процеси ($\rightarrow\text{---}\circ$), структурно-механічні зміни ($\rightarrow\text{~~~~}\circ$). У результаті хімічних реакцій та мікробіологічних процесів накопичуються шкідливі хімічні речовини й мікроорганізми, умовну (приведену) кількість яких позначено відповідно $y_x(t)$ і $y_m(t)$. Результат структурно-механічних перетворень – зміна консистенції продукту, яку можна характеризувати приведеним комплексним реологічним показником y_p . На погіршення якості впливає також зменшення кількості корисних речовин, наприклад ароматичних, що змінює смаковитість продукту. Зниження їх до критичного рівня погіршує споживні властивості продукту до такого ступеня, що він стає непридатним для подальшого вживання.

Із зони 0–1 продукт надходить на зберігання до зони 1–3. Січна 1–1 характеризує початок зберігання продукту, коли час зберігання $t=0$. На швидкість протікання хімічних реакцій і відповідно на кількість накопичених хімічних речовин, ріст мікроорганізмів, зміну структури продукту у цей період впливають фактори, які зазначено вище.

Коли після певного терміну зберігання (t) кількість хімічної речовини, мікроорганізмів або зміна структури продукту досягне гранично-допустимої концентрації ($y = y_{\text{ГДК}}$), продукт можна вважати непридатним для подальшого зберігання й використання на харчові

потреби. На схемі показана зона 2–3 гранично-допустимих значень для різних хімічних речовин, мікроорганізмів, структури продукту. Необхідно мати на увазі, що значення $y(t)$ та $y_{\text{з\text{д}к}}$ є не кількістю речовини, а приведеними значеннями, і їхня величина залежить від обраної методики моделювання, що за певних умов дає змогу згорнути зону 2–3 до січної 2–2.

Методику побудови кінетичної моделі зміни показників якості розглянуто на прикладі накопичення хімічних речовин. У готовому продукті перед початком зберігання ($t = 0$) міститься певна кількість хімічної речовини (y_0).

При $t = 0 \Rightarrow y_x(t) = y_x(0) = y_0$ швидкість накопичення її дорівнює $\frac{dy_x}{dt} = V_{0y}$.

Визначити значення y_0 і V_{0y} як функцію від t можна за експериментальними дослідженнями й побудованим графіком функції $y(t)$ (рис. 2).

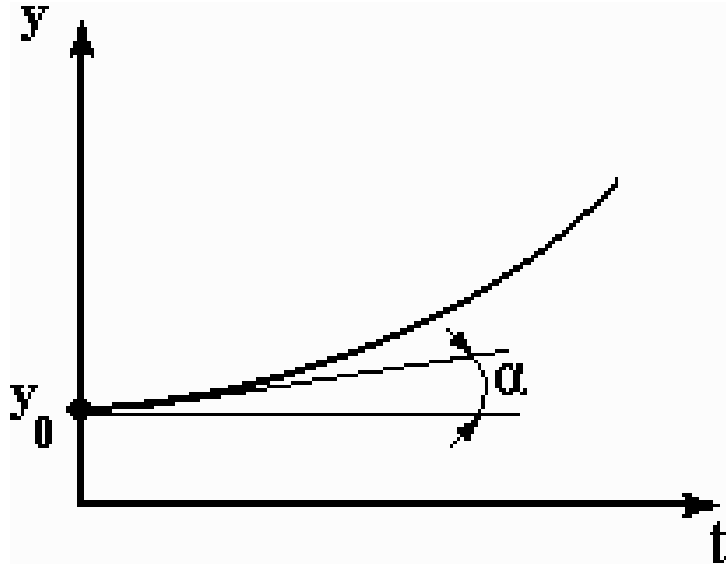


Рис. 2. Кінетична крива накопичення речовин у результаті хімічної реакції

Значення y_0 знаходять, використовуючи стандартні методики досліджень, а початкову швидкість накопичення $V_{0y} = \operatorname{tg} \alpha$, де α – кут нахилу дотичної до осі t при $t = 0$.

Процеси псування (фізичні, хімічні, мікробіологічні) характеризуються певним станом продукту. Якщо хімічні реакції й мікробіологічні перетворення (ріст мікроорганізмів) можна звести до одного показника – приведеної кількості речовини, то фізичні (структурно-механічні) до такого показника привести неможливо. Саме тому введено показник "стан продукту". Усі показники позначено відповідними індексами: y_x – показник кількості хімічної речовини, y_m – мікробіологічного компонента, y_p – реологічного стану продукту, включаючи його поверхневі властивості та міцність.

До основних реологічних характеристик харчових дисперсних систем відносять пружність, пластичність, в'язкість⁴. У прикладній реології використовують реологічні рівняння, отримані переважно шляхом аналізу експериментальних даних, та побудову на їхній основі рівнянь апроксимацій функцій⁵.

Відповідність того чи іншого реологічного рівняння для опису структурно-механічних властивостей матеріалу й моделювання механізму зміни цих властивостей перевіряється експериментально. Об'єктивним можна вважати відношення коефіцієнтів, які характеризують властивості в'язкості та пружності продукту⁶.

Адекватна модель псування харчових продуктів повинна включати залежні (зв'язані) між собою показники $y(t)$, які змінюються у часі та впливають на тривалість зберігання, і незалежні фактори, що характеризують його умови.

Запишемо таку модель у вигляді диференціального рівняння другого порядку:

$$-m_i \frac{d^2}{dt^2} y(t) + a_i \frac{d}{dt} y(t) + T_i \frac{d}{dt} y(t) + k_i y(t) = 0, \quad (1)$$

- де m_i – приведена маса i -го показника або групи однорідних показників;
 a_i – показовий коефіцієнт, що враховує зв'язок одного або декількох однорідних показників між собою (накопичення шкідливих речовин, мікроорганізмів, зміни структурно-механічних властивостей тощо);
 T_i – факторний коефіцієнт, що враховує умови зберігання та зв'язок їх зі швидкістю накопичення речовин;
 k_i – приведена кінетична константа, яка уточнює модель.

Диференціальні рівняння другого порядку уможливають повніше, ніж будь-які інші відомі рівняння менших порядків, розкрити кінетику накопичення речовин (у тому числі шкідливих) або зміни структурно-механічних властивостей під час зберігання продуктів.

Розв'язок рівняння (1) у загальному вигляді:

$$y(t) = C_1 e^{\left[\frac{1}{2} \frac{\left(a_i + T_i + \sqrt{a_i^2 + 2a_i T_i + T_i^2 + 4k_i m_i} \right) t}{m_i} \right]} + C_2 e^{\left[\frac{1}{2} \frac{\left(a_i + T_i - \sqrt{a_i^2 + 2a_i T_i + T_i^2 + 4k_i m_i} \right) t}{m_i} \right]}. \quad (2)$$

⁴ Гуць В. С. Прикладна реологія і інтенсифікація процесів харчових виробництв : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук : спец. 05.18.12 "Процеси та апарати харчових виробництв" / В. С. Гуць // НУХТ. — К., 1999. — 393 с.

⁵ Saguy I. Modeling of quality deterioration during food processing and storage / I. Saguy, M. Karel // Food Technology. — 1980. — 34 (2). — P. 78—85.

⁶ Гуць В. С. ... 393 с.

За умови, коли на початку процесу $t = 0$, кількістю шкідливої речовини або іншими значеннями можна знехтувати, бо вони занадто малі, тобто $y(0) = 0 \Rightarrow \frac{dy}{dt} = V_{oy}$, одержано:

$$y(t) = \frac{V_{oy} m_i e^{\left(\frac{1}{2} \frac{(a + T_i + \sqrt{a_i^2 + 2a_i T_i + T_i^2 + 4k_i m_i}) t}{m_i} \right)}}{\sqrt{a_i^2 + 2a_i T_i + T_i^2 + 4k_i m_i}} - \frac{V_{oy} m_i e^{\left(\frac{1}{2} \frac{(a + T_i - \sqrt{a_i^2 + 2a_i T_i + T_i^2 + 4k_i m_i}) t}{m_i} \right)}}{\sqrt{a_i^2 + 2a_i T_i + T_i^2 + 4k_i m_i}} . \quad (3)$$

Для швидкоплинних процесів, коли має місце стрімка зміна кількісної характеристики хоча б одного з показників, наприклад, шкідливих речовин при ушкодженні упаковки, підвищенні температури, зміні вологості тощо, кінетична модель така:

$$-m_i \left(\frac{d^2}{dt^2} y(t) \right) + a_i \left(\frac{d}{dt} y(t) \right) + T_i \left(\frac{d}{dt} y(t) \right)^2 = 0 . \quad (4)$$

Після розв'язку рівняння (4) у загальному вигляді отримано:

$$y(t) = - \frac{\ln \left[\frac{T_i \left(C_1 m_i e^{\left(\frac{a_i t}{m_i} \right)} + C_2 a_i \right)}{m_i a_i} \right] m_i}{T_i} . \quad (5)$$

Постійні інтегрування C_1 і C_2 знайдено при початковій умові $t = 0$ і $y(0) = 0 \Rightarrow \frac{dy}{dt} = V_{oy}$.

$$y(t) = - \frac{\ln \left[\frac{V_{oy} e^{\left(\frac{a_i t}{m_i} \right)} T_i - V_{oy} T_i - a_i}{a_i} \right] m_i}{T_i} . \quad (6)$$

$$\text{Коли } t=0 \Rightarrow y(0) = y_o \Rightarrow \frac{dy}{dt} = V_{oy}$$

$$y(t) = - \frac{m_i \ln \left(\frac{V_{oy} e^{\left(\frac{a_i t}{m_i}\right) T_i - V_{oy} T_i - a_i}}{a_i} \right) - T_i y_o}{T_i} . \quad (7)$$

Швидке псування багатьох харчових продуктів зумовлено меншою кількістю факторів і більшою швидкістю їхнього впливу на якість, тоді кінетичну модель можна спростити, записавши її у вигляді диференціального рівняння.

$$-m_i \frac{d^2}{dt^2} y(t) + a_i \frac{d}{dt} y(t) = 0 . \quad (8)$$

Розв'язок рівняння (8) у загальному вигляді:

$$y(t) = C_1 + C_2 e^{\frac{a_i t}{m_i}} . \quad (9)$$

Постійні інтегрування C_1 і C_2 знайдено при початковій умові $y(0) = y_o \Rightarrow \frac{dy}{dt} = V_{oy}$.

Врахувавши їх, отримано:

$$y(t) = \frac{V_{oy} m_i (e^{\frac{a_i t}{m_i}} - 1)}{a_i} . \quad (10)$$

Виконавши диференціювання останнього рівняння, знайдено швидкість псування продукту:

$$\frac{d}{dt} y(t) = V_{oy} e^{\frac{a_i t}{m_i}} . \quad (11)$$

Методика одержання числових значень коефіцієнтів у спрощених моделях (10) і (11) порівняно проста. Вона ґрунтується на інтерполяції експериментальних даних і їхньому аналізі.

Розроблена кінетична теорія моделювання якості й визначення терміну придатності харчових продуктів на базі диференціальних рівнянь другого порядку відкриває значно більші порівняно з існуючими сенсорними та іншими методами можливості для розробки стандартів кваліметричної оцінки якості харчових продуктів. Детальніше з нею можна ознайомитися в наступних публікаціях авторів.

Представлені моделі можуть застосовуватися при прогнозуванні процесу зниження якості різних харчових продуктів, визначенні терміну їхньої придатності у будь-який момент зберігання.