

С. С. Кузьмина, А. С. Захарова

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ
СЫРЬЯ И ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ**

Часть 1

Учебное пособие

Барнаул 2008

УДК 664.7.001.5(075.8)

Кузьмина С. С. Методы исследования свойств сырья и готовой продукции. Часть 1: учебное пособие / С. С. Кузьмина, А. С. Захарова; Алт. гос. техн. ун-т им. И.И.Ползунова. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2008. - 103 с.

В учебном пособии подробно описаны современные методы исследования свойств сырья и готовой продукции. Учебное пособие предназначено для студентов специальности 260201 «Технология хранения и переработки зерна», 260202 «Технология хлеба, кондитерских и макаронных изделий», 260204 «Технология бродильных производств и виноделия» всех форм обучения.

Рассмотрено и одобрено на
заседании кафедры ТХПЗ.
Протокол № 7 от 09.02.2007г

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА СЫРЬЯ И ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ.....	6
1 Термины и определения.....	6
2 Методы определения показателей качества сырья и продуктов питания.....	7
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ СЫРЬЯ И ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ.....	12
1 Органолептические методы.....	12
2 Гравиметрические методы.....	15
3 Микробиологические методы.....	18
4 Физико-химические методы.....	20
4.1 Оптические методы.....	20
4.1.1 Рефрактометрический метод.....	20
4.1.2 Спектральный метод.....	23
4.1.3 Фотометрический метод.....	28
4.1.4 Нефелометрический анализ.....	28
4.1.5 Люминесцентный анализ.....	29
4.1.6 Поляриметрический метод.....	30
4.2 Электрохимические методы.....	32
4.2.1 Электровесовой метод.....	32
4.2.2 Потенциометрический метод.....	32
4.2.3 Амперометрическое титрование.....	34
4.2.4 Кондуктометрический анализ.....	35
4.2.5 Кулонометрическое титрование.....	36
4.2.6 Полярографический анализ.....	36
4.3 Методы разделения и концентрирования.....	38
4.3.1 Методы концентрирования.....	38
4.3.2 Методы разделения.....	39
5 Реологические методы.....	43
6 Акваметрия.....	50
6.1 Вода в качестве компонента.....	51
6.2 Активность воды.....	53
6.3 Методы исследования свойств воды.....	55
7 Акустические методы.....	58
7.1 Ультразвук.....	59
7.2 Кавитация.....	60

8	Вероятностно-статистические методы исследования.....	61
8.1	Статистический анализ экспериментальных данных.....	63
8.1.1	Некоторые сведения о нормальном законе распределения случайной величины, экспериментальной оценки ее истинных значений и среднеквадратичного отклонения.....	65
8.1.2	Анализ однородности дисперсий, определение грубых ошибок, доверительный интервал оценки измеряемой величины.....	67
8.1.3	Определение необходимого числа повторностей опыта.....	70
8.2	Разработка математико-статистических моделей.....	72
8.2.1	Планирование и обработка результатов однофакторных экспериментов.....	72
8.2.2	Планирование и обработка результатов многофакторных экспериментов.....	76
8.2.3	Симплексное планирование.....	86
8.2.4	Планирование второго порядка.....	86
8.2.5	Многоуровневые многофакторные планы, использующие свойства латинских квадратов.....	87
8.2.6	Оптимизация процесса по нескольким критериям.....	88
	БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	91
	ПРИЛОЖЕНИЕ А «Органолептические шкалы для оценки хлебобулочных изделий».....	92
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б «Балльные шкалы для оценки хлебобулочных изделий».....	102

ВВЕДЕНИЕ

Для обеспечения населения высококачественными продуктами питания значительно возрастает потребность в современных методах анализа сырья и готовой продукции. В пищевой промышленности методы исследования широко применяются для контроля и регулирования технологических процессов, анализа сельскохозяйственного сырья, готового продукта. В научных исследованиях они используются для изучения химического состава сырья, полуфабрикатов и готовой продукции.

В настоящее время методы исследований и аналитические приборы интенсивно совершенствуются. Современные аналитические системы обеспечивают простоту и скорость проведения анализов, обладают высокой точностью и воспроизводимостью результатов, имеют высокую чувствительность, вплоть до способности регистрировать отдельные ионы в пробе (капиллярный электрофорез).

Исследование любого пищевого продукта – сложная аналитическая задача. Из-за особенностей состава и многокомпонентности продуктов необходимо приспособлять стандартные методы к особенностям состава и физико-химической структуры продукта – т.е. в каждом конкретном случае требуется проведение в той или иной мере аналитической исследовательской работы.

Сегодня увеличивается доля хроматографических методов и капиллярного электрофореза, что указывает на первоочередную важность освоения данных методов для пищевой промышленности. В будущем возрастет использование спектральных, атомно-абсорбционных методов для проведения исследований качества сырья и готовой продукции. Из этого следует, что освоение методов оценки свойств сырья и готовой продукции, представленных в первой части данного учебного пособия для инженеров-технологов имеет самое важное значение.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА СЫРЬЯ И ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ

1 Термины и определения

Свойство продукции – это объективная особенность продукции, которая может появляться при её создании, эксплуатации или потреблении. Свойства продукции можно условно разделить на простые и сложные. К числу простых свойств можно отнести вкус, внешний вид, цвет, а к сложным – перевариваемость, усвояемость и другие.

Качество продукции можно определить как общую совокупность технических, технологических и эксплуатационных характеристик продукции, посредством которых последняя будет отвечать требованиям потребителей.

Для оценки качества продукции используют *показатель качества* – это количественная характеристика одного или нескольких свойств продукции, составляющих её качество, рассматриваемая применительно к определенным условиям создания или потребления. Данный показатель качественно характеризует пригодность продукции удовлетворять определенные потребности. Показатель качества может выражаться в разных единицах (ккал, процентах, баллах и т.п.), но может быть и безразмерным. Для оценки качества продукции может применяться система показателей (единичный, комплексный, определяющий, интегральный).

Единичный показатель – это показатель качества продукции, характеризующий одно из её свойств (например, вкус, цвет, аромат, влажность, упругость, консистенция, набухаемость и т.д.).

Комплексный показатель – показатель, характеризующий несколько свойств продукции или одно сложное свойство, состоящее из нескольких простых.

К комплексным показателям относятся:

- *пищевая ценность* – содержание в продукции широкого перечня пищевых веществ (белков, жиров, углеводов, минеральных веществ, витаминов и т.д.), энергетическая ценность и органолептические достоинства продукции;

- *биологическая ценность* – качество белков, содержащихся в продукции, их сбалансированность по аминокислотному составу, перевариваемость и усвояемость, которые зависят не только от аминокислотного состава, но и от его структурных особенностей;

- *энергетическая ценность* – термин, характеризующий ту долю энергии, которая может высвободиться для обеспечения физиологических функций организма.

Состав продукции (содержание белков, жиров, углеводов и др.) характеризует пищевую ценность продукции, дает (иногда косвенно) представление о её биологической и энергетической ценности.

С продуктами питания в организм человека поступает значительная часть веществ, опасных для его здоровья, особенно этот фактор важен для детского и профилактического питания. В связи с этим остро стоят проблемы, связанные с повышением ответственности за эффективность и объективность контроля качества сырья и готовых продуктов, призванного гарантировать их безопасность для здоровья детей.

Безопасными для здоровья принято считать продукты, которые не содержат (или содержат в минимальных, допустимых санитарными нормами качества) токсичные вещества, не обладают канцерогенными, мутагенными или иными неблагоприятными воздействиями на организм человека.

Безопасность пищевых продуктов и сырья оценивают по количественному или качественному содержанию в них микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности, веществ химической и биологической природы.

2 Методы определения показателей качества сырья и продуктов питания

В зависимости от применяемых средств измерений методы подразделяются на измерительные, регистрационные, расчетные, социологические, экспертные и органолептические.

Измерительные методы базируются на информации, получаемой с использованием средств измерений и контроля. С помощью измерительных методов определяют такие показатели, как масса, размер, оптическая плотность, состав, структура и др.

Измерительные методы могут быть подразделены на физические, химические и биологические.

Физические методы применяют для определения физических свойств продукции – плотности, коэффициента рефракции, вязкости, липкости и др. К таким методам относятся микроскопия, поляриметрия, колориметрия, рефрактометрия, спектроскопия, реология, люминесцентный анализ и др.

Химические методы применяют для определения состава и количества входящих в продукцию веществ. Они подразделяются на количественные и качественные – это методы аналитической, органической и биологической химии.

Биологические методы используют для определения пищевой и биологической ценности продукции. Их подразделяют на физиологические и микробиологические. Физиологические применяют для установления степени усвоения и переваривания питательных веществ, безвредности, биологической ценности. Микробиологические методы применяют для определения степени обсемененности продукции различными микроорганизмами.

Регистрирующие методы – это методы определения показателей качества продукции, осуществляемые на основе наблюдения и подсчёта числа определенных событий, предметов и затрат. Эти методы основываются на информации, получаемой путем регистрации и подсчёта определённых событий, например, подсчета числа дефектных изделий в партии и т.д.

Расчетные методы отражают использование теоретических и эмпирических зависимостей показателей качества продукции от её параметров. Эти методы применяют в основном при проектировании продукции, когда она ещё не может быть объектом экспериментального исследования. Этим же методом могут быть установлены зависимости между отдельными показателями качества продукции.

Социологические методы основаны на сборе и анализе мнений фактических и возможных потребителей продукции; осуществляется устным способом, с помощью опроса или распространения анкет-вопросников, путем проведения конференций, совещаний, выставок, дегустаций и т.п. Этот метод применяют для определения коэффициентов весомости.

Экспертные методы – это методы, осуществляемые на основе решения, принимаемого экспертами. Такие методы широко используют для оценки уровня качества (в баллах) при установлении номенклатуры показателей, учитываемых на различных стадиях управления, при определении обобщенных показателей на основе совокупности единичных и комплексных показателей качества, а также при аттестации качества продукции.

Экспертные методы оценки качества продукции применяют при невозможности или нецелесообразности по конкретным условиям оценки использовать расчётные или измерительные методы. Их

используют самостоятельно или в сочетании с другими методами при оценке нормативно-технической документации на продукцию и качество продукции, при выборе наилучших решений, реализуемых в управлении качеством продукции, а также для классификации оцениваемой продукции потребителем; определения номенклатуры и коэффициентов весомости показателей качества; выбора базовых образцов и определения значений базовых показателей; измерения и оценки показателей с помощью органов чувств; оценке единичных показателей, значения которых определены расчетным или измерительным методом; определения комплексных показателей качества и в других случаях.

Для оценки качества продукции с помощью экспертных методов создают экспертные комиссии (технические, дегустационные и др.). Экспертная комиссия состоит из двух групп: рабочей и экспертной. При оформлении экспертной группы учитывают психофизиологические возможности эксперта и состояние его здоровья. Эксперт должен быть компетентным, деловитым и объективным.

Рабочая группа осуществляет подготовку и проведение экспертной оценки качества продукции и анализ её результатов.

Оценка уровня качества продукции – это совокупность операций, включающая выбор номенклатуры показателей качества оцениваемой продукции, определение значений этих показателей и сопоставление их с базовыми. При проведении экспертной оценки качества продукции представляют в виде иерархической структуры.

Обобщенные показатели относят к самому высокому уровню, а групповые комплексные – к нижерасположенным. На нижнем уровне структурной схемы находятся единичные показатели. Число уровней иерархии определяется сложностью продукции, количеством показателей, целью и требуемой точностью.

Органолептические методы – методы, осуществляемые на основе анализа восприятий органов чувств. Значения показателей качества находят путём анализа полученных ощущений на основе имеющегося опыта.

Органолептические свойства – это свойства объектов, оцениваемые органами чувств человека (вкус, запах, консистенция, окраска, внешний вид и т.д.). Органолептический анализ пищевых и вкусовых продуктов проводится посредством дегустаций, т.е. исследований, осуществляемых с помощью органов чувств специалиста – дегустатора без применения измерительных приборов.

Методы потребительской оценки ставят своей целью проверку реакции потребителей в связи с изменением рецептуры и технологических режимов. Одновременно с новым продуктом необходимо оценить существующий продукт, приготовленный традиционным способом. Поскольку потребители очень разные, рекомендуется соблюдать следующие условия:

- к оценке привлекать широкий круг потребителей предпочтительно того региона, где продукт будет реализовываться. При этом следует ориентироваться на мнение такой категории лиц, для которой продукт предназначен. Например, к оценке качества изделий детского назначения привлекать детей соответствующего возраста и их родителей;

- результаты потребительской оценки будут более достоверными, если к дегустациям продуктов одной товарной группы привлекать постоянный коллектив оценщиков, предварительно прошедших ознакомление с правилами проведения дегустаций и применяемыми методами.

Аналитические методы органолептического анализа основаны на количественной оценке показателей качества и позволяют установить корреляцию между отдельными признаками. К аналитическим относят методы парного сравнения, треугольный, дуо-трио, ранговый, балльный и др.

Дегустационная комиссия должна состоять из 5 – 9 человек, обладающих специальными знаниями, навыками и проверенной чувствительностью.

Среди аналитических методов можно выделить группы качественных и количественных различительных тестов.

Методы качественных различий позволяют ответить на вопрос, есть ли разница между оцениваемыми образцами по одному из показателей качества (вкусу, запаху, консистенции, внешнему виду) или общему впечатлению о качестве, но не отвечают на вопрос, какова разница между образцами. К этой группе относятся методы сравнения: парного, треугольного, два из трех (дуо-трио), два из пяти. Они основаны на сравнении двух подобных образцов со слабовыраженными различиями. Образцы могут быть представлены в виде пары (парный метод), в виде проб из трех образцов (два из которых идентичны) или в виде проб из пяти образцов (один образец повторяется в пробе два раза, другой – три раза). Пробы должны быть закодированы. Метод применяется в тех случаях, когда следует

убедиться, имеются ли различия между двумя образцами продукта. Эти тесты применяют также при отборе дегустаторов.

К количественным различительным тестам относятся методы индекса разбавления и метод scoring. Эти методы позволяют количественно оценить интенсивность определенного свойства или уровень качества продукта в целом.

Метод индекса разбавлений предназначен для определения интенсивности запаха, вкуса, окраски продукта по величине предельного разбавления. Метод состоит в том, что жидкий продукт подвергают ряду возрастающих разбавлений до получения концентрации, при которой отдельные показатели не улавливаются органолептически. Показатель (индекс) вкуса, запаха, окраски выражается числом разбавлений или процентным содержанием исходного вещества в растворе.

Метод scoring основан на использовании шкал графических и словесных. Дегустатору предлагают два образца продукта, для которого оцениваемая характеристика имеет минимальное и максимальное значение, и один образец, для которого интенсивность характеристики не известна. При сравнении третьего образца с двумя первыми оценивается относительное значение характеристики и отмечается на шкале перпендикулярным штрихом с учетом расстояния от обоих концов.

Метод scoring (баллов) позволяет количественно оценить качественные признаки продуктов и открывает большие возможности для изучения корреляции между органолептическими свойствами продуктов и объективными параметрами, измеряемыми инструментальными методами.

Следует отметить, однако, что наиболее объективную информацию можно получить, только используя измерительные методы. По сравнению с органолептическим анализом они более длительные и сложные, но лишены субъективности эксперта.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ СЫРЬЯ И ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ

1 Органолептические методы

Органолептический (сенсорный) анализ включает оценку вкуса, запаха, консистенции, цвета, формы, размера, внешнего вида и состояния поверхности полуфабрикатов и готовой продукции. Выполняется такой анализ с помощью зрения, обоняния, вкуса и, следовательно, не нуждается ни в специальном оборудовании, ни в дорогостоящих реактивах. Таким образом, к безусловным достоинствам органолептического анализа следует отнести:

1) простоту и минимум средств, необходимых для его осуществления;

2) этим способом может быть получено первое представление о пищевой ценности и отчасти о безопасности производимой продукции.

Результаты органолептического анализа всегда являются решающими при определении качества нового продукта в не зависимости от его пищевой ценности. Большое значение метод получил при определении отклонений в свойствах продукта при нарушении отдельных стадий технологического процесса.

Главным недостатком сенсорного анализа является невысокий уровень его информативности.

Во-первых, это относится к положительной, часто высокой, органолептической оценке, поскольку продукт, полностью отвечающий по своим органолептическим показателям всем требованиям, не может быть на этом основании признан не только в полной мере обладающим пищевой ценностью, но и просто безопасным для здоровья. Это объясняется тем, что как присутствие в его составе некоторых опасных для организма человека веществ (например, радионуклидов, солей тяжелых металлов), так и отсутствие ряда необходимых химических соединений, определяющих его ценность (например, витаминов) невозможно определить органолептически. В подавляющем большинстве это не отражается на органолептических показателях произведенного продукта.

Во-вторых, органолептическая оценка состояния продукта носит качественный характер, тогда как окончательное заключение о безопасности его для здоровья потребителя или пищевой полноценности, требует количественных показателей (содержание

вещества в продукте «не менее» или «не более» определенного значения).

Объективная органолептическая оценка позволяет выявить:

- 1) потребительские предпочтения;
- 2) влияние сырья, рецептуры, технологических параметров и упаковки на качество изделий;
- 3) влияние какого-либо единичного показателя на общий уровень качества продукта;
- 4) изменение единичных показателей в процессе хранения.

По существу объективность оценки определяется только достаточной подготовленностью бракера (лица, составляющего данный анализ). Органолептическая оценка новых пищевых продуктов и вкусовых веществ должна проводиться в стандартных условиях в специальных лабораториях. Для проведения органолептического анализа необходимо сформировать группу дегустаторов из 5 - 9 человек, обладающих специфическими знаниями, навыками и проверенной чувствительностью.

Для осуществления анализа необходимо предъявлять единые требования к дегустаторам. При подготовке дегустаторы проходят ряд испытаний:

- проверку сенсорной чувствительности;
- проверку вкусовой чувствительности;
- определении чувствительности обоняния;
- определение вкусового дальтонизма;
- установление индивидуального порога вкусовой чувствительности;
- определение дифференциальной вкусовой чувствительности (тех видов вкуса, которые чаще всего встречаются при оценке конкретного продукта).

При определении вкусовой чувствительности испытуемых необходимо проверить их способность различать четыре основных вида вкуса (сладкий, кислый, горький, соленый). При проведении испытаний используют водные растворы вкусовых веществ. Для приготовления растворов используют водопроводную воду, прошедшую предварительную подготовку.

При определении чувствительности обоняния испытуемых необходимо проверять на способность распознавать запах, по меньшей мере, 10 индивидуальных веществ, встречающихся в аромате пищевых продуктов. Выбор веществ обусловлен рядом ограничений. Они должны быть по возможности безвредными для человеческого

организма, легко доступными в чистом виде и храниться без разложения длительное время. Среди веществ, предлагаемых для распознавания, имеются представители ряда альдегидов, кетонов, сложных эфиров, аминов, ароматических соединений, серосодержащих веществ, спиртов, органических кислот.

Для приготовления растворов пахучих веществ в качестве растворителя применяют дистиллированную воду. Концентрации основных растворов подобраны так, что обеспечивается полное растворение веществ в воде и устойчивость при хранении. При испытании пробы пахучих веществ закодированы.

Предлагаемый унифицированный научно-обоснованный метод проверки сенсорной чувствительности дегустаторов позволяет при проведении органолептической оценки качества пищевых продуктов получать достоверные данные, не уступающие по воспроизводимости физико-химическим методам анализа.

Для количественного выражения отдельных показателей качества используют балльную оценку качества.

Балльные шкалы. Органолептические показатели продуктов относятся к неизмеримым, значения которых нельзя выразить в физических размерных шкалах. Характеристику вкуса, запаха, консистенции и других сенсорных признаков приводят в качественных описаниях. Чтобы перевести качество в количество, при экспертной оценке используют безразмерные шкалы: обычно в баллах, реже в долях единицы или процентах.

Балльная шкала представляет собой упорядоченную совокупность чисел и качественных характеристик, которые приводятся в соответствие с оцениваемыми объектами согласно определяемому признаку.

С этой целью следует провести проверку сенсорной или вкусовой чувствительности. При определении вкусовой чувствительности испытуемых необходимо проверить их способность различать четыре основных вида вкуса (сладкий, кислый, горький, соленый). При проведении испытаний используют водные растворы вкусовых веществ. Для приготовления растворов используют водопроводную воду, прошедшую предварительную подготовку.

При разработке балльных шкал градацию определяют в зависимости от характера поставленной задачи, качества экспертов, необходимой точности результатов и возможности словесного описания характеристики качественных уровней.

Для экспертной оценки качества продукции рекомендуется использовать шкалы с нечетным числом уровней качества. Существуют 3, 5, 9, 10, 13, 20, 30, 50 и 100 балльные шкалы органолептической оценки качества пищевых продуктов.

Опытный дегустатор в состоянии запомнить и различить только 6 - 10 ступеней качества каждого показателя. Общим недостатком шкал, содержащих большое число баллов или большое число уровней качества, является наличие «мертвых зон» с неудовлетворительными оценками, которые не используются в работе экспертов-дегустаторов. Современным требованиям наиболее полно отвечают пяти балльные шкалы с использованием коэффициентов весомости (важности, значимости) для отдельных показателей качества. Такая шкала удобна в обращении и может быть использована даже непрофессиональными дегустаторами. В приложении А представлены органолептические шкалы для оценки качества хлебобулочных изделий.

Для отнесения хлебобулочных изделий к группе «Изделия улучшенного качества», либо к группе «Изделия рядового качества» применяют 30-балльную шкалу. В приложении Б представлены 30 балльные шкалы для дегустационной оценки качества хлебобулочных изделий.

Для отнесения продукции к группе «Изделия улучшенного качества» наряду с результатом балльной оценки необходимо выполнять следующие условия:

- 1) использовать в процессе производства основное и дополнительное сырье без замен;
- 2) не отступать от требований нормативной и технической документации к сырью и нормам его закладки.

Недостатки 30-балльных шкал является то, что вкусу и аромату изделия выделено всего от 25 % до 35 % баллов, в то время как внешнему виду (форме и поверхности) отведены 45 % от общего количества баллов. Перевес значимости эстетических признаков в ущерб вкусоароматических следует расценивать как недостаток шкалы, поскольку создаются условия для ослабления внимания производителей к вкусовым качествам хлеба, в результате чего снижается потребительский спрос к хлебобулочным изделиям.

2 Гравиметрические методы

Метод количественного анализа, основанный на точном определении массы вещества, выделяемого в виде органических или

неорганических соединений, называется *гравиметрическим или весовым анализом*. Гравиметрический анализ один из наиболее точных методов

Основным недостатком гравиметрического метода является длительность анализа. Однако в некоторых случаях этот метод незаменим. Для разделения определяемого и мешающего веществ используют методы осаждения, экстракции, высушивания, основанные на переводе компонентов в твердую, жидкую или газообразную фазу.

В методах осаждения к раствору вещества прибавляют раствор осадителя и определяемый компонент выделяют в виде трудно растворимого или практически нерастворимого соединения. После осаждения определяемого вещества осадок выделяют фильтрованием и отмывают от посторонних веществ. Затем осадок высушивают, если необходимо, прокаливают и после охлаждения взвешивают.

При экстрагировании определяемый компонент извлекают каким-либо растворителем с последующим отделением растворителя и взвешиванием определяемого веществ.

Метод сушки иначе называют термогравиметрическим, основанным на удалении влаги из исследуемого объекта в результате повышения температуры. Навеску объекта исследования взвешивают до сушки и после получения сухого остатка, а затем определяют убыль массы, которая условно принимается за влагу.

Некоторые продукты могут содержать различные вещества (свободные кислоты, азотистые основания), способные в процессе сушки улетучиваться вместе с влагой, что приводит к ошибкам анализа. Такого рода ошибки могут возникнуть и по причине разложения сухого остатка при нагревании с образованием летучих компонентов.

В процессе сушки может произойти также некоторое увеличение массы высушиваемого объекта, что приводит к искажению результатов анализа. Это происходит, например, в результате окисления исследуемого объекта кислородом воздуха. Наибольшей способностью к такому окислению обладают жиры.

Для снижения влияния этих факторов, искажающих результаты высушивания, изменяют условия высушивания. Сушка в условиях вакуума позволяет значительно снизить температуру и ускорить процесс обезвоживания, при этом интенсивность процессов, искажающих результат анализа, сводится к минимуму. Сушка в атмосфере, не содержащей кислорода (в атмосфере азота, диоксида

углерода), исключает возможность окисления веществ, входящих в состав исследуемого объекта.

Высушивание в сушильном шкафу. Обычно взвешенный образец помещают в сушильный шкаф и нагревают при атмосферном давлении. Общая потеря массы при этом соответствует количеству воды в образцах. В большинстве случаев температуру и время нагревания устанавливают эмпирически, высушивая образец до постоянной массы.

Выделение других летучих соединений, термическая и химическая стабильность анализируемого вещества и прочность связанной воды существенно влияют на точность результатов.

Время высушивания в сушильном шкафу и вероятность протекания некоторых побочных реакций можно уменьшить, если предварительно через пробы пропускать сухой воздух. Время высушивания при атмосферном давлении можно сократить в четыре раза, если высушивание производить в сушильном шкафу с механической циркуляцией горячего воздуха. Для повышения скорости удаления влаги желательно увеличить поверхность анализируемой пробы за счет уменьшения объема частиц (измельчение). Однако в процессе измельчения могут измениться механические и термические свойства воды.

В гидрофильных коллоидах, таких как картофельный крахмал и различные сорта муки, остаточное количество воды при высушивании до постоянной массы при температуре от плюс 100 до плюс 105 °С составляет от 0,5 % до 0,8 %.

Многие исследователи не придают серьезного значения ошибке, связанной с адсорбцией воды высушенным образцом в процессе охлаждения. В эксикаторе влага довольно медленно поглощается высушивающим агентом, и образец успевает обводняться за время от 20 до 30 минут. Это срок, на который образец помещают в эксикатор для охлаждения до комнатной температуры. Поэтому, если не принимать специальных мер предосторожности, при каждом вскрытии в эксикатор будет попадать заметное количество паров воды.

Большое значение имеет выбор высушивающего агента, при выполнении особо точных работ. Наиболее широко в качестве высушивающих агентов используются пентоксид фосфора, оксид бария, перхлорат магния.

Высушивание в вакуум-эксикаторе. Высушивание при атмосферном или при пониженном давлении, обычно при комнатной

температуре, применяется для определения влажности многих термически нестабильных материалов.

Взвешенную пробу помещают в эксикатор над каким-либо высушивающим агентом. Высушивающий агент непрерывно поглощает влагу из воздуха, окружающего пробу и вода будет диффундировать из образца до тех пор, пока не установится равновесие. По достижении постоянной массы пробу считают безводной. Количество воды, удаляемое из образца, зависит от эффективности применяемого высушивающего агента. Наиболее активными осушителями являются: пентоксид фосфора, оксид бария, перхлорат магния.

Часто для достижения постоянной массы анализируемую пробу обезвоживают в течение недели или даже месяца. Поэтому данный метод редко применяется для серийных анализов. Однако этот метод довольно часто применяется в качестве сравнительного.

Лиофильная сушка. Лиофильная сушка представляет собой процесс обезвоживания, в котором вода испаряется из замороженных суспензий или увлажненных твердых тел при температуре ниже 0 °С и при низком давлении. Особую ценность такой метод имеет для биохимии, так как позволяет без разрушения осуществлять высушивание тканей, плазмы крови, микроорганизмов. С помощью этого метода некоторые пищевые продукты (например: соки цитрусовых или мясные продукты) могут быть высушены без потерь витаминов и веществ, определяющих их вкусовое качество. При этой сушке процессы коагуляции сводятся к минимуму.

Основным элементом установки для лиофильной сушки является камера, в которой с помощью вакуум-насоса можно понизить парциальное давление до 0,05 мм.рт.ст.

3 Микробиологические методы

Микробиологические методы контроля качества продукции на производстве существенным образом зависят от вида производимого продукта.

Бактериологический анализ является строго обязательным для всех предприятий (вне зависимости от их мощности), занимающихся переработкой сырья, которое в природе может быть заражено патогенной микрофлорой, представляющей опасность для здоровья, а иногда и для жизни человека (сальмонелла, бацилла ботулизма и др.). Согласно действующим санитарным нормам выпуск продукции с

мясо-, птице- и рыбоперерабатывающих предприятий, а также с предприятий вырабатывающих кондитерские изделия с кремом, разрешается только с обеспечением микробиологического контроля в каждой рабочей смене.

Безопасность сырья и продуктов питания оценивается по количеству 4 групп микроорганизмов:

1-я группа – санитарно-показательные микроорганизмы, к которым относятся мезофильные аэробные и факультативно-анаэробные микроорганизмы (МАФАНМ) и бактерии группы кишечная палочка (БГКП);

2-я группа – условно-патогенные микроорганизмы. К этой группе относятся спорообразующие аэробные бактерии (САБ) – сенная палочка;

3-я группа – патогенные микроорганизмы, в том числе сальмонелла;

4-я группа – микроорганизмы, характеризующие надежность продукта при хранении, в основном это плесневые грибы и дрожжи.

Для определения микробиологических критериев, которые применяются при оценке качества продуктов и сырья, используют количественные и альтернативные методы.

Количественные методы показывают, какое истинное или наиболее вероятное число жизнеспособных клеток находится в 1 г продукта.

Альтернативные методы определяют отсутствие жизнеспособных клеток микроорганизмов в определенной (нормируемой) массе продукта.

Микробиологические критерии, характеризующие безопасность и санитарно-эпидемиологическое состояние продукта, как правило, оценивают по альтернативным показателям. Например, патогенные микроорганизмы нормируются отсутствием в 25 г продукта, БГКП могут нормироваться отсутствием в 1 г, или 0,1 г в зависимости от вида изделия. Чем больше масса навески, тем строже показатель. Микробиологические критерии, характеризующие технологические режимы производства, а также хранение продукта, выражают количественными показателями, то есть содержанием колониеобразующих единиц (КОЕ) в 1 г продукта. Таким методом определяют КМАФАнМ, спорообразующие аэробные бактерии, плесневые грибы и дрожжи.

Хотя микробиологические методы играют важную роль при анализе готовой продукции, их применение не имеет прямого

отношения к оценке пищевой ценности продукта с точки зрения его химического состава. Более того, один только микробиологический анализ пищевых продуктов не дает окончательного ответа на вопрос об их безопасности. Отсутствие заражения патогенной микрофлорой – далеко не единственное условие, определяющий этот показатель качества. Обязательным во всех случаях является исследование готовой продукции на содержание вредных химических соединений. Окончательные выводы о безопасности пищевой продукции и пищевой ценности не возможны без применения физико-химических методов исследования.

4 Физико-химические методы

Особенностью физико-химических методов является то, что используется не только взаимодействие веществ с тем или иным реактивом, но и взаимодействие электрического тока или различного вида полей с веществом. Для физико-химических методов анализа характерным является применение сложной аппаратуры для измерения оптических, электрических и других свойств веществ. В связи с этим данные методы называют – аппаратными или инструментальными.

Наиболее широко применяются две группы инструментальных методов: оптические и электрохимические. В отдельную группу физико-химических методов входят комбинированные или гибридные методы исследования.

4.1 Оптические методы

Оптические методы исследования основаны на способности вещества поглощать и отражать электромагнитное излучение. Характер и величина поглощения и отражения света зависят от природы вещества и его концентрации в растворе. Это используется для проведения качественного и количественного анализа оптическими методами.

4.1.1 Рефрактометрический метод

Рефрактометрический метод анализа основан на измерении показателя преломления, который является индивидуальным свойством анализируемого вещества.

При пересечении лучом света границ раздела двух прозрачных сред (1 и 2) направление луча изменяется, т.е. луч преломляется. Это явление носит название *рефракции* (рисунок 4.1).

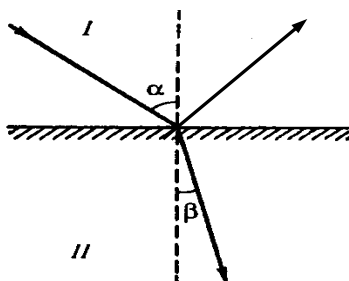


Рисунок 4.1 – Преломление луча света

Отношение \sin угла падения к \sin угла преломления называется *показателем преломления*

$$n = \sin \alpha / \sin \beta, \quad (4.1)$$

где n - показателем преломления.

Показатель преломления изменяется в зависимости от длины волны проходящего света. Такая зависимость называется *рефракционной дисперсией*, вследствие которой при рефракции видимого света появляются радужные полосы.

Показатель преломления является физической константой вещества, поэтому по его значению можно судить о чистоте вещества. Показатель преломления зависит от температуры, т.е. при повышении температуры он уменьшается, а при снижении температуры – увеличивается. Величину изменения показателя преломления на один градус называют *температурным коэффициентом*. В справочной литературе обычно даны значения n^{20} , т.е. значения коэффициента преломления при температуре 20 °С.

При преломлении света обычно не вся световая энергия луча переходит из одной среды в другую, так как часть её отражается. При увеличении угла падения соотношение между долей световой энергии, переходящей в другую среду, и долей световой энергии, отраженной от поверхности раздела, изменяется. Если угол падения непрерывно увеличивается (направления 1,2,3,4), то соответственно увеличивается и угол преломления (направления 1',2',3',4') (рисунок 4.2).

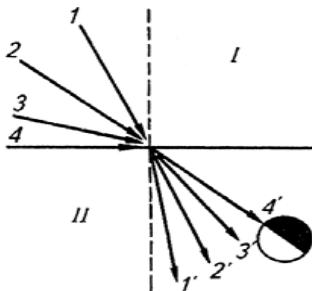


Рисунок 4.2 – Угол полного внутреннего отражения

При максимальном значении угла падения $\alpha=90^\circ$, угол преломления также примет для данных двух сред (1,2) максимальное значение, но $\beta<90^\circ$.

Величина предельного угла на границе двух сред зависит только от их показателя преломления. Если известен показатель преломления одного вещества, то показатель преломления другого вещества можно определить.

Показатель преломления не зависит от величины угла, под которым направлен луч света и является одной из характерных констант вещества.

Если луч света переходит из среды менее плотной в более плотную, то угол падения всегда больше угла преломления, то есть $\alpha>\beta$, и наоборот, если луч света переходит из среды более плотной в менее плотную, то угол падения меньше угла преломления, то есть $\alpha<\beta$.

По отношению к воздуху все жидкие и твердые прозрачные среды более плотные и показатели преломления их больше единицы, поэтому угол падения α больше угла преломления β .

На принципе измерения угла основано устройство большинства рефрактометров. Рефрактометры устроены так, что исследуемое вещество помещается между двумя призмами (двумя половинами призмы). Свет, пропущенный через призму, преломляясь или отражаясь от границы раздела сред (призма-вещество), освещает только часть шкалы, образуя достаточно резкую границу света и тени. Положение этой границы на шкале зависит от угла полного внутреннего отражения исследуемого вещества. На шкале указаны показатели преломления, соответствующие различным значениям угла полного внутреннего отражения.

Все измерения проводят в белом свете. Показатель преломления прозрачных сред определяют в проходящем свете, а полупрозрачных – в отраженном.

Рефрактометрию широко применяют при установлении концентрации углеводов в различных продуктах, массовой доли сухих веществ. Этим методом пользуются также для количественного определения жиров в пищевых продуктах, для пофазного контроля в процессе производства пищевых продуктов – кондитерских, напитков, некоторых видов консервов.

Для технохимического контроля в пищевом производстве используют рефрактометры марки РПЛ-3 – пищевой лабораторный, УРЛ – универсальный, ИРФ-454, ИРФ-464 и др.

4.1.2 Спектральный метод

Спектральным анализом называют метод, основанный на изучении спектров и определении химического состава по спектру. Для возбуждения спектров применяют чаще всего электрическую искру или дугу, а также газовое пламя; последние методы относятся к *пламенной фотометрии*.

В дуговом, искровом, а иногда и в пламенном спектральном анализе применяют следующие типы приборов:

1) *стилоскопы* – визуальные приборы для качественного или полуколичественного анализа;

2) *спектрографы* – фиксируют спектр на фотопластинке; после чего пластинку проявляют и измеряют микрофотометром интенсивность почернения линий;

3) *квантометры* - приборы с фотоэлектрическим устройством.

Спектральные методы дают широкие возможности для наблюдения и исследования соответствующих аналитических сигналов в различных областях электромагнитного спектра – рентгеновское излучение, ультрафиолетовое (УФ) излучение, видимый свет, инфракрасное (ИК), а также микро- и радиоволновое излучение.

По сравнению с другими аналитическими методиками спектральный анализ является наиболее простым, быстрым и чувствительным. В настоящее время определены спектры всех атомов и составлены таблицы спектров. С помощью спектрального анализа могут легко определяться многие элементы, присутствующие в веществе в количестве от 0,01 % до 0,001 % и меньше. К существенным недостаткам спектрального анализа относится то, что

интенсивность линии зависит от основного материала и от примесей, влияющих на возбуждение атомов в пламене.

Спектральный анализ – это физический метод определения химического состава вещества по его спектру, испускаемому возбужденными атомами и молекулами. Атомы анализируемого вещества излучают свет под действием высокой температуры, достигающей от плюс 2000 до плюс 3000 °С в пламени, от плюс 3000 до плюс 7000 °С в дуге и нескольких десятков тысяч градусов в искре. Излучение, полученное таким образом, разлагается в спектр призмой спектрального прибора и регистрируется фотографической пластинкой или фотоэлектрическим устройством.

Спектр – упорядоченное по длинам волн излучение. Оптический спектр охватывает ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную область. Длины волн спектральных линий обычно выражаются в нанометрах или миллимикронах.

Известны три типа эмиссионных спектров: линейчатые, полосатые и непрерывные. Линейчатые спектры испускаются атомами и ионами раскаленных газов и паров. Полосатые спектры возникают при излучении света раскаленными парами молекул. Непрерывные спектры испускаются раскаленными жидкими и твердыми телами.

Спектроскопию условно можно разделить на эмиссионную и абсорбционную.

Эмиссионная спектроскопия исследует излучательную способность вещества. К числу важнейших особенностей эмиссионного спектрального анализа относится высокая чувствительность определения некоторых элементов, скорость, объективность, универсальность. Фотоэлектрический спектрограф или квантометр позволяет в течение от 5 до 6 минут выполнить полный количественный анализ от 10 до 12 элементов.

Абсорбционная спектроскопия исследует поглощательную способность вещества. В таблице 4.1 приведена классификация спектральных методов.

Таблица 4.1 – Классификация спектральных методов

Спектроскопия	Источник аналитического сигнала	Аналитический сигнал	Метод спектрометрии
Молекулярная	Молекула	Поглощение (абсорбция)	Молекулярно-абсорбционная
		Испускание (люминесценция)	Молекулярно-люминесцентная или флуориметрия

Продолжение таблицы 4.1

Спектроскопия	Источник аналитического сигнала	Аналитический сигнал	Метод спектрометрии
Атомная	Атом	Поглощение (абсорбция)	Атомно-абсорбционная
		Испускание (эмиссия)	Атомно-эмиссионная
Магнитного резонанса	Ядро атомов (магнитный момент ядра)	Ядерный магнитный резонанс – ЯМР-спектр	Спектрометрия ядерного магнитного резонанса
	Электрон (магнитный момент электрона)	Электронный парамагнитный резонанс – ЭПР-спектр	Спектрометрия электронного парамагнитного резонанса
Масс-спектрометрия	Ион	Масс-спектр	Масс-спектрометрия

Молекулярно-абсорбционная спектрометрия. В молекулярно-абсорбционной спектрометрии исследуют аналитические сигналы в области от 200 до 750 нм (УФ-излучение и видимый свет), вызванные электронными переходами внешних валентных электронов, а также поглощение излучения в ИК- и микроволновой области, связанное с изменением вращения и колебания молекул.

Наиболее широкое распространение получил метод, основанный на изучении поглощения в видимой области спектра в интервале длин волн от 400 до 750 нм – фотометрия. Метод, основанный на поглощении излучения в различных частях инфракрасной области электромагнитного спектра – ИК-спектрометрия, чаще всего используют поглощение излучения в средней (длина волны от 2,5 до 25 мкм) и ближней (длина волны от 0,8 до 2,5 мкм) ИК-области.

Инфракрасная спектрометрия. Инфракрасная спектрометрия (ИК) представляет собой один из новейших физических методов количественного и качественного анализа пищевых продуктов. Этот метод позволяет получать достаточно полную информацию о строении и составе органических веществ. ИК–излучение применяется для исследования жирнокислотного состава молочных продуктов, широко используется для определения пестицидов в различных пищевых продуктах, при анализе пищевых красителей, а также для контроля технологических процессов при переработке растительного и животного сырья.

Применение ИК-спектроскопии чаще оказывается более полезным в качестве дополнительного метода при проведении

идентификации чистых веществ после хроматографического разделения сложных компонентов пищевых продуктов. ИК-спектр более точно характеризует вещество, чем температура плавления, показатель плавления или плотность.

Метод ИК-спектроскопии используется для определения содержания в пищевых продуктах витаминов А, К, В₁, В₂, В₆, С, никотиновой кислоты, токоферолов и каротина. В комбинации с хроматографией ИК-спектроскопию можно применять для исследования ароматических веществ и ряда органических соединений.

Атомная спектроскопия (фотометрия пламени). В атомной спектроскопии вещества исследуют, переводя их в состояние атомного пара – атомно-абсорбционная спектроскопия или газообразное состояние – атомно-эмиссионная спектроскопия.

В атомно-абсорбционной спектроскопии для возбуждения атомов используют тепловую энергию. Распыляя образец в пламени, соединения переводят в атомный пар (атомизация). Большинство атомов, возбуждаясь, переходит на более высокий энергетический уровень. При обратном переходе происходит выделение энергии. В процессе облучения атомов исследуемого элемента, находящихся в состоянии пара, линейчатым излучением того же самого элемента в возбужденном состоянии происходит резонансное поглощение. Этот процесс сопровождается уменьшением интенсивности линейчатого излучения. Измеряемое поглощение является мерой концентрации свободных атомов образца.

В атомно-эмиссионной спектроскопии возбуждения происходят при помощи электрических зарядов. При этом создаются высокие температуры, благодаря которым большинство атомов переходит в возбужденное состояние. Поглощение энергии этими атомами невозможно, поэтому происходит эмиссия (испускание) фотонов возбужденных атомов.

Определение элементов в большинстве случаев – металлов в атомной спектроскопии проводят чувствительным селективным методом при длине волны, характерной для каждого элемента.

Предел обнаружения элементов методом атомной спектроскопии достигают от 10^{-12} до 10^{-14} г.

Метод атомной спектроскопии находит широкое применение в химии, биохимии, экологии и др., а также в анализе различных видов сырья и пищевых продуктов. Метод позволяет определить около 70 различных элементов; используется для одновременного определения

большого числа элементов (многоэлементный анализ); для серийного анализа, благодаря высокой чувствительности и скорости.

К числу недостатков спектрального анализа следует отнести влияние структуры и химической неоднородности анализируемых материалов на результаты определения; отсутствие стабильных источников возбуждения спектров, а также трудность эталонирования.

Спектроскопия магнитного резонанса. Масс-спектроскопия. Применение радио- и микроволновой областей электромагнитного спектра в аналитической химии и физико-химических исследованиях основывается на явлениях ядерного магнитного и электронного парамагнитного резонансов.

Спектрометрия ядерного магнитного резонанса изучает магнитный резонанс, возникающий в результате взаимодействия магнитного момента ядра с внешним магнитным полем.

Вещество, исследуемое методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР), помещают одновременно в два магнитных поля – одно постоянное, а другое радиочастотное. Измерение осуществляют на ЯМР-спектрометре, основными составляющими элементами которого являются: электромагнит (в простых приборах используют постоянный магнит); генератор радиочастотного излучения; датчик, в который помещают пробирку с образцом; электронный усилитель и интегратор; самописец.

Методы ЯМР значительно производительнее, по сравнению с базовыми методами анализа, и во многих случаях отличаются меньшей погрешностью определения, вместе с тем они требуют использования специально подготовленных образцов сравнения и иногда взвешивания пробы. Данные методы используют в основном для оценки состояния и свойств воды и жира в сырье и готовой продукции.

Масс-спектрометрия занимает особое положение среди спектроскопических методов. Этот метод получил свое название из-за формального сходства и графического изображения масс-спектров со спектрами спектроскопических методов. В масс-спектропии вещество не подвергается воздействию электромагнитного излучения. Метод основан на изучении тока от фрагментов ионов, полученных из нейтральных молекул вещества путем воздействия на них пучка электронов.

Метод масс-спектрометрии применяют в научно-исследовательской практике для идентификации соединений и установления строения неизвестных веществ, точного определения молекулярной массы, определения элементного состава, анализа

следовых количеств биологически активных соединений, определения аминокислотной последовательности пептидов, анализа многокомпонентных смесей и т.д.

4.1.3 Фотометрический метод

В фотометрическом анализе определяемое вещество переводят в окрашенное соединение, после чего измеряют светопоглощение раствора. Фотометрические методы количественного анализа основаны на избирательной способности различных веществ и их растворов поглощать световой поток.

В зависимости от способа измерения светопоглощения различают несколько методов фотометрического анализа.

1) Визуальное сравнение интенсивности окраски по отношению к известному стандарту называют *визуальной колориметрией*.

2) Если для измерения светопоглощения применяют светоэлемент со светофильтром, то прибор называют фотометром или фотозлектроколориметром (ФЭК), а метод анализа – *фотоколориметрическим*. Этот метод основан на анализе монохроматического света.

3) Метод, основанный на поглощении монохроматического света, называется *спектрофотометрическим*, а прибор – спектрофотометр.

Основные области применения фотометрического анализа те же, что и спектрального анализа. Его используют для определения редуцирующих веществ, общего сахара, алкоголя, цветность патоки, качества красителей, содержание некоторых тяжелых металлов. Результаты при фотометрическом анализе более точные, нет необходимости применять заранее проверенные стандарты. Фотометрические методы широко применяются для автоматического, а также для дистанционного анализа.

4.1.4 Нефелометрический анализ

Нефелометрический метод анализа мутных сред основан на сравнении интенсивности света, рассеянного исследуемой мутной жидкостью и жидкостью принятой в качестве стандарта.

Нефелометрический метод определения количества одноклеточных организмов в суспензии (плотность клеток, $\frac{\text{млн}}{\text{мл}}$) позволяет с довольно высокой точностью оценивать динамику роста биомассы и находит широкое применение в биотехнологии пищевых продуктов.

Это обусловлено тем, что клетки микроорганизмов (микроводоросли, дрожжевые клетки, азотобактерии и др.) не претерпевают изменений и не растворяются в суспензии в течение времени проведения исследований. Нефелометрический метод нельзя применить для подсчета частиц, имеющих различную дисперсность.

В целом, нефелометрический метод может дать достаточно точные данные о числе клеток в объеме при исследовании равнодисперсных гомогенных суспензий.

При учете числа клеток нефелометрическим методом используют фотоэлектроколориметр (ФЭК).

4.1.5 Люминесцентный анализ

Люминесцентный анализ близок к фотометрическому по характеру, а нередко и по ходу химических операций. Определяемый компонент при помощи той или иной химической операции переводится в химическое соединение, способное к люминесценции. Для определения количества люминесцирующего продукта реакции раствор освещают ультрафиолетовым (или коротковолновым видимым) светом.

Различают две группы методов:

- 1) непосредственное наблюдение люминесцирующего вещества или собственная люминесценция;
- 2) проведение химической реакции, при которой определяемый компонент предварительно переводится в люминесцирующее соединение.

Первая группа методов применяется в основном для анализа материалов без химической обработки. Вторая, наиболее распространенная группа методов, связана с предварительной химической реакцией.

Люминесцентный близок к фотометрическому также по области применения и отличается более высокой чувствительностью. В люминесцентном анализе вещество должно поглотить свет, после чего часть поглощенной энергии отдается в виде люминесцентного излучения. Однако этот эффект сигнала наблюдается в темноте, т.е. на нулевом фоне.

Ограничения люминесцентного метода обусловлены тем, что многие переходные металлы, которые легко дают окрашенные комплексы и определяются фотометрически, труднее определяются люминесцентным методом. На люминесцентный анализ влияет ряд

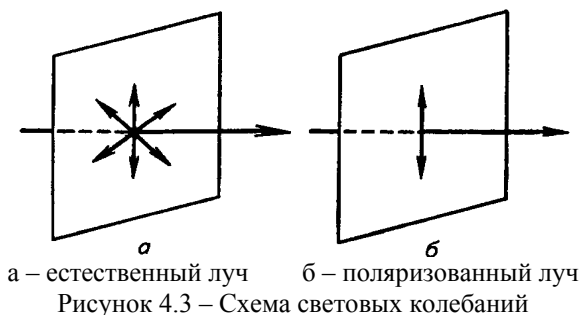
факторов, например, окисление реактива, действие других люминесцирующих примесей и др.

4.1.6 Поляриметрический метод

Поляриметрический метод физико-химического анализа основан на измерении вращения плоскости поляризации света оптически активными веществами.

Этим методом в пищевой промышленности определяют содержание сахарозы, общего сахара, сорбита, соотношение основных компонентов, содержание редуцирующих веществ патоки и др.

Свет представляет собой электромагнитные волны, колебания которых происходят в плоскости, перпендикулярной направлению распространения волны, т.е. перпендикулярной направлению луча (рисунок 4.3).



Направление большой стрелки соответствует направлению луча, а радиально расходящиеся маленькие стрелки условно изображают различные плоскости, в которых происходят колебания естественного луча. Колебания поляризованного луча происходят только в одной плоскости, также перпендикулярной направлению распространения луча.

Если естественный свет пропустить через подобие фильтра, который задержит колебания во всех плоскостях, кроме одной, то он превратится в поляризованный свет. В качестве такого фильтра используют поляризационную призму Николя, изготавливаемую из исландского шпата, или поляроид, представляющий собой полимерную пленку с нанесенным на неё специальным составом. Если свет пропустить через два поляроида, то результат будет зависеть от их взаимного расположения. Если плоскость колебания пропускаемых

лучей первого поляроида совпадает с плоскостью колебания пропускаемых лучей второго, световые лучи пройдут полностью. Если же второй поляризатор будет занимать другое положение по отношению к первому, то поляризованный луч будет проходить через второй поляризатор не полностью.

Некоторые вещества (многие органические соединения, в том числе углеводы) обладают способностью поворачивать поверхность поляризации проходящего через них поляризованного луча. Такие вещества называют *оптически активными веществами*.

Поляриметрические методы применяют обычно для объектов, в которых практически содержится только одно оптически активное вещество, чаще всего сахара. Однако исследуемый объект может содержать два или более оптически активных веществ. Если исследуемый объект содержит одно оптически активное вещество, то поляриметрические определения просты и занимают мало времени.

Оптическая активность вещества характеризуется удельным вращением, под которым понимается угол, на который повернется плоскость поляризации при прохождении поляризованного луча через раствор, в 1 см^3 которого содержится 1 г растворенного вещества, при толщине слоя раствора (длине поляризационной трубки), равной 1 дм.

Удельное вращение зависит не только от природы вещества, но и от температуры, длины поляризованного света и растворителя, поэтому его принято относить к температуре 20°C и желтой линии натрия и обозначать $[\sigma]_{\text{D}}^{20}$ с указанием растворителя.

Угол вращения плоскости поляризации $[\alpha]$ определяют по формуле 4.2

$$\alpha = [\sigma] \frac{l \cdot c}{100}, \quad (4.2)$$

где l – длина трубки, дм;

c – концентрация вещества, г/100 мл;

σ – удельное вращение, град.

Пользуясь формулой (4.2), вычисляем количество вещества в граммах, содержащееся в 100 см^3 раствора, т.е. концентрацию (c)

$$c = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot [\sigma]}. \quad (4.3)$$

Для измерения оптической активности – вращения плоскости поляризации используют прибор поляриметр или его разновидность

сахариметр, с помощью которого можно определять содержание сахарозы в растворе неизвестной концентрации без предварительной навески.

Недостатком поляриметрического метода является необходимость использования сравнительно больших навесок исследуемого объекта, а также осветление растворов.

4.2 Электрохимические методы

Электрохимические методы основаны на взаимодействии вещества с электрическим током и обратно. Методы количественного электрохимического анализа делятся следующим образом: электровесовой метод, потенциметрическое титрование, кондуктометрический метод, полярографический анализ, амперометрическое титрование и кулонометрическое титрование.

4.2.1 Электровесовой метод

Определяемый элемент выделяют электролизом, чаще всего осаждением на катоде, затем электрод взвешивают. Метод применяют, главным образом, для определения некоторых основных компонентов сплавов. Метод характеризуется высокой точностью, однако полное осаждение требует длительного времени.

4.2.2 Потенциметрический метод

Метод основан на титровании с применением специально подобранного индикаторного электрода. Этот метод применяется для окрашенных или мутных растворов, для анализа смесей нескольких близких по свойствам компонентам.

Потенциметрический анализ – метод определения концентрации ионов, основанный на измерении электрохимического потенциала погруженного в испытуемый раствор электрода. Простейшая потенциметрическая схема содержит два электрода: потенциал одного из них прямо или косвенно зависит от концентрации определяемых ионов – его называют *индикаторным* электродом; и второй электрод, относительно которого измеряется потенциал индикаторного электрода, называется электродом *сравнения*. Измерив разность потенциалов между индикаторным и стандартным электродами и зная величину потенциала стандартного электрода, вычисляют потенциал индикаторного электрода.

Индикаторные электроды имеют следующие типы:

1) электроды первого порядка, к ним относят серебряные и ртутные электроды. Электродами являются инертные металлы, которые не принимают участия в реакции, а служат лишь передатчиками электронов между компонентами окислительно-восстановительной системы;

2) электроды второго порядка представляют собой металл, покрытый слоем малорастворимой соли этого же металла. В этом случае электрод сам является одним из элементов системы, определяющей потенциал. К этим электродам относят каломельный электрод, мембранный электрод, металлоксидный. В последнее время широкое применение приобрел стеклянный электрод.

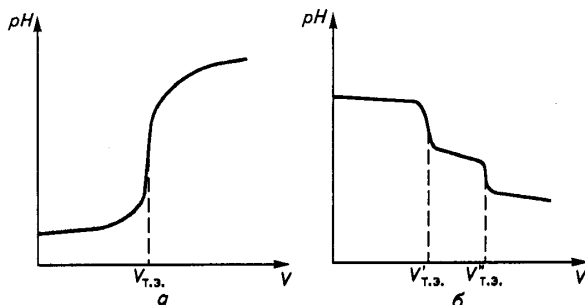
Выбор индикаторного электрода при потенциометрическом титровании определяется типом протекающей реакции и природой присутствующих в растворе ионов. Выбор электрода также зависит от условий титрования, наличия загрязнений, присутствия окислителей или восстановителей, интервала изменения рН во время титрования и от удобства работы.

Потенциометрический метод был разработан ещё в конце прошлого столетия. Существуют два основных варианта: абсолютная потенциометрия и потенциометрическое титрование.

Абсолютная потенциометрия – измерение потенциала металлического электрода, погруженного в исследуемый раствор, и вычисление концентрации определяемых ионов производится непосредственно по уравнению.

Потенциометрическое титрование – заключается в том, что в испытуемый раствор погружают индикаторный электрод и титруют раствор, измеряя в процессе титрования потенциал электрода. При потенциометрическом титровании используются реакции кислотно-основного взаимодействия, окисления – восстановления, осаждения и комплексообразования, в ходе которых изменяется концентрация потенциалобразующих ионов.

Потенциометрическое титрование используют при титровании окрашенных растворов, когда цветные индикаторы неприменимы. Потенциометрическое титрование является объемно-аналитическим методом, в котором конец титрования определяют по резкому изменению потенциала индикаторного электрода вблизи точки эквивалентности (рисунок 4.4).



а – одного вещества

б – смеси двух веществ

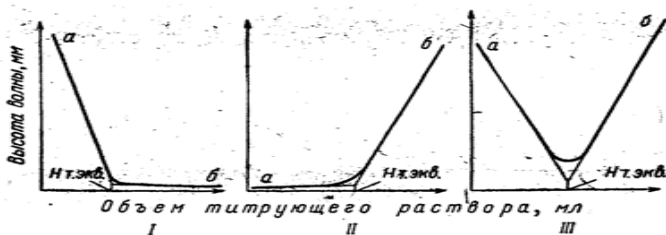
Рисунок 4.4 – Кривые потенциметрического титрования

Ордината точки перегиба на кривой потенциметрического титрования соответствует потенциалу электрода в конце титрования, а абсцисса – объему рабочего раствора, израсходованного на его определение, т.е. конечной точке титрования (рисунок 4.4, а). Этим методом можно определить несколько веществ без предварительного разделения. В этом случае на кривой титрования появятся несколько скачков потенциала (рисунок 4.4, б), по которым находят объем рабочего раствора, израсходованного на взаимодействие с каждым компонентом сложного раствора.

Для измерения pH применяются потенциометры марок pH-121, pH-150M, Ионметр-130 и др.

4.2.3 Амперометрическое титрование

Амперометрическое титрование – этот метод объемного анализа, в котором индикаторным электродом при данном титровании служит полярографическое устройство. Это титрование можно рассматривать как вариант потенциметрического титрования, отличающийся тем, что применяется микроэлектрод с наложенным напряжением. Зависимость силы тока восстановления или окисления вещества от его концентрации в растворе может быть использована для определения конца титрования. Зависимость силы тока – прибавленный объем титрующего реагента имеет вид двух прямых с точкой перегиба в конце титрования, которую и используют для установления объема реагента (рисунок 4.5).



а – начало титрования б – конец титрования

Рисунок 4.5 – Кривые амперометрического титрования

Ток возникает вследствие восстановления (или окисления) на электроде определяемого вещества, титрующего реагента или обоих веществ.

Основным преимуществом амперометрического титрования является значительно большая чувствительность по сравнению с потенциометрией. Метод применяется обычно в тех случаях, когда требуется подобрать подходящий индикаторный электрод для потенциометрического титрования. Высокая чувствительность и селективность метода позволяет определять целый ряд неорганических и органических соединений без предварительного их выделения.

Метод амперометрического титрования применен для определения содержания кальция, магния и кадмия в различных пищевых продуктах, таких как рис, молоко, бананы, яблоки, капуста. Амперометрический метод применен для определения концентрации растворенного кислорода в вине и коньячном спирте. Сила тока, проходящего через электроды, пропорциональна концентрации кислорода в анализируемой среде.

4.2.4 Кондуктометрический анализ

Метод основан на титровании, конец которого определяют по перегибу кривой зависимости электропроводимости от количества прибавленного титрованного рабочего раствора. Серьезным препятствием для применения метода является присутствие посторонних электролитов, увеличивающих фон проводимости, что уменьшает чувствительность и точность метода.

Один из методов кондуктометрии представляет собой высокочастотное титрование. Применение тока высокой частоты позволяет пользоваться системой без погружения в раствор электролитов.

4.2.5 Кулонометрическое титрование

Кулонометрический анализ является абсолютным и основан на измерении количества электрического тока, затрачиваемого на реакцию с определяемым компонентом. Метод только формально называется титрованием. О количестве вещества судят по количеству затраченного электрического тока.

Легко поддающиеся измерению величины и относительная простота аппаратуры делают этот метод одним из удобных для применения в практике. На основе кулонометрического титрования могут быть созданы удобные и простые автотитраторы, значительно превышающие по своим эксплуатационным характеристикам и надежности существующие приборы, основанные на дозированной подаче титрующих растворов. Кулонометрии присуще высокая правильность, воспроизводимость и малая погрешность анализа. Главные трудности заключаются в том, чтобы избежать побочных реакций на электродах.

При электролизе (электрохимическом разложении) растворов органических и особенно неорганических веществ все количество электричества, прошедшее через раствор расходуется только на окисление или восстановление. Измерив количество электричества, израсходованного за время протекания реакции до полного разложения реагирующего вещества, можно определить содержание этого вещества, основываясь на известных законах электролиза. Единица количества электричества – кулон (Кл) и дала название методу анализа – кулонометрия.

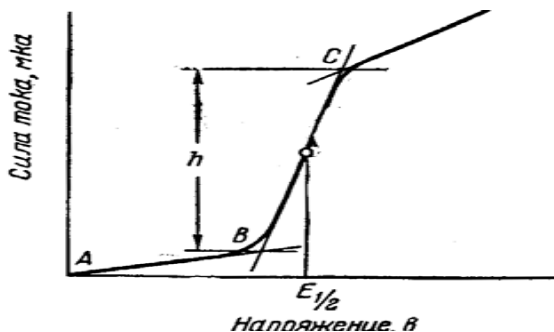
Метод применяется для анализа органических соединений и определения всех элементов всех групп периодической системы Менделеева. Для анализа газов также служит кулонометрия и на её основе разработаны многочисленные автоматические газоанализаторы на водород, кислород, воду, оксиды углерода, азота и серы, галогены и их производные. Особое значение кулонометрия имеет при создании автотитраторов для кислотно-основного и окислительно-восстановительного титрования.

4.2.6 Полярографический анализ

Полярографический метод анализа является одним из электрохимических методов. Этот метод основан на изучении явлений, происходящих на капельном ртутном катоде. Название метода связано с процессами поляризации, возникающими при пропускании электрического тока через растворы электролитов.

Области применения метода разнообразны. Его можно использовать для исследования механизма электродных процессов, для определения ряда физико-химических констант, изучения кинетики химических реакций и т.п. С другой стороны, полярографический метод широко применяется и в аналитической химии для качественного обнаружения и, особенно для количественного определения многих неорганических и органических веществ.

Для определения металлов в раствор погружают сразу два электрода. Обычно берут анод (слой ртути) с постоянным потенциалом и большой поверхностью, а катод с малой поверхностью (чаще всего катодом служит капля ртути, вытекающая из капилляра). Электроды соединяют с источником постоянного тока и постепенно увеличивают напряжение на электродах. При этом ток почти не идет, затем начинается электровыделение металла и сила тока растет с напряжением. Однако увеличение силы тока продолжается до известного предела и зависит от концентрации определяемых ионов. Зависимость силы тока от приложенного напряжения выражается кривой с перегибами – волнами. По кривой зависимости можно судить о составе и концентрации электролита, т.е. провести качественный и количественный анализ раствора (рисунок 4.6).



$E_{1/2}$ – потенциал полуволны

Рисунок 4.6 – Полярографическая волна

По величине потенциала полуволны можно качественно обнаружить вещество. Особенно часто потенциал полуволны применяют при качественном анализе органических соединений.

4.3 Методы разделения и концентрирования

Перед качественным и количественным определением приходится часто проводить *разделение* определяемых компонентов. Иногда в анализируемом растворе содержание определяемого компонента меньше, чем предел обнаружения. В этом случае перед определением таких компонентов необходимо проводить их *концентрирование*. Операции разделения и концентрирования часто совмещают. Многие методы разделения и концентрирования вещества основаны на различии их распределения между двумя фазами.

4.3.1 Методы концентрирования

Соосаждение - это распределение концентрируемого компонента между твердой и жидкой фазами. Таким образом, соосаждением называют увеличение веществ осадком в момент его образования.

Механизм соосаждения может быть разнообразным – ионный обмен на поверхности осадка, изоморфное соосаждение, физическая адсорбция, механический захват соосаждаемых компонентов и др.

Соосаждение имеет и свои недостатки. Прежде всего, соосаждение длительный процесс. Кроме того, при работе с разбавленными растворами часто имеет место гелеобразование, сопровождающееся сильным увеличением объема осадка, что затрудняет его фильтрование. Осадок, полученный в результате соосаждения, может быть анализирован непосредственно (например, методом эмиссионного спектрального анализа) или после растворения в небольшом объеме соответствующего реактива.

Сорбционные методы концентрирования основаны на использовании процесса сорбции готовым сорбентом. По механизму сорбции различают физическую адсорбцию (молекулярную), основанную на действии межмолекулярных сил между сорбентом и сорбирующим веществом, и хемосорбцию (ионный обмен, комплексообразование, окисление-восстановление, и др.) основанную на протекании химической реакции между сорбентом и сорбирующим веществом. Сорбцию можно осуществлять в статическом, динамическом и хроматографическом варианте.

Статический метод обычно используют при большой избирательности сорбента к извлекаемым компонентам.

Наибольшее распространение получил ионный обмен. Для концентрирования элементов ионообменным методом чаще всего используют органические иониты и неорганические ионообменные

материалы. Активированный уголь является эффективным сорбентом для молекулярной сорбции.

4.3.2 Методы разделения

Можно классифицировать методы разделения на основании физической природы двух фаз, между которыми распределяются компоненты системы. Разделение осуществляется статистическим (одноступенчатым) или хроматографическим (многоступенчатым) способами.

Агрегатное состояние фаз, между которыми распределяются компоненты смеси, может быть газообразное (Г), жидким (Ж) или твердым (Т). Возможны следующие сочетания двух фаз при разделении: Г-Ж, Г-Т, Ж-Ж, Ж-Т.

Наиболее общей является классификация по природе процессов разделения: химические и физико-химические (экстракция, сорбция, соосложение и др.) и физические (испарение, зонная плавка, направленная кристаллизация и др.).

При разделении одноступенчатым способом контакт между двумя несмешивающимися фазами чаще всего осуществляется путем перемешивания или встряхивания в замкнутом объеме. Таким образом, движение одной фазы относительно другой беспорядочное. Для того, что бы компоненты смеси можно было разделить, они должны сильно различаться по способности распределяться между двумя фазами.

Методы разделения делятся на 3 группы.

1) Разделения, основанные на равновесии между твердой и жидкой фазами.

К наиболее известным и распространенным методам относятся *осаждение*. Из новых методов необходимо отметить соосложение. При осаждении твердая фаза захватывает из раствора ряд веществ, которые сами по себе растворимы в данных условиях. Пользуясь методом соосложения, можно выделить из раствора ряд примесей. Поэтому соосложение – основной метод получения аналитических концентратов.

2) Методы разделения, основанные на равновесии между двумя жидкими фазами.

К этой группе относятся экстракция органическими растворителями и электролиз на ртутном катоде. Преимуществом данных методов является то, что при этом мало захватывается посторонних веществ. Это обусловлено тем, что поверхность раздела двух фаз невелика и легко подвижна.

3) Методы разделения, основанные на удалении одного из компонентов в виде газа.

Данные методы имеют важное, хотя и ограниченное значение, к ним относятся определение влаги в различных материалах, отделение кремния в виде фторида и др.

Экстракция. *Экстракционные методы* разделения основаны на том, что вещество предварительно переводят в комплексное соединение, растворимое в органическом растворителе. Экстракция характеризуется отсутствием сопряженных явлений – соэкстракция, т.е. захватом посторонних веществ в твердую фазу.

Экстракционные методы имеют ряд преимуществ, в частности, отделение фаз выполняется значительно быстрее, чем при осаждении; легче осуществить автоматизацию процессов. В то же время следует иметь в виду и некоторые технические трудности. Так, большинство растворителей огнеопасно. Разделение, как правило, менее точно по сравнению с осаждением, из-за потерь вещества на поверхности воронок, кранов, пробок. Наконец, многие растворители имеют неприятный запах, а некоторые довольно ядовитые.

Хроматографические методы (многоступенчатые).

Хроматографические методы незаменимы при оценке пищевых продуктов, имеющих очень сложный химический состав, так как позволяют проводить трудноосуществимые, а в ряде случаев невыполнимые другими лабораторными методами разделения при высокой степени их точности и скорости проведения анализа. Наиболее широко хроматография применяется для изучения липидов зерна, для установления этих веществ в процессе прогаркания.

В тех случаях, когда коэффициент распределения компонентов смеси между двумя фазами различаются мало, разделить их одноступенчатым способом не удастся. Более эффективными являются динамические, хроматографические методы.

Хроматографией называют процесс разделения сложной смеси веществ на компоненты с помощью сорбционных методов в динамических условиях. В основу метода заложена идея использования различной сорбируемости компонентов смеси на выбранном сорбенте. Все хроматографические методы основаны на распределении вещества между двумя несмешивающимися фазами. Одна из фаз неподвижна и омывается другой фазой – подвижной. Роль неподвижной фазы могут выполнять твердые тела или жидкости, а в качестве подвижной фазы используют жидкость или газ.

Характерными признаками хроматографии являются: наличие достаточно большой поверхности раздела между фазами и направленное движение одной фазы относительно другой. Сочетание этих двух признаков делает хроматографию высоко эффективным методом разделения, позволяющим отделить друг от друга очень близкие по своим свойствам вещества. Если отсутствует хотя бы один из этих признаков, нет и хроматографии.

В настоящее время хроматографический анализ получил широкое распространение и развитие и используется не только в аналитической химии, но и в других областях науки и технике.

Существуют различные способы классификации хроматографических методов.

1) По *физической природе неподвижной и подвижной фаз* – жидкостная хроматография ЖХ (если подвижная фаза жидкая) и газовая хроматография ГХ (если подвижная фаза газообразная).

2) В зависимости *от механизма сорбции* – молекулярная и хемосорбционная хроматографии.

В молекулярной хроматографии взаимодействия между неподвижной фазой (сорбентом) и компонентами разделяемой смеси основаны на межмолекулярных силах. К хемосорбционной хроматографии относят ионообменную, осадочную, комплексообразующую, окислительно-восстановительную. Причиной сорбции в хемосорбционной хроматографии являются соответствующие химические реакции.

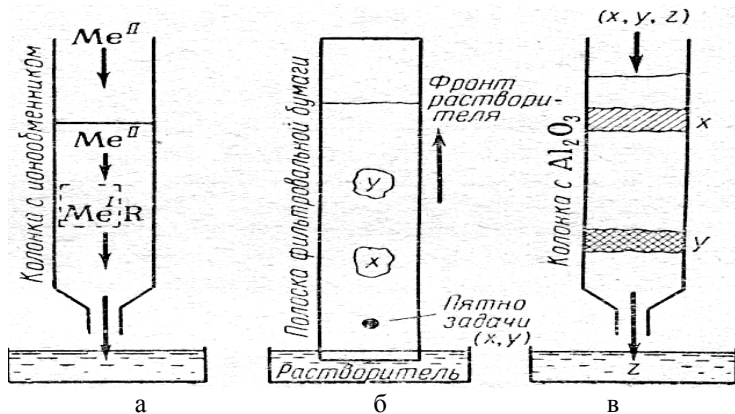
3) По способу *проведения процесса разделения* – фронтальная, проявительная, вытеснительная хроматография.

4) По *технике выполнения* – колоночная хроматография (неподвижная фаза находится в колонке) и плоскостная – бумажная и тонкослойная (неподвижная фаза – лист бумаги или тонкий слой сорбента – на стеклянной или металлической пластинке).

Сущность хроматографического анализа сводится к следующему. В колонку (на тонкий слой сорбента или полоску бумаги) вносят небольшой объем разделяемой смеси (во много раз меньше, чем емкость неподвижной фазы). Компоненты смеси сорбируются в верхних слоях сорбента или в месте нанесения пробы в случаях плоскостной хроматографии. Образуется так называемая *первичная хроматограмма*, в которой полного разделения нет. Для полного разделения компонентов смеси первичную хроматограмму необходимо проявить. Для этого колонну промывают каким-либо растворителем.

При проявлении хроматограммы происходит разделение смешанных зон на зоны, в которых находятся индивидуальные вещества. Те вещества, которые имеют большие значения коэффициентов разделения между подвижной и неподвижной фазой будут первыми выходить из неё. Можно собрать фракции фильтрата, содержащие отдельные компоненты смеси, и проанализировать их.

На рисунке 4.7 представлено хроматографическое разделение смесей.



- а – жидкостная ионообменная хроматография
- б – плоскостная хроматография
- в – газовая хроматография

Рисунок 4.7 – Хроматографическое разделение смесей

В современных приборах для разделения методом газовой и жидкостной хроматографии – хроматографах – кроме колонок для разделения смеси имеется детектор для определения компонентов после разделения каким-либо методом.

Хроматографические методы широко применяются при исследовании свойств и состава пищевых продуктов. Они позволяют проводить исследования, не выполнимые другими инструментальными методами.

5 Реологические методы

В настоящее время в пищевой промышленности имеется довольно большой и разнообразный арсенал технических средств для определения и исследования физико-механических свойств пищевых материалов на различной стадии приготовления: от сырья до готового продукта. Для изучения этих свойств служат методы инженерной физико-химической механики пищевых продуктов.

Пищевое сырье, полуфабрикаты и получаемые из них готовые продукты обладают разнообразными реологическими свойствами, которые зависят от многих факторов: химического состава, температуры, влажности, интенсивности и продолжительности механического и теплового воздействия. Пищевые материалы, являясь продуктами органической природы, то есть биологически активными материалами, подвергаются биохимическим, микробиологическим, коллоидно-химическим процессам, изменяющим их структуру и механические свойства.

Исследование и применение в производстве различного сочетания таких воздействий может обеспечить заданный уровень реологических характеристик в течение всего технологического процесса, что позволит стабилизировать выход изделий и получать готовые к употреблению продукты постоянного, заранее заданного качества.

Все пищевые продукты представляют собой сложные многокомпонентные дисперсные системы, обладающие внутренней структурой и специфическими физико-химическими свойствами.

Реологическими или *структурно-механическими* называются механические свойства материалов, проявляющиеся в процессе их деформации, течения и разрушения.

Под действием внешних сил происходит деформация, т.е. изменение формы и размеров тела. Величина и характер деформации зависят от свойств материала и способа приложения внешних сил: направления и скорости приложения усилий. В зависимости от направления приложения усилий в телах возникают различные виды деформаций: сдвиг, растяжение, сжатие, изгиб, кручение.

Примерами простого поведения материала при нагружении являются идеальные тела Гука, Ньютона и Сен-Венана, которые символизируют основные свойства материалов: упругость, вязкость, пластичность.

Пищевые материалы, такие как хлебопекарное тесто, кондитерские массы, находятся между двумя предельными состояниями – твердым идеально упругим телом и истинно вязкой жидкостью. Поэтому они называются реологическими телами.

Все пищевые материалы разбиты на две основные группы: твердые и жидкие с постепенным переходом между ними. Совокупность объектов реологических исследований в хлебопекарной, макаронной и кондитерской промышленности охватывает широкий диапазон свойств материала, начиная от твердых хрупких тел (сухие макаронные изделия) и заканчивая маловязкими жидкостями (фруктовые соки без мякоти). Сложными структурно-механическими свойствами обладают твердо-жидкие структурированные системы, к которым относится тесто, многокомпонентные кондитерские массы.

Установление принадлежности пищевых продуктов к тому или иному виду реологического тела позволяет обоснованно выделить свойства, подлежащие изучению. При идентификации свойств того или иного материала большое значение имеют текстурные признаки, которые непосредственно связаны с реологическими свойствами (таблица 5.1).

Таблица 5.1 - Классификация пищевых продуктов хлебопекарного, макаронного и кондитерского производств по текстурным признакам и реологическим свойствам

Классификация продукта (текстурный признак)	Наименование продукта	Типичные реологические свойства
Хрупкие Твердые	Шоколад, печенье, крекеры, вафли, экструдированные продукты, карамель, сухари, сушки, макароны, хлебцы	Жесткость, предел прочности, модуль упругости
Упруго-пластические	Хлеб, пшеничное тесто, мармелад, зефир, пастила, конфеты, твердый жир, пряники, клейковина, желатин	Предел прочности, модуль упругости, предельное напряжение сдвига, адгезия
Вязко-пластические	Ржаное тесто, песочное тесто, сметана, майонез, желеобразующие продукты, полуфабрикаты кондитерского производства	Вязкость, адгезия, предельное напряжение сдвига (пластическая прочность)

Для определения реологических характеристик пищевых продуктов используют следующие приборы: фаринограф, валориграф, экстенсограф, альвеограф, амилотест.

Определение силы муки на фаринографе. Фаринограф, производимый фирмой «Брабендер», применяется в мукомольной и хлебопекарной промышленности многих стран. При исследовании реологических свойств теста в процессе его замеса с помощью фаринографа получается кривая – фаринограмма (рисунок 5.1).

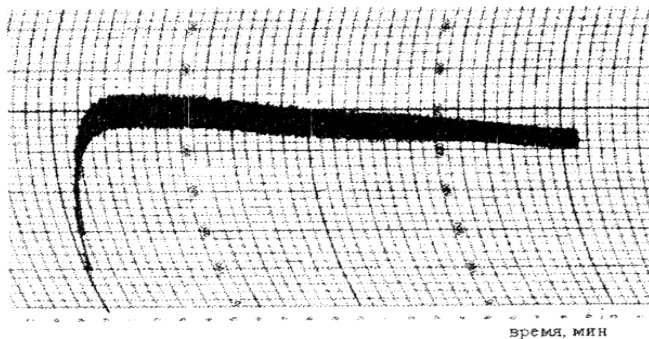


Рисунок 5.1 – Фаринограмма теста из пшеничной муки

По фаринограмме замеса можно охарактеризовать следующие свойства теста:

- 1) консистенция теста (ЕФ – единицы фаринографа);
- 2) время образования теста (минуты);
- 3) эластичность и растяжимость теста (ЕФ);
- 4) стабильность (устойчивость) теста (минуты);
- 5) разжижение (размягчение) теста (ЕФ).

Однако фаринограф может использоваться не только для изучения реологических свойств теста во время замеса, но и для исследования изменения реологических свойств теста в процессе брожения или автолиза. При таких испытаниях замешивают не только муку, воду, дрожжи, но и другие добавки, обуславливаемые целью опыта.

После замеса определенной длительности (обычно 10 минут) месилку останавливают и дают тесту в течение часа бродить (или просто оставляют в покое для автолиза), после чего месилку снова включают и в течение определенного времени (5 - 20 минут) производят как бы обминку теста, затем оставляют ещё на час в покое и после второй обминки снова оставляют на час в покое, чередуя эти приемы в течение всего времени, обусловленного назначением опыта.

Определение силы муки на валориграфе. В Венгрии производится прибор для определения силы муки по реологическим свойствам теста в процессе его замеса, носящий название валориграф. Этот прибор компактнее фаринографа и позволяет получать кривые аналогичные получаемым на фаринографе.

Определение силы муки на экстенсографе. В дополнение к фаринографу фирма «Брабендер» выпускает прибор экстенсограф, на котором тесто, замешанное на фаринографе, испытывается на растяжение до разрыва. При этом на ленте самописца вычерчиваются кривые (экстенсограммы), характеризующие сопротивление теста растяжению ($P_{\text{экт}}$) и величину растяжения до момента разрыва ($L_{\text{экт}}$) (рисунок 5.1).

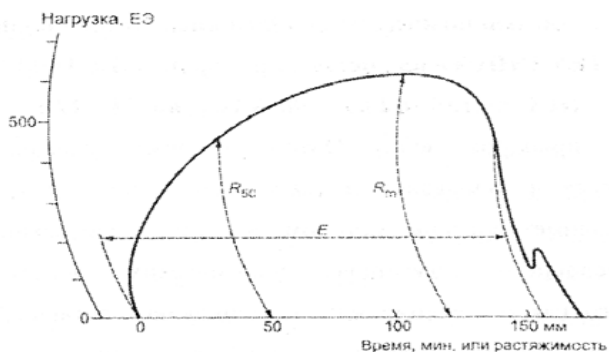


Рисунок 5.2 – Экстенсограмма теста из пшеничной муки

По площади, ограниченной кривой экстенсограммы ($W_{\text{экт}}$), выраженной в см^2 , судят о работе, затраченной на деформацию растяжения теста. Чем сильнее мука, тем больше значения показателей $P_{\text{экт}}$, $W_{\text{экт}}$ и тем меньше $L_{\text{экт}}$.

Определение силы муки на альвеографе. Альвеограф производится фирмой «Шопен» (Франция). Прибор состоит из двух основных частей: месилки и собственно альвеографа. Месилка имеет устройство, выпрессовывающее после замеса пластину теста, всегда одинаковую по размерам и плотности. Собственно альвеограф представляет собой прибор, в котором определяются реологические свойства пласта теста, зажатого герметически между фланцами. Пластина теста выдавливается воздухом в виде все увеличивающегося пузыря. Стенки этого пузыря становятся все тоньше и тоньше и в

момент, зависящий от свойств теста, и пузырь лопается. Давление воздуха, создаваемое в процессе испытания образца теста, регистрируется в виде кривой на бумажном бланке, закрепленном на барабане кимографа (самопишущего механизма). Кривые, на альвеограмме характеризуют силу муки (рисунок 5.3).

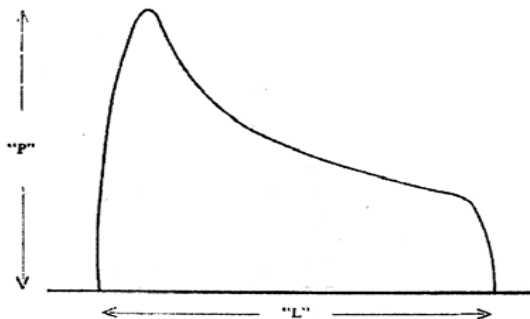


Рисунок 5.3 – Альвеограмма теста из пшеничной муки

Для характеристики альвеограмм используются следующие их показатели:

P – максимальная ордината альвеограммы, выражающая упругость теста, мм;

L – растяжимость теста, мм;

W – количество энергии, затрачиваемое на надувание шара до момента его разрыва, ЕА (единицы альвеографа).

Испытанию подвергают образцы теста, замешенного из муки и 2,5 % раствора поваренной соли. Тесто должно иметь температуру 25 °С. Чем сильнее мука, тем больше величины P и W .

Определение силы муки на альвеографе рекомендуется применять для определения качества новых сортов пшеницы и оценки использования их для промышленности; для определения соотношения различных сортов пшениц в смесях перед помолом и проверки этих смесей; для составления промышленных сортов муки путем установления соотношения различных потоков муки в смеси и стабильности смешивания.

Определение свойств муки на амилотесте. В настоящее время для оценки состояния углеводно-амилазного комплекса используется интегральная характеристика – автолитическая активность, определяемая по наиболее распространенному в мировой практике работы с зерном и мукой – «числу падения» (ЧП). Этот метод основан

на быстрой клейстеризации вводно-мучной суспензии в кипящей водяной бане и на последующем измерении реологических свойств крахмального геля, определяемых активностью α -амилазы пробы. Показателем автолитической активности служит время в секундах, за которое специальный шток в свободном падении проходит в калиброванной пробирке с полученной клейстеризованной вводно-мучной суспензией определенный путь из верхнего фиксированного положения в нижнее. Чем больше число падения, тем меньше автолитическая активность продукта, и наоборот, чем меньше число падения, тем выше автолитическая активность.

В приборе, определяющем число падения, имитируются тепловые условия аналогичные имеющим место при выпечке хлеба: критическую зону температуры от максимальной активности α -амилазы и до точки ее тепловой инактивации мучная суспензия проходит практически за то же время, что и при выпечке хлебного теста.

Амилотест АТ-97 позволяет определить состояние углеводно-амилазного комплекса по следующим показателям:

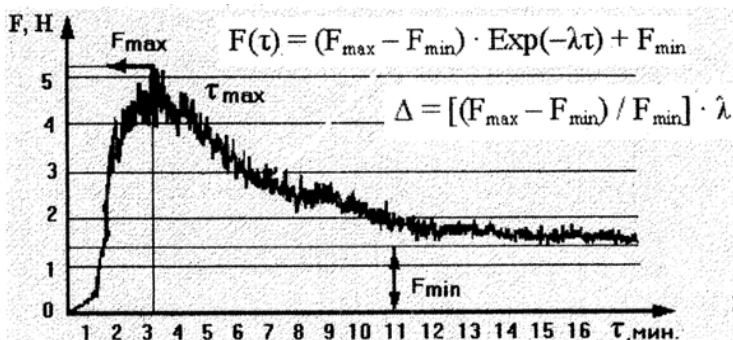
- 1) «число падения»;
- 2) начальная температура клейстеризации крахмала;
- 3) максимальная вязкость крахмального геля;
- 4) температура максимальной вязкости;
- 5) скорость деструкции крахмального геля.

Наилучшими хлебопекарными свойствами обладает пшеничная мука в диапазоне показателя «число падения» равного (275 ± 25) с. Если число падения меньше 150 с, существует большая опасность того, что хлебный мякиш будет липким. Если число падения больше 350 с, объем хлеба уменьшается (этот недостаток может быть устранен путем добавления солода). Для ржаной муки оптимальное значение числа падения составляет $-(175\pm 5)$ с. Существующая классификация автолитической активности пшеницы и ржи по показателю «число падения» представлена в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Классификация автолитической активности пшеницы и ржи по «числу падения»

Автолитическая активность	«Число падения», с	
	ПШЕНИЦА	РОЖЬ
Высокая	менее 150	менее 80
Средняя	150 - 300	80 - 200
Низкая	более 300	более 200

Математическая обработка экспериментальных данных проводится на основе тестограмм (рисунок 5.4) и амилограмм (рисунок 5.5).



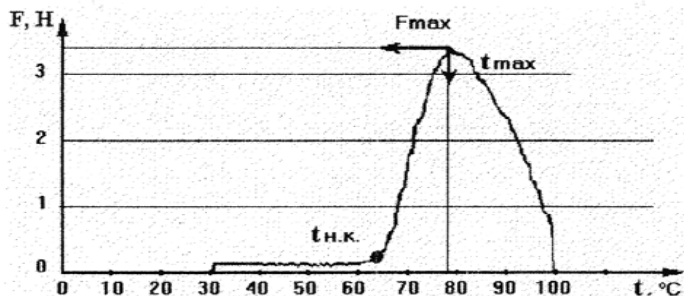
F_{\max} – максимальная вязкость крахмального геля, Н

F_{\min} – минимальная вязкость крахмального геля, Н

Δ – критерий автолитической активности муки, с^{-1}

λ – скорость деструкции крахмального геля, с^{-1}

Рисунок 5.4 – Тестограмма пшеничной муки высшего сорта



F_{\max} – максимальная вязкость крахмального геля, Н

$t_{\text{н.к.}}$ – температура начала клейстеризации крахмала, °C

t_{\max} – температура максимальной вязкости крахмального геля, °C

Рисунок 5.5 – Амилограмма пшеничной муки высшего сорта

Обработка в режиме «тестограммы» позволяет определить интенсивность деструкции крахмального геля под действием собственных амилаз. В режиме «амилограмма» позволяет

дифференцированно определять деструкцию амилозы и амилопектина в процессе клейстеризации крахмала.

В настоящее время в России выпускается две модификации прибора – Амилотест-АТ-97 (ЧП) и Амилотест-АТ-97 (ЧП-ТА). Первая модификация позволяет определять только «число падения», а вторая модификация – «число падения» и определение «тестограммы» и «амилограммы».

6 Акватметрия

Вода и содержание воды в продукте считаются едва ли не самыми важными параметрами в пищевой химии. Для воды характерны две особенности.

1) В её состав входят только два элемента: два атома водорода и один атом кислорода. Однако она обладает неповторимым структурным разнообразием и уникальными свойствами.

2) Почти все физико-химические свойства воды представляют собой исключение в природе – они не совпадают с теми, что можно было бы ожидать, исходя из её очень простой химической формулы.

В процессе переработки пищевых продуктов на долю воды выпадает множество различных функций, и несмотря на простоту химических взаимодействий её влияние на протекающие в пищевых продуктах реакции, а также на их качество больше, чем влияние любого другого химического реагента.

Необычность свойств воды связана со структурными особенностями её строения. Общеизвестным главным отличием воды от других жидкостей является её ажурная квазикристаллическая структура с тетраэдрической координацией соседних молекул, соединённых водородными связями.

При рассмотрении химического состава пищевых продуктов было обнаружено, что воды в некоторых содержится больше, чем любого другого ингредиента. Фрукты, овощи, напитки, соусы, пудинги, замороженные десерты и полуфабрикаты – все они отличаются высоким содержанием воды. Кроме очевидного воздействия на параметры качества, количество влаги обладает и огромным экономическим значением, поскольку большая часть пищевых продуктов продается по их весу.

Вода содержится даже в явно «сухих» продуктах, а содержание влаги является критерием для качественных характеристик продукта. Сухие блюда из различных круп (например, мюсли), сухое печенье,

крекеры и порошкообразные ингредиенты (мука и соль) – все они содержат влагу, поддающуюся измерению. Одним из немногих пищевых продуктов, в состав которого не входит значительное или поддающееся замеру количество воды, является масло.

Вода имеет самую высокую теплоту испарения и плавления. Замерзая, вода утрачивает свой объем (расширяется) на 9 % по отношению к исходному объему. Вода от холода сжимается, как и все вещества, но только до температуры плюс 4 °С. При более низкой температуре она снова расширяется и увеличивает свой объем. У воды, как и у ртути, самое большое поверхностное натяжение, и она самый лучший растворитель.

6.1 Вода в качестве компонента

Вода является составной частью многих переработанных пищевых продуктов. Воду часто добавляют на одном из ранних этапов обработки, а затем удаляют в процессе сушки. Это предполагает своего рода временную функцию, выполняемую водой в некоторой промежуточной точке схемы обработки продукта. Временная функция воды заключается в иницировании ферментативных реакций в пищевых продуктах с низким содержанием влаги.

Вода представляет собой полярную молекулу и поэтому выступает для различных полярных соединений в пищевых продуктах в качестве растворителя. Молекула воды представляет собой диполь с отрицательной областью рядом с молекулой кислорода и положительными областями рядом с атомами водорода. Этим отчасти объясняется тот факт, что вода хорошо нагревается в микроволновом поле. При воздействии микроволн молекулы воды вибрируют и слегка сталкиваются друг с другом с выделением теплоты вследствие трения. Дипольный характер позволяет молекулам воды образовывать друг с другом и с другими полярными молекулами пищевых продуктов водородные связи (например, углеводы и белки).

В процессе переработки пищевых продуктов активное участие принимает вода в твердом (лед), жидком и газообразном состоянии. Жидкая вода в пищевых продуктах практически инертна. Как правило, она не разрушается, а скорее меняет свое состояние и испаряется в процессе технологической обработки. Это относится только к свободной, а не связанной воде.

Одной из реакций, которая заставляет молекулы воды разлагаться на части, является гидролиз. Значимость реакции гидролиза заключается в способности воды разлагать на части другие молекулы в

пищевых продуктах (молекулы белков, крахмала или жиров). Реакции гидролиза обычно приводят к изменениям функциональных свойств, поскольку становится возможным укорачивание полимеров и получение новых вкусных соединений.

В зависимости от состояния вода может быть:

- связанной;
- свободной.

Под *связанной* понимают влагу, характеризующуюся высокой энергией связи с тканями зерна, при которой все процессы в зерне затухают. Влажность зерна, определяемая приборами, которая входит в стандарты, представляет собой содержание физически связанной с тканями зерна влаги, удаляемой в конкретных условиях её определения.

Под *свободной* понимают влагу, отличающуюся невысокой энергией связи с тканями зерна, легко из него удаляемую. Наличие свободной влаги обуславливает значительную интенсивность дыхания и других биохимических процессов.

Влажность, ниже которой биохимические процессы в зерне резко ослабляются, а выше которой начинают бурно нарастать, называют *критической*. Это состояние зерна, при котором появляется свободная вода, т.е. вода с пониженной энергией связи, обеспечивающей интенсификацию ферментативных процессов.

Зерновые продукты являются системами, в которых влага имеет различные формы связи с твердым скелетом. Форма связи влаги в коллоидных капиллярно-пористых материалах учитывает как природу образования различных форм, так и энергию связи их с материалами. Согласно этому все формы связи влаги делятся на три большие группы: химическая связь, физико-химическая связь, физико-механическая связь.

Химическая связь влаги – удержание её материалом в точных количественных соотношениях. Химически связанная вода исключительно прочно связана с материалом и может быть удалена из него при химическом взаимодействии или при особо интенсивной тепловой обработке (прокаливания). Обычно при сушке химически связанная вода не удаляется.

Физико-химическая связь – удержание влаги в различных, не строго определённых соотношениях. Этой форме соответствуют следующие виды связи влаги: адсорбционно-связанная влага, осмотически удержанная влага (влага набухания и структурная влага).

Физико-механическая связь – удержание воды в неопределенных количествах. Этой связи соответствуют следующие виды влаги:

- влага макрокапилляров находится в капиллярах (порах), средний радиус которых больше 10^{-5} см. Давление водяного пара над мениском макрокапилляра почти не отличается от давления насыщенного пара над свободной поверхностью воды. Вода заполняет сквозные макрокапилляры только при непосредственном соприкосновении с ними;

- влага микрокапилляров заполняет узкие поры, средний радиус которых меньше 10^{-5} см. Жидкость заполняет любые микрокапилляры не только при непосредственном соприкосновении, но и путем сорбции из влажного воздуха. Капиллярная влага представляет собой свободную влагу в том понятии, как это указано выше. Она перемещается в теле как в виде жидкости (обычно из центральных слоев тела до зоны испарения), так и виде пара (от зоны испарения через сухой слой наружу).

Форма состояния воды определяет энергию связи и состав связанной с ней нутриентов. В воде также могут присутствовать хлор, фтор, микроорганизмы, паразиты, ароматические соединения, кислоты и щелочи, загрязняющие вещества из окружающей среды и различного рода примеси. Чтобы устранить колебания в составе воды может потребоваться фильтрование воды на производстве или другие способы её обработки.

6.2 Активность воды

К наиболее важным факторам, влияющим на скорость реакций, которые приводят к порче пищевых продуктов, помимо температуры, относят содержание влаги и активность воды a_w . *Активность воды* характеризует связанность содержащейся в продукте воды и её готовность выступать в качестве растворителя и участвовать в химических реакциях. Определить активность воды (a_w) в пищевых продуктах можно используя следующие формулы

$$a_w = \frac{P}{P_0}, \quad (6.1)$$

где P – давление водяного пара в пищевом продукте;

P_0 – давление водяного пара чистой воды при тех же условиях.

$$a_w = \frac{\text{относительная..влажность..пищевого.продукта}}{100}. \quad (6.2)$$

$$a_w = \frac{\text{количество..воды}}{\text{количество..воды} + \text{количество..растворимых.веществ}}. \quad (6.3)$$

Активность воды (a_w) колеблется от 0 до 1,0. В принципе, пищевой продукт стремится к равновесию с относительной влажностью среды. Это может объяснить то, что ломтик хлеба (a_w —около 0,96), оставленный в помещении с относительной влажностью 50 %, будет терять влагу, а крекер (a_w —около 1,0) – её накапливать, в результате качество того и другого продукта будет утеряно. В упакованном продукте смешанные компоненты: сушеные фрукты и хлопья, будут стремиться к уравниванию значения a_w друг с другом. Поглощение или потеря влаги зачастую приводит к изменениям качественных характеристик. Сухие, хрустящие пищевые продукты (например: чипсы, крекеры) с увеличением содержания влаги свыше 0,35 - 0,5 a_w становятся практически непригодными к употреблению. Сушеные фрукты, хлебобулочные изделия и кондитерские изделия с уменьшением содержания влаги ниже 0,5 - 0,7 a_w становятся непригодными из-за их избыточной жесткости. Для защиты пищевого продукта от влияния относительной влажности среды используются упаковки, непроницаемые для водяного пара.

При низком содержании воды и активности от 0 до 0,5 её молекулы распределяются монослоем. В этом состоянии вода плотно связана пищевыми компонентами и с трудом поддается удалению в процессе сушки. У этих молекул воды низкая упругость пара, они не образуют льда при температуре замерзания. При воздействии более высокой относительной влажности и активности воды от 0,5 до 0,9 пищевой продукт накапливает большее количество влаги. Эти дополнительные молекулы воды известны под названием «многослойной воды». При ещё более высокой влажности и активности воды равной от 0,9 до 1,0 её способность вступать в реакции увеличивается, такая вода называется несвязанной водой. В замороженных продуктах количественное соотношение льда и воды в жидкой фазе зависит от температуры.

Отношение a_w к содержанию воды в определенной пищевой системе отображено на сорбционной изотерме (рисунок 6.1).

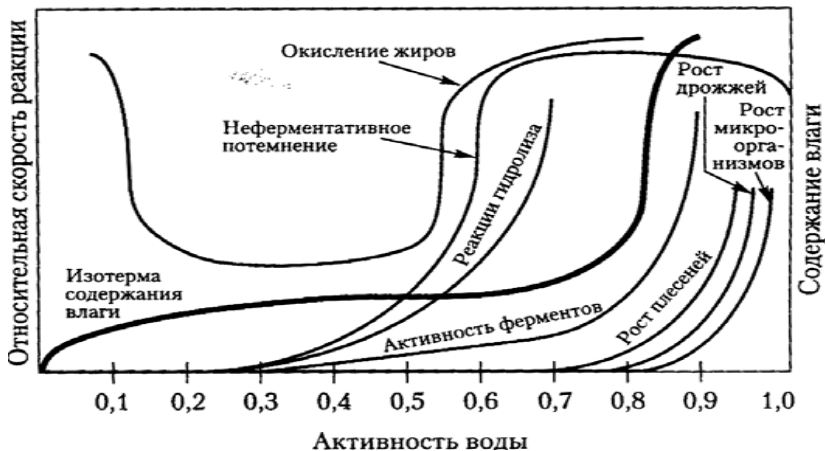


Рисунок 6.1 – Сорбционная изотерма

По сорбционной изотерме можно определить критические пределы a_w для роста микроорганизмов и относительные скорости реакций, важных для сохранения пищевого продукта – окисления липидов и неферментативного потемнения.

За счет a_w осуществляется управление не только химическими реакциями, также этот показатель оказывает воздействие и на рост микроорганизмов при порче и брожении продукта. Для различных видов микроорганизмов могут быть определены минимальные значения a_w . Например: наиболее толерантная патогенная бактерия *Staphylococcus aureus* может расти при значениях a_w от 0,85 до 0,86. Эти цифры часто принимают в качестве критического уровня патогенности пищевых продуктов.

6.3 Методы исследования свойств воды

Определение точки росы. Определение точки росы – это физический метод определения влажности в газах. *Точка росы в газе* – это температура, при которой начинает образовываться роса, т.е. та температура, при которой газ становится насыщенным влагой. В точке росы измеряют абсолютную влажность, независимо от окружающих условий. Проведение анализа основано на измерении температуры, при которой влага начинает конденсироваться на холодной поверхности. Для облегчения наблюдения используют тонкое зеркало или другую хорошо полированную поверхность. Периодически устанавливают температуру несколько выше и

несколько ниже точки росы, при этом охлаждение и нагревание строго контролируют. Для определения температуры к поверхности подсоединено подходящее измерительное устройство, например термopара. При переводе точки росы в единицы действительной влажности в газах требуется определенная осторожность. Выше 0 °С расчеты содержания влаги, основанные на измерении давления пара над водой, находятся в хорошем согласии с экспериментом. При расчете содержания влаги в газе ниже 0 °С (ниже точки замерзания воды) следует использовать давление пара над льдом.

Точку росы обычно наблюдают визуально с помощью простого портативного оборудования. Для измерения точки росы в газах существуют многочисленные разновидности приборов. В основном наблюдения за точкой росы осуществляют фотометрически.

Методы определения влаги по точке росы успешно применяют для анализа воздуха, азота, водорода, кислорода, диоксида углерода и др.

Недостаток метода: на зеркале для наблюдения точки росы могут конденсироваться, помимо воды, и другие соединения, например тяжелые углеводы, смазочные масла и аммиак.

Психрометрия. Относительную влажность воздуха обычно определяют с помощью психрометров. В простейшем психрометре имеются два термометра – «сухой» и «мокрый». «Сухой» термометр показывает температуру окружающей среды. «Мокрый» термометр показывает температуру испарения влаги. Поэтому его значения всегда ниже, чем значения «сухого» термометра. Головка «мокрого» термометра батистовым материалом, увлажненным дистиллированной водой (чаще – это марля, конец которой опущен в обычную воду). Показания обоих термометров регистрируют после того, как на них установятся постоянные значения, при этом температура влажного термометра зависит от интенсивности «адиабатического» испарения воды с увлажненной поверхности. При помощи психрометра можно определить влажность не только в воздухе, но и практически во всех газах.

Известно большое число таблиц и графиков для нахождения относительной влажности, давления пара и точки росы для воздуха по показаниям сухого и влажного термометров и давлению. Однако для получения первичного гигрометрического стандарта рекомендуется применять гравиметрический метод.

Психрометры бывают: стационарными и аспирационными со встроенным микровентилятором. Вместо стеклянных ртутных

термометров используются термопары, резисторы или биметаллические элементы.

Психрометрия широко используется в метеорологии, при кондиционировании воздуха и в холодильной промышленности, а также для анализа воздуха производственных помещений, для определения относительной влажности воздуха, находящегося в равновесии с твердыми материалами – хлопком, зерном, растительными волокнами.

Волосяной гигрометр. Волосяной гигрометр часто называемый «гигроскопом», является простым устройством для определения относительной влажности в замкнутом пространстве. Этот компактный прибор обычно состоит из пучка человеческих волос, натянутых с помощью простой рычажной системы, которая одновременно соединена со стрелкой или самописцем. Изменения влажности вызывают изменения в натяжении волоса, которые регистрируются непосредственно стрелкой или регистрирующим устройством. Волосяной гигрометр можно использовать в широком интервале температур, но наиболее надежен он при положительных температурах. Его точность составляет около 3 % относительной влажности при комнатной температуре; при этом необходимо достаточно времени для достижения равновесия.

Впервые человеческий волос был использован в середине 18 в., и до сих пор он остается наилучшим материалом для этой цели.

Достоинства прибора: простота конструкции, низкая цена волосяных гигрометров.

Применяют для быстрого определения воды в газах и равновесной влажности над вязкими жидкостями (типа масел), а также над твердыми материалами (древесиной, тканями, пищевыми продуктами).

Криоскопия. Оценить содержание воды в некоторых системах можно по понижению точки замерзания. Эту методику целесообразно использовать для анализа материалов, в которых вода является единственным неизвестным компонентом. Применение этого метода для количественного анализа требует весьма точное измерение температуры. Для обеспечения таких условий анализа при определении точки замерзания измерения проводят в защищенных трубках.

Измерение температуры замерзания можно использовать для определения малых количеств воды, в таких жидкостях как фенол. При

определении добавок воды в молоке рекомендуется использовать криоскопический метод в качестве контрольного.

Другие методы определения. При определении воды в различных нелетучих материалах можно применять простые физические методы. Например, некоторые вещества можно нагревать и определять воду, конденсируя её пары на холодной поверхности. Для определения влажности во влажных волокнистых материалах и текстиле образец можно выжимать и собирать воду в градуированный сосуд. В порошкообразных материалах воду можно определять следующим образом: к образцу добавляют материал, смешивающийся с водой, и определяют увеличение объема этого материала после центрифугирования. Для твердых тел определение воды проводят по скорости прохождения через материал механических колебаний высокой частоты. Для мякоти свеклы – по объему спрессованного образца в смеси с мелассой. Для зерна и некоторых порошкообразных продуктов – по степени проникновения в образец свободно падающего лезвия из нержавеющей стали.

7 Акустические методы

Акустические методы исследования основаны на измерении скорости прохождения и поглощения ультразвука в различных средах в зависимости от их физико-химических свойств.

Область применения акустических методов исследования:

1) контроль фототехнологических процессов (уваривание, купажирование) по параметрам, которые характеризуют качество и состояние продукта при его изготовлении (концентрация, вязкость, влажность, наличие примесей);

2) контроль технологических процессов по косвенным параметрам (температура, уровень, скорость протекания, распад);

3) контроль качества готового продукта (жирность – молоко, сортировка продукта по размерам);

4) контроль состояния тары (геометрические размеры, наличие дефектов);

5) контроль среды производственного помещения (температура, влажность воздуха, наличие пыли).

7.1 Ультразвук

Определение микроэлементов в биологических материалах сопряжено с необходимостью получения зольных растворов. Озоление образца, осуществляемое «сухим» или «мокрым» путем, производится с целью разрушения органических веществ из анализируемого образца, для окисления его до минеральных соединений.

Метод сухого озоления включает в себя разрушение органической части образца с помощью термической обработки. В данном методе пробу прокаливают в электрических печах-муфелях при температуре от плюс 400 до плюс 500 °С, затем озоляют при температуре от плюс 900 до плюс 950 °С.

Достоинствами сухого озоления являются его простота и доступность. Однако очевидны его недостатки: в результате термообработки имеют место потери элементов; процесс озоления весьма длителен.

В зависимости от природы образца озоление может длиться в течение нескольких часов, вплоть до 30 часов.

Относительно меньше времени требует метод мокрого озоления, который заключается в обработке образца сильными неорганическими кислотами-окислителями в различных соотношениях и комбинациях с последующей термообработкой. По данному методу потери сводятся к минимуму, но возрастает вероятность загрязнения образца при применении большого количества реагентов. Кроме того, метод мокрого озоления требует больше внимания и занятости. Метод не нашел широкого применения в пищевой промышленности.

Все упомянутые выше недостатки полностью отсутствуют в ускоренном методе разложения образца с применением ультразвуковых колебаний, который был разработан при определении микроэлементов в комбикормах, однако он может быть успешно применён при анализе любого биологического материала.

Суть данного метода заключается в следующем. Навеску образца смачивают небольшими количествами концентрированных неорганических кислот, добавляют дистиллированную воду, затем пробу подвергают ультразвуковому воздействию в течение 2 минут с погружением излучателя в раствор и фильтруют. Полученную вытяжку анализируют на микроэлементы пламенно-фотометрически, атомно-абсорбционно или атомно-эмиссионными методами.

Ультразвуковое воздействие обеспечивает полноту извлечений микроэлементов и может быть использовано для анализа биологических материалов при определении минерального состава.

7.2 Кавитация

Звуковое поле в жидкости может породить маленькие пузырьки, движение которых вызывает такие сильнодействующие эффекты, как химические реакции, эрозия, звуколюминесценция и излучение звука. Эти наблюдаемые эффекты характеризуют физическое явление, называемое кавитацией.

Кавитация – образование в жидкости пульсирующих пузырьков, заполненными парами, газом или их смесью. Под *кавитацией* подразумевают образование пустот в жидкости в результате разрыва последней при больших отрицательных избыточных давлениях.

Различают акустическую кавитацию и гидродинамическую. Акустическая кавитация возникает при прохождении звуковой волны большой интенсивности. Гидродинамическая кавитация возникает при сильном локальном понижении давления в жидкости в следствие больших скоростей течения.

Образованию пустот способствуют газовые пузырьки, появление которых всегда наблюдается при прохождении ультразвуковой волны через жидкость. Образовавшиеся пустоты, или так называемые *кавитационные пузыри*, перемещаясь с потоком, попадают в область с давлением выше критического и сокращаются. После смыкания полости сконцентрированная в незначительном объеме кинетическая энергия освобождается и переходит частично в тепловую энергию и частично в энергию сжатия. При этом из центра сомкнувшейся полости распространяется ударная сферическая волна. Под действием возникающего импульса давления происходит разрушение молекулярных комплексов.

В результате разрыва химической связи под действием кавитации в воде образуются свободные радикалы OH^- и H^+ , обладающие большой реакционной способностью. Эти радикалы являются носителями окислительного действия ультразвука. Однако следует отметить, что процесс окисления органических составляющих образца только ультразвуком, мало эффективен. Процесс инициируется действием кислот и довершается ультразвуком.

Разложение биологических материалов с применением ультразвука не связано с большими капитальными затратами и успешно может быть применено для проведения массовых анализов растений, кормов, почв, геологических пород и др. в научно-исследовательских лабораториях. Для анализа применяется серийно выпускаемый отечественный ультразвуковой диспергатор низкой частоты. Сам процесс подготовки образца с момента взятия навески до

получения анализируемого раствора не превышает 15-20 минут. Продолжительность озвучивания в некоторых случаях может быть увеличена до 3 минут.

Существует естественный верхний предел амплитуды акустического давления, которое может вызвать кавитацию. Этот предел определяется прочностью на разрыв однородной жидкости. Прочность на разрыв однородной жидкости может быть определена как предельное отрицательное давление, которому жидкость может противостоять, прежде чем она разорвется и в ней образуется новая стабильная фаза. Предельное отрицательное давление, выдерживаемое водой, равно минус 275 ат.

Акустическая кавитация представляет собой эффективный механизм концентрации энергии. Во время кавитации энергия звукового поля трансформируется в высокую плотность энергии внутри и вблизи захлопывающегося пузырька. Благодаря концентрации энергии в очень малых объемах акустическая кавитация может вызывать сильнодействующие эффекты. Во время захлопывания пузырек излучает ударную волну. После прохождения ударной волны близлежащие маленькие пузырьки разрываются. Первый пульсирующий и захлопывающийся пузырек создает цепочку катастрофических событий.

Взрывы пузырьков являются почти неизменной характеристикой акустической кавитации. Такие взрывы значительно видоизменяют физические свойства жидкости и приводят к образованию новой среды. Рост пузырьков прекращается, когда они находятся в зоне положительных давлений.

Кавитация вызывает разрушение и диспергирование твердых тел, эмульгирование жидкостей за счет удара при захлопывание жидкостей. Кавитация вызывает ускорение химических реакций за счет ионизации вещества. Благодаря этому акустическая кавитация находит всё большее применение для создания новых и совершенствования известных технологических процессов.

8 Вероятностно-статистические методы исследования

Вероятностно-статистические методы исследования, использующих общие теоремы теории вероятности и математической статистики используют с целью повышения эффективности и качества научных исследований, в том числе и в пищевой промышленности. Математизация исследований предполагает получение математической

модели исследуемого процесса, достаточно точно, адекватно его описывающей. При наличии такой модели возникает возможность дальнейшие исследования процесса заменить анализом его математической модели для получения решения поставленных задач.

Применение вероятностно-статистических методов для изучения сложных технологических систем возможно в двух направлениях:

1) статистический анализ полученных экспериментальных данных с целью определения однородности собранного материала, его достоверности и точности с позиции принятого уровня значимости, его достаточности для принятия тех или иных решений;

2) разработка математико-статистических моделей, используемых в дальнейшем для оптимального управления процессом или оптимального конструирования объекта и т.д.

Различают так называемые теоретические (эвристические) модели, описывающие механизм происходящих в объекте физико-химических и механических процессов на микро- и макроуровнях, и модели эмпирические (статистические, или стохастические).

Методы математического планирования эксперимента позволяет получить математические модели в реализованном диапазоне изменения многих факторов, влияющих на процесс, наиболее экономичным и эффективным способом.

Значение математических методов планирования экспериментов хорошо видно при рассмотрении общей схемы научного экспериментального исследования объекта с недостаточно раскрытым механизмом процессов, происходящих в этом объекте:

1 этап – изучение сведений об исследуемом объекте;

2 этап – формулирование систем предпосылок, призванных ограничить объект в пространстве и времени, выделить главные черты объекта, упростить схему взаимодействия элементарных процессов внутри объекта и объекта с окружающей средой;

3 этап – создание модели объекта, которой может быть:

а) сам объект, ограниченный в пространстве и времени, с упрощенной схемой взаимодействия элементарных процессов внутри объекта и объекта с окружающей средой;

б) дубликат объекта, уменьшенный или увеличенный по сравнению с натурным объектом, созданный на основе теории подобия.

4 этап – исследование модели объекта на основе применения наиболее эффективных и экономичных методов математического планирования экспериментов, современных приборов и методик;

5 этап – анализ экспериментальных данных методами математической статистики и формализации этих данных (создание адекватной математической модели объекта);

6 этап – использование полученной математической модели для решения поставленных задач;

7 этап – экспериментальная проверка полученного решения;

8 этап – составление отчета по научному исследованию.

Методы математического планирования обеспечивают проведение на высоком научном уровне этапов 4, 5, 6, сокращая при этом трудоемкость и стоимость самого исследования.

Подробным изучением математических методов планирования эксперимента занимались Грачев Ю.П., Плаксин Ю.М. [5, 6].

8.1 Статистический анализ экспериментальных данных

Экспериментом называется совокупность опытов, объединенных единой целью, единой системой ограничений в пространстве и времени.

Опыт можно считать реализацию на каком-либо объекте некоторых условий, правил. В результате чего появляется то или иное *событие*. Появление события регистрируется при помощи какого-либо параметра, имеющего, как правило, численное значение и наиболее полно характеризующего результат. Такой параметр отражает эффективность события и называется *критерием оптимальности* (y).

Всеобъемлющим, глобальным критерием оптимальности является экономический критерий. Частным критерием оптимальности может быть любой технологический параметр, характеризующий технологический результат процесса, такой критерий называют *выходом процесса*.

Результат процесса зависит от условий его протекания, характеризуемых значениями параметров, влияющих на процесс. Независимые параметры процесса называют *факторами*.

Оптимизация процесса (объекта) сводится к отысканию таких условий его протекания (конструктивных размеров, технологических параметров и т.д.), при которых критерий оптимальности будет иметь экстремальное значение: максимум, если численное значение критерия оптимальности означает увеличение эффективности процесса (объекта), или минимум, если его увеличение означает снижение эффективности процесса (объекта).

Условия проведения каждого опыта эксперимента в виде конкретного значения исследуемых факторов, а иногда и очередность проведения опытов регламентируются *планом эксперимента*.

Планы, обеспечивающие получение наименьшей величины максимальной дисперсии предсказания, называют *G-оптимальными*.

Планы, обеспечивающие получение одинаковых дисперсий предсказания для точек, равноотстоящих от центра эксперимента, называют *ротатабельными*.

Планы, обеспечивающие получение одинаковой величины дисперсии предсказания для любой точки в пределах изучаемой области, называют *униформ-ротатабельными*.

D-оптимальными называют планы, обеспечивающие получение минимальной обобщенной дисперсии коэффициентов уравнения.

Планы, обеспечивающие получение уравнения, коэффициенты которого независимы друг от друга и имеют одинаковую дисперсию, называют *ортогональными*.

По результатам опытов, следуя определенному алгоритму, получают соответствующее *уравнение*, характеризующее влияние факторов на эффективность исследуемого процесса.

Для проведения исследований должно использоваться какое-либо оборудование для измерения критерия оптимальности или его составляющих для измерения и стабилизации факторов. Некоторые факторы стабилизируются с какой-либо погрешностью. А так как измерение параметра y осуществляется прибором, обладающим какой-либо погрешностью, следует вывод, что результаты повторностей одного и того же опыта y_R должны отличаться один от другого и от истинного значения выхода процесса y на величину абсолютной ошибки по формуле

$$\Delta y_R = y_R - y, \quad (8.1)$$

где $R = 1 \div m$ – номер повторностей опыта.

Несовпадение результатов может быть вызвано ошибкой в действиях оператора, неисправностью измерительных приборов, нарушением основных условий протекания процесса – такие ошибки называют *грубыми*. В случае доказательства того, что значительная величина y_R вызвана именно этим, то данный результат y_R должен быть исключен из дальнейшего эксперимента.

В случае, если в контрольной серии опытов при известном y величина y_R смещена относительно y в одну сторону, то соответствующую ошибку Δy_R относят к *систематическим*.

Систематические ошибки могут возникнуть из-за направленного изменения во времени влияния на процесс какого-либо неучтенного фактора. Если величина систематической ошибки становится известна исследователю, а исключить причины, вызвавшие ее появление, не представляется возможным, то в результаты вносят соответствующие поправки.

Неконтролируемое случайное изменение, влияющее на процесс, вызывает *случайные* отклонения измеряемой величины от ее истинного значения. Следовательно, результаты параллельных опытов образуют набор случайных величин.

Статистический анализ экспериментальных данных основывается на том, что эти данные являются случайной величиной, распределенной по нормальному закону.

8.1.1 Некоторые сведения о нормальном законе распределения случайной величины, экспериментальной оценки ее истинных значений и среднеквадратичного отклонения

Под распределением случайной величины понимают совокупность всех возможных ее значений и соответствующих им вероятностей. Соответствие значений случайной величины вероятности их появления формализуется в виде *закона распределения случайной величины*.

При достаточно большом числе повторностей нормальный закон распределения проявляется в следующем:

- абсолютные отклонения одинаковой величины, но разного знака встречаются одинаково часто;
- большие по модулю абсолютные отклонения встречаются реже, чем меньшие, т.е. вероятность появления той или иной погрешности уменьшается с увеличением модуля этой погрешности.

Чем меньше величина абсолютного отклонения, тем больше точность измерения. Чтобы иметь возможность сравнивать точность различных измерений, рассчитывают относительную погрешность измерения, выражая ее в процентах, по формуле

$$\alpha = \frac{\Delta y_R}{y} \cdot 100. \quad (8.2)$$

За оценку истинного значения y обычно принимается среднеарифметическое y из всех m повторностей. Лишь в том случае, если число повторностей стремится к бесконечности, среднеарифметическое значение будет равно истинному значению y .

Если в распоряжении исследователя находится лишь результат единичного опыта y_R , то оценка истинного значения измеряемой величины будет менее точной, чем среднеарифметическая оценка при любом числе повторностей.

Если обозначить вероятность появления y_R в интервале от y_1 до y через $P_1(y_1 < y_R < y)$, а вероятность появления результата в интервале от y_2 до y – через $P_2(y_2 < y_R < y)$. Если $y_1 - y_2 = dy$, то для приращения вероятности будет справедливо равенство

$$dP = P_1(y_2 + dy < y_R < y) - P_2(y_2 < y_R < y) = f(y_R) dy. \quad (8.3)$$

Тогда $dP/dy = f(y_R)$ будет тем больше, чем меньше абсолютное отклонение.

Величина dP/dy называется *плотностью распределения случайной величины* и обозначается $p(y)$.

Функция плотности нормального распределения случайной величины задается истинным значением y и среднеквадратичным отклонением σ

$$p(y) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(y_R - y)^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (8.4)$$

Квадрат среднеквадратичного отклонения называется *дисперсией случайной величины* и является количественной характеристикой разброса результатов y_R вокруг истинного значения y .

Поскольку в распоряжении исследователя, как правило, находится конечное число независимых результатов повторностей одного и того же опыта, то он может получить лишь экспериментальные оценки истинного значения и дисперсии результатов опыта. Необходимо стремиться к тому, чтобы оценки обладали следующими свойствами:

- несмещенностью, которая проявляется в том, что теоретическое среднее из генеральной совокупности результатов совпадает с истинным значением измеряемого параметра;

- состоятельностью, когда оценки при неограниченном увеличении числа измерений могут иметь сколь угодно малый доверительный интервал при доверительной вероятности, стремящейся к единице;

- эффективностью, проявляющейся в том, что из всех несмещенных оценок данная оценка имеет наименьшее рассеяния (наименьшую дисперсию).

Среднеарифметическое значение \bar{y} , если y_R является случайной величиной, распределенной по нормальному закону, будет несмещенной, состоятельной и эффективной оценкой истинного значения y .

Экспериментальная оценка среднеквадратичного отклонения обозначается буквой S с указанием в скобках символа анализируемой величины. Квадрат экспериментальной оценки среднеквадратичного отклонения S^2 является *экспериментальной оценкой дисперсии*.

Разность между числом независимых результатов в m повторностях и числом уравнений, в которых эти результаты использованы для расчета неизвестных оценок называют *числом степеней свободы* f

$$f = m - 1. \quad (8.5)$$

8.1.2 Анализ однородности дисперсий, определение грубых ошибок, доверительный интервал оценки измеряемой величины

Определение «однородные» в статистике означает «являющиеся оценкой одного и того же параметра» (в данном случае – дисперсии σ^2).

Если измеряемая случайная величина y_{uR} распределена по нормальному закону во всем исследованном диапазоне, то независимо от значений \bar{y}_u дисперсия σ^2 не будет изменять своей величины. Следовательно, оценки этой дисперсии должны быть однородны.

Если число повторностей в сериях опытов постоянно, то однородность оценок дисперсий можно проанализировать при помощи

критерия Кохрена G : вычисляют отношение максимальной дисперсии к сумме всех дисперсий и сравнивают это отношение с критическим значением критерия Кохрена $G_{кр}$. Если $G < G_{кр}$, то оценки однородны. Таблицы критических значений критерия Кохрена в зависимости от числа степеней свободы числителя f_1 числа сравниваемых дисперсий N и принятого уровня значимости q представлены в специальной литературе.

Если число повторностей в сериях различно, однородность дисперсий можно проанализировать с помощью *критерия Фишера F_T* . Для этого из N оценок дисперсии выбирают максимальную и минимальную. Если численное значение F их отношения меньше F_T , то все N оценок дисперсии будут однородны. Значение F_T в зависимости от принятого уровня значимости q и числа степеней свободы f_1 и f_2 соответственно при расчете максимальной и минимальной дисперсий.

Среди повторностей опыта могут быть результаты, значительно отличающиеся от других результатов этой же серии. Это может быть связано с какой-либо грубой ошибкой при проведении данной повторности опыта, либо с неизбежным влиянием случайных причин, что и определяет результат измерения как величину случайную.

«Промах» можно определить по критерию максимального отклонения r_{max} , взятого из соответствующей литературы. Для этого r_{max} сравнивают с величиной r

$$r = |\Delta y_R|_{max} / \overline{S}(y_R). \quad (8.6)$$

Если $r > r_{max}$, то данный результат должен исключаться из дальнейшего анализа. При этом оценка \bar{y} должна быть пересчитана, изменятся абсолютное отклонение и соответственно оценки дисперсии. Возможен случай, когда исключается сразу несколько ошибочных результатов.

Для определения «промахов» существуют и другие методы, среди которых наиболее быстрым является метод, основанный на оценки максимальных различий полученных результатов. Анализ по этому методу проводят в следующей последовательности:

- результаты y_R в упорядоченный ряд, в котором минимальному результату присваивается номер первый (y_1), а максимальному – наибольший (y_m);

- если «подозреваемым» результатом будет y_m , рассчитывают отношение по формуле

$$\alpha = (y_m - y_{(m-1)}) / (y_m - y_1), \quad (8.7)$$

если «подозреваемым» результатом будет y_1 – отношение $\alpha = (y_2 - y_1) / (y_m - y_1)$;

- при заданном уровне значимости q и известном числе повторностей m находят табличное значение критерия α_T (в соответствующей литературе);

- если $\alpha > \alpha_T$, то «подозреваемый» результат является ошибочным и его следует исключить.

После того как в серии остались лишь достоверные результаты, можно рассчитать доверительную ошибку ε и доверительный интервал для единичной y_R или средней \bar{y} оценки измеряемой величины. Истинное значение измеряемой величины с наперед заданной вероятностью должно лежать в пределах доверительного интервала

$$y_R - \varepsilon (y_R) < y < y_R + \varepsilon (y_R), \quad (8.8)$$

$$\bar{y} - \varepsilon (\bar{y}) < y < \bar{y} + \varepsilon (\bar{y}). \quad (8.9)$$

Для определения доверительного интервала единичного y_R и среднего \bar{y} результатов используется критерий Стьюдента $t(P; f)$

$$\varepsilon (y_R) = t(P; f) S(y_R), \quad (8.10)$$

$$\varepsilon (\bar{y}) = t(P; f) S(\bar{y}). \quad (8.11)$$

Критерий $t(P; f)$ берется из соответствующих таблиц в зависимости от принятого уровня значимости и числа степеней свободы, имевших место при определении дисперсии.

Следует отметить, что если $\varepsilon(\bar{y}) > |\bar{y}|$, то \bar{y} считают значимо не отличающимся от нуля (приравнивают к нулю).

8.1.3 Определение необходимого числа повторностей опыта

Для получения оценки истинного значения измеряемого параметра с заданным доверительным интервалом (используют формулу (8.9)) необходимо проводить опыт с определенным числом повторностей.

Решение данной задачи будет осуществляться различными методами в зависимости от того, имеет ли исследователь в своем распоряжении истинное значение среднеквадратичного отклонения σ , его экспериментальную оценку $S^2(y_R)$, или эту оценку предстоит еще получить, проведя соответствующий эксперимент.

1) Если в распоряжении исследователя имеется значение среднеквадратичного отклонения σ генеральной совокупности, то

$$m = t^2(P)\sigma^2 / \varepsilon^2(\bar{y}). \quad (8.12)$$

2) Если в распоряжении исследователя имеется лишь экспериментальная оценка дисперсии $S^2(y_R)$ с числом степеней свободы f , то можно с заданной вероятностью P найти доверительный интервал для искомого числа повторностей

$$m_{\max} = t^2(P)\sigma_{\max}^2 / \varepsilon^2(\bar{y}), \quad (8.13)$$

где $\sigma_{\max}^2 = S^2(y_R) Z_2^2$;

$$m_{\min} = t^2(P)\sigma_{\min}^2 / \varepsilon^2(\bar{y}), \quad (8.14)$$

где $\sigma_{\min}^2 = S^2(y_R) Z_1^2$;

Z_1 и Z_2 - коэффициенты, значения которых берут в соответствующей литературе, в зависимости от принятого уровня значимости q и числа степеней свободы f при определении оценки дисперсии.

3) Если экспериментатору предстоит получить оценку $S^2(y_R)$, то определение необходимого числа повторностей следует осуществлять одновременно с последовательной постановкой опытов по определению $S^2(y_R)$. В этом случае осуществляют m_1

повторностей, то рассчитав $S^2(y_1)$ и потом $t(P_1; f_1)$ и зная $f_1 = m_1 - 1$, по таблицам Стьюдента можно определить доверительную вероятность P_1 , которая, конечно, не будет равной заданной P . Пусть, например, она будет несколько меньше той, которая требуется. Тогда надо увеличить m_1 до m_2 и снова произвести соответствующие подсчеты. Увеличение числа повторностей прекращают, как только будет достигнута заданная величина P .

4) Если в распоряжении исследователя имеется лишь ограниченное число повторностей, обработка которых не дает утешительных статистических показателей, то необходимое число повторностей для получения заданной доверительной (при P_0) ошибки среднего результата $\varepsilon(\bar{y})$ приближенно определить следующим образом: по полученным результатам, число которых m_0 , рассчитывают $S^2(y_{R0})$, находят критерий Стьюдента $t(P_0; f_0)$, число повторностей находят по формуле

$$m = t^2(P_0; f_0) S^2(y_{R0}) / \varepsilon^2(\bar{y}). \quad (8.15)$$

Этот результат будет явно завышен, так как $t(P_0; f_0) > t(P_0; f)$, если $f > f_0$.

Можно уточнить число m подставив в формулу $t(P_0; f)$ при $f = m - 1$ вместо $t(P_0; f_0)$ по формуле

$$m = t^2(P_0; f) S^2(y_{R0}) / \varepsilon^2(\bar{y}) \quad (8.16)$$

Можно провести дальнейшее уточнение, заменив $t(P_0; f)$ на $t(P_0; f_1)$ при $f_1 = m_1 - 1$ и т.д.

8.2 Разработка математико-статистических моделей

8.2.1 Планирование и обработка результатов однофакторных экспериментов

Влияние какого-либо фактора на выход процесса может быть выражено зависимостью $y = f(x)$. Если конкретному значению x_u соответствует единственное значение y_u , то такая зависимость называется *функциональной*.

Между двумя случайными величинами может существовать так называемая *стохастическая связь*, при которой с изменением одной величины меняются параметры распределения другой.

К формализации экспериментальных данных, т.е. к построению по ним описывающей процесс зависимости, исследователь прибегает, когда не может составить *эвристическую (детерминированную) математическую модель* процесса на основе рассмотрения явлений переноса или баланса различных величин из-за недостаточного понимания механизма процессов или их чрезмерной сложности.

Полученная в результате формализации экспериментальных данных *эмпирическая математическая модель* имеет меньшую ценность, чем отражающая механизм процесса эвристическая математическая модель, которая может предсказывать поведение объекта за пределами изученного диапазона изменения переменных.

Приступая к эксперименту с целью получения эмпирической математической модели, исследователь должен определить необходимый объем опытных данных с учетом числа принятых к исследованию факторов, воспроизводимости процесса, предполагаемой структуры модели и обеспечения возможности проверки адекватности уравнения.

Если по двум точкам получено линейное однофакторное уравнение $y = b_0 + b_1 x_1$, то построенная по этому уравнению прямая обязательно пройдет через эти экспериментальные точки. Следовательно, чтобы проверить, насколько хорошо эта зависимость описывает процесс, надо поставить опыт хотя бы еще в одной точке. Этот дополнительный опыт дает одну степень свободы, необходимую для обеспечения корректности процедуры проверки адекватности уравнения. Однако, проверку проводят не по одной дополнительной точке, которая не участвовала в определении коэффициентов уравнения, а по всем экспериментальным точкам, число которых (N)

должно превышать число коэффициентов уравнения (N'). Так как $N > N'$ решение такой системы требует специального подхода.

Вычислительная процедура должна основываться на использовании всех экспериментальных данных. Алгоритм нахождения неизвестных коэффициентов уравнения в такой задаче можно построить, если базироваться на признании вероятностной природы экспериментальных данных.

Ошибка в предсказании по найденному уравнению результата u -го опыта характеризуется величиной невязки по формуле

$$\Delta_u = \hat{y}_u - y_u, \quad (8.17)$$

где \hat{y}_u – предсказанное значение выхода процесса;

y_u - полученное в u -м опыте значение выхода процесса.

Произведение плотностей вероятности появления невязок, вычисленных для каждого из N опытов эксперимента, называется *функцией правдоподобия*.

Чем больше величина функции правдоподобия, тем более точно уравнение описывает экспериментальные данные.

Совокупность коэффициентов уравнения, которая максимизирует функцию правдоподобия, будет удовлетворять условиям максимального правдоподобия, будет наилучшей из всех других совокупностей при заданной структуре уравнения.

Функция правдоподобия достигнет максимума при минимизации суммы квадратов невязок ($\sum_{u=1}^N \Delta_u^2$). Следовательно, минимизация

суммы квадратов невязок и будет условием получения максимально правдоподобных оценок коэффициентов аппроксимирующего уравнения при нормальном законе распределения вероятности результата процесса y_{yR} . Реализация этого условия при получении оценок коэффициентов уравнения названа методом *наименьших квадратов* (правильнее было бы назвать этот метод методом наименьшей суммы квадратов невязок).

Метод наименьших квадратов дает оценки коэффициентов аппроксимирующей зависимости, обладающие рядом оптимальных свойств независимо от закона распределения случайной величины. Таким образом, данный метод может применяться и в тех случаях,

когда исследователь не может на данном этапе исследований доказать нормальность закона распределения.

Метод наименьших квадратов позволяет сгладить влияние случайных причин на экспериментальные данные и получить математическую модель процесса в виде полинома той или иной степени. Но, очень часто, характер экспериментальных данных во многих случаях не дает возможности успешно применить полиномиальную модель. Однако, многие виды зависимостей могут быть приведены к полиномиальной структуре логарифмированием или заменой переменных.

План однофакторного эксперимента, составленный с учетом выполнения условия $\sum_{u=1}^N x_u = 0$, будет симметричным относительно центра эксперимента, т.е. переменная x_u , будет иметь как положительное, так и отрицательное значение. Этот план дает возможность независимым образом определить коэффициенты линейного уравнения, т.е. будет *ортгональным* относительно коэффициентов линейного уравнения. Симметричный план предусматривает равномерное изменение исследуемого фактора от опыта к опыту по формуле

$$C_{(u+1)} - C_u = \lambda = \text{const}, \quad (8.18)$$

где C_u - значение фактора в u -м опыте в натуральной размерности;

$C_{(u+1)}$ - то-же для последующего опыта;

λ - интервал варьирования фактора; данная величина должна обеспечивать значимое различие результатов процесса в соседних опытах плана.

Если представить значение фактора в безразмерном выражении x_u и за точку отсчета принять C_0 , то связь между x_u и C_u будет определяться следующим соотношением

$$x_u = (C_u - C_0) / \lambda, \quad (8.19)$$

где C_0 – центр эксперимента (середина диапазона изменения фактора), определяемый по формуле

$$C_0 = \frac{1}{N} \sum_{u=1}^N C_u . \quad (8.20)$$

Таким преобразованием переменной достигается симметричность плана и его ортогональность в отношении коэффициентов линейного уравнения.

Обозначим определенные числовые значения знаменателей выражений для определение j -х коэффициентов уравнения, зависящие от числа опытов N и степени полинома r , как l_j .

Множители – a_{ju} , результаты опытов y_u .

В общем виде единая формула для расчета любых j -х коэффициентов аппроксимирующей зависимости имеет вид

$$b_j = \frac{\sum_{u=1}^N a_{ju} y_u}{l_j} . \quad (8.21)$$

Значения a_{ju} и l_j для различного числа опытов N и различных степеней полиномов r приведены в специальных таблицах. Чтобы пользоваться данными таблицами, необходимо обеспечить $m_u = \text{const}$ для каждого опыта. Если в каком либо опыте забракован тот или иной результат, то следует поставить еще одну повторность этого опыта, обеспечив $m_u = \text{const}$.

Адекватность (соответствие) уравнения экспериментальным данным можно проверить по критерию Фишера

$$F = \frac{S_{ad}^2}{S^2(\bar{y})} , \quad (8.22)$$

где S_{ad}^2 - дисперсия неадекватности, характеризует точность описания экспериментальных данных полученным уравнением;

$S^2(\bar{y})$ - средневзвешенная дисперсия воспроизводимости среднего результата.

$$S_{a\delta}^2 = \frac{\sum_{u=1}^N (\hat{y}_u - \bar{y}_u)^2}{N - N'}, \quad (8.23)$$

где $N - N'$ - число степеней свободы при определении дисперсии неадекватности (N - число экспериментальных точек, N' - число значимых коэффициентов аппроксимирующей зависимости) $N > N'$.

Если $F < F_T$, то уравнение адекватно описывает исследуемый процесс в реализованном диапазоне изменения аргумента.

Если $F > F_T$, то уравнение неадекватно (недостаточно точно) описывает исследуемый процесс в реализованном диапазоне изменения аргумента. В этом случае увеличивают степень аппроксимирующего полинома, увеличивая при необходимости число опытов эксперимента. Так как в числителе всегда записывается большая дисперсия, то при $S^2(\bar{y}) > S_{a\delta}^2$ критерий Фишера будет вычисляться по формуле

$$F = \frac{S^2(\bar{y})}{S_{a\delta}^2}. \quad (8.24)$$

Если в этом случае $F > F_T$, то уравнение неоправданно точно описывает экспериментальные данные, полученные с большой доверительной ошибкой. В данном случае необходимо с большой осторожностью подходить к интерпретации полученного уравнения.

8.2.2 Планирование и обработка результатов многофакторных экспериментов

На исследуемые процессы, как правило, влияет множество факторов. При однофакторных экспериментах все факторы, кроме одного, стабилизируются на каком-то постоянном уровне. Провести исследование влияния на процесс сразу нескольких факторов и получить математическую модель процесса с учетом взаимовлияния на процесс всех принятых к исследованию факторов очень заманчиво. Но, обычно к исследованию принимается не более 4 - 5 факторов. Если необходимо исследовать большее число разнородных факторов, то проводят два или больше экспериментов, группируя для каждого из них по возможности однородные факторы.

Назначение координат центра эксперимента C_0 и интервалов варьирования факторов λ_i во многом определяет эффективность эксперимента. Координаты центра эксперимента должны соответствовать наилучшим из всех рекомендованных ранее условий протекания исследуемого процесса.

При назначении величин интервалов варьирования факторов в многофакторном эксперименте руководствуются следующим:

- значение интервалов должны быть такой величины, чтобы реакцию процесса на соответствующее изменение фактора можно было достоверно уловить имеющимся в распоряжении исследователя оборудованием;

- изменение выхода процесса при изменении какого-либо i -го фактора на его интервал варьирования λ_i должно быть соразмерным с изменением выхода процесса при изменении любого другого j -го фактора на соответствующий интервал λ_j .

Метод наименьших квадратов дает возможность получить оценки максимального правдоподобия эффектов факторов.

Самым простым планом, обладающим ортогональностью любых двух столбцов независимых переменных, является план полного факторного эксперимента ПФЭ 2^n , в котором исследуемые факторы изменяются лишь на двух уровнях: верхнем C_i^+ и нижнем C_i^- . Центр эксперимента высчитывается по формуле

$$C_{i0} = \frac{C_i^+ + C_i^-}{2} \quad (8.25)$$

и соответствует нулевому ($x_i=0$) уровню величины факторов, от него рассчитывают интервалы варьирования λ_i

$$\lambda_i = C_i^+ - C_{i0} = C_{i0} - C_i^- \quad (8.26)$$

Любой фактор на нижнем уровне в безразмерном выражении характеризуется числом минус единица (-1 или «-»), на верхнем – плюс единица (+1 или «+»). Сначала записывают планы ПФЭ 2^n в безразмерном выражении величины факторов, а потом по ним составляют рабочий план в натуральной размерности факторов. Перевод величины фактора в натуральную размерность осуществляется по формуле

$$C_{iu} = C_{i0} + \lambda_i x_{iu} \quad (8.27)$$

Алгоритм построения планов при $n=3$:

1) в таблице 8.1, имеющей три столбца (по числу факторов) и восемь строк (по числу опытов $N=2^3=8$), записывают план ПФЭ 2^2 (т.е. заполняют первые четыре строки);

2) повторяют план ПФЭ 2^2 , заполняя следующие четыре строки для первых двух столбцов;

3) половину строк, принадлежащих третьему столбцу, заполняют знаками «-», что соответствует требованию обеспечить нижний уровень третьего фактора в этих опытах, остальные строки – знаком «+».

Таблица 8.1

u	x_{1u}	x_{2u}	x_{3u}
1	-	-	-
2	-	+	-
3	+	-	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	-	+	+
7	+	-	+
8	+	+	+

По такому же принципу составляется план ПФЭ 2^n при любом n , например, при $n=4$:

1) записывают план ПФЭ 2^3 в таблицу 8.2;

2) повторяют план ПФЭ 2^3 ;

3) первые восемь опытов планируют провести при нижнем, а остальные – при верхнем уровне четвертого фактора.

Таблица 8.2

u	x_{1u}	x_{2u}	x_{3u}	x_{4u}	
1	-	-	-	-	1
2	-	+	-	-	x_2
3	+	-	-	-	x_1
4	+	+	-	-	x_1x_2

Продолжение таблицы 8.2

u	x_{1u}	x_{2u}	x_{3u}	x_{4u}	
5	-	-	+	-	x_3
6	-	+	+	-	$x_2 x_3$
7	+	-	+	-	$x_1 x_3$
8	+	+	+	-	$x_1 x_2 x_3$
9	-	-	-	+	x_4
10	-	+	-	+	$x_2 x_4$
11	+	-	-	+	$x_1 x_4$
12	+	+	-	+	$x_1 x_2 x_4$
13	-	-	+	+	$x_3 x_4$
14	-	+	+	+	$x_2 x_3 x_4$
15	+	-	+	+	$x_1 x_3 x_4$
16	+	+	+	+	$x_1 x_2 x_3 x_4$

В данном случае дополнительный столбец в таблице является другой формой записи того же плана ПФЭ⁴ – в соответствующей строке записывается в качестве множителей обозначение факторов, находящихся на верхнем уровне в этом опыте (остальные факторы будут иметь значения, соответствующие их нижним уровням).

После построения плана следует проверить его правильность. Для этого обычно достаточно убедиться, что план симметричен, т.е.

$$\sum_{u=1}^N x_{iu} = 0 \text{ для любого фактора (число знаков «+» и «-» в любом}$$

столбце плана должно быть одинаковым и равным $N/2$).

По результатам двухфакторного эксперимента можно составить уравнение регрессии, в котором помимо линейных членов будет член учитывающий эффект парного межфакторного взаимодействия

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2. \quad (8.28)$$

План ПФЭ³ дает возможность рассчитать восемь (N=8) коэффициентов

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3$$

Коэффициент b_{123} , будет рассчитываться независимо от других коэффициентов (так как столбец $x_{1u}x_{2u}x_{3u}$ ортогонален любому другому столбцу) по формуле

$$b_{123} = \frac{\sum_{u=1}^N x_{1u}x_{2u}x_{3u}y_u}{N}. \quad (8.29)$$

План полного факторного эксперимента ПФЭ⁴ дает возможность получить оценки 16 коэффициентов

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{123}x_1x_2x_3 + b_{124}x_1x_2x_4 + b_{134}x_1x_3x_4 + b_{234}x_2x_3x_4 + b_{1234}x_1x_2x_3x_4$$

Коэффициент b_{1234} рассчитывается по формуле

$$b_{1234} = \frac{\sum_{u=1}^N x_{1u}x_{2u}x_{3u}x_{4u}y_u}{N}. \quad (8.30)$$

План ПФЭ⁵ имеет $N=32$ и, следовательно, дает возможность получить уравнение с 32 коэффициентами.

Линейные коэффициенты в линейном уравнении целиком характеризуют влияние исследуемого фактора на процесс. Если, например, $b_1 = -3$, то это значит, что увеличение данного фактора от центра эксперимента на один интервал варьирования вызывает уменьшение выхода процесса на три единицы. Следовательно, при оптимизации процесса первый фактор должен уменьшать свою величину.

Члены уравнения типа $b_{ij}x_i x_j$ характеризует эффекты парных межфакторных взаимодействий, $b_{ijR}x_i x_j x_R$ – эффекты тройных межфакторных взаимодействий и т.д.

При расчете коэффициентов уравнения используют средние результаты опытов, рассчитанные по достоверным результатам

отдельных повторностей, из числа которых исключены «промахи». Следовательно, в общем случае число повторностей каждого опыта будет различным. Среднюю оценку результатов u -го опыта можно рассчитать по формуле

$$\bar{y}_u = \frac{1}{m_u} \sum_{R=1}^N y_{uR}, \quad (8.31)$$

где m – число повторностей u -го опыта после исключения «промахов».

Расчет коэффициентов уравнения значительно усложняется, так как каждый средний результат \bar{y}_u будет входить в эти формулы со своим «весом»

$$b_0 = \frac{\sum_{u=1}^N \bar{y}_u m_u}{\sum_{u=1}^N m_u}; \quad b_i = \frac{\sum_{u=1}^N x_{iu} \bar{y}_u m_u}{\sum_{u=1}^N m_u}; \quad b_{ij} = \frac{\sum_{u=1}^N x_{iu} x_{ju} \bar{y}_u m_u}{\sum_{u=1}^N m_u}. \quad (8.32)$$

На практике стараются при наличии «промахов» поставить дополнительный опыт (опыты), с тем чтобы эксперимент был осуществлен при $m_u = \text{const}$.

Если по результатам ПФЭ^{2ⁿ} рассчитано $N=2^n$ коэффициентов, то полученное уравнение должно в пределах точности округления при расчетах коэффициентов предсказать выход процесса в любом из опытов плана эксперимента.

Определение выхода процесса и обеспечение заданного уровня факторов в каждом опыте осуществляется не точно, с какой-либо ошибкой. Следовательно, с какой-то ошибкой будут определяться уравнения регрессии.

Статистический анализ уравнения имеет своей целью показать с наперед заданной вероятностью P , что полученные оценки коэффициентов уравнения по модулю либо больше (тогда они значимо отличаются от нуля), либо меньше ошибки в их определении (тогда они незначимо отличаются от нуля и должны быть исключены из уравнения).

Определение построчной оценки дисперсии воспроизводимости единичного результата измерения в каждом опыте осуществляется по формуле

$$S^2(y_{uR}) = \frac{\sum_{R=1}^{m_u} (y_{uR} - \bar{y}_u)^2}{m_u - 1}. \quad (8.33)$$

Средняя для всего эксперимента оценка дисперсии воспроизводимости единичного результата при $m_u = \text{const}$ рассчитывается по формуле

$$S^2(y_R) = \frac{\sum_{u=1}^N \sum_{R=1}^{m_u} (y_{uR} - \bar{y}_u)^2}{N(m_u - 1)}. \quad (8.34)$$

Величина \bar{y}_u определялась по m повторностям, следовательно, она будет ближе к истинному значению выхода процесса, чем результаты единичных повторностей в соответствующем варианте опыта. Средняя для всего эксперимента дисперсия воспроизводимости среднего значения выхода в каждой строке будет в m раз меньше дисперсии $S^2(y_R)$, таким образом

$$S^2(\bar{y}) = \frac{S^2(y_R)}{m} = \frac{\sum_{u=1}^N \sum_{R=1}^{m_u} (y_{uR} - \bar{y}_u)^2}{N(m_u - 1)}. \quad (8.35)$$

В определении оценки любого из коэффициентов уравнения участвуют все N средних результатов опытов, оценкой дисперсии которых будет одна и та же величина $S^2(\bar{y})$.

$$S^2(b_i) = \frac{S^2(\bar{y})}{N} = \frac{\sum_{u=1}^N \sum_{R=1}^{m_u} (y_{uR} - \bar{y}_u)^2}{N(m_u - 1)mN}. \quad (8.36)$$

Доверительная ошибка коэффициентов рассчитывается по критерию Стьюдента. Если $|b_i| > \varepsilon(b_i)$, то оценка коэффициента b_i считается значимо не отличающейся от нуля и ее приравнивают к нулю.

При получении незначимого линейного коэффициента какого-либо фактора следует найти этому объяснение, проанализировав следующие ситуации:

- 1) данный фактор на исследуемый процесс не влияет;
- 2) выбран слишком малый интервал варьирования;
- 3) значение данного фактора в центре эксперимента соответствует его оптимальной величине.

Если в уравнении после проверки значимости коэффициентов останутся все N коэффициентов, то проверка адекватности уравнения теряет смысл.

Если число значимых коэффициентов хотя бы на единицу меньше числа опытов, то появляется необходимость статистической проверки адекватности уравнения экспериментальным данным. Эта проверка проверяется по критерию Фишера (см. п. 8.2.1).

При достаточно большом числе факторов ($n > 5$) трудоемкость полного факторного эксперимента ПФЭ 2^n становится значительной.

Уравнение, которое можно получить по результатам реализации плана ПФЭ 2^n , является частью бесконечного степенного ряда, которым может быть представлена любая непрерывная функция. Последующий член ряда будет иметь коэффициент, по модулю меньший, чем предшествующий член ряда. Таким образом, из всех оценок эффектов факторов оценка эффекта взаимодействия наивысшего порядка с большей вероятностью будет незначимо отличаться от нуля. В связи с чем появляется возможность расчетный столбец, эффект которого заранее считаются незначимым, использовать для планирования изменения в эксперименте дополнительного фактора и в качестве расчетного для оценки его линейного эффекта.

Построенные на такой основе планы называются планами дробного эксперимента ДФЭ 2^{n-n^*} . Эти планы в своей основе имеют план полного факторного эксперимента для числа факторов, меньшего числа принятых к исследованию на один, два и т.д. ($n = 1, 2$ и т.д.). Если дополнительным окажется один фактор, то обозначается такой план ДФЭ 2^{n-1} и называется *полуреplikой*, если число дополнительных факторов равно двум, то план называется *четвертьреplikой* и обозначается ДФЭ 2^{n-2} , если трем – восьмой реплики и т.д. Число опытов плана ДФЭ 2^{n-n^*} равно $N = 2^{n-n^*}$, где n^* - число дополнительных факторов.

Часто поставить эксперимент в короткие сроки невозможно. Поэтому его проводят поэтапно, частями, между реализациями которых в общем случае может пройти достаточно большой промежуток времени. В случае, если экспериментатор уверен, что за время, потребное для проведения эксперимента, влияние неучтенных

факторов на процесс не изменится, то план эксперимента можно разбить на части.

Математическая обработка проводится для всего эксперимента сразу. Но при этом приходится учитывать так называемый дрейф результатов опытов. При разделении плана эксперимента на отдельные блоки стараются получить эти блоки ортогональными к влиянию дрейфа результатов на оценки основных эффектов факторов. При этом предполагают, что дрейф результатов носит дискретный характер, проявляясь лишь при переходе к следующему блоку. Самым простым случаем следует считать разделение плана эксперимента на части, число которых соответствует числу повторностей m каждого опыта плана. В этом случае в рамках каждого блока реализуется весь план эксперимента, но в одной повторности. Если принять гипотезу о линейности дрейфа, то при использовании сразу всех полученных результатов для расчета коэффициентов уравнения регрессии получают чистые оценки, не смешанные с оценкой дрейфа результатов. Межблочный эффект можно рассчитать по формуле

$$\Delta y = \frac{\sum_{u=1}^N \bar{y}_{um} - \sum_{u=1}^N \bar{y}_{u1}}{N(m-1)}, \quad (8.37)$$

где \bar{y}_{um} - средний результат u -го опыта в последнем блоке;

\bar{y}_{u1} - то же, в первом блоке;

m - число блоков.

Если не следовать гипотезе о линейной зависимости дрейфа результатов Δy от времени, то можно найти величину $\Delta y_{R-(R-1)}$ от блока к блоку и аппроксимировать полученные результаты функцией $\Delta y = \varphi(\tau)$.

Перед тем как рассчитать коэффициенты уравнения, описывающего исследуемый процесс, следует изменить полученные результаты на величину их дрейфа, рассчитав эти поправки по аппроксимирующей зависимости.

При проведении статистического анализа значимости коэффициентов и адекватности уравнения оценку дисперсии воспроизводимости опыта следует получать либо по результатам специально поставленной серии повторностей опыта в центральной

точке эксперимента, либо по результатам эксперимента освобожденного от дрейфа.

Если эксперимент следует разбить на число блоков p , не совпадающих с числом повторностей m , то сначала анализируется возможность такого разделения по теореме Фишера.

Фишер доказал, что план, содержащий 2^n вариантов опытов, может быть разбит с минимальным смешиванием оценок на $p = 2^{n-d}$ ортогональных блока, содержащих по $N_6 = 2^d$ вариантов опытов, если соблюдается условие

$$n \leq 2^d - 1. \quad (8.38)$$

По этой теореме, например, план ПФЭ 2^5 можно разбить на блоки лишь двумя способами:

- 1) два блока по 16 опытов ($d=4, n=5$);
- 2) четыре блока по 8 опытов ($d=3, n=5$).

При разделении план эксперимента на два блока поступают следующим образом:

1) В план вводят дополнительную переменную z_6 , характеризующую координату времени осуществления того или иного процесса. Если эта переменная будет принимать значение «-», то данный блок должен реализовываться раньше второго блока, характеризующегося координатой $z_6 = +1$. Безразмерная координата z_6 может быть с текущим временем, отсчитываемым от начала эксперимента

$$z_6 = \frac{2\tau_u - \tau_{кон}}{\tau_{кон}}, \quad (8.39)$$

где $\tau_{кон}$ - продолжительность эксперимента.

Для планирования z_6 используют расчетный столбец взаимодействия, эффект которого заранее считают незначимым.

2) В первый блок вводят опыты, для которых $z_6 = -1$, во второй опыты, имеющие $z_6 = +1$.

3) Условия смешивания оценок находят по определяющему контрасту $1 = x_1 x_2 x_3 x_4 x_5 z_6$.

Если эксперимент разбивается на четыре блока, то следует ввести уже две переменные z_{61} и z_{62} для первой и второй пары блоков. Приходится выбирать два генерирующих соотношения, расходуя для этого уже два столбца межфакторных взаимодействий.

8.2.3 Симплексное планирование

Данный метод предусматривает экономный многошаговый процесс движения к экстремуму поверхности отклика с одновременным, если это необходимо, описанием многофакторной линейной зависимости соответствующей части поверхности отклика.

Название метода объясняется тем, что после назначения центра эксперимента и интервалов варьирования факторов рассчитывается условия опытов плана, соответствующие вершинам симплекса, расположенного в n -мерном факторном пространстве и имеющего центр тяжести в центре эксперимента.

Под n -мерным симплексом подразумевают выпуклую геометрическую фигуру в n -мерном факторном пространстве, имеющую $n+1$ вершин, соединенных прямыми отрезками, называемыми ребрами. Любые n вершин комплекса лежат в одной гиперплоскости. Часть такой гиперплоскости, ограниченной ребрами, будет называться гранью симплекса, противоположной вершине, не лежащей в этой гиперплоскости.

Одномерным симплексом будет отрезок прямой, двумерным – плоский треугольник, трехмерным – тетраэдр и т.д.

После осуществления первой серии, состоящей из $n+1$ опытов, точку, соответствующую самому плохому результату из всех $n+1$ результатов, соединяют прямой с центром противоположной грани, на продолжении этой прямой находят точку, удаленную от центра грани на такое же расстояние, что и худшая точка. Координаты этой точки определяют условия $(n+2)$ -го опыта. Далее рассматривают следующий симплекс, находят для него наихудшую точку и затем координаты нового опыта и т.д., постепенно приближаясь к вершине поверхности отклика.

Если задача исследования состоит в достижении экстремальных условий протекания процесса, то достаточно проранжировать результаты опытов, составляющий симплекс для нахождения наихудшего результата. Это особенно важно для технологов производств, качество продукции которых зачастую количественно оценить трудно из-за отсутствия соответствующих измерительных приборов.

8.2.4 Планирование второго порядка

Рассмотренные ранее планы многофакторных экспериментов являются планами первого порядка, не позволяющими получить математическую модель процесса в виде полного квадратного

уравнения (полинома второй степени). Планы второго порядка являются многоуровневыми $L > 2$, где L – число уровней каждого фактора.

Многоуровневые планы полного факторного эксперимента ПФЭ n , ПФЭ 4 , ПФЭ 5 позволяют получить полное квадратное уравнение. Но эти планы достаточно громоздки ($N = L^n$) и полученные по ним уравнения имеют целые группы зависящих друг от друга оценок коэффициентов, что затрудняет статистический анализ уравнения и снижает эффективность его использования при поиске оптимальных условий.

Значительно чаще используются так называемые композиционные планы второго порядка, состоящие из трех частей. Чаще всего I частью является план ПФЭ n (реже ПФЭ $^{n-1}$) по их результатам получено уравнение или хотя бы оценка b_0 , что позволяет провести анализ работоспособности уравнения по опыту в центре эксперимента (негативный результат этого анализа и некоторые другие соображения показывают необходимость перехода к плану второго порядка). Второй частью является совокупность так называемых «звездных» точек с плечом $\pm R$ по одному из факторов и нулевым уровнем для остальных факторов. Третьей частью является опыт (или несколько опытов) в центре эксперимента. Число опытов композиционного плана $N = N_I + N_{II} + N_{III}$.

Если ядром плана служит ПФЭ n , то $N = 2^n + 2n + N_{III}$.

Различают два типа композиционных планов второго порядка – ортогональный и униформ-ротатабельный.

Первый из них позволяет путем некоторых преобразований получить по результатам его реализации квадратное уравнение с независимыми, ортогональными друг другу оценками коэффициентов.

Второй – это уравнение, в котором некоторые коэффициенты связаны (коррелированы) с другими коэффициентами, но оценка дисперсии предсказания по каждому практически одинакова для всех опытов плана.

8.2.5 Многоуровневые многофакторные планы, использующие свойства латинских квадратов

Последовательный план эксперимента предусматривает его начало при минимальном (или максимальном) значении независимого аргумента с последовательным изменением его вплоть до получения другого экстремального значения аргумента. Если в диапазоне изменения независимой переменной очередность опыта будет

определяться случайным образом, причем значение аргумента то уменьшается, то увеличивается, то такой план называется *рандомизированным*.

Рандомизированный план применяется достаточно часто, так как при экспериментальном исследовании изменяется влияние на процесс неучтенных факторов, имеющих определенную тенденцию. Например, изменение погодных условий, увеличение усталости оператора и т.д., а случайная очередность осуществления опытов плана позволяет смягчить это влияние. Очередность опытов в этом случае назначается при помощи таблицы случайных чисел или разыгрывается в лотерею. Однако рандомизация эффективна при большом числе вариантов. Если же их мало, то случайная концентрация какого-либо влияния может исказить результаты опытов при наличии дрейфа результатов. Поэтому осуществляют «строгую рандомизацию» путем составления особых планов, позволяющих исключить влияние на оцениваемый эффект дрейфа результатов независимо от причин вызывающих дрейф.

Эти планы имеют в своей основе, так называемые латинские квадраты.

Латинские квадраты – это таблицы с одинаковым числом строк и столбцов (поэтому «квадрат»), обеспечивающие одноразовое появление в каждом столбце и каждой строке любой из L букв латинского алфавита (отсюда латинский).

Многоуровневые планы позволяют исследовать влияние на процесс достаточно большого количества факторов в диапазоне их изменения, зачастую охватывающим весь их рабочий диапазон для данного процесса. Планы при большом числе уровней достаточно громоздки, но реализация одного такого плана позволяет определить оптимальные значения факторов с достаточно большой точностью или выйти в околооптимальную область, а уточнение оптимальных величин факторов осуществить с помощью планов второго порядка.

Эти планы позволяют получить математические модели нескольких видов и, используя их, осуществить оптимизацию процесса.

8.2.6 Оптимизация процесса по нескольким критериям

В технологических исследованиях часто результат процесса невозможно представить каким-либо одним параметром оптимальности. Зачастую создается конфликтная ситуация: повышение эффективности процесса по одному критерию оптимальности вызывает ухудшение результата процесса по другому критерию. В этой

ситуации приходится искать компромиссное решение, целесообразность которого должна быть подтверждена каким-либо обобщенным критерием оптимальности, характеризующим различные аспекты общей эффективности процесса.

Весовой метод. Если возможно принятым для оценки эффективности процесса критериям придать тот или иной «вес» в решении какой-либо общей задачи, то оптимизация достигается простым построением комплексного критерия оптимальности Z , по величине которого в каждом опыте \bar{Z}_u получают уравнение $Z = f(x_i)$. Это уравнение используется для оптимизации процесса по величине Z .

Использование функции желательности D. Для построения обобщенной функции желательности того или иного критерия сначала получают частные функции желательности по разработанной безразмерной шкале, переводящей качественные оценки экспертов в численное выражение функции желательности. Если, параметр оптимизации принимает значение, приводящее исследователя в восторг, он ставит ему высший балл – единицу. Если полученные результаты приводят исследователя в отчаянье – нуль.

Установление границ интервалов величин, позволяющих считать процесс заслуживающим соответствующей качественной оценки, осуществляется экспертами, специалистами в данной области знаний. Комплексный критерий оптимальности в виде произведения средних значений функций желательности подсчитывают для каждого опыта, по решению экспертов некоторым критериям придают больший или меньший вес, вводя для них коэффициенты. По этим данным получают уравнение, которое затем используют для оптимизации процесса.

Метод неопределенных множителей Лангранжа. Иногда встречается ситуация, когда среди нескольких критериев можно выделить «главный», а по остальным можно принять ограничения на числовые их значения. Если ограничения могут быть сформулированы в виде равенств, для оптимизации процесса по главному критерию может применяться данный метод. Данный метод относится к аналитическим методам оптимизации многофакторных процессов по нескольким критериям оптимальности $Y_1, Y_2 \dots Y_j \dots Y_G$. Для каждого из критериев оптимальности y_j получают по результатам всех опытов \bar{y}_{ju} уравнение $y_j = f_j(x_i)$. Иными словами,

необходимо найти экстремум функции $y_1 = f_1(x_i)$ при наличии G ограничений на остальные критерии оптимальности типа $y_2 = f_2(x_i) = a_2; \dots; y_j = f_j(x_i) = a_j$. Следует отметить, что должно быть $G < n$, где G - число ограничений, n - число факторов.

Использование органолептического метода при оптимизации качества продукта. В настоящее время специалистам пищевой промышленности часто приходится применять количественную органолептическую оценку качества продукта, причем по достоверности и точности эти оценки при тщательной подготовке к таким испытаниям могут не уступать результатам инструментального контроля. При дегустации дегустационная комиссия использует заранее разработанные балльные равномерные метрические шкалы (есть еще и так называемые ранговые шкалы) с фиксированной точкой отсчета и определенной градацией шкал оценки качества продукта в той части, которую формирует данный j -критерий.

В распоряжении дегустационной комиссии должны быть образцы продукта с различной интенсивностью проявления исследуемой компоненты качества продукта, соответствующие определенному отсчету по шкале. Поскольку опыты плана эксперимента проводятся в нескольких повторностях, для каждой повторности дегустатор дает оценку j -компоненту, используя соответствующую шкалу и образцы. Для каждого опыта рассчитывают среднюю балльную оценку компоненты. Рассчитанные балльные оценки для каждого опыта входят в расчет комплексной оценки качества продукта с определенным весом, зависящим от влияния данной компоненты на комплексную оценку качества продукта.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алесковский, В. Б. Физико-химические методы анализа / В. Б. Алесковский [и др.]. – 2-е изд., перераб. и испр. – Л.: Химия, 1971. – 424 с.
2. Ауэрман, Л. Я. Технология хлебопекарного производства / Л. Я. Ауэрман. - 9-е изд., перераб.и доп. – СПб.: Профессия, 2003. – 416 с.
3. Бабко, А. К. Физико-химические методы анализа / А. К. Бабко [и др.]. – М: Высшая школа, 1968. – 365 с.
4. Валентас, К. Дж. Пищевая инженерия: справочник с примерами расчетов / К. Дж. Валентас, Э. Ротштейн, Р. П. Сингх. – пер. с англ. под общ. науч. ред. А. Л. Ишевского. – СПб.: Профессия, 2004. – 848 с.
5. Грачев, Ю. П. Математические методы планирования экспериментов / Ю. П. Грачев. – М: Пищевая промышленность, 1979. – 200 с.
6. Грачев, Ю. П. Математические методы планирования эксперимента / Ю. П. Грачев, Ю. М. Плаксин. – М.: ДеЛи принт, 2005. – 296 с.
7. Лурье, И. С. Технохимический и микробиологический контроль в кондитерском производстве: Справочник / И. С. Лурье, Л. Е. Скокан, А. П. Цитович. – М.: Колос, 2003. – 416 с.
8. Максимов, А. С. Лабораторный практикум по реологии сырья, полуфабрикатов и готовых изделий хлебопекарного, макаронного и кондитерских производств / А. С. Максимов, В. Я. Черных. – М.: Издательский комплекс МГУПП, 2004. – 163 с.
9. Митчелл, Дж. Акватметрия / Дж. Митчелл, Д. Смит. - пер. с англ. под ред. Ф. Б. Шермана. – М.: Химия, 1980. – 600 с.
10. Подлегаева, Т. В. Методы исследования свойств сырья и продуктов питания: учебное пособие / Т. В. Подлегаева, А. Ю. Просеков. – Кемерово: изд-во КемТИПП, 2004. – 82 с.
11. Родина, Т. Г. Сенсорный анализ продовольственных товаров: Учебник для студ. высш. учеб. заведений / Т. Г. Родина. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 208 с.
12. Экспертиза хлеба и хлебобулочных изделий. Качество и безопасность / под общ. ред. В. М. Позняковского. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2005. – 278 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Органолептические шкалы для оценки хлебобулочных изделий

Таблица А.1 – Органолептическая шкала для оценки качества пшеничного хлеба из муки первого и высшего сорта

Показатель качества	Коэффициент весомости	Численное значение уровней качества	Характеристика уровней качества изделий
Внешний вид: а) форма б) состояние поверхности	0,5 0,5	5	а) Формового – правильная, соответствующая хлебной форме, в которой производилась выпечка, со значительно выпуклой коркой. Подового - продолговато-овальная с одинаково утолщенными краями или круглая, не расплывчатая б) Гладкая, без единой трещины и подрывов, исключительно глянцева
		4	а) Формового – правильная с несколько выпуклой коркой. Подового – не очень гладкая, продолговато-овальная, с не совсем одинаково утолщенными концами, не расплывчатая б) Достаточно гладкая, достаточно глянцева, единичные мелкие пузыри, едва заметные трещины и подрывы
		3	а) Формового – правильная форма с плоской коркой. Подового – несколько расплывчатая б) Слегка пузырьчатая, шероховатая, заметные, но не крупные трещины и подрывы, едва заметные рубцы, глянец слабый
		2	а) Формового – неправильной формой, с плоской коркой. Подового – с притисками, расплывчатая б) Заметно пузырьчатая, бугорчатая, крупные трещины и подрывы, заметные рубцы, неглянцева, морщинистая
		1	а) Формового – мятая, с выплывами. Подового – не круглая, продолговато-овальная, изогнутая, мятая б) Разорванная корка с выплывом мякиша
Окраска корки	0,3	5	Равномерная от светло-золотистой до золотистой

Продолжение таблицы А.1

Показатель качества	Коэффициент весомости	Численное значение уровней качества	Характеристика уровней качества изделий
Окраска корки	0,3	4	Достаточно равномерная, от темно-золотистой до светло-коричневой
		3	Бледно-желтая или серая, покрытая «сединой»
		2	Неравномерная, бледная, темно-коричневая, загрязненная
		1	Совершенно бледная или горелая
Характер пористости (крупность и равномерность пор, толщина стенок пор)	0,5	5	Равномерная, поры мелкие, тонкостенные (для Саратовского калача – неравномерная, крупная, тонкостенная, хорошо развитая)
		4	Достаточно равномерная, поры мелкие и средние или только средние, тонкостенные
		3	Неравномерная, поры разной величины и средней толщины
		2	Поры очень мелкие или крупные, неразвитые, толстостенные, незначительные пустоты
		1	Значительное количество плотных участков, мякиш оторван от верхней корки, закал, значительные пустоты
Физико-механические свойства мякиша (сопротивление мякиша нажиму пальцев)	0,5	5	Очень мягкий, нежный, очень эластичный
		4	Мягкий, эластичный
		3	Средний, удовлетворительной мягкости, эластичный
		2	Заметно уплотненный, недостаточно эластичный, слегка заминающийся
		1	Сильно заминающийся
Цвет мякиша	0,3	5	Очень светлый, белый
		4	Светлый с кремовым оттенком
		3	Светлый с сероватым оттенком
		2	Сероватый или желтоватый
		1	Сероватый или желтовато-темный
Запах	0,8	5	Аромат хорошо пропеченного хлеба из хорошо выброженного теста, ярко выражен
		4	Хлебный, выражен
		3	Дрожжевой, кислый, тестовой, хлебный слабо выражен
		2	Пустой, пресный, хлебный слабо выражен

Продолжение таблицы А.1

Показатель качества	Коэффициент весомости	Численное значение уровней качества	Характеристика уровней качества изделий
Запах	0,8	1	Запах горелой корки хлеба, невыброженного теста, плесневелый, затхлый, посторонний, неприятный
		5	Вкус хорошо пропеченного хлеба из хорошо выброженного теста, ярко выражен, в меру соленый
		4	Сладковатый, хлебный, выражен
		3	Пустой, пресный, хлебный слабо выражен
		2	Слегка тестовой, хлебный не выражен, кислый, недосоленный
		1	Дрожжевой, пересоленный, горький, вкус прогорклой муки, не хлебный, посторонний привкус
Разжевываемость	0,4	5	Хорошо разжевывается, очень нежные ощущения
		4	Хорошо разжевывается, достаточно нежное ощущение во рту
		3	Слегка комкуется, немного грубый, крошится
		2	Заметно комкуется, немного грубый, крошится
		1	Сильно комкуется, сильно крошится, мажется, клейкий, хруст минеральных примесей

Таблица А.2 – Органолептическая шкала для оценки качества хлебобулочных изделий из муки первого и высшего сорта

Показатель качества	Коэффициент весомости	Численное значение уровней качества	Характеристика уровней качества изделий
Внешний вид: (форма, состояние поверхности)	0,4	5	Форма правильная (не мятая, не расплывчатая, без боковых выплывов), соответствующая данному виду изделий. Поверхность гладкая, глянцевая, с четко выраженными надрезами
		4	Форма достаточно правильная, соответствующая данному виду изделий. Поверхность гладкая, достаточно глянцевая, с выраженными надрезами

Продолжение таблицы А.2

Показатель качества	Коэффициент весомости	Численное значение уровней качества	Характеристика уровней качества изделий
Внешний вид: (форма, состояние поверхности)	0,4	3	Форма несколько расплывчатая или несколько обжимистая, поверхность гладкая с небольшими трещинами, надрезы выражены нечетко, достаточно глянцева, несколько мучнистая
		2	Форма неправильная, расплывчатая или обжимистая. Поверхность с трещинами, надрезы не выражены, глянец отсутствует, мучнистость
		1	Форма неправильная, расплывчатая или обжимистая, мятая с боковыми выплывами, не соответствующая виду изделия. Поверхность с трещинами и подрывами, не глянцева, значительная мучнистость
Окраска корки	0,3	5	Равномерная, от светло-желтой до светло-коричневой
		4	Достаточно равномерная, от светло-желтой до светло-коричневой
		3	Недостаточно равномерная, желтая или коричневая
		2	Неравномерная, бледная, темно-коричневая, загрязненная
		1	Подгорелая, излишне бледная, загрязненная
Характер пористости (крупность и равномерность пор, толщина стенок пор)	0,4	5	Равномерная, хорошо развитая, тонкостенная. Для батончиков Особых, Столичных и Городских допускается неравномерность
		4	Достаточно равномерная, развитая
		3	Недостаточно равномерная, поры разной величины
		2	Очень мелкая или крупная, плохо развитая, толстостенная с пустотами
		1	Значительное количество уплотненных участков, пустоты непромес
Цвет мякиша	0,3	5	Светлый, белый или кремовый, равномерно окрашен
		4	Светлый, белый или кремовый, достаточно равномерно окрашен
		3	Достаточно светлый, с сероватым или желтоватым оттенком, неравномерно окрашен

Продолжение таблицы А.2

Показатель качества	Коэффициент весомости	Численное значение уровней качества	Характеристика уровней качества изделий
Цвет мякиша	0,3	2	Недостаточно светлый, желтоватый, сероватый, неравномерно окрашен
		1	Темный, серый или желтый, неравномерный, пятнистый
Физико-механические свойства мякиша (сопротивление мякиша нажиму пальцев рук)	0,6	5	Очень мягкий, нежный, очень эластичный
		4	Мягкий, эластичный
		3	Достаточно мягкий, достаточно эластичный
		2	Уплотненный, мало эластичный
		1	Плотный не эластичный
Запах	0,7	5	Приятный, свойственный данному виду изделий, ярко выражен
		4	Приятный, свойственный данному виду изделий, выражен
		3	Кисловатый, слабо выражен
		2	Кислый, дрожжевой, пустой, не выражен
		1	Затхлый, посторонний
Вкус	0,8	5	Приятный, свойственный данному виду изделий, ярко выражен
		4	Приятный, свойственный данному виду изделий, выражен
		3	Кисловатый, солоноватый, пресноватый
		2	Кислый, дрожжевой, пресный, соленый
		1	Не свойственный данному виду изделий, посторонний привкус
Разжевываемость	0,4	5	Хорошо разжевывается, очень нежные ощущения
		4	Хорошо разжевывается не комкуется
		3	Слегка комкуется, немного грубый, крошится
		2	Заметно комкуется, грубый
		1	Сильно комкуется, сильно крошится

Таблица А.3 – Органолептическая шкала для оценки качества сушек и баранок

Показатель качества	Коэффициент весомости	Численное значение уровней качества	Характеристика уровней качества изделий
Форма	0,3	5	Правильная, соответствующая данному виду (овальная, круглая), без слипов и притисков; толщина жгута равномерная по периметру изделия, допускается наличие плоской нижней поверхности. У изделий ручной разделки заметны места соединения концов жгута и изменение толщины жгута в месте соединения.
		4	Правильная, соответствующая данному виду изделий (овальная, круглая), достаточно равномерная толщина жгута по периметру изделия, допускается наличие плоской нижней поверхности и не более 1 притиска. У изделий ручной разделки заметны места соединения концов жгута и изменение толщины жгута в месте соединения.
		3	Достаточно правильная, соответствующая данному виду (овальная, круглая), недостаточно равномерная толщина жгута по периметру изделия, допускается наличие плоской нижней поверхности и не более 2 притисков. У изделий ручной разделки существенно заметны места соединения концов жгута и изменение толщины жгута в месте соединения.
		2	Недостаточно правильная, с притисками и слипами, с изменением толщины жгута по периметру изделия. У изделий ручной разделки - наличие разъемов.
		1	Неправильная, с притисками и слипами, с изменением толщины жгута. У изделий ручной разделки подковообразная или другая не свойственная изделиям форма.
Состояние поверхности	0,4	5	Глянцевитая, гладкая, без вздутий и трещин, у соответствующих сортов посыпана маком, тмином и солью. Допускаются отпечатки сетки и небольшие трещины на нижней поверхности.

Продолжение таблицы А.3

Показатель качества	Коэффициент весомости	Численное значение уровней качества	Характеристика уровней качества изделий
Состояние поверхности	0,4	4	Глянцевитая, гладкая, без вздутий и трещин, у соответствующих сортов посыпана маком, тмином и солью. Допускаются отпечатки сетки и небольшие трещины на нижней поверхности.
		3	Достаточно глянцевая, едва заметные вздутия, трещины не более 1/3 длины поверхности. Недостаточность посыпки.
		2	Недостаточно гладкая и глянцевая, заметные вздутия и трещины до 1/2 длины поверхности. Плохая посыпка маком, тмином, солью.
		1	Отсутствует глянец на поверхности, заметные вздутия и трещины до 1/1 длины поверхности, отсутствует посыпка у соответствующих видов.
Цвет	0,4	5	Равномерная от светло-желтого до коричневого
		4	Достаточно равномерный от светло-желтого до коричневого
		3	Неравномерный бледный или темно-коричневый
		2	Неравномерный бледный или темно-коричневый
		1	Подгорелый, загрязненный или очень бледный
Внутреннее состояние	0,7	5	Изделия хорошо разрыхленные, пропеченные, без признаков непромеса
		4	Изделия разрыхленные, пропеченные, без признаков непромеса. У горчичных сушек и баранок цвет на изломе желтоватый.
		3	Достаточно разрыхленные, пропеченные, без признаков непромеса. У горчичных сушек и баранок цвет на изломе желтоватый.
		2	Недостаточно разрыхленные и пропеченные. У горчичных сушек и баранок цвет на изломе желтоватый.
		1	Плохо разрыхленные, не пропеченные, с признаками непромеса. У горчичных сушек и баранок цвет на изломе желтоватый.

Продолжение таблицы А.3

Показатель качества	Коэффициент весомости	Численное значение уровней качества	Характеристика уровней качества изделий
Запах	0,6	5	Приятный, свойственный данному виду изделия, с ярко выраженным ароматом внесенных специй
		4	Свойственный данному виду, с выраженным ароматом внесенных специй
		3	Свойственный данному виду с недостаточно выражен запах внесенных специй
		2	Несвойственный данному виду, запах внесенных специй не выражен.
		1	Наличие постороннего запаха
Хрупкость	0,8	5	Изделия хрупкие или ломкие в зависимости от вида, недостаточно прочные
		4	Изделия достаточно хрупкие или ломкие в зависимости от вида
		3	Изделия недостаточно хрупкие или ломкие
		2	Изделия нехрупкие и неломкие
		1	Изделия очень твердые, не разламываются даже при большом усилии
Вкус	0,8	5	Приятный, свойственный виду изделия, с ярко выраженным вкусом внесенных специй
		4	Свойственный виду, с достаточно выраженным вкусом внесенных специальных добавок
		3	Свойственный виду изделия, недостаточно выражен вкус внесенных добавок
		2	Невыраженный, несвойственный виду изделия, недосоленный, без вкуса внесенных добавок
		1	Пресный, несолёный, с признаками постороннего привкуса и горечи

Таблица А.4 – Органолептическая шкала для оценки качества
сдобных сухарей

Показатель качества	Коэффициент весомости	Численное значение уровней качества	Характеристика уровней качества изделий
Форма	0,5	5	Правильная, полуовальная, прямоугольная или другая соответствующая виду сухаря
		4	Достаточно правильная, полуовальная, прямоугольная или другая в зависимости от вида сухаря
		3	Недостаточно правильная, полуовальная, прямоугольная в зависимости от вида сухаря
		2	Неправильная, не полуовальная, не прямоугольная, не соответствующая виду сухаря
		1	Деформированная, изогнутая, выпуклая, в виде лома
Состояние поверхности	0,3	5	Глянцевитая, гладкая, с рельефом или наклоном, без трещин и шелушений, с соответствующими виду сухаря включениями и посыпками. Пористость достаточно равномерная, хорошо развитая.
		4	Глянцевитая, гладкая, с рельефом или наклоном, без трещин и шелушений, с достаточными включениями, соответствующими виду сухаря. Пористость достаточно равномерная, хорошо развитая.
		3	Недостаточно глянцевитая, не гладкая, видны отдельные трещины. Пористость недостаточно равномерная
		2	Матовая, шероховатая, неровная, с трещинами. Пористость неравномерная, плохо развитая.
		1	Неровная, со сквозными трещинами. Пористость неравномерная, непромесс, закалы в изломе, пустоты
Цвет	0,3	5	Равномерная от золотистого до золотисто-коричневого в зависимости от вида сухаря
		4	Достаточно равномерный, от золотистого до золотисто-коричневого в зависимости от вида сухаря. В изломе достаточно светлый, соответствующий виду сухаря.

Продолжение таблицы А.4

Показатель качества	Коэффициент весомости	Численное значение уровней качества	Характеристика уровней качества изделий
Цвет	0,3	3	Неравномерный, бледный, коричневый. В изломе темноватый.
		2	Неравномерный, бледно-желтый или коричневый, в изломе темный.
		1	Горелый, бледный, не обжаренный. В изломе очень темный.
Хрупкость	0,8	5	Хрупкий.
		4	Достаточно хрупкий
		3	Недостаточно хрупкий, разламывается с большим усилием.
		2	Не хрупкий, не разламывается при большом усилии
		1	Очень твердый или очень мягкий
Запах	0,6	5	Приятный, свойственный данному виду изделия, ярко выражен
		4	Приятный, свойственный данному виду, выражен
		3	Слегка горелый, слабо выражен запах данного вида
		2	Интенсивно горелый, запах несвежего жира, кисловатый
		1	Плесневый, горелый, затхлый, посторонний
Вкус	0,8	5	Приятный, свойственный виду изделия, ярко выражен
		4	Приятный, свойственный данному виду, выражен
		3	Кисловатый, солоноватый, горьковатый
		2	Пресный, неприятный, прогорклый
		1	Плесневый, горелый, затхлый
Разжевываемость	0,7	5	Хорошо разжевывается, хрустит, нежное ощущение во рту
		4	Разжевывается без ощутимых уплотнений, хруст недостаточен
		3	Плохо разжевывается, ощущается неравномерность структуры, заметны уплотнения
		2	Тяжело разжевывается, с большим усилием, грубый, твердый
		1	Не разжевывается, либо крошиться

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Балльные шкалы для оценки хлебобулочных изделий

Таблица Б.1 – Балльная шкала для оценки качества формового хлеба из всех сортов муки

Наименование показателя	Шкала оценки качества в баллах		
	отлично	хорошо	удовлетворительно
Форма (достаточность объема, правильная форма)	6 - 5	4 - 3	2 - 1
Поверхность (гладкость, глянецвитость, цвет)	7,5 - 6	5 - 3,5	2,5 - 1
Состояние мякиша (пропеченность, промесс, пористость, эластичность, цвет, комкуемость)	9 - 7	6 - 4	3 - 1
Вкус (свойственный данному виду изделия, без постороннего привкуса)	4,5 - 4	3 - 2,5	1,5 - 1
Запах (свойственный данному виду изделия, без постороннего запаха)	3	2	1
ИТОГО	30 - 25	20 - 15	10 - 5

Таблица Б.2 – Балльная шкала для оценки качества подового хлеба и булочных изделий из всех сортов муки

Наименование показателя	Шкала оценки качества в баллах		
	отлично	хорошо	удовлетворительно
Форма (достаточность объема, правильная форма)	7,5 - 6	5 - 3,5	2,5 - 1
Поверхность (гладкость, глянецвитость, цвет, аккуратность надрезов, наколов)	6 - 5	4 - 3	2 - 1
Состояние мякиша (пропеченность, промесс, пористость, эластичность, цвет, комкуемость)	9 - 7	6 - 4	3 - 1
Вкус (свойственный данному виду изделия, без постороннего привкуса)	12 - 10	9 - 7	6 - 4
Запах (свойственный данному виду изделия, без постороннего запаха)	3	2	1
ИТОГО	30 - 25	20 - 15	10 - 5

Таблица Б.3 – Балльная шкала для оценки качества сдобных
хлебулочных изделий

Наименование показателя	Шкала оценки качества в баллах		
	отлично	хорошо	удовлетворительно
Форма (достаточность объема, правильная форма, четкость рисунка)	9 - 7	6 - 4	3 - 1
Поверхность (глянцевитость, цвет, тщательность отделки)	4,5 - 4	3 - 2,5	1,5 - 1
Состояние мякиша (пропеченность, промесс, пористость, эластичность)	6 - 5	4 - 3	2 - 1
Вкус (свойственный данному виду изделия, без постороннего привкуса)	7,5 - 6	5 - 3,5	2,5 - 1
Запах (свойственный данному виду изделия, без постороннего запаха)	3	2	1
ИТОГО	30 - 25	20 - 15	10 - 5