

УДК 663.8.05

**КІНЕТИЧНА МОДЕЛЬ ЗМІНИ ЯКОСТІ НОВІТНІХ ХАРЧОВИХ
ПРОДУКТІВ
КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИЗМЕНЕНИЯ КАЧЕСТВА НОВЫХ
ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ
KINETIC MODEL OF CHANGES IN THE QUALITY OF NEW FOOD
PRODUCTS**

І.М. Силка, В.С. Гуць, Н.Е. Фролова

І.М. Силка

кандидат технічних наук

асистент кафедри Технології харчування та ресторанного бізнесу *

Email: irinasilka@ukr.net

Н.Е. Фролова

кандидат технічних наук

доцент кафедри Технології харчових продуктів *

Email: nef1957@mail.ru

В.С. Гуць

доктор технічних наук, професор

завідувач кафедри Безпеки життєдіяльності *

Національний університет харчових технологій, Україна, 01601, м. Київ-33, вул. Володимирська 68

І.Н. Сылка

кандидат технических наук

ассистент кафедры Технологии питания и ресторанного бизнеса *

Email: irinasilka@ukr.net

Н.Э. Фролова

кандидат технических наук

доцент кафедры Технологии пищевых продуктов *

Email: nef1957@mail.ru

В.С. Гуць

доктор технических наук, профессор

заведующий кафедрой Безопасности жизнедеятельности *

Национальный университет пищевых технологий, Украина, 01601, г. Киев-33, ул. Владимирская 68

I. Silka

Ph.D.

Assistant in the Department of Technology of Nutrition and Catering Business *

Email: irinasilka@ukr.net

N. Frolova

Ph.D.

Associate Professor in the Department of Food Technology *

Email: nef1957@mail.ru

V. Huts

PhD, professor

Head of the Department of Life Safety *

National University of Food Technology, Ukraine, 01601, m. Kyiv-33, st. 68

Анотація. Встановлення строку придатності готової продукції вимагає тривалих досліджень. Використання методів моделювання у даному випадку дозволяє за короткий проміжок часу отримати необхідні дані та спрогнозувати тривалість зберігання харчового продукту. Нативні інгредієнти скорочують термін реалізації харчових продуктів, що їх містять. Це одна з основних причин обмеженого асортименту натуральних ароматизаторів на ринку України. В статті розглянуто натуральний ароматизатор «Кминний», що складається з компонентів ефірних олій, представлений як багатопараметрична різнопрофільна система. Дослідження стабільності ароматизатору проводили на дев'яти зразках протягом двох років при сприятливих та несприятливих умовах зберігання. Якість ароматизатора виражали як багатокутник якості, на променах якого відкладено значення вмісту ароматичної складової.

За результатами експериментальних досліджень зміни стану ароматизатору були побудовані багатокутники якості зразків, які зберігалися при різних умовах. Оскільки при зберіганні змінюється компонентний склад ароматизатору, то на кожному етапі отримано різні багатокутники якості. Площа даних багатокутників з часом зменшується і досягає мінімально допустимої, при якій якість ароматизатора

визначається як незадовільна. На основі отриманих даних побудовано графічні залежності зміни площі багатокутника якості ароматизатору «Кминний» у часі та складено математичні моделі.

Виконавши диференціювання було встановлено загальний вигляд швидкості зміни якості системи $V_{\beta}=a \cdot e^{-kt}$. Екстраполяція даних залежностей у часі з урахуванням швидкості зміни якості дає можливість визначити максимальний строк придатності ароматизатора при розглянутих умовах зберігання.

Ключові слова: харчові продукти, строк придатності, якість, натуральні ароматизатори, кінетична модель.

Анотація. Определение срока годности готовой продукции требует длительных исследований. Использование методов моделирования в данном случае позволяет в короткий срок получить необходимые данные и спрогнозировать продолжительность хранения пищевого продукта. Натуральные ингредиенты сокращают срок реализации пищевых продуктов. Это является одной из основных причин ограниченного ассортимента натуральных ароматизаторов на рынке Украины. В статье рассмотрено натуральный ароматизатор «Тминный», состоящий из компонентов эфирных масел, представленный как многопараметрическая разнопрофильная система. Исследование стабильности ароматизатора проводили на девяти образцах в течение двух лет при благоприятных и неблагоприятных условиях хранения. Качество ароматизатора выражали как многоугольник качества, на лучах которого отложено значение содержания ароматической составляющей.

По результатам экспериментальных исследований изменения состояния ароматизатора были построены многоугольники качества образцов, которые хранились при различных условиях. При хранении изменяется компонентный состав ароматизатора, соответственно на каждом этапе получено различные многоугольники качества. Площадь данных многоугольников со временем уменьшается и достигает минимально допустимой. На основе полученных данных построены графические зависимости изменения площади многоугольника качества ароматизатора «Тминный» во времени и составлены математические модели.

Выполнив дифференцирование было установлено общий вид скорости изменения качества системы. Экстраполяция данных зависимостей по времени с учетом скорости изменения качества дает возможность определить максимальный срок годности ароматизатора при рассматриваемых условиях хранения.

Ключевые слова: пищевые продукты, срок годности, качество, натуральные ароматизаторы, кинетическая модель.

Summary. Term storage definition is long and difficult research. Receiving the necessary results of the term storage food definition requires simulation methods. Natural ingredients reduce the term storage food. This is one of the main reason why natural flavors in Ukraine are limited.

Natural flavor "Cumin" consists of essential oils components. We believe that this flavor is a multiparametric system with different profiles. Conducting stability research on the nine samples of natural flavor "Cumin" during two years at different temperatures was done. It was done physico-chemical and chromatographic research of samples. Flavour quality represented at the polygon (profile of quality).

The content of flavor components relative to the control sample designated on the rays of polygon. Profiles of flavor quality were built on samples stored at different temperatures and in the dark or in the sun. During storage the area of these polygons decreased and reached the minimum. Minimum area of profile is a bad product or flavor. We were building graphic's depending area profile of flavor "Cumin" on the time and were made mathematical models. It was made differentiation of mathematical functions. General view of the speed changing quality is $V_{\beta}=a \cdot e^{-kt}$. This formula calculates the maximum storage time.

Keywords: food, shelf life, quality, natural flavors, kinetic model.

Вступ. Вимоги споживачів сприяють впровадженню нових принципів продовження строку придатності і уточненню та розробленню нових методів і процедур дослідження факторів впливу на якість продукту. На сьогоднішній день очевидним є відсутність науково обґрунтованих методів моделювання якості харчових продуктів та прогнозування терміну їх придатності. Незважаючи на велику кількість математичних моделей залишається головною проблемою прив'язка їх до конкретного продукту.

Оптимізація умов зберігання продукції потребує інформації для швидкого визначення строку придатності. Це має велике значення для маркування, організації зберігання, збуту харчових продуктів та дослідження можливостей пролонгувати термін їх зберігання. Тому використання методів прогнозування дає можливість значно скоротити отримання необхідних даних з метою визначення їх адекватності.

Постановка проблеми та її зв'язок з практичними завданнями. Усе більшої популярності набувають новітні харчові продукти, до складу яких входять натуральні інгредієнти, в тому числі й натуральні ароматизатори. Роль ароматизатора у комплексному підході створення нового продукту полягає у формуванні сенсорного іміджу продукту. Однією з основних причин малої кількості натуральних ароматизаторів та продуктів з їх вмістом на ринку України є нетривалий строк придатності та відсутність методів його визначення.

Виробники новітніх харчових продуктів проводять відповідні тривалі дослідження для визначення їх строку придатності. Вказана дата чи термін передбачають дотримання належних умов зберігання перед його реалізацією чи споживанням.

Огляд літератури. Прогнозування строку придатності базується на фундаментальних принципах процесу втрати якості харчовим продуктом [1, 2]. Для збору експериментальних даних і оцінки строку придатності харчових продуктів використовуються наступні підходи:

- оцінка строку придатності продукту на основі опублікованих даних;
- використання даних про термін реалізації аналогічних за властивостями продуктів;
- розгляд скарг споживачів для виявлення існуючих проблем з якістю;
- прискорене тестування строку придатності ASLT (Accelerated Shelf-Life Testing).

Натуральними ароматизаторами, за визначенням Кодексу аліментаріус [3], називаються хімічні сполуки, виділені фізичними процесами (включаючи дистиляцію і сольвентну екстракцію), ферментними або мікробіологічними процесами з матеріалів рослинного чи тваринного походження, або в сирому стані чи після оброблення традиційними процесами приготування їжі (включаючи сушіння, смаження, бродіння). До них належать прянощі, ефірні олії, екстракти ароматів, біоароматизатори (отримані внаслідок мікробіологічних процесів).

Для повної оцінки змін показників якості ароматизатора необхідно знати закономірності їх протікання. В основі таких закономірностей лежать сучасні методи моделювання [4]. Враховуючи, що зміни показників якості продукції проходять в процесі її зберігання і є функцією часу, моделі повинні будуватися за законами кінетичного моделювання.

Аналіз зміни якості натуральних ароматизаторів та створення кінетичної моделі встановлення їх строку придатності. У роботі використано й узагальнено матеріали досліджень строку придатності натуральних ароматизаторів з ефіроолійної сировини на прикладі ароматизатору «Кминний» [5]. Головна мета роботи полягає у створенні математичної моделі визначення строку придатності натуральних ароматизаторів та харчових продуктів з їх вмістом.

Для досягнення поставлених задач були використані наступні методи дослідження: органолептичні, газохроматографічні, фізико-хімічні стандартні й апробовані в ефіроолійному виробництві напівпродуктів та готових продуктів, згідно існуючих стандартів України (ДСТУ 2729–94, ДСТУ ISO 279–2002, ДСТУ ISO 280–2002, ДСТУ ISO 11024-1:2005), методи математичного моделювання та статистичного опрацювання дослідних даних з використанням комп'ютерних прикладних програм: Microsoft Office Excel 2007, AutoCAD 2008.

Для прогнозування строку придатності ароматизатору в реальних умовах модель повинна включати лише ті фактори, які мають вплив при зберіганні, а саме температура, дія кисню та світла, наявність продуктів взаємодії ароматичних речовин та їх деградації.

Натуральний ароматизатор – це, насамперед складна суміш ароматичних речовин, тому пропонується розглядати його як багатопараметричну систему. На прикладі натурального ароматизатору «Кминний» була розроблена математична модель визначення строку придатності.

Ароматизатор «Кминний» є композиційним ароматизатором до складу якого входять фракції ефірної олії кмину у певних співвідношеннях згідно проекту ТУ У 02070938103:2010 «Ароматизатори натуральні з ефіроолійної сировини». Вміст ароматичних речовин представлено у табл. 1.

Таблиця 1 - Склад концентрованого ароматизатора «Кминний»

Назва ароматичної речовини	Умове позначення ароматичної речовини	Вміст ароматичної речовини, %
α-пінен	P ₁₀	1,8–3,0
мірцен	P ₂₀	1,5–2,5
d-ліналоол	P ₃₀	5,0–6,2
p-цимол	P ₄₀	0,2–0,8
цинеол	P ₅₀	1,5–2,5
d-лімонен	P ₆₀	28,5–30,6
α-терпінеол	P ₇₀	2,2–3,0
карвон	P ₈₀	52,0–55,0

Оцінка багатопараметричної різнопрофільної системи складається з декількох етапів [7, 8]. Узагальнений показник якості (продукту, функціонування системи або об'єкту) можна представити за допомогою наступного виразу:

$$K_{уля} = M_1 K_{кля1} + M_2 K_{кля2} + \dots + M_i K_{кля.i}, \quad (1)$$

де M_1, M_2, \dots, M_i – вагомість різнопрофільних показників, наприклад, хімічний склад, технологія, яка застосовується, упаковка, маркетингова стратегія та ін. $M_1 + M_2 + \dots + M_i = 1$. K_i – показник якості за конкретним профілем. Він може бути в одиницях виміру характерних для вибраного продукту, чи у відносних одиницях. Наприклад, якщо це стосується вмісту хімічних речовин – в кілограмах, коли йде порівняння різних величин (метр, секунда, міліметри та ін.). В якості відносної величини приймаємо одиницю, десять, сто і далі, тобто всі величини приводимо до безрозмірного виду [6].

У попередніх дослідженнях нами було простежено за змінами фізико-хімічних показників (зокрема кислотне число), що характеризує зміну хімічного складу [7]. Це дозволяє розробити нову кінетичну модель процесу змін показників якості, яка включає в себе всі фактори, які впливають на швидкість накопичення негативних чинників. В даній роботі якість ароматизаторів визначаємо за їхніми складовими (ароматичні речовини, які кількісно змінюються). Маємо однопрофільний випадок $M_i \neq 0; M_2, M_3, \dots, M_i = 0$. Вважаємо, що якість продукту визначає сумарна кількість і вагомість компонентів, які його складають. Позначимо P_{10} – відносна кількість α-пінену, P_{20} – відносна кількість мірцену і далі (табл.1). Компонентів повинно бути не

менше трьох. Будуємо багатокутник якості: відкладаємо на променях 1, 2, 3, ... n величини $P_{10}, P_{20}, P_{30}, \dots, P_n$ (можна збільшувати чи зменшувати їх значення за допомогою коефіцієнта вагомості) [8]. На рис. 1 представлено багатокутник якості контрольного зразка ароматизатора «Кминний», на променях якого відкладено відносно значення вмісту ароматичної речовини в ароматизаторі, тобто відношення кількості ароматичної речовини у аналізованому зразку до її кількості в контрольному. Багатокутник якості контрольного зразка можна назвати одиничним, оскільки відносно значення кожного компонента рівне одиниці та є безрозмірною величиною.

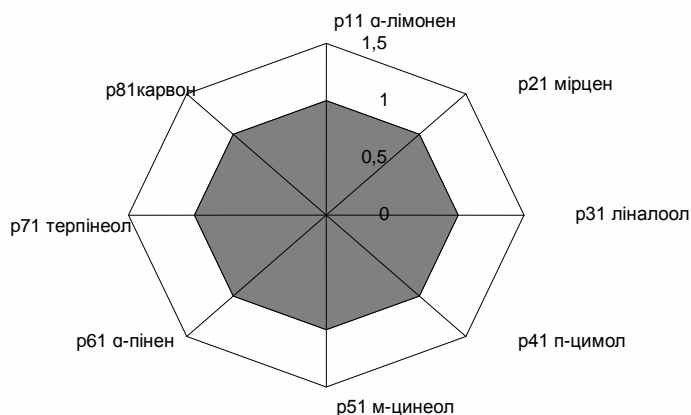


Рис. 1. Багатокутник якості контрольного зразка ароматизатора «Кминний»

Наступним кроком було простеження ступеню зміни стану висококонцентрованого ароматизатора. Дослідження стабільності ароматизатора «Кминний» проводили протягом двох років при різних умовах зберігання на 9 зразках, які зберігалися в темному посуді з мінімальним об'ємом повітря для зменшення впливу кисню та вивітрювання ароматичних речовин. Для оцінки і порівняння показників якості зразків ароматизаторів проведено фізико-хімічні та газохроматографічні дослідження на певних етапах зберігання, результати яких наведені у табл. 2.

Таблиця 2 - Зміна складу ароматизатора «Кминний» при зберіганні

Номер серії	Вміст компонентів ароматизатора, % мас								Тривалість зберігання
	α-пінен	Мірцен	d-ліналоол	Цимол	Цинеол	d-лімонен	α-терпінеол	Карвон	
Контрольний зразок	2,18	2,34	5,79	0,29	1,56	30,80	2,18	54,91	–
Зберігання при 0...+4°C без доступу світла	2,18	2,34	5,79	0,29	1,56	30,75	2,18	54,91	1міс
	2,18	2,34	5,79	0,29	1,56	30,75	2,18	54,91	3міс
	2,18	2,34	5,79	0,29	1,56	30,75	2,18	54,91	6міс
	2,17	2,32	5,8	0,3	1,56	30,75	2,19	54,91	12міс
	2,16	2,3	5,82	0,3	1,56	30,18	2,2	55,48	24міс
Зберігання при 0...+4°C з доступом світла	2,18	2,34	5,79	0,29	1,56	30,75	2,18	54,91	1міс
	2,18	2,34	5,79	0,29	1,56	30,75	2,18	54,91	3міс
	2,16	2,33	5,8	0,29	1,56	30,76	2,18	54,92	6міс
	2,11	2,28	5,81	0,3	1,57	30,73	2,24	54,96	12міс
	2,02	2,23	5,84	0,33	1,57	30,68	2,3	55,03	24міс
Зберігання при +4...+15°C з доступом світла	2,18	2,34	5,79	0,29	1,56	30,75	2,18	54,91	1міс
	2,16	2,32	5,8	0,3	1,56	30,75	2,19	54,92	3міс
	2,11	2,28	5,81	0,31	1,57	30,72	2,24	54,96	6міс
	1,86	1,93	5,94	0,42	1,68	29,32	2,31	56,02	12міс
	1,12	1,48	6,62	1,01	2,15	27,3	2,71	56,21	24міс

З таблиці видно, що протягом зберігання компонентний склад ароматизатора змінюється. За результатами експериментальних досліджень зміни стану ароматизатора були побудовані багатокутники якості зразків, які зберігалися при різних умовах.

Сучасні прикладні комп'ютерні програми (Maple, EXEL, AutoCad) дозволяють визначити площу багатокутника якості. Площа багатокутника якості контрольного зразка була визначена як одинична (S_0) і становила 31,97 квадратних одиниць (в даному випадку мм^2). Далі будували багатокутник якості

ароматизатора, який зберігався 1 міс. (t_2) при $0...+4^{\circ}\text{C}$ без доступу світла, на променях якого відклали величини $P_{11}, P_{21}, P_{31}, P_{41}, P_{51}, P_{61}$ у відносних одиницях, та визначали площу S_1 (у мм^2). Послідовно після терміну зберігання t_2, t_3, t_4, t_5 були отримані відповідно нові площі багатокутників S_2, S_3, S_4, S_5 . Розрахунки проведені для кожних умов зберігання. За отриманими багатокутниками якості з допомогою прикладної комп'ютерної програми AutoCAD 2008 було визначено значення площ даних фігур та встановлено їх відносні значення: $S_0/S_0=\beta_0; S_1/S_0=\beta_1; S_2/S_0=\beta_2$ і т. д.

Простеживши за зміною багатокутника якості, було встановлено, що площа фігури зменшується. Закономірність даної зміни стала основою для створення математичної моделі прогнозування строку придатності натурального ароматизатора. Площу багатокутника якості ароматизатора незадовільної оцінки якості було визначено як мінімально допустиму ($S_{\text{мін}}$), значення якої становить 30,65 квадратних одиниць (рис.2).

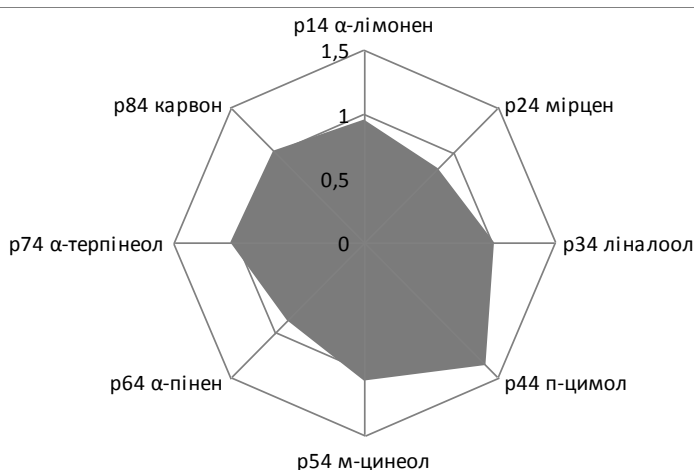
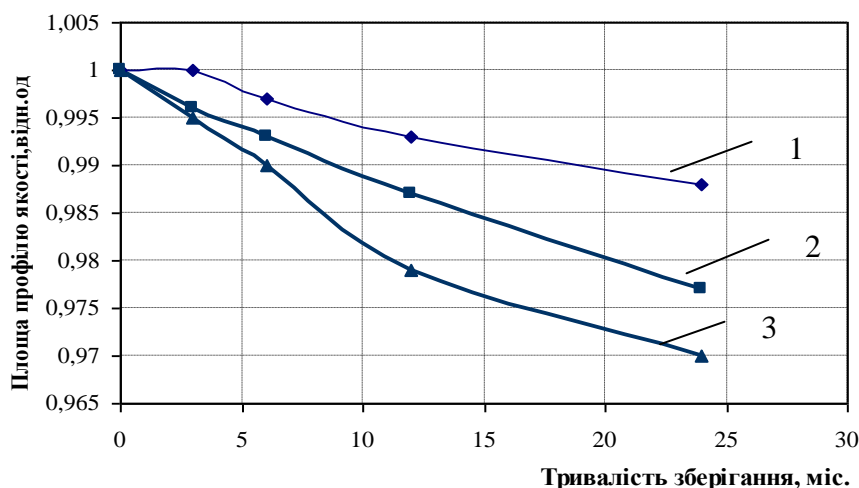


Рис. 2. - Багатокутник якості ароматизатора «Кминний» з мінімальною площею.

За результатами досліджень були побудовані графічні залежності зміни площі багатокутника якості ароматизатора «Кминний» у часі (рис. 3).



1 – зберігання при $0...+4^{\circ}\text{C}$ без доступу світла; 2 – зберігання при $0...+4^{\circ}\text{C}$ з доступом світла;
3 – зберігання при $+4...+15^{\circ}\text{C}$ з доступом світла.

Рис. 3. Зміна стану площі профілю якості ароматизатора «Кминний» у часі при різних умовах зберігання

У результаті обробки графічних зображень були складені математичні моделі цієї зміни:

$$\beta_{1\text{серія}}=1,0005e^{-0,0005t} \quad (2)$$

$$\beta_{2\text{серія}}=0,9995e^{-0,0009t}; \quad (3)$$

$$\beta_{3\text{серія}}=0,9989e^{-0,0012t} \quad (4)$$

Виконавши диференціювання рівнянь (2, 3, 4) було знайдено швидкість зміни якості системи V_{β} , загальний вигляд якої можна представити наступною залежністю:

$$V_{\beta} = a \cdot e^{k_1 t}, \quad (5)$$

де – a, k_1 – коефіцієнти, які встановлюються експериментально та залежать від умов зберігання.

Екстраполяція даних залежностей у часі з урахуванням швидкості зміни якості дає можливість визначити максимальний строк придатності ароматизатора при розглянутих умовах зберігання, тобто таке значення у при якому площа профілю якості зменшується до 0,959 відн. од.

Для режимів зберігання +4...+15°C (крива 3), коли крива $\beta = f(t)$ різко змінює свій напрямок, використовують кускову функцію. Тобто математичну модель в такому випадку доцільно записувати у наступному вигляді:

$$V_{\beta} = \begin{cases} \alpha \cdot e^{k \cdot t} & t \leq t_{кр} \\ V_{\beta 0} - \alpha \cdot t & t > t_{кр} \end{cases}, \quad (6)$$

де $t_{кр}$ – час зберігання, при якому відбувається різка зміна показників якості ароматизатора.

Провівши розрахунки по встановленій математичній залежності, було визначено, що строк придатності ароматизатора «Кминні аромати» становить: при 0...+4°C без доступу світла – 48 міс.; при 0...+4°C на світлі – 36; при +4...+15°C з доступом світла – 12 міс. Дані строки придатності можна рекомендувати для зберігання новітніх продуктів до складу яких входить ароматизатор «Кминний».

Висновки. За результатами досліджень були побудовані графічні залежності зміни багатокутника якості ароматизатору «Кминний» у часі. Це дозволило розробити кінетичну модель визначення строку придатності ароматизаторів на основі адекватної математичної моделі процесу змін показників якості, яка включає в себе всі фактори, які впливають на швидкість накопичення негативних чинників.

Проведені дослідження дозволяють стверджувати, що задля встановлення строку придатності харчового продукту можна використати математичну залежність, яка встановлюється при несприятливих умовах зберігання. Далі графічна інтерпретація залежності площі багатокутника якості від терміну зберігання дає можливість визначити час, протягом якого основні фізико-хімічні та органолептичні показники залишаються незмінними при рекомендованих умовах зберігання.

Список літератури:

1. Steele Robert Understanding and Measuring the Shelf-life of Food / R. Steele. – Woodhead Publishing: 2004 – 407p.
2. Saguy. I. Modeling of quality deterioration during food processing and storage / I. Saguy, M. Karel // Food Technology. – 1990. – № 34. – P. 78–85.
3. General standard for food additives codex stan 1992-1995 Adopted in 1995. [Electronic Resource]: – Mode of access: http://www.codexalimentarius.net/gsfaonline/docs/CXS_192e.pdf
4. Гуць В.С. Моделирование показателей качества пищевых продуктов и прогнозирование срока их годности / В.С. Гуць // Упаковка. – 2009. – № 3. – С.30–34.
5. Пат. 45835 Україна, МПК7 C11 B1/10, C11 B9/02. Спосіб отримання натуральних ароматизаторів “Кминні аромати” / Фролова Н.Е., Українець А.І., Чепель Н.В., Силка І.М., Науменко К.А.; замовник і патентовласник Націон. унів.-т харч. техн. – № 200906561; заявл. 23.06.2009; опубл. 25.11.2009, Бюл.№22.
6. Charantimath Total Quality Management / Poornima M. Charantimath. – Pearson Education India, 2003. – 272 p.
7. Прогнозування строку придатності ароматизаторів із ефіроолійної сировини / Коваль О., Фролова Н., Силка І. // Товари і ринки. – 2011. – №2. – С. 149-155.
8. Корецька, І. Л. Оцінювання нових харчових виробів за допомогою критерію «Багатокутник якості»/ І. Л. Корецька, Т. В. Зінченко // Наукові праці НУХТ. – 2003. – №14. – С. 64-65.

References

1. Steele Robert Understanding and Measuring the Shelf-life of Food / R. Steele. – Woodhead Publishing: 2004 – 407p.
2. Saguy. I. Modeling of quality deterioration during food processing and storage / I. Saguy, M. Karel // Food Technology. – 1990. – № 34. – P. 78–85.
3. General standard for food additives codex stan 192-1995 Adopted in 1995. [Electronic Resource]. – Mode of access : URL : http://www.codexalimentarius.net/gsfaonline/docs/CXS_192e.pdf
4. Guts V. Modelirovaniye pokazateley kachestva pishchevyykh produktov y proghnozyrovaniye sroka ykh hodnosty / Upakovka. – 2009-№ 3. - 30-34.
5. Pat. 45835 Ukrayina, MPK7 S11 V1/10, S11 V9/02. Sposib otrymannya natural'nykh aromatyzatoriv “Kmynni aromaty” / Frolova N.E., Ukrainets A.I., Chepel N.V., Silka I.M., Naumenko K.A.; zamovnyk i patentovlasnyk Natsion. univ. kharch. tekhn. – № 200906561; zayavl. 23.06.2009; opubl. 25.11.2009, Byul.№ 22.
6. Charantimath Total Quality Management / Poornima M. Charantimath. – Pearson Education India, 2003. – 272 p.
7. Proghnozuvannya stroku prydatnosti aromatyzatoriv iz efirooliynoyi syrovyny / Koval O., Frolova N., Silka I. // Tovary i rynky. – 2011. – № 2. – S. 149-155.
8. Koretska, I. L. Otsinyuvannya novykh kharchovykh vyrobiv za dopomohoyu kryteriyu «Bahatokutnyk yakosti»/ I. L. Koretska, T. V. Zinchenko // Naukovi pratsi NUKhT. – 2003. – №14. – S. 64-65.