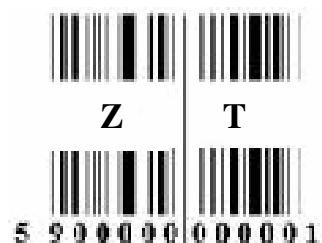


Politechnika Gdańska  
Wydział Zarządzania i Ekonomii  
Zakład Towaroznawstwa



# **Laboratorium z towaroznawstwa wybranych artykułów spożywczych i nieżywnościowych**

**Praca zbiorowa pod redakcją Marii Szpakowskiej**

**Autorzy:**

Aneta Magnuszewska  
Ewa Marjańska  
Elżbieta Płocharska-Jankowska  
Maria Szpakowska  
Wojciech Szpakowski  
Jakub Szwacki

**Recenzent**

Maria Śmiechowska  
Akademia Morska w Gdyni

Skrypt jest przeznaczony dla studentów wszystkich kierunków Wydziału Zarządzania i Ekonomii Politechniki Gdańskiej

**Wydanie drugie rozszerzone  
Gdańsk 2007**

ISBN 9788388617683

## Spis treści

Wprowadzenie.....	3
Zasady pracy w laboratorium Zakładu Towaroznawstwa..... <i>Maria Szpakowska</i>	4
W1. Sposoby przedstawiania wyników pomiarów i obserwacji..... <i>Wojciech Szpakowski</i>	6
W2. Analiza błędów pomiarów wielkości fizycznych..... <i>Wojciech Szpakowski</i>	19
1. Badanie wybranych właściwości fizykochemicznych niektórych metali, stopów i kamieni szlachetnych..... <i>Wojciech Szpakowski</i>	27
2. Badanie odczynu i kwasowości gleby..... <i>Maria Szpakowska</i>	36
3. Określanie zawartości wody w wybranych produktach tłuszczowych .... <i>Maria Szpakowska</i>	46
4. Ocena jakości wybranych produktów przemysłu fermentacyjnego..... <i>Maria Szpakowska</i>	56
5. Badania jakościowe mleka oraz niektórych jego właściwości fizyko- chemicznych ..... <i>Maria Szpakowska</i>	71
6. Opakowania papierowe, ocena jakości i klasyfikacja wytworów papier- niczych..... <i>Maria Szpakowska</i>	80
7. Analiza świeżości jaj spożywczych..... <i>Jakub Szwacki, Ewa Marjańska</i>	90
8. Badania fizykochemiczne oraz ocena organoleptyczna pieczywa..... <i>Elżbieta Płocharska – Jankowska, Ewa Marjańska</i>	101
9. Oznaczanie naturalnych barwników roślinnych w wybranych produk- tach spożywczych..... <i>Aneta Magnuszewska</i>	110

# Wprowadzenie

Niniejszy skrypt zawiera opracowane i prowadzone w Zakładzie Towaroznawstwa ćwiczenia laboratoryjne dotyczące badań jakości wybranych produktów spożywczych i przemysłowych, zasady pracy w laboratorium, opracowanie wyników pomiarów, analizę ich błędów wraz z przeliczaniem jednostek.

Wykonanie każdego ćwiczenia zaplanowano w regulaminowym czasie dwóch godzin. Ćwiczenia zostały połączone w grupy trzech ćwiczeń. Przed rozpoczęciem wykonania ćwiczeń z danej grupy należy zaliczyć kolokwium z podstawowych wiadomości teoretycznych.

Opisy ćwiczeń zostały ujednoczone. Każde ćwiczenie po tytule ma sprecyzowany cel. Część eksperymentalna poprzedzona jest obszernym wprowadzeniem teoretycznym. Opis ćwiczenia zakończony jest wytycznymi dotyczącymi opracowania wyników. Wiadomości teoretyczne znajdujące się w opracowanym ćwiczeniu stanowią wystarczającą wiedzę potrzebną do zaliczenia kolokwium. Podana na końcu każdego ćwiczenia literatura pozwala na rozszerzenie tej wiedzy.

Mam nadzieję, że skrypt ten będzie pomocny studentom Wydziału Ekonomii i Zarządzania w opracowaniu podstawowej techniki eksperymentalnej oraz wiedzy w zakresie badań jakościowych niektórych towarów. Zawarte w nim wiadomości mogą być również bardzo przydatne potencjalnym konsumentom.

## Zasady pracy w laboratorium Zakładu Towaroznawstwa

Wykonywanie ćwiczeń laboratoryjnych w Zakładzie Towaroznawstwa wymaga szczególnej koncentracji ze względu na posługiwanie się rozpuszczalnikami palnymi, kruchym szkłem laboratoryjnym oraz używaniem aparatury elektrycznej. Traktowanie niedbale spraw bezpieczeństwa może prowadzić do wypadku lub uszkodzenia sprzętu. Mogą wystąpić oparzenia termiczne, zatrucia chemiczne, drobne zranienia, porażenia prądem elektrycznym, a nawet pożar.

Studenci przed przystąpieniem do wykonywania ćwiczeń laboratoryjnych, na zajęciach wprowadzających, są powiadomieni o ewentualnych zagrożeniach. Opracowano **regulamin** przebywania w laboratorium Zakładu Towaroznawstwa, którego przestrzeganie jest wymagane od studenta wykonującego ćwiczenie laboratoryjne. Regulamin odczytany jest na zajęciach wprowadzających do laboratorium i jest wywieszony w gablotce Zakładu Towaroznawstwa.

Poniżej zostaną pokrótce omówione najczęściej występujące w laboratorium towaroznawstwa zagrożenia, zabezpieczenie przed nimi, oraz zasady udzielania pierwszej pomocy.

**Porażenie prądem elektrycznym** występuje najczęściej na skutek dotknięcia części urządzeń znajdujących się pod napięciem wskutek uszkodzenia izolacji. Skutki porażenia prądem zależą od natężenia prądu oraz drogi przepływającego prądu. Przy częstotliwości 50Hz niebezpieczny jest przepływ prądu o natężeniu powyżej 20mA. Przy większych częstotliwościach zakres natężeń prądów śmiertelnych przesuwa się w stronę większych prądów. Natężenie prądu powodujące bezwzględnie śmierć wynosi od 0,08A do 1A, jeśli serce znajduje się na drodze przepływu prądu.

Zabezpieczenia przed porażeniem to uziemienia ochronne aparatury oraz zerowanie. Należy zwrócić szczególną uwagę, aby wszystkie odbiorniki energii elektrycznej były uziemione.

W przypadku porażenia prądem elektrycznym należy wyłączyć główny wyłącznik prądu znajdujący się na tablicy rozdzielczej w sali wykładowej, która odcina dopływ prądu do całego Zakładu (poza urządzeniami chłodniczymi). Pozwoli to na uwolnienie porażonego spod działania prądu. Jeśli wystąpi zatrzymanie oddychania lub zwolniona czynność serca należy udzielić poszkodowanemu pierwszej pomocy (sztuczne oddychanie, masaż serca). Osobę poszkodowaną należy natychmiast przewieźć do szpitala lub też wezwać pogotowie ratunkowe.

**Zatrucia i oparzenia** chemiczne mogą wystąpić gdy trucizna dostanie się do organizmu ludzkiego drogą oddechową, przez skórę lub przewodem pokarmowym. Stąd do prac ze stężonymi kwasami lub rozpuszczalnikami trującymi należy zakładać rękawice ochronne, okulary ochronne i czynności wykonywać pod wyciągiem. Nie wolno wciągać ustami do pipet cieczy żrących i rozpuszczalników organicznych. Do tego celu stosuje się pompki tłokowe, gruszki lub pipetowniki w formie strzykawek.

**Skutki oparzeń chemicznych** niweluje się długotrwałym płukaniem wodą miejsc poparzonych. W przypadku oparzeń skóry kwasami miejsce to należy spłukać kilkuprocentowym roztworem kwaśnego węgla sodu, zaś oparzenie ługami potraktować 3% roztworem kwasu octowego.

**Pierwsza pomoc w zatruciach** polega na dostarczeniu choremu świeżego powietrza (otwarcie okna) i wezwaniu lekarza. Jeśli zatrucia dostaną się do organizmu drogą pokarmową należy zastosować środek wymiotny (np. ciepła woda z solą, mydliny). Środki wymiotne stosuje się w przypadku zatrucia rtęcią lub jej związkami, bromem lub alkoholem. W przypadku zatrucia kwasami lub zasadami nie stosuje się takich środków. Podaje się mleko lub białko z jajka. Środki te dotyczą także zatruc alkoholem, przy czym dodatkowo można podawać roztwór rozcieńczony (0,5g) kwaśnego węgla sodu (popularny produkt handlowy pod nazwą soda oczyszczona).

**Pożar** w laboratorium może powstać przy nieostrożnym obchodzeniu się z lotnymi, łatwo palnymi substancjami w szczególności przy podgrzewaniu na palniku gazowym. To zagrożenie w laboratorium Zakładu Towaroznawstwa nie istnieje ze względu na brak gazu oraz używanie małych ilości takich substancji w trakcie ćwiczeń laboratoryjnych. Gdyby jednak wystąpił pożar należy go zlokalizować i zdusić za pomocą koca przeciwpożarowego lub zgasić gaśnicą śniegową. Jest to butla z ciekłym dwutlenkiem węgla pomalowana na kolor czerwony, która znajduje się w centralnym miejscu laboratorium.

# **W1. Sposoby przedstawiania wyników pomiarów i obserwacji**

Opracowanie wyników eksperymentalnych można przygotować na różne sposoby. Wyniki eksperymentów uzyskujemy głównie poprzez pomiary bezpośrednie, albo na drodze pomiarów pośrednich. Pomiar bezpośredni polega na odczytywaniu wartości wielkości fizycznych w trakcie przeprowadzania doświadczenia. Sposób pośredni otrzymania danych eksperymentalnych polega na pomiarzeniu pewnych wielkości fizycznych, a następnie wykorzystaniu formuł matematycznych w celu otrzymania wartości interesującej nas wielkości fizycznej, która nie może być pomierzona w sposób bezpośredni. Wynik pomiaru przedstawić należy jako zestawienie wartości liczbowej i nazwy jednostki pomiarowej. Tak przygotowane dane można przedstawić na trzy sposoby: zestawienie tabelaryczne, przedstawienie graficzne oraz wyznaczenie formuły matematycznej.

## **Zapisywanie wartości liczbowych**

Zapisywane wartości liczbowe powinny posiadać liczbę cyfr znaczących, która nie będzie większa niż dokładność pomiaru. Cyframi znaczącymi są cyfry od 1 do 9 oraz cyfra 0, która znajduje się pomiędzy dwiema innymi cyframi, albo położona jest po innej cyfrze, jeżeli przedstawiona liczba jest liczbą niecałkowitą. Liczba 5000 ma jedną cyfrę znaczącą. Można ją zapisać w postaci  $5 \times 10^3$ . Jeżeli ważne są dwie cyfry znaczące, liczba ta powinna być zapisana w postaci  $5,0 \times 10^3$ .

Jeżeli w wyniku pomiarów uzyskujemy wartości nie zaokrąglone (pomiar stoperem, obliczenia kalkulatorem), zapisana liczba musi posiadać tyle samo cyfr znaczących co wyznaczony błąd pomiaru. Przykładowo dokładność pomiaru czasu stoperem wynosi 0,1s. A zatem odczyt 17,5472s należy zapisać w tabeli jako 17,5s. Odczyt 12,5519s w tabeli zapisany będzie jako 12,6s. Wyniki pomiarów laboratoryjnych powinno się zapisać wraz z błędem pomiaru czyli  $12,6s \pm 0,1s$ . O błędach pomiarowych szerzej napisano w dalszej części skryptu.

## **Zapisywanie jednostek wielkości fizycznych**

Każda wielkość fizyczna musi być zapisana jako zestawienie wartości liczbowej i jednostki miary. W Polsce od roku 1966 obowiązuje Międzynarodowy Układ Jednostek Miar (SI *franc.*: *Système International d'Unités*). Został on ustanowiony i przyjęty uchwałą Generalnej Konferencji Miar z 1960 roku. Le-

galne jednostki miar układu SI zawarte są w ustawie z dn. 11. maja 2001 Prawo o Miarach (tekst jednolity), Dz.U. z 2004r nr 243, poz.2441. Składają się one z jednostek podstawowych (tabela W1.1), oraz pochodnych, z których kilka z nich przedstawiono poniżej (tabela W1.2).

**Tabela W1.1. Podstawowe jednostki układu SI**

Wielkość	nazwa jednostki	symbol
Długość	metr	m
Masa	kilogram	kg
Czas	sekunda	s
Natężenie prądu	amper	A
Temperatura	kelwin	K
Ilość substancji	mol	mol
Światłość źródła światła	kandela	cd
Kąt płaski (j. uzupełniająca)	radian	rad
Kąt bryłowy (j. uzupełniająca)	steradian	sr

**Tabela W1.2 Wybrane pochodne jednostki układu SI**

Wielkość	nazwa jednostki	symbol	wymiar
Wielkości geometryczne			
Pole powierzchni	Metr kwadratowy	m <sup>2</sup>	m <sup>2</sup>
Objętość, pojemność	Metr sześcienny	m <sup>3</sup>	m <sup>3</sup>
Wielkości kinematyczne			
Częstotliwość	Herc	Hz	1/s
Prędkość	Metr na sekundę	m/s	m/s
Natężenie przepływu	Metr sześcienny na sekundę	m <sup>3</sup> /s	m <sup>3</sup> /s
Wielkości dynamiczne			
Gęstość	Kilogram na metr sześcienny	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>
Objętość właściwa	Metr sześcienny na kilogram	m <sup>3</sup> /kg	m <sup>3</sup> /kg
Siła	Newton	N	kg·m/s <sup>2</sup>
Ciężar właściwy	Newton na metr sześcienny	N/m <sup>3</sup>	kg/(m <sup>2</sup> ·s <sup>2</sup> )
Ciśnienie	Pascal	Pa	kg/(m·s <sup>2</sup> )

Dla przykładu obowiązującą jednostką długości jest *metr*. Jednakże zapis wszystkich pomiarów w jednostce legalnej nastroczałby sporych trudności zarówno przy pomiarach bardzo krótkich jak i długich odległości. Z tego

względu posługujemy się jednostkami krotnymi. Ich stosowanie skraca zapis i ułatwia posługiwanie się wielkością. Jednostka krotna pojawia się przed nazwą główną, tworząc jeden wyraz, np. *kilometr* (skrót *km*) składa się z jednostki krotnej „kilo” i jednostki układu SI – „metr” (skrót *m*). Przedrostek „kilo” oznacza 1000, więc 1 *km* to tyle samo co 1000 *m*. Istnieją również wyjątki. Legalną jednostką masy jest 1 kilogram [*kg*], czyli jednostka zawierająca już przedrostek. W tabeli W1.3 zestawiono przedrostki jednostek krotnych wraz z ich symbolami i wartościami liczbowymi w jednostce podstawowej.

**Tabela W1.3. Przedrostki, symbole i wartości jednostek krotnych**

Przedrostek	Symbol	Wartość w jednostce podstawowej
<i>Eksa</i>	E	$10^{18} = 1\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000$
<i>Peta</i>	P	$10^{15} = 1\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000$
<i>Tera</i>	T	$10^{12} = 1\ 000\ 000\ 000\ 000$
<i>Giga</i>	G	$10^9 = 1\ 000\ 000\ 000$
<i>Mega</i>	M	$10^6 = 1\ 000\ 000$
<i>Kilo</i>	k	$10^3 = 1\ 000$
<i>Hekto</i>	<i>h</i>	$10^2 = 100$
<i>Deka</i>	<i>da</i>	$10^1 = 10$
-	-	1
<i>Decy</i>	<i>d</i>	$10^{-1} = 0,1$
<i>Centy</i>	<i>c</i>	$10^{-2} = 0,01$
<i>Mili</i>	m	$10^{-3} = 0,001$
<i>Mikro</i>	$\mu$	$10^{-6} = 0,000\ 001$
<i>Nano</i>	n	$10^{-9} = 0,000\ 000\ 001$
<i>Piko</i>	p	$10^{-12} = 0,000\ 000\ 000\ 001$
<i>Femto</i>	f	$10^{-15} = 0,000\ 000\ 000\ 000\ 001$
<i>Atto</i>	a	$10^{-18} = 0,000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 001$

W wielu sytuacjach należy się posługiwać jednostkami należącymi do różnych systemów metrycznych. Pole powierzchni można wyrażać na przykład w hektarach [ha] równych 10000m<sup>2</sup>. Gęstość w tablicach zwykle podaje się w gramach na centymetr sześcienny [g/cm<sup>3</sup>], zaś objętość (pojemność) w litrach [l]. Jeden litr odpowiada objętości równej 1000cm<sup>3</sup> (1dm<sup>3</sup>)

Równie popularny, co układ SI jest anglosaski system metryczny.

### Zestawienie tabelaryczne

Wyniki pomiarów należy uporządkować w kolumnach. W pierwszym wierszu tabeli umieszcza się opis słowny wraz z symbolem charakteryzującym daną wielkość, zaś poniżej jednostki mierzonych lub obliczonych wielkości.



W kolejnych wierszach umieszcza się wartości odczytane lub obliczone z określoną liczbą cyfr znaczących. Czasami w wierszu poprzedzającym cyfrowe zestawienie liczbowe umieszcza się wartości wyznaczonych błędów pomiarowych. W kolumnach umieszcza się również pośrednie wyniki przekształceń. Mogą one służyć na przykład do kontrolowania przyjętego toku obliczeń.

W tabeli pierwsza kolumna zarezerwowana jest na listę porządkową. W kolejnych umieszcza się wielkości niezależne, zwane często podstawowymi. Do wielkości niezależnych zalicza się przede wszystkim czas, odległość, temperaturę czy stężenie. Inne wielkości, które zależą od tych pierwszych, umieszcza się w kolejnych kolumnach. Biorąc pod uwagę dane jednego typu wartości liczbowe umieszczone w poszczególnych komórkach tabeli powinny posiadać jednakową dokładność. Tabela W1.4 jest przykładem poprawnie przygotowanego zestawienia tabelarycznego.

**Tabela W1.4. Przykładowe zestawienie wyników pomiarów i obliczeń**

Nr	masa $m$ [g]	objętość $V$ [cm <sup>3</sup> ]	gęstość $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Gęstość wzorcowa $\rho_0$ [g/cm <sup>3</sup> ]	błąd bezwzględny $\Delta\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	błąd względny: $\delta\rho$ [-]	Nazwa próbki
I							
II							
III							

### Przedstawienie graficzne

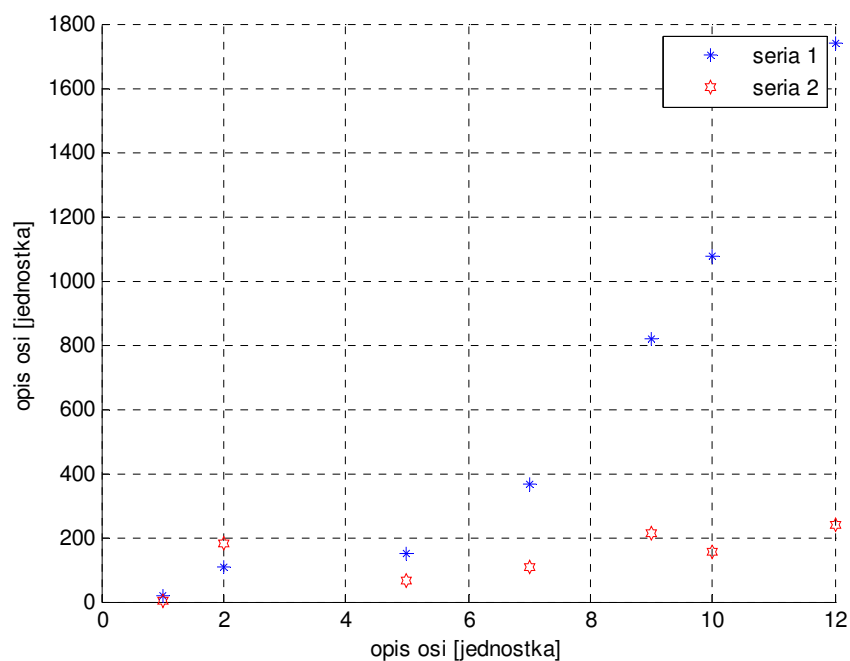
W metodzie graficznej wartości pomierzonych lub obliczonych wielkości wraz ze zmiennymi niezależnymi tworzą współrzędne punktów. Dobierając skalę osi współrzędnych uzyskuje się obraz zależności pomiędzy wielkościami. Najczęściej na wykresach przedstawia się zależność dwóch zmiennych (wykres dwuwymiarowy, płaski). Trzy wielkości można przedstawić graficznie na wykresie przestrzennym lub nomogramie. Większej liczby zmiennych nie można przedstawić bezpośrednio. Najczęściej w takim przypadku sprowadza się obraz do przedstawienia charakterystyki co najwyżej trzech zmiennych.

Wykres powinien mieć swój identyfikator oraz tytuł, który określa rodzaj przedstawionej zależności. Musi on zawierać osie współrzędnych oraz skale. Osie wykresu powinny być opisane słownie, lub symbolem wraz z podaną jednostką. Każda oś musi posiadać podziałkę umożliwiającą odczyta-

nie współrzędnych dowolnego punktu na wykresie. Wykresy najczęściej zaopatruje się w skalę liniową lub logarytmiczną.

Możliwe jest również wymieszanie skal na różnych osiach. W układzie płaskim, w którym na jednej osi naniesiono skalę liniową a na drugiej skalę logarytmiczną, nazywamy wykresem półlogarytmicznym. W skali logarytmicznej przedstawia się wielkości, których wartości zmieniają się o rzędy liczb (wielokrotności  $10^{\pm n}$ ). Często tak przedstawianą zmienną jest stężenie.

Skala powinna być tak dobrana, aby nanoszone punkty i krzywe zajmowały całą powierzchnię wykresu.



Rys. W1.1. Przykład wykresu opisującego dwie serie danych dyskretnych

Każda z serii na jednym rysunku musi być jednoznacznie opisana. Opis krzywych albo punktów dyskretnych może być umieszczony w legendzie wykorzystując odmienne kolory, grubości linii, albo też ich różne kreskowanie.

Na wykresach opisujących pomierzone zależności często umieszcza się graficzny obraz analizy błędów pomiarowych. Wokół punktu na wykresie należy narysować prostokąt błędny o długościach boków odpowiadających wartości podwójnego błędów bezwzględnych zaznaczonej wartości. Punkty wierzchołkowe prostokątów wyznaczają pas, wewnątrz którego leży szukana krzywa będąca szukanym obrazem zależności. Analizę błędów pomiarowych omówiono szerzej w kolejnym rozdziale.

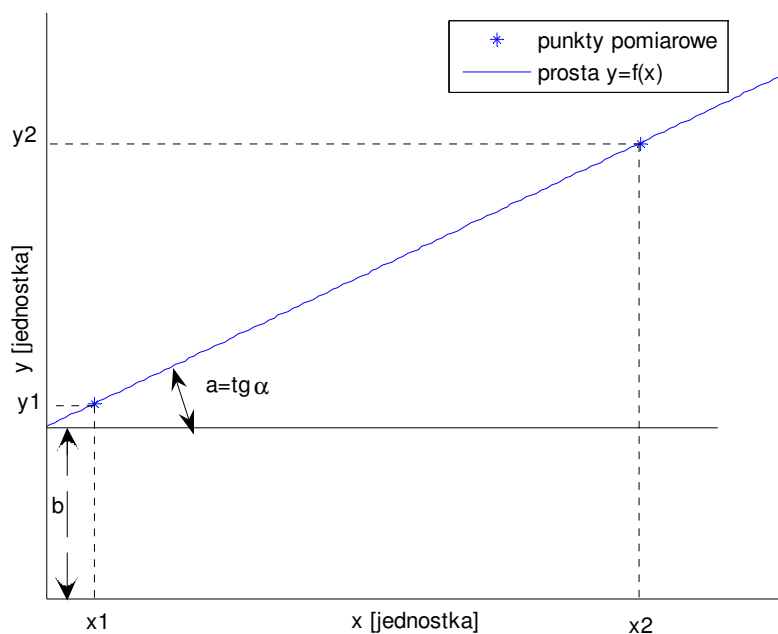
W przypadku, gdy podczas pomiarów nie szacowano pomierzonych błędów, na wykresie umieszczone są jedynie punkty. Aby w takim przypadku uwzględnić istnienie błędów, postać poszukiwanej krzywej powinna być uśredniona. Nie powinno łączyć się punktów na wykresie. W praktyce inżynierskiej uśrednione krzywe mają postacie rozmaitych zależności funkcyjnych.

## Zależność funkcyjna

Zależność pomiędzy zmiennymi można przedstawić w postaci graficznej, rysując na wykresie krzywą uśredniającą otrzymane bądź obliczone współrzędne punktów. Znalezienie matematycznej postaci zależności pomiędzy zmiennymi pozwala na wykorzystanie wzoru do obliczeń pochodnych wielkości. Każdorazowe odczytywanie wartości z niedokładnego wykresu znacznie wydłuża obliczenia i wprowadza dodatkowe niedokładności w końcowych wynikach.

## Równanie prostej

Zależność funkcyjna może być opisana równaniem prostej  $y = f(x) = ax + b$ . W takim przypadku wystarczy znajomość współrzędnych dwóch punktów  $(x_1, y_1)$  oraz  $(x_2, y_2)$  aby wyznaczyć wartości stałych  $a$  i  $b$ . (rys.W1.2).



Rys. W1.2. Graficzne wyznaczenie równania prostej

Wartość współczynnika nachylenia prostej przechodzącej przez dwa punkty oblicza się ze wzoru W1.1. Jest on równy tangensowi kąta nachylenia  $\alpha$ :

$$a = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad (\text{W1.1})$$

Stała  $b$  w równaniu prostej jest rzędną punktu przecięcia prostej z osią OY (rzędna zerowa). Obliczyć ją można wykorzystując stałą  $a$  (W1.1) i współrzędne dowolnego punktu (W1.2a lub W1.2b), albo na podstawie współrzędnych dwóch punktów tworzących prostą (równanie W1.2c):

$$b = y_1 - ax_1 \quad (\text{W1.2a})$$

$$b = y_2 - ax_2 \quad (\text{W1.2b})$$

$$b = \frac{y_1x_2 - y_2x_1}{x_2 - x_1} \quad (\text{W1.2c})$$

## Metoda najmniejszych kwadratów

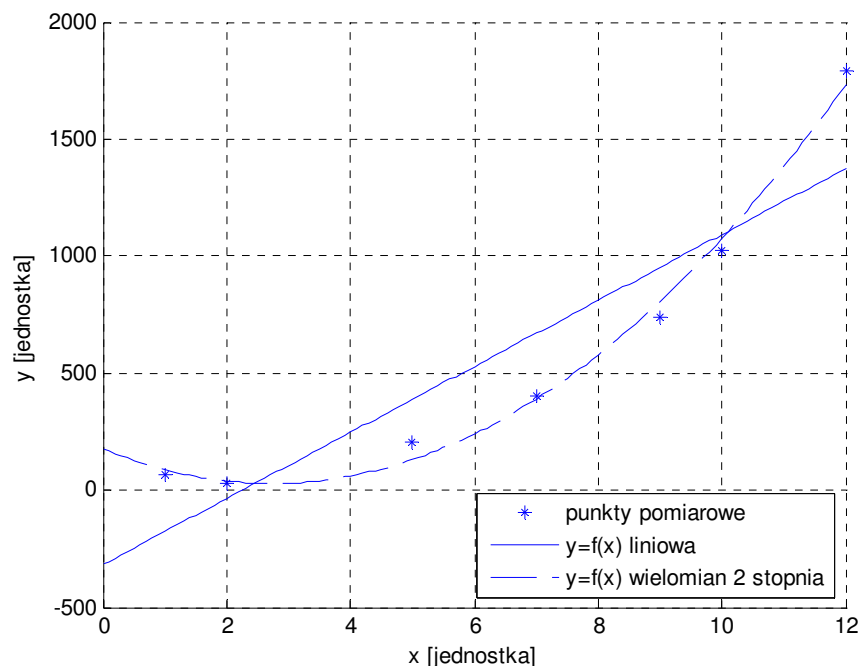
Do wyznaczenia postaci funkcyjnej krzywej najczęściej wykorzystuje się **metodę aproksymacji** (rys. W1.3) poszukiwanej zależności za pomocą funkcji o odpowiedniej postaci. Poszukiwana funkcja może mieć charakter równania teoretycznego lub empirycznego. **Równanie teoretyczne** powstaje w oparciu o analizę teorii badanego zjawiska. W równaniu takim jednostki fizyczne po obu stronach równania muszą się równoważyć. **Równanie empiryczne** powstaje w oparciu o analizę wartości analizowanych zmiennych. Określenie postaci równania empirycznego nie ma odniesienia pomiędzy jednostkami fizycznymi z jego lewej i prawej strony.

Postać formuły uzyskana w wyniku aproksymacji nosi nazwę **funkcji aproksymującej**. Zbiór punktów otrzymany z obserwacji i pomiarów zjawiska jest funkcją postaci dyskretnej i nosi nazwę **funkcji aproksymowanej**. Niezależnie od charakteru równania, trzeba wyznaczyć wartości stałych w nim występujących. Stałe równania należy tak dobrać aby uzyskana postać funkcji była możliwie najlepiej dopasowana do tworzącego ją układu punktów. W obliczeniach szukane stałe otrzymuje się wykorzystując kryterium najmniejszego błędu kwadratowego. Istnieją również inne kryteria, ale metoda najmniejszych kwadratów jest najczęściej spotykana.

Jednoznaczne rozwiązanie otrzymuje się wtedy, gdy funkcja aproksymująca  $f(x)$  jest liniowo zależna od parametrów  $a_1, a_2, \dots, a_k$ . Spełnione jest to tylko dla przypadku funkcji wielomianowej.

$$f(x) = a_1 + a_2x + a_3x^2 + \dots + a_kx^{k-1} \quad (\text{W1.3})$$

Gdy postać funkcji aproksymującej jest inna, należy ją sprowadzić do postaci liniowej. Dla niektórych postaci funkcji nieliniowych proste przekształcenia pozwalają otrzymać zależność liniową (tabela W1.5).



Rys. W1.3. Ilustracja Metody Najmniejszych Kwadratów. Graficzne przedstawienie funkcji aproksymującej zależy od przyjętej postaci funkcji aproksymującej

**Tabela W1.5. Przekształcenia sprowadzające wybrane funkcje nieliniowe względem ich parametrów do postaci liniowej**

$y = f(x)$	$Y=A+BX$			
	$Y$	$X$	$A$	$B$
$y = a \cdot x^b$	$Y = \ln y$	$X = \ln x$	$A = \ln a$	$B = b$
$y = a \cdot b^x$	$Y = \ln y$	$X = x$	$A = \ln a$	$B = \ln b$
$y = a + \frac{b}{x}$	$Y = y$	$X = 1/x$	$A = a$	$B = b$

Aby sprawdzić, czy istnieje liniowa zależność pomiędzy analizowanymi wielkościami, należy policzyć wartość współczynnika korelacji liniowej  $r$ :

$$r = \frac{\sum_{i=1}^N (x_{pi} - \bar{x}_p)(y_{pi} - \bar{y}_p)}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_{pi} - \bar{x}_p)^2 (y_{pi} - \bar{y}_p)^2}} \quad (\text{W1.4})$$

gdzie:  $pi$  to kolejne argumenty i wartości funkcji dyskretnej złożonej z punktów pomiarowych,  $\bar{x}_p$  oraz  $\bar{y}_p$  to średnia wartość ze wszystkich argumentów oraz wartości funkcji dyskretnej.

Współczynnik korelacji przyjmuje wartości z przedziału od -1 do 1. Gdy  $r=0$  wielkości  $x_i$  nie są liniowo skorelowane z  $y_i$ .  $r=1$  lub  $r=-1$ . Oznacza to pełną zależność liniową. Gdy przeprowadzenie aproksymacji poprzedzało sprowadzenie funkcji aproksymującej do postaci liniowej, współczynnik korelacji należy policzyć na podstawie zlinearyzowanej funkcji dyskretnej.

W przypadku, kiedy funkcja aproksymująca ma postać potęgową  $y_{pi} = a \cdot x_{pi}^b$  podstawienia  $Y_{pi} = \ln y_{pi}$  oraz  $X_{pi} = \ln x_{pi}$  sprowadzają ją do postaci liniowej:

$$Y_{pi} = A + BX_{pi} \quad (\text{W1.5})$$

Wartość błędu aproksymacji zgodnie z kryterium najmniejszego błędu kwadratowego wynosi:

$$E(A, B) = \sum_{i=1}^N (Y_{pi} - A - BX_{pi})^2 \rightarrow \min \quad (\text{W1.6})$$

Pierwsze pochodne funkcji błędu aproksymacji wynoszą:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial A} &= \sum_{i=1}^N 2(Y_{pi} - A - BX_{pi}) \cdot (-1) = 0 \\ \frac{\partial E}{\partial B} &= \sum_{i=1}^N 2(Y_{pi} - A - BX_{pi}) \cdot (-X_{pi}) = 0 \end{aligned} \quad (\text{W1.7})$$

Dzieląc powyższe równania przez stałą (-2) otrzymamy układ równań :

$$\begin{aligned} N \cdot A + \sum_{i=1}^N X_{pi} \cdot B &= \sum_{i=1}^N Y_{pi} \\ \sum_{i=1}^N X_{pi} \cdot A + \sum_{i=1}^N (X_{pi})^2 \cdot B &= \sum_{i=1}^N (X_{pi} \cdot Y_{pi}) \end{aligned} \quad (\text{W1.8})$$

który można zapisać w postaci macierzowej

$$\begin{bmatrix} N & \sum_{i=1}^N X_{pi} \\ \sum_{i=1}^N X_{pi} & \sum_{i=1}^N (X_{pi})^2 \end{bmatrix} \bullet \begin{Bmatrix} A \\ B \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \sum_{i=1}^N Y_{pi} \\ \sum_{i=1}^N (X_{pi} \cdot Y_{pi}) \end{Bmatrix} \quad (\text{W1.9})$$

Wykorzystując wzory Cramera otrzymamy wartości parametrów równania liniowego:

$$A = \frac{W_A}{W} \quad \text{oraz} \quad B = \frac{W_B}{W} \quad (\text{W1.10})$$

gdzie  $W$ ,  $W_A$  oraz  $W_B$  są wartościami następujących wyznaczników:

$$W = \begin{vmatrix} N & \sum_{i=1}^N X_{pi} \\ \sum_{i=1}^N X_{pi} & \sum_{i=1}^N (X_{pi})^2 \end{vmatrix} \quad (\text{W1.11})$$

$$W_A = \begin{vmatrix} \sum_{i=1}^N Y_{pi} & \sum_{i=1}^N X_{pi} \\ \sum_{i=1}^N (X_{pi} \cdot Y_{pi}) & \sum_{i=1}^N (X_{pi})^2 \end{vmatrix} \quad (\text{W1.12})$$

$$W_B = \begin{vmatrix} N & \sum_{i=1}^N Y_{pi} \\ \sum_{i=1}^N X_{pi} & \sum_{i=1}^N (X_{pi} \cdot Y_{pi}) \end{vmatrix} \quad (\text{W1.13})$$

Zatem parametry równania nieliniowego  $f(x) = y = a \cdot x^b$  wynoszą  $a = \exp(A)$  oraz  $b = B$ .

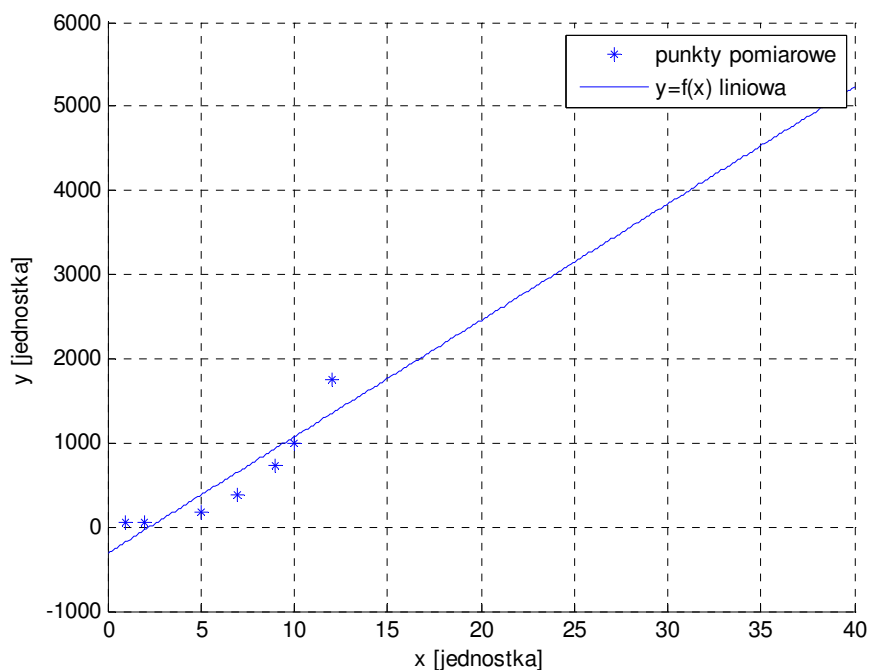
Po wykonaniu aproksymacji należy sprawdzić wartość sumy kwadratów odchyłeń pomiędzy wartością mierzoną  $y_i$  oraz obliczoną na podstawie otrzymanego wzoru funkcji aproksymującej  $f(x_i)$

$$E = \sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i))^2 \quad (\text{W1.14})$$

Spśród kilku postaci funkcji aproksymującej można wybrać postać najlepszą, czyli taką, dla której suma kwadratów odchyłeń pomiędzy wartościami  $y_i$  oraz  $f(x_i)$  będzie najmniejsza. Równoważnie do wybrania najlepszej funkcji aproksymującej można obliczyć wartości wariancji albo odchylenia standardowego przyjmując za wartość rzeczywistą  $f(x_i)$ . Sposób obliczania omówiono szerzej przy analizie błędów pomiarów.

## Ekstrapolacja wykresu funkcji

W przypadku, kiedy poszukiwana krzywa została narysowana w przedziale obejmującym punkty pomiarowe, zaś chcemy określić jej przebieg w innych przedziałach, musimy zastosować ekstrapolację krzywej. Polega ona na przedłużeniu krzywej poza przedział danych pomiarowych. Przebieg krzywej ekstrapolowanej jest dokładny tylko w przypadku, kiedy określona zależność jest słuszna poza zakresem danych. Najczęściej to ma miejsce w przypadku zależności liniowej pomiędzy zmiennymi. Zazwyczaj jednak ekstrapolacja jest jedynie oszacowaniem zależności pomiędzy zmiennymi, która zmniejsza swoją dokładność wraz z oddalaniem się od przedziału objętego danymi doświadczalnymi (rys. W1.4)



Rys.W1.4. Przykład ekstrapolacji punktów pomiarowych prostą

## Graficzne określenie pochodnej funkcji

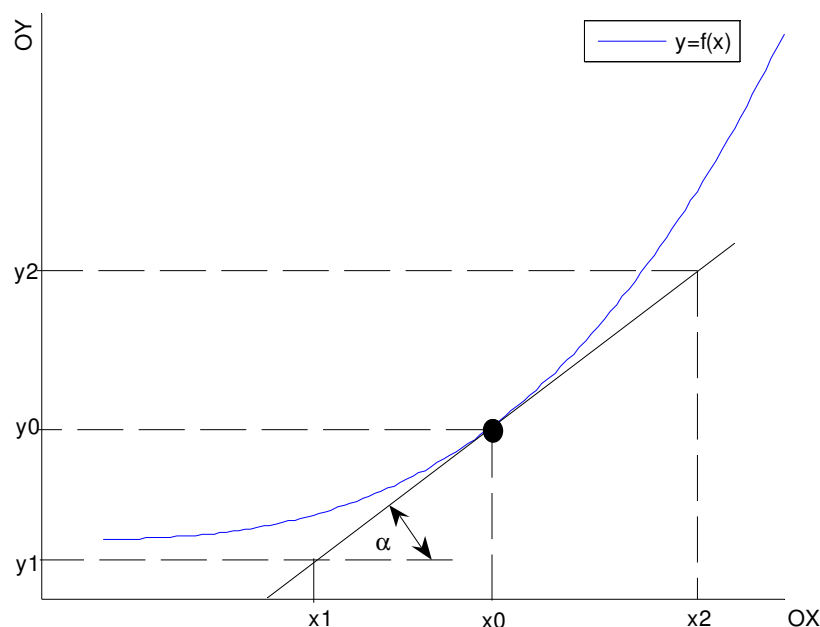
Znalezienie pochodnej w określonych punktach wykresu zależności pomiędzy dwiema zmiennymi pozwala na określenie intensywności przebiegu danego zjawiska. Jeżeli zmienną niezależną jest czas, otrzymujemy szybkość zmian zmiennej w czasie. Na przykład ubytek masy masła w czasie procesu ogrzewania pozwala na określenie intensywności parowania wody z próbki



masła. Jeżeli masa w czasie nie zmienia się, tempo procesu parowania jest minimalne.

Aby graficznie określić pochodną do wykreślonej funkcji, należy poprowadzić styczną do krzywej w danym punkcie (rys. W1.5) i wyznaczyć tangens kąta nachylenia  $\alpha$  stycznej, który jest równy wartości pochodnej:

$$\frac{dy}{dx} = \operatorname{tg} \alpha \quad (\text{W1.15})$$



Rys. W1.5. Graficzne przedstawienie pochodnej funkcji  $y=f(x)$

Pochodną funkcji  $y=f(x)$  w punkcie  $x_0, y_0$  obliczymy poprzez znalezienie współczynnika kierunkowego prostej przechodzącej przez dwa dowolne punkty odczytane z wykresu  $(x_1, y_1)$  oraz  $(x_2, y_2)$  oblicza się ze wzoru (W1.1).

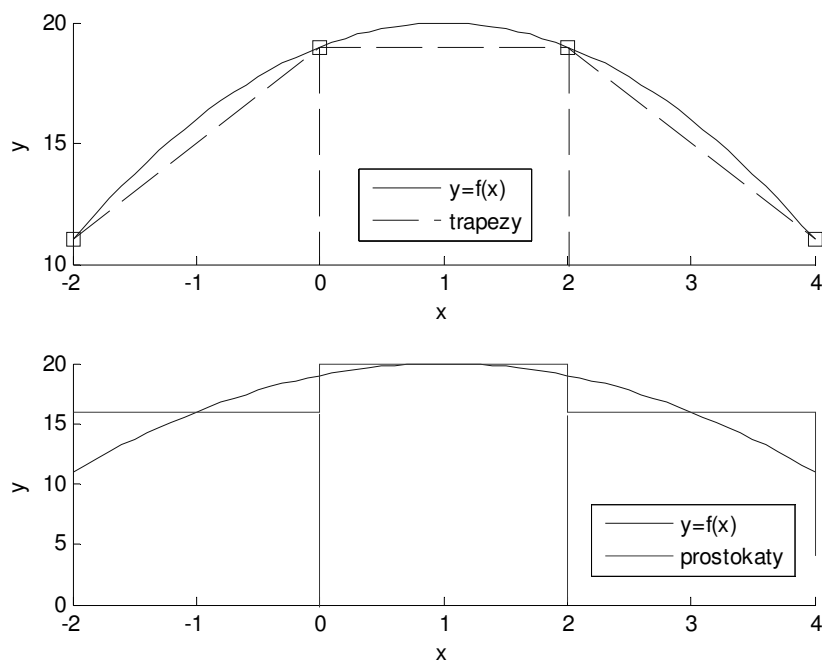
Pochodną funkcji można również obliczyć wykorzystując metody numeryczne. Zasada obliczenia polega na zastąpieniu pochodnej ilorazem różnicowym dla argumentów funkcji  $x_0$  oraz  $x_0+\Delta x$ .  $\Delta x$  w tym przypadku oznacza niewielki przyrost wartości argumentu. Taki sposób obliczania pochodnej dostępny jest w licznych pozycjach literaturowych.

## Całkowanie graficzne

Wyznaczenie funkcji pierwotnej całkowanej funkcji w sposób dokładny ogranicza się do niektórych przypadków. Dlatego też bardzo przydatne jest całkowanie graficzne funkcji. Polega ono na obliczeniu powierzchni ograni-

czonyj krzywą  $y=f(x)$  oraz osią  $OX$  i prostymi  $x=x_1$  i  $x=x_2$  reprezentującymi początek i koniec przedziału całkowania.

Pole powierzchni można znaleźć dzieląc je na podstawowe figury geometryczne (trójkąty, trapezy, prostokąty), co przedstawiono na (rys. W1.6). Warto zauważyć, iż przedstawione na nim rozwiązanie całkowania graficznego przez obliczenie sumy pól zdefiniowanych trapezów, zaniża rozwiązanie.



Rys. W1.6. Przykład całkowania graficznego a) metoda trapezów b) metoda prostokątów

W obliczeniach wykorzystać można również metodę wagową (porównując np. masę papieru zawierającego szukane pole powierzchni z masą papieru o znanej powierzchni) albo urządzenia całkujące (planimetry).

### Literatura uzupełniająca

1. *Mały poradnik mechanika*, WNT Warszawa, 1985.
2. Sawicki J. M., Szpakowski W., Weinerowska K., Wołoszyn E., Zima P., *Laboratorium z mechaniki płynów i hydrauliki*. Praca zbiorowa pod red. K. Weinerowskiej., PG Gdańsk 2004. <http://www.wbs.pg.gda.pl/pages/rss.jsp>.
3. Strzelecki H., praca zbiorowa *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*. PG Gdańsk 1995.
4. Kowalski P. *SI - legalny układ miar. Za bary z jednostkami cz.I*, Magazyn Instalatora 2004 nr 12 (76), *cz.II*, Magazyn Instalatora 2005 nr 13 (77).
5. Dz. U. z 2004r nr 243, poz.2441, Ustawa z dn. 11. maja 2001 Prawo o Miarach (tekst jednolity).

## W2. Analiza błędów pomiarów wielkości fizycznych

Wszystkie wykonywane pomiary obarczone są błędem zwanym również niepewnością pomiarową. Stosowanie różnych metod pomiarowych czy też dokładniejszej aparatury wpływa na dokładność pomiaru, ale nigdy nie wyeliminuje błędów. Dlatego uzyskane wyniki nie oznaczają rzeczywistych wartości lecz są tylko do nich zbliżone.

Pomiary mogą mieć charakter bezpośredni albo pośredni. **Pomiarem bezpośrednim** nazywamy pomiar jednej wielkości fizycznej realizowany poprzez bezpośrednie porównanie próbki ze wzorcem (na przykład pomiar średnicy otworu za pomocą suwmiarki). **Pomiar pośredni** polega na otrzymaniu określonej wartości wynikającej z zależności funkcyjnej łączącej wielkości fizyczne pomierzone w sposób bezpośredni (np. pomiar gęstości próbki odbywa się poprzez bezpośrednie pomierzenie wielkości geometrycznych próbki oraz jej masy).

Pomiary określać można jako jednakowo dokładne albo niejednakowo dokładne ze względu na sposób ich przeprowadzenia. **Pomiarem o jednakowej dokładności** jest wielokrotny pomiar pewnej wielkości wykonany tym samym przyrządem przez jednego obserwatora podczas jednakowych warunków pomiaru. Jeżeli jeden z powyższych warunków nie jest spełniony, otrzymane wyniki obserwacji tej samej wielkości są **niejednakowo dokładne**. W dalszej części ograniczymy się tylko do pomiarów jednakowo dokładnych.

Aby można było określić dokładność pomiarów, wprowadzono pojęcia błędu bezwzględnego i błędu względnego.

**Błąd bezwzględny (absolutny)** wielkości  $x$ , oznaczony jako  $\Delta x$ . Jest to różnica pomiędzy wartościami: otrzymaną podczas pomiaru  $x_1$  oraz rzeczywistą  $x_0$ :

$$|\Delta x| = x_1 - x_0 \quad (\text{W2.1})$$

**Błąd względny**  $\delta$  wyraża stosunek wartości błędu bezwzględnego do rzeczywistej wartości mierzonej:

$$\delta = \frac{|\Delta x|}{x_0} \quad \text{wyrażony w jednostce niemianowanej,} \quad (\text{W2.2})$$

$$\delta = \frac{|\Delta x|}{x_0} \cdot 100\% \quad \text{wyrażony w procentach,} \quad (\text{W2.3})$$

Mierząc wielkość fizyczną nie znamy jej dokładnej wartości. W związku z tym na podstawie kilkukrotnego pomiaru tej samej wielkości odpowiednimi metodami wyznacza się wartość średnią  $\bar{x}$  z wyników pomiarów wielkości  $x$ . Obliczona średnia traktowana jest jako przybliżenie wartości dokładnej  $x_0$ . Do obliczeń błędów wykorzystuje się zatem zdefiniowane poniżej błędy pozorne:

#### **Pozorny błąd bezwzględny**

$$|\Delta x_p| = x_1 - \bar{x} \quad (\text{W2.4})$$

#### **Pozorny błąd względny**

$$\delta_p = \frac{|\Delta x_p|}{\bar{x}} \quad \text{wyrażony w jednostce niemianowanej,} \quad (\text{W2.5})$$

$$\delta_p = \frac{|\Delta x_p|}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad \text{wyrażony w procentach,} \quad (\text{W2.6})$$

### **Źródła i podział błędów pomiarowych**

Błędy pomiarowe wynikają z różnych czynników. Źródłem błędów może być sam obserwator i jego niedoskonałość zmysłów. Na wielkości błędów wpływają również wykorzystywane narzędzia pracy. Przyczyną powstawania błędów pomiarowych są również warunki pracy. Przykładowo bezpośrednie padanie promieni słonecznych może nadmiernie rozgrzać aparaturę pomiarową i wpłynąć na dokładność odczytu temperatury.

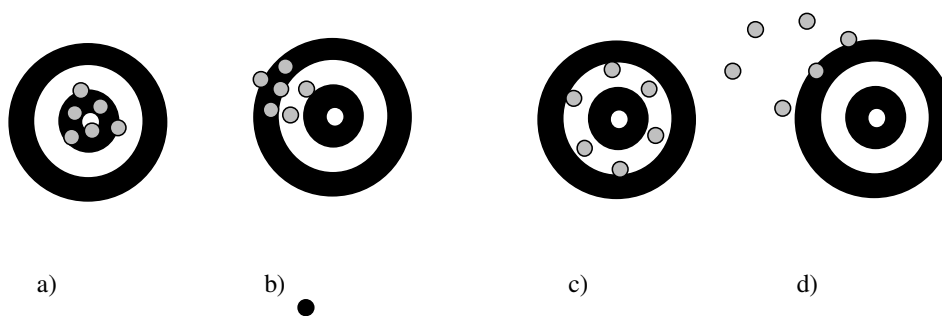
Rodzaje wprowadzonych podczas pomiarów błędów pomiarowych można podzielić na trzy podstawowe grupy:

**Błędy grube (omyłki)** mają duże wartości liczbowe. Wynikają często z niedyspozycji albo braku uwagi obserwatora. Często błędy te wynikają również z braku wiedzy obserwatora dotyczącej obsługi aparatury pomiarowej. Niektóre błędy grube są wynikiem złego zanotowania pomierzonych wielkości (np. zanotowanie wartości 45 zamiast 54). Błędy grube są najczęściej łatwe do wychwycenia podczas samych pomiarów. Jedna wartość zdecydowanie odbiegająca od pozostałych podczas pomiaru tej samej wielkości świadczy o popełnieniu błędu grubego i nie może być brana pod uwagę do dalszych analiz. Dlatego też ważne jest kilkukrotne powtórzenie pomiaru tej samej wartości, aby odrzucić ewentualne omyłki.

**Błędy systematyczne** powstają wskutek działania ustalonych prawidłowości w określonych warunkach pomiaru. Źródłem takich błędów mogą być wady aparatury pomiarowej (np. złe wytarowanie wagi, co skutkuje dodaniem takiej samej wartości do każdego pomiaru), nawyki obserwatora (np. złe rozróżnianie zmian zabarwienia próbki podczas miareczkowania) oraz stan środowiska podczas pomiarów (np. rozszerzalność liniowa elementów pomiarowych albo elementów mierzonych wynikająca z temperatury panującej w otoczeniu, lub skurcz papieru wynikający z nadmiernej wilgotności). Błędy systematyczne usuwać należy w razie ich stwierdzenia.

**Błędy przypadkowe** mają charakter losowy gdyż wynikają z przypadkowych czynników, które działają chwilowo. Dlatego też są niemożliwe do wyznaczenia i wyeliminowania ze względu na ich losową zmienność co do wartości liczbowej oraz znaku. Analizowaniem błędów przypadkowych i ich oceną zajmuje się rachunek wyrównawczy, którego celem jest określenie zależności funkcyjnych poprawiających dokładność pomiaru.

Im mniejsze są błędy przypadkowe, tym mniejszy jest rozrzut wyników wokół wartości średniej, zaś sam pomiar charakteryzuje się większą precyzją. Niestety istnieją przypadki w których sam pomiar precyzyjny (o niewielkim rozrzucie kolejnych wartości wokół wartości średniej) jest mało dokładny. Dokładność metody pomiarowej jest tym większa im mniejsze są błędy systematyczne. Obrazowo przedstawiono to na (rys. W2.1). Wartość średnia ze wszystkich oddanych strzałów w przypadkach a) i c) znajduje się najbliżej punktu centralnego tarczy.



Rys. W2.1. Wpływ błędów podczas strzelania do tarczy: a) błąd przypadkowy i systematyczny mały (duża dokładność i precyzja), b) błąd przypadkowy mały, błąd systematyczny duży (mała dokładność, duża precyzja), c) błąd przypadkowy duży, błąd systematyczny mały (duża dokładność, mała precyzja), d) błąd przypadkowy i systematyczny duży (mała dokładność i precyzja), ● omyłka (błąd gruby)

## Podstawy analizy błędów przypadkowych

Analiza błędów pomiarów wielkości fizycznych może wyeliminować błędy grube i systematyczne. Wpływ błędów przypadkowych można ograniczyć przy zastosowaniu analizy statystycznej. Z wyników wielokrotnego pomiaru jednakowo dokładnego tej samej wielkości fizycznej możemy ustalić pewne charakterystyczne wskaźniki zwane parametrami rozkładu. Najczęściej wykorzystywane parametry to: średnia arytmetyczna, mediana, wariancja (średnia kwadratów odchyłeń), odchylenie standardowe (średni błąd kwadratowy), odchylenie standardowe średniej arytmetycznej.

**Średnia arytmetyczna** z  $n$  pomiarów jest obliczana zgodnie z wyrażeniem:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{W2.7})$$

**Mediana** oznacza wartość wyrazu środkowego ciągu rosnącego złożonego z wyników pomiarów wielkości fizycznej. W przypadku parzystej liczby pomiarów, mediana jest średnią arytmetyczną dwóch wyrazów środkowych ciągu. Kiedy w ciągu liczbowym znajdują się wartości znacznie odbiegające od pozostałych, mediana jest uważana za znacznie lepsze przybliżenie wartości prawdziwej.

**Wariancja** czyli średnia kwadratów odchyłeń od wartości rzeczywistej  $x_0$  opisana jest dla zbiorowości generalnej następującą zależnością:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_0)^2}{n} \quad (\text{W2.8})$$

W rzeczywistości dla wyników eksperymentu (zbiorowość próbna) wartość prawdziwa przybliżona jest wartością średnią  $\bar{x}$  zwaną również wartością oczekiwaną. Zatem wariancja obliczana jest w sposób przybliżony:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{n \cdot (n-1)} \quad (\text{W2.9})$$

Tak obliczona przybliżona wartość wariancji  $s^2$  określa rozproszenie wyników wokół wartości średniej. Zależy ona tylko od błędów przypadkowych i jest

miarą precyzji pomiaru. Większa wartość wariancji oznacza mniejszą precyzję pomiarów i odwrotnie.

**Odchylenie standardowe** jest równe pierwiastkowi kwadratowemu z wariancji. Dla zbiorowości generalnej jest miarą średniego odchylenia wyników od wartości rzeczywistej:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_0)^2}{n}} \quad (\text{W2.10})$$

Dla zbiorowości próbnej odchylenie standardowe jest miarą średniego odchylenia wyników od wartości oczekiwanej:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (\text{W2.11})$$

Odchylenie standardowe (nazywane też średnim błędem kwadratowym) ma wymiar zgodny z mierzoną wielkością fizyczną.

**Odchylenie standardowe średniej arytmetycznej** jest miarą błędu określenia wartości średniej. Dla zbiorowości generalnej opisane jest zależnością:

$$\frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_0)^2}{n^2}} = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - x_0)^2} \quad (\text{W2.12})$$

Dla zbiorowości próbnej:

$$\frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (\text{W2.13})$$

## Dokładność pomiarów pośrednich

Podczas przeprowadzania eksperymentów laboratoryjnych wielkości fizyczne można wyznaczyć na podstawie pomiarów pośrednich. Szukaną wielkość znajduje się na podstawie pomiarów kilku wielkości fizycznych powiązanych z szukaną zależnością funkcyjną. W takim przypadku ocenę dokładności pomiaru określa się na podstawie dokładności pomiarów wielkości pomierzonych bezpośrednio. Załóżmy, że szukaną wielkość  $Z$  określamy na podstawie pomiarów wielkości  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Wielkości te powiązane są z szukaną funkcją  $Z$  zależnością:  $Z = f(x, y, z)$ . Maksymalne wartości błędów bezwzględnych po-

miarów składowych wynoszą odpowiednio  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$ . Błąd bezwzględny wyznaczenia wielkości  $Z$  można przedstawić jako różnicę:

$$\Delta Z = f(x + \Delta x, y + \Delta y, z + \Delta z) - f(x, y, z) \quad (\text{W2.14})$$

Błędy bezwzględne możemy ustalić na podstawie znajomości charakterystyki przyrządu, lub na podstawie skali. Przyjmuje się, iż wartość błędu bezwzględnego wynosi jedną lub połowę najmniejszej działki skali przyrządu pomiarowego. W przypadku, kiedy mamy większą ilość powtórzonych pomiarów, po wykluczeniu omyłek i błędów systematycznych, możemy wyznaczyć błędy pozorne pomiarów bezpośrednich. W praktyce określenia dokładności pomiarów pośrednich dokonuje się wykorzystując metodę różniczki zupełnej lub metodę pochodnej logarytmicznej.

Błąd bezwzględny funkcji  $Z = f(x, y, z)$  jest różniczką zupełną funkcji  $Z$ , obliczoną dla rzeczywistych wartości wielkości mierzonych wraz z uwzględnieniem błędów bezwzględnych wielkości mierzonych bezpośrednio:

$$|\Delta Z| = \left| \frac{\partial f}{\partial x} \Delta x \right| + \left| \frac{\partial f}{\partial y} \Delta y \right| + \left| \frac{\partial f}{\partial z} \Delta z \right| \quad (\text{W2.15})$$

Błąd względny pomiarów pośrednich wyznacza się z zależności:

$$\left| \frac{\Delta Z}{Z_0} \right| = \left[ \left| \frac{\partial f}{\partial x} \Delta x \right| + \left| \frac{\partial f}{\partial y} \Delta y \right| + \left| \frac{\partial f}{\partial z} \Delta z \right| \right] \cdot \frac{1}{f(x_0, y_0, z_0)} \quad (\text{W2.16})$$

Gdy funkcja ma charakter potęgowy  $Z = N \cdot x^a \cdot y^b \cdot z^c$  ( $N$  oznacza dowolną stałą), maksymalny błąd względny wynosi:

$$\frac{\Delta Z}{Z_0} = \left| a \cdot \frac{\Delta x}{x_0} \right| + \left| b \cdot \frac{\Delta y}{y_0} \right| + \left| c \cdot \frac{\Delta z}{z_0} \right| \quad (\text{W2.17})$$

W przypadku, kiedy nie znamy rzeczywistych wartości funkcji  $Z_0$  oraz jej argumentów, błąd pomiarów pośrednich oblicza się w oparciu o średnie arytmetyczne wielkości pomierzonych.

## Rozkład błędów przypadkowych

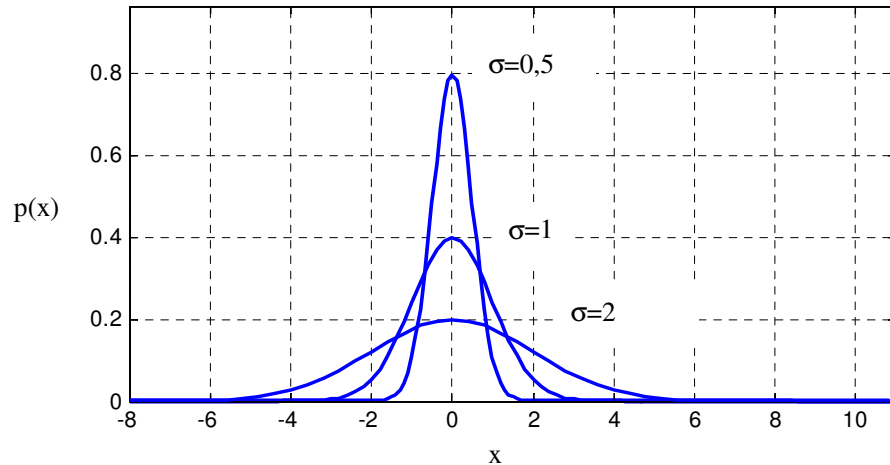
W przypadku wielokrotnych pomiarów tej samej wielkości, zauważyć można, iż otrzymane pojedyncze wyniki otaczają wartość oczekiwaną, zaś częstość powtórzeń pojedynczych pomiarów zmniejsza się wraz z oddalaniem od wartości średniej. Prawdopodobieństwo otrzymania określonej wartości pojedynczego pomiaru najlepiej opisuje **rozkład normalny (rozkład Gaussa)**,



w którym wyróżniamy dwa parametry: średnią  $\bar{x}$  (oznaczaną często jako  $\mu$ ) oraz odchylenie standardowe  $\sigma$ :

$$p(x) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (\text{W2.18})$$

Wykres krzywych rozkładu Gaussa dla przykładowej średniej równej 0 oraz trzech różnych wartości odchylenia standardowego przedstawiono na (rys. W2.2).



Rys. W2.2. Krzywa rozkładu Gaussa

Znając przebieg funkcji gęstości rozkładu określić można prawdopodobieństwo znalezienia się pojedynczego wyniku w określonym przedziale. Na przykład prawdopodobieństwo otrzymania wyniku pomiaru w przedziale od  $(\bar{x} - \sigma)$  do  $(\bar{x} + \sigma)$  wynosi około 68%. Natomiast 99,73% wszystkich wyników zawiera się w przedziale od  $(\bar{x} - 3\sigma)$  do  $(\bar{x} + 3\sigma)$ .

Wielkość prawdopodobieństwa otrzymania wartości niezależnego pomiaru w określonym przedziale, określa poziom ufności otrzymany na podstawie funkcji gęstości rozkładu. Potocznie można powiedzieć, iż na 68% mierząc daną wielkość charakteryzowaną parametrami rozkładu normalnego  $(\mu, \sigma)$  otrzymamy odchylenie od wartości średniej co najwyżej o wartość odchylenia standardowego.

Przy dostatecznie dużej ilości danych (powyżej 50), otrzymany wynik oddalony od wartości średniej o więcej niż trzykrotność odchylenia standardowego winien być traktowany jako omyłka i odrzucony z analiz statystycznych.

Przyjmuje się, że odchylenie  $3\sigma$  jest błędem maksymalnym lub też miarą niepewności maksymalnej.

### **Literatura uzupełniająca**

1. *Mały poradnik mechanika*, WNT Warszawa, 1985.
2. Sawicki J. M., Szpakowski W., Weinerowska K., Wołoszyn E., Zima P., *Laboratorium z mechaniki płynów i hydrauliki*. Praca zbiorowa pod red. K. Weinerowskiej., PG Gdańsk 2004. <http://www.wbs.pg.gda.pl/pages/rss.jsp> .
3. Strzelecki H., praca zbiorowa *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*. PG Gdańsk 1995.
4. Slaviček E., *Technika obliczeniowa dla chemików*, WNT Warszawa, 1991.

# **BADANIE WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH NIEKTÓRYCH METALI, STOPÓW I KAMIENI SZLACHETNYCH**

## **Cel ćwiczenia**

Rozpoznanie wybranych metali, stopów, minerałów lub kamieni szlachetnych na podstawie pomiaru ich ciężaru właściwego (gęstości) oraz analizy niektórych właściwości metalicznych (barwa, połysk, blask, twardość). Rozróżnienie imitacji kamieni szlachetnych.

## **Wprowadzenie**

### **Metale i stopy metali**

Do **metali** zalicza się pierwiastki metaliczne (więcej niż 80% wszystkich pierwiastków) oraz ich stopy z innymi pierwiastkami bądź związkami chemicznymi. Charakteryzują się one cechami stanu metalicznego i występować mogą w trzech stanach skupienia: stałym, ciekłym i gazowym. Odznaczają się one następującymi właściwościami metalicznymi: połysk, barwa, przewodność elektryczna i magnetyczna, oporność elektryczna, nieprzezroczystość, plastyczność. Niektóre metale posiadają zdolność odbijania światła (połysk metaliczny). Metale charakteryzują się właściwościami mechanicznymi (np. twardość, wytrzymałość, udarność), technologicznymi (skrawalność, ścieralność, plastyczność), odlewniczymi oraz fizykochemicznymi (ciężar właściwy, temperatura topnienia, temperatura wrzenia, ciepło właściwe, współczynnik rozszerzalności liniowej, przewodność elektryczna, związana ze zdolnością swobodnego poruszania się elektronów, reaktywność chemiczna, odporność na działanie środowiska zwana korozją). Korozja to procesy niszczące mikrostrukturę materiału, które prowadzą do jego rozpadu. Zachodzi ona pod wpływem chemicznej i elektrochemicznej reakcji materiału z otaczającym środowiskiem (procesy utleniania).

**Stop** jest to roztwór stały, w którym jeden składnik jest rozpuszczony bezładnie w skali atomowej lub cząsteczkowej w innym składniku. Stop metali to mieszanina dwóch lub większej liczby metali lub metalu z innymi pierwiastkami niemetalicznymi, doprowadzona do temperatury powyżej temperatury topnienia, a następnie schłodzona. Stop najczęściej posiada odmienne właściwości od jego elementów składowych.

## Najważniejsze stopy metali

### Stopy żelaza

Żelazo (Fe), jest srebrzystobiałym, względnie miękkim, ciągliwym i kowalnym metalem przejściowym o gęstości  $7,87\text{g/cm}^3$ ,  $t_t = 1535^\circ\text{C}$  i  $t_w = 2862^\circ\text{C}$ . Czyste żelazo ma niewielkie zastosowanie. Znaczenie przemysłowe mają głównie jego stopy. W stopie żelaza węgiel (niemetal) rozpuszczony jest w żelazie. Węgiel może występować w nim w postaci grafitu lub węglika żelaza  $\text{Fe}_3\text{C}$  zwanego cementytem. Stopy zawierające poniżej 2,0% węgla to stale lub staliwa, a powyżej tej zawartości to żeliwa.

**Stal** jest to stop żelaza z węglem o zawartości węgla nie przekraczającej 2%. Stal obok żelaza i węgla zawiera również inne składniki. Do pożądanych składników stopowych zalicza się głównie metale (chrom, nikiel, mangan, wolfram, miedź, molibden, tytan). Pierwiastki takie jak tlen, azot, siarka oraz wtrącenia niemetaliczne, głównie tlenków siarki, fosforu, zwane są zanieczyszczeniami. Im większa zawartość węgla, a w konsekwencji udział twardego i kruchoego cementytu, tym większa twardość stali. Węgiel w stalach niskostopowych wpływa na twardość poprzez hartowanie stali. W stalach stopowych wpływ węgla na twardość jest również spowodowany tendencją niektórych metali, głównie chromu, do tworzenia związków z węglem (głównie węglików) o bardzo wysokiej twardości. Stal otrzymuje się z surówki (do 4,5% węgla) w nowoczesnych instalacjach hutniczych, głównie w piecach konwertorowych, łukowych lub próżniowych.

**Staliwo** to stal o zawartości węgla od 0,1 do 2,0% odlana w formy odlewnicze.

**Żeliwo** to stop odlewniczy żelaza z węglem, zawierający od 2% do 3,6% węgla w postaci cementytu lub grafitu oraz różne domieszki metalurgiczne. Krzem powoduje skłonność do wydzielania się grafitu, a mangan przeciwnie stabilizuje cementyt. Żeliwo otrzymuje się przez wygrzewanie surówki z dodatkami złomu stalowego lub żeliwnego w piecach zwanych żeliwniakami. Tak powstały materiał stosuje się do wykonywania odlewów. Żeliwo charakteryzuje się niewielkim, od 1,0% do 2,0%, skurczem odlewniczym, łatwością

wypełniania form, a po zastygnięciu obrabialnością. Wyroby odlewnicze po zastygnięciu poddaje się szlifowaniu w celu usunięcia ewentualnych ostrych krawędzi i pozostałości formy odlewniczej. Odlew poddaje się także procesowi sezonowania, którego celem jest zmniejszenie wewnętrznych naprężeń, które mogą doprowadzić do odkształceń lub uszkodzeń wyrobu. Żeliwo, dzięki wysokiej zawartości węgla, posiada wysoką odporność na korozję. Rozróżnia się żeliwo szare, białe oraz modyfikowane z dodatkami stopów żelaza z krzemem, wapnia z krzemem lub aluminium. Żeliwo wysokochromowe (> 26% Cr) stosuje się do wyrobów narażonych na działanie kwasów i ługów.

### **Stopy aluminium.**

Aluminium, zwany również glinem (Al), to metal lekki o barwie srebrzystobiałej, gęstości  $2,7 \text{ g/cm}^3$ ,  $t_f = 659^\circ\text{C}$  i  $t_w = 2500^\circ\text{C}$ , o słabych właściwościach wytrzymałościowych. Aluminium jest dobrym przewodnikiem ciepła i ma niższe ciepło topnienia niż żelazo. Jest dobrym przewodnikiem prądu elektrycznego. Najbardziej znane stopy aluminium to duraluminium, alumen, magnal i silumin.

**Duraluminium** lub dural to stop aluminium, z domieszką miedzi (2,0-4,9%), manganu (0,3-1,0%), magnezu (0,15-1,8%), krzemu i innych składników w łącznej ilości od 6 do 8% (np. z domieszkami krzemu i żelaza), przeznaczony do obróbki plastycznej. Gęstość duraluminium (około  $2,8 \text{ g/cm}^3$ ) jest nieco większa od gęstości glinu ( $2,7 \text{ g/cm}^3$ ). Stop poddany zahartowaniu i starzeniu posiada wysoką wytrzymałość mechaniczną. Duraluminium stosuje się do konstrukcji lotniczych oraz produkcji ram rowerowych.

**Magnal** to stop aluminium, któremu towarzyszy domieszka magnezu w ilości od 3% do 30%. Dodatkowo stopy te mogą zawierać niewielką domieszkę miedzi. Magnale są stopami o gęstości niższej od aluminium, za to o wyższej odporności na korozję. Zastosowanie magnalu: części silników, konstrukcje lotnicze.

**Silumin** to stop aluminium, odporny na korozję, o dobrej lejności. Zawiera około 87% glinu i 12% krzemu, z domieszkami miedzi, magnezu i manganu.

**Alumen** to stop aluminium z manganem, podatny na przeróbkę plastyczną.

### **Stopy miedzi.**

Miedź (Cu) to połyskliwy metal o barwie żółtoczerwonej, gęstości  $8,9 \text{ g/cm}^3$ ,  $t_f = 1084^\circ\text{C}$  i  $t_w = 2559^\circ\text{C}$ . Jest to metal plastyczny ciągliwy, dobrze ko-

walny. Jest bardzo dobrym przewodnikiem ciepła i prądu elektrycznego. W otoczeniu wilgoci tworzy zasadowy węglan miedzi ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ) zwany patyną. W praktyce duże znaczenie mają stopy miedzi.

**Mosiądze** to stopy miedzi z cynkiem i innymi składnikami. Wyróżnia się mosiądz dwuskładnikowy, zawierający dodatek stopowy cynku w ilości 4%-40% tego metalu oraz mosiądze wieloskładnikowe zawierające inne metale oprócz cynku (np. ołów, aluminium, cyna, mangan, żelazo i chrom oraz krzem). Mosiądz ma kolor żółty (złoty), lecz przy mniejszych zawartościach cynku zbliża się do naturalnego koloru miedzi. Stop ten jest odporny na korozję, ciągliwy, łatwy do obróbki plastycznej. Posiada dobre właściwości odlewnicze. Mosiądze stosuje się do wyrobu armatury sanitarnej, osprzętu odpornego na wodę morską, śrub okrętowych, okuć budowlanych, elementów maszyn w przemyśle maszynowym, samochodowym, elektrotechnicznym, okrętowym, chemicznym i mechanice precyzyjnej. Ważnym zastosowaniem mosiądzu jest produkcja instrumentów muzycznych.

**Tombak**, tzw. czerwony mosiądz, jest to stop miedzi z cynkiem zawierający powyżej 80% miedzi. Cechuje się żółtą barwą przypominającą złoto. Jest stosowany do wyrobów wyłaczanych, a także jako imitacja złota do wyrobów artystycznych i jubilerskich.

**Brązy** to stopy miedzi z innymi metalami i ewentualnie niemetalami o zawartości miedzi w granicach 80-90% wag. Brązy cynowe o zawartości cyny od 1% do 9% charakteryzują się barwą szarą. Mogą występować dodatki cynku, ołowiu i fosforu. Mają one dobre właściwości wytrzymałościowe i są odporne na korozję. Brązy cynowo-cynkowe oraz krzemowe (z dodatkiem manganu) również charakteryzują się dobrą odpornością na korozję oraz dobrymi właściwościami mechanicznymi. Są to stopy łatwo obrabialne. Brązy wysokostopowe poddają się także hartowaniu. Posiadają one dobre właściwości przeciwcierne, odporne są na wysoką temperaturę i korozję. Zastosowanie brązów jest ograniczone ze względu na ich wysoką cenę. Najbardziej powszechne są następujące rodzaje brązów: brąz cynowy, brąz aluminiowy, brąz krzemowy oraz brąz manganowy.

## **Metale szlachetne**

Odnaczają się one dużą odpornością na działanie czynników chemicznych. Należą do nich: złoto, platyna, pallad, ruten, osm, iryd. Do metali półszlachetnych zalicza się srebro, miedź, które mogą się utleniać na powietrzu. Metale szlachetne charakteryzują się dużym ciężarem właściwym, wysoką tempe-

raturą topnienia, dużą plastycznością. Złoto i srebro w stanie czystym są stosunkowo miękkie i odznaczają się niezbyt dużą wytrzymałością. Metale te w jubilerstwie znajdują zastosowanie w postaci stopów z innymi metalami, co zwiększa ich twardość i wytrzymałość. Złoto jubilerskie, to stop złota z niewielką ilością miedzi lub srebra, natomiast srebro jubilerskie jest stopem srebra z miedzią, cynkiem lub kadmem. Imitacją złota jubilerskiego jest tombak (stop miedzi i cynku poniżej 20%), zaś imitacją srebra jubilerskiego próby 0,75 jest alpaka (stop miedzi 60% z niklem 22% i cynkiem 18%).

**Złoto** jest metalem (100% złota = 24 karaty), który w zasadzie, w czystej formie, w wyrobach jubilerskich, nie istnieje. Należy podkreślić, iż w obrocie kamieniami szlachetnymi i perłami stosowany jest *karat metryczny* (kr). Nie należy mylić pojęcia karatu oznaczanego na wyrobach jubilerskich (np. 14k) z karatem metrycznym, który wynosi 200mg. Czyste złoto jest zbyt miękkie, dlatego też do wyrobów jubilerskich stosuje się jego stopy z różnymi metalami. Bizuteria 18-karatowa zawiera 75% złota oraz 25 % srebra, miedzi albo innych metali. 14-karatowa ma w sobie 58,3% złota w stopie. Inne domieszki metali są ściśle określone w prawie probierczym. Zgodnie z umowami międzynarodowymi, przedmioty jubilerskie mogą być: 23, 21,18,14,12, 10, 9, 8 karatowe. W 8-karatowym wyrobie (8k) jest zaledwie 33,3% czystego złota. Najważniejsze stopy złota to:

**złoto zielone** - stop złota ze srebrem,

**złoto czerwone** - stop złota z miedzią,

**złoto różowe** – stop złota z miedzią i srebrem w równych ilościach,

**złoto białe** – stop złota z niklem (25%) lub palladem,

**złoto niebieskie** – stop złota z żelazem, może ulegać korozji (25% Fe),

**złoto ametystowe** – ciemnofioletowy stop złota z glinem (21,5% Al).

## **Minerały i kamienie szlachetne**

**Minerał** to homogeniczna, najczęściej nieorganiczna substancja naturalna o ustalonym składzie chemicznym, występująca w skorupie ziemskiej. Minerał może przybierać postać prawidłowych, ograniczonych gładkimi ścianami brył, zwanych kryształami. Ich struktura wewnętrzna charakteryzuje się uporządkowaną siecią przestrzenną. Wyróżnia się siedem układów krystalograficznych: trójskośny, jednoskośny, rombowy, tetragonalny, trygonalny, heksagonalny i regularny. Ważniejszymi cechami minerałów są: ciężar właściwy (gęstość), twardość, łupliwość, właściwości optyczne (przezroczystość, połysk, barwa, współczynnik załamania światła, rysa, barwa sproszkowanego minerału).

Przykłady minerałów:

- a) z grupy tlenków: magnetyt  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , hematyt  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , boksyt  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , kwarc  $\text{SiO}_2$ , kupryt  $\text{Cu}_2\text{O}$ ;
- b) z grupy węglanów: dolomit  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ , malachit  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , kalcyt  $\text{CaCO}_3$ ;
- c) z grupy siarczków: galena  $\text{PbS}$ , piryt  $\text{FeS}_2$ , cynober  $\text{HgS}$ ;
- d) z grupy siarczanów: baryt  $\text{BaSO}_4$ , gips  $\text{CaSO}_4$ ;
- e) z grupy krzemianów: topaz  $\text{Al}_2\text{F}_2\text{SiO}_4$ , granaty;
- f) z grupy fosforanów: apatyt  $\text{Ca}_5(\text{F},\text{Cl})(\text{PO}_4)_3$ , turkus;
- g) z grupy halogenków: halit  $\text{NaCl}$ , sylwit  $\text{KCl}$ .

**Ruda** to minerał o odpowiedniej, opłacalnej do przerobu zawartości metalu wraz ze złożem lub skałą płonna. Dzieli się je na bogate i ubogie pod względem zawartości danego metalu. Bogate rudy żelaza zawierają powyżej 60% Fe, a bogate rudy złota około 0,01% Au. Ubogie rudy należy wzbogacać w zawartość związku danego metalu. Istnieją różne metody wzbogacania rud żelaza mające na celu przygotowanie surowca do wytopu żelaza.

**Kamienie szlachetne** to minerały odznaczające się szczególnie cennymi właściwościami: dużą twardością, piękną barwą, przezroczystością, silnym załamaniem światła i blaskiem. Występują rzadko w przyrodzie. Barwę swoją zawdzięczają najczęściej bardzo małym domieszkom związków miedzi, chromu, niklu lub żelaza. Do kamieni szlachetnych zaliczamy: ametysty, jaspisy, szafiry, agaty, szmaragdy, onyksy, topazy, rubiny, kryształy górskie, turkusy, szafiry, diamenty i inne mniej popularne. Diament jest najdroższym kamieniem szlachetnym wydobywanym z ziemi. Szlifowane diamenty nazywa się brylantami.

**Kamienie półszlachetne lub ozdobne** to minerały o mniej cennych właściwościach fizykochemicznych, w szczególności optycznych.

Do wyrobów jubilerskich używa się również niektórych produktów pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego jak perły, korale lub bursztyny. Perły i korale składają się z węglanu wapnia, koncholin i innych substancji organicznych.

**Bursztyn** (jantar) zawierający kwas bursztynowy oraz olejki eteryczne jest kopalną żywicą trzeciorzędowych drzew szpilkowych przebywających długi okres w wodzie. Badania wykazały, że bursztyn może również pochodzić z silnie żywiczujących drzew liściastych. Występuje w postaci nieregularnych skupień. W wielu okazach bursztynu zachowały się szczątki roślinne i zwierzęce. Był jednym z najwyżej cenionych kamieni ozdobnych w czasach prehi-



starych i starożytnych, a także był przedmiotem handlu w epoce brązu. Wyroby z bursztynu najbardziej popularne są w krajach nadbałtyckich, chociaż przyznać trzeba, że znaczenie bursztynu jako kamienia ozdobnego jest mniejsze niż w dawnych czasach. Bursztyn charakteryzuje się właściwościami elektrostatycznymi – potarty o tkaninę wełnianą przyciąga drobiny materii.

Badania różnych właściwości fizykochemicznych, a szczególnie ciężaru właściwego (gęstości), właściwości optycznych i twardości pozwalają na rozróżnienie poszczególnych metali bądź ich stopów. W przypadku kamieni szlachetnych badania te ułatwiają odróżnienie imitacji od oryginału.

### **Oznaczanie wybranych właściwości fizykochemicznych metali, stopów i kamieni szlachetnych.**

a) **Gęstość**  $\rho$  [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] lub [ $\text{kg}/\text{dm}^3$ ] wyraża się wzorem:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1.1)$$

gdzie:  $m$  oznacza masę próbki [g, kg], zaś  $V$  objętość próbki [ $\text{cm}^3$ ,  $\text{dm}^3$ ]. Można również stosować pojęcie **ciężaru właściwego**:

$$\gamma = \frac{\text{ciężar}}{\text{objętość}} = \frac{mg}{V} = \frac{V\rho g}{V} = \rho g \quad \left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^3} \right] \quad (1.2)$$

W powyższym wzorze  $g$  oznacza przyspieszenie ziemskie i w zaokrągleniu wynosi:  $g=9,81\text{m}/\text{s}^2$ . Ponieważ  $9,81\text{N}=1\text{kG}$  można zapisać:

$$\gamma = \frac{\rho g}{9,81} \quad \left[ \frac{\text{kG}}{\text{m}^3} \right] \quad (1.3)$$

Ciężar właściwy wyrażony w jednostkach układu technicznego SI, czyli w  $\text{kG}/\text{m}^3$  ma wartość liczbową równą gęstości wyrażonej w jednostkach układu SI [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]. Również wartość ciężaru właściwego wyrażonego w jednostkach: [ $\text{G}/\text{cm}^3$ ] jest taka sama jak wartość gęstości [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ].

Ciężar właściwy brył foremnych można określić korzystając z równania (1.3) na podstawie pomiaru ich masy oraz objętości. W przypadku brył nieforemnych stosuje się wagę Westphala, bądź wyznacza się ciężar właściwy (w granicach od  $2,6\text{g}/\text{cm}^3$  do  $3,6\text{g}/\text{cm}^3$ ) poprzez zanurzenie materiału w różnych cieczach o innej, znanej gęstości

b) **Twardość**

Twardość jest odpornością metalu lub stopu na odkształcenia trwałe, powstające wskutek wciskania weń węgelnika. Do pomiaru twardości najczę-

ściej stosuje się metodę Brinella opartą na pomiarze za pomocą specjalnego twardościomierza. Twardość Brinella jest to iloraz nacisku  $P$  [kG] przez powierzchnię wgłębnika  $A$  [mm<sup>2</sup>]:

$$HB = P/A \quad (1.4)$$

Oznaczenie twardości tą metodą stosuje się do metali i stopów o twardości  $\leq 500$  (HB). Nie można tą metodą badać twardości cienkich blach.

Twardość minerałów wyraża się w skali Mohsa od 1 do 10:

1. talk – zarysowuje się drewnianym zapałką;
2. gips - zarysowuje się paznokciem;
3. kalcyt - zarysowuje się miękkim żelazem;
4. fluoryt - zarysowuje się twardym nożem;
5. apatyt - zarysowuje się pilnikiem;
6. ortoklas - zarysowuje się nim szkło;
7. kwarc – można wykonać nieznaczne rysy pilnikiem;
8. topaz - można go zarysować pilnikiem, trudniej kamieniem;
9. korund - rysuje wszystkie kamienie oprócz diamentu;
10. diament - najtwardszy minerał świata.

Każdy minerał rysuje poprzedni minerał lub daje się zarysować przez następnego. Twardość kamieni szlachetnych i metali oznacza się specjalnymi iglicami, których końce oprawiane są minerałami o odpowiedniej twardości.

### c) **Blask i połysk**

Właściwości te wynikają z odbijania promieni światła od powierzchni ciał. Im powierzchnia gładsza, równiejsza, tym natężenie blasku jest większe. Połysk minerałów określa się jako metaliczny, diamentowy, tłusty, szklisty, perłowy, jedwabisty i matowy (brak połysku).

## **Wykonanie ćwiczenia**

- 1) Zważyć na wadze analitycznej otrzymane próbki z odpowiednią do wielkości próbki dokładnością ( $\pm 0,01$ g lub  $\pm 0,001$ g).
- 2) Zmierzyć za pomocą suwmiarki (dokładność  $\pm 0,1$ mm) średnicę, wysokość bryły w celu wyznaczenia objętości na podstawie wzoru odpowiedniego dla bryły foremnej.
- 3) Określić połysk, barwę metalu i blask minerału.

- Zbadać linie wzrostu, krawędzie, inkluzje minerału używając lupy i mikroskopu.

## Opracowanie wyników

- Obliczyć objętość próbek.
- Obliczyć ciężar właściwy (gęstość) próbek wg równań (1.1) lub (1.3).
- Obliczyć błąd pomiaru wg wzorów W2.1 oraz W2.3 zakładając, że dana literaturowa jest wartością dokładną.
- Przedstawić wyniki korzystając z tabeli 1.1.
- Określić twardość próbek metodą Brinella lub za pomocą specjalnych iglic oraz opisać ich połysk, barwę oraz blask.
- Rozróżnić złoto od tombaku oraz kamień szlachetny od imitacji na podstawie badania twardości i badań optycznych.

Tabela 1.1. Wyniki gęstości i błęd pomiaru wybranych próbek

Nr	masa $m$ [g]	objętość $V$ [cm <sup>3</sup> ]	gęstość $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Gęstość wzorcowa $\rho_0$ [g/cm <sup>3</sup> ]	błąd bezwzględny $\Delta\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	błąd względny: $\delta\rho$ [%]	Nazwa próbki
I							
II							
minerał							

## Literatura uzupełniająca

- Sienko M., J., Plane R., A., *Chemia*, WNT Warszawa, 1993.
- Nalepa W., *Towaroznawstwo - Artykuły przemysłowe*, PWE Warszawa, 1986.
- Mały poradnik mechanika*, WNT Warszawa, 1985.
- Korzeniowski A., *Towaroznawstwo artykułów przemysłowych. Badanie jakości wyrobów, część I*, AE Poznań 1999.
- Zastawniak F., *Złotnictwo i probiernictwo*, Wyd. „Od nowa”, spółka Wydawnicza, Kraków 1995.
- Grela K., *Kryształy i kamienie półszlachetne*, Wyd. Studio 2004.
- Rejl L., Dud'a R. *Kamienie szlachetne, Przewodnik*, Wyd. Multico.
- Bode R., *Minerały*, Wyd. Multico 1997.
- Całus H., *Podstawy obliczeń chemicznych*, WNT Warszawa 1987.

# BADANIE ODCZYNU I KWASOWOŚCI GLEBY

### Cel ćwiczenia

Określenie odczynu i kwasowości wybranej gleby oraz dobór odpowiedniego dla tej gleby nawozu.

### Wprowadzenie

Chemia rolna jest dyscypliną naukową związaną z rolnictwem, której celem jest dążenie do osiągnięcia wysokich plonów o dobrych cechach jakościowych. Koszty produkcji powinny być jak najniższe i działania w tym kierunku nie powinny wpływać ujemnie na środowisko. Na dobre plony zasadniczy wpływ ma skład gleby.

Gleba składa się z fazy stałej (~50%), ciekłej zwanej roztworem glebowym i gazowej stanowiącej powietrze glebowe. Fazę aktywną fizjologicznie stanowi mikroflora, mikrofauna glebowa oraz żywe korzenie roślin. W fazie stałej wyróżnić można minerały glebowe, oraz glebową materię organiczną. Minerały glebowe są produktami wietrzenia skał magmowych, metamorficznych i osadowych. Glebowa materia organiczna składa się ze związków organicznych o charakterze nie próchnicznym (proste związki organiczne) i próchnicy właściwej (wielkocząsteczkowe, specyficzne dla środowiska glebowego połączenia organiczne). Faza ciekła (woda z rozpuszczonymi solami) winna stanowić 25% całej objętości gleby. Powietrze glebowe w stosunku do atmosfery zawiera znacznie więcej dwutlenku węgla (do 1,0%) i mniej tlenu (do 20%).

W glebie wilgotnej zawierającej około 50% objętości fazy wodnej przeważają procesy redukcyjne, zaś w glebie przesuszonej, której prawie połowę stanowi objętość fazy gazowej przeważają procesy utleniania.

### Odczyn gleby

Odczyn gleby jest jednym z podstawowych wskaźników żyzności gleby. Optymalny odczyn gleby to taki przy którym składniki pokarmowe są najłatwiej dostępne dla rośliny. Odczyn gleby, wyraża stężenie a dokładniej aktywność jonów wodorowych w roztworze glebowym. Odczyn gleby wynika

ze stężenia (aktywności) jonów  $H^+$  i  $OH^-$ . Przebieg reakcji dysocjacji wody czyli rozpadu na jony jest następujący:



$H_3O^+$  w powyższej reakcji jest jonem hydroniowym. W formie uproszczonej reakcję dysocjacji wody można zapisać:



W wodzie czystej (destylowanej) bez kontaktu z powietrzem zawierającym  $CO_2$ , aktywność (stężenie) jonów  $H^+$  i  $OH^-$  jest jednakowa:

$$H^+ = OH^- = 10^{-7} \left[ \frac{mol}{dm^3} \right] = 10^{-7} M \quad (2.3)$$

A zatem, stężenie (aktywność) wszystkich jonów w tej wodzie wynosi  $10^{-14} M$ . Posługiwanie się dużymi wartościami ujemnymi jest kłopotliwe, dlatego wprowadzono logarymiczną skalę stężeń (aktywności):

$$pH = -\log [H^+] \quad (2.4)$$

Uwzględniając równanie (2.3) w równaniu (2.4) otrzymujemy pH chemicznie czystej wody, które wynosi:

$$pH = -\log[10^{-7}] = 7 \quad (2.5)$$

Gleby kwaśne odznaczają się  $pH < 7$ , zaś gleby zasadowe mają  $pH > 7$ . Gleby dzieli się na 5 grup na podstawie wartości pH:

bardzo kwaśne	(pH do 4,5),
kwaśne	(pH 4,5-5,5),
lekko kwaśne	(pH 5,6-6,5),
obojętne	(pH 6,6-7,2),
zasadowe	(pH powyżej 7,2).

Pomiaru pH dokonuje się potencjometrycznie za pomocą szklanej elektrody pomiarowej i kalomelowej elektrody odniesienia. Mniej dokładną metodą jest określenie pH gleby za pomocą papierka lakmusowego. Uniwersalny papierek lakmusowy wykazuje barwę różową w przypadku roztworów o odczynie kwaśnym, zaś niebieską w roztworach zasadowych. W handlu dostępne są gotowe zestawy oraz przyrządy elektroniczne do

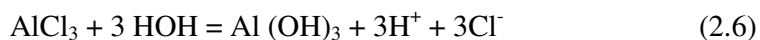
oznaczania przybliżonego odczynu gleby. Zaletą ich jest prostota i szybkość wykonania pomiaru, wadą mała dokładność.

## **Kwasowość gleby**

Kwasowość gleby jest miarą ilości jonów wodorowych  $H^+$  i glinowych:  $Al^{3+}$ ,  $Al(OH)^{2+}$ ,  $Al(OH)_2^+$  związanych w fazie stałej gleby wymiennie lub niewymiennie.

Wyróżnia się dwa rodzaje kwasowości, a mianowicie: czynną i potencjalną. Kwasowość czynna pochodzi od jonów  $H^+$  zawartych w roztworze glebowym. Ze względu na bezpośredni kontakt z systemem korzeniowym roślin i z organizmami glebowymi jest ona najbardziej szkodliwa. Oznaczamy ją w wyciągu wodnym bądź w zawiesinie glebowej. Kwasowość potencjalna uwarunkowana jest jonami  $H^+$  i  $Al^{3+}$  zaadsorbowanymi przez koloidy glebowe, czyli tzw. kompleks sorpcyjny. Ujawnia się ona pod działaniem roztworów soli.

Kwasowość potencjalna dzieli się na wymienną i hydrolityczną. Kwasowość wymienna pochodzi od jonów  $H^+$  wypieranych z kompleksu sorpcyjnego przez roztwory soli obojętnych ( np.  $KCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $NaCl$  itp. ) oraz od jonów  $H^+$ , które powstają w wyniku hydrolizy  $AlCl_3$ . Chlorek glinu w środowisku wodnym jest solą nietrwałą i rozpada się wg reakcji:



Kwasowość wymienna świadczy o zaawansowanym procesie zakwaszenia gleby. Jej wartość orientuje o stopniu szkodliwości dla bytujących roślin. Gleby o dużej kwasowości wymiennej nazywamy glebami sorpcyjnie nienasyconymi. Zwykle posiadają one słabe właściwości chłonne, próchnica kwaśna, bowiem działa jako koloid ochronny i sprzyja wymywaniu innych koloidów w głąb profilu. Kwasowość wymienna zaznacza się już w glebach lekko kwaśnych, w glebach natomiast o pH poniżej 5,5 występuje wyraźnie.

Kwasowość hydrolityczna ujawnia się pod działaniem soli hydrolizujących zasadowo, jak np. octanu wapnia, sodu czy amonu. W wyniku działania soli hydrolizujących zasadowo są wypierane z kompleksu sorpcyjnego jony kwasowości wymiennej oraz jony wodoru i glinu bardzo silnie związane z koloidami glebowymi. Stąd też kwasowość hydrolityczna jest zawsze większa od wymiennej. Kwasowość ta występuje we wszystkich glebach, nawet słabo za-

sadowych. Na podstawie całkowitej kwasowości hydrolitycznej oblicza się dawkę wapna potrzebną do odkwaszenia danej gleby.

Kwasowość gleby oznacza się przez wytrząsanie próbki gleby roztworem obojętnej soli (np. KCl, CaCl<sub>2</sub>, NaCl) i odmiareczkowanie wypartych do roztworu kwaśnych jonów H<sup>+</sup> i Al<sup>3+</sup> mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego (NaOH). Kwasowość gleby wyrażana jest w jednostkach mmol/100g gleby.

Gleby w naszym klimacie charakteryzują się nagromadzeniem kwaśnych jonów H<sup>+</sup> i jonów Al<sup>3+</sup> oraz wymywaniem jonów zasadowych Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>. Przyczyną tego jest przemywanie gleby wodami opadowymi zawierającymi CO<sub>2</sub>, a nawet SO<sub>2</sub> i NO<sub>2</sub> ("kwaśne deszcze") oraz stosowanie fizjologicznie kwaśnych nawozów mineralnych. Obecność jonów CO<sub>2</sub> powoduje również mineralizację substancji organicznej.

W celu uregulowania składu gleb do konkretnych potrzeb i rodzaju wysiewanych roślin stosuje się nawożenie. Jest to jeden z podstawowych zabiegów pielęgnacyjnych. Nawozy dzielimy na organiczne, zwane też naturalnymi, oraz mineralne, czyli sztuczne.

### **Nawozy naturalne**

Urodzajna ziemia o prawidłowej strukturze jest środowiskiem życia milionów mikroorganizmów. Żywią się one nie rozłożoną materią organiczną, a po śmierci wzbogacają podłoże łatwo przyswajalnymi związkami. Taki proces zachodzi wówczas, gdy stosujemy nawozy naturalne. Dodawane do podłoża powodują, że podczas ich rozkładu wydzielają się kwasy organiczne pozwalające uwolnić wiele związków odżywczych, które co prawda występują w glebie, ale nie są dostępne dla roślin. Dlatego nawozy takie wpływają na większą efektywność użyźnienia gleby, niż wynikałoby to z zawartych w nich związków. Dzięki obecności włókien roślinnych znacznie zwiększa się też chłonność górnej warstwy gleby. Lepiej wsiąka woda i jest łatwiej pobierana przez rośliny, co sprawia, że szybciej i zdrowiej rosną, a na glebach piaszczystych nie ulegają przesuszeniu. Nawożona górna warstwa podłoża, o grubości 15cm., już w pierwszym roku może wchłonąć o 25% więcej wody i aż o 60% w następnym roku w porównaniu do gleby nie nawożonej.

Aby dostarczyć jak najwięcej składników do podłoża, nawozy naturalne powinny być dodawane do gleby w stanie częściowo rozłożonym, w przeciwnym razie większość składników zostanie wypłukana przez wodę, zanim dostaną się do nich korzenie.

Wadą nawozów naturalnych jest również powolny rozkład, bowiem uwolnienie związków pobieranych przez rośliny zachodzi stopniowo. Z tego powodu zaraz po wymieszaniu ich z ziemią dostarczają one niewielkich ilości składników odżywczych. Są jednak idealnym dodatkiem wówczas, gdy naszym celem jest użyznienie ziemi na kilka lat. W końcu, gdy rozłożą się zupełnie, powstanie z nich próchnica (humus), która efektywnie pochłania dostarczane do ziemi nawozy i zatrzymuje wodę.

**Obornik** jest nawozem uniwersalnym, gdyż zawiera wszystkie niezbędne dla roślin składniki pokarmowe. Skład chemiczny obornika oraz jego wartość nawozowa jest wypadkową składu chemicznego kału, moczu i ściółki. Może on ulegać dużym wahaniom w zależności od pochodzenia i sposobu przechowywania. Obornik zawiera ~ 0,5% azotu, ~ 0,3% pięciotlenku fosforu, 0,2% tlenku magnezu, 0,5% tlenku wapnia, 0,1% siarki i śladowe ilości metali. Nawożenie samym obornikiem nie wystarcza do otrzymania maksymalnych plonów i należy uzupełnić je nawożeniem mineralnym. Również wykorzystanie przez rośliny składników pokarmowych jest bardzo zróżnicowane. W pierwszym roku po zastosowaniu obornika najslabiej jest wykorzystywany azot. Dlatego nie należy pokrywać całego zapotrzebowania roślin w azot obornikiem, lecz uzupełnić go w 30% do 50% azotem z nawozu mineralnego. W odróżnieniu od azotu, fosfor i potas z obornika wykorzystywane są przez rośliny w takim samym stopniu jak z nawozów mineralnych.

**Gnojówka** ma mniejsze znaczenie gospodarcze niż obornik. Jest to płynny nawóz organiczny (mocz) odprowadzony z pomieszczeń inwentarskich do specjalnych zbiorników. Zawartość składników nawozowych jest następująca: 0,3-0,6% azotu; 0,4-10% tlenku potasu; 0,01-0,1% pięciotlenku fosforu. W gnojówce azot występuje w całości w formie amonowej ( $\text{NH}_4^+$ ), a więc łatwo dostępnej dla roślin. Natomiast potas wykorzystywany jest przez rośliny w takim samym stopniu jak z nawozów mineralnych. Gnojówka zawiera natomiast bardzo małe ilości fosforu i musi być uzupełniona nawozami fosforowymi.

**Gnojowica** jest to płynny nawóz, będący mieszaniną kału i moczu z niewielką domieszką wody o zawartości 8-10% suchej masy. Znaczenie tego nawozu będzie wzrastać wraz z budową obór bezściółkowych. Gnojowica jest wartościowym nawozem organicznym o wysokiej zawartości składników pokarmowych w formie łatwo przyswajalnej dla roślin. Fosfor i potas z gnojowicy są wykorzystywane przez rośliny w takim samym stopniu jak z nawozów mineralnych. Natomiast azot wykorzystywany jest w gnojowicy nieco słabiej niż z nawozów mineralnych, ale lepiej niż w przypadku obornika. Gnojowica



pod względem działania nawozowego jest bardziej zbliżona do nawozów mineralnych niż do obornika.

Należy podkreślić, że obornik, gnojówka i gnojowica nie powinny być bezpośrednio rozrzucone lub rozlewane na pola uprawne z uwagi na możliwość skażenia mikrobiologicznego. W tym celu stosuje się kompostowanie. Prawidłowo przygotowany kompost jest najlepszym nawozem naturalnym.

**Nawozy zielone** są pewną odmianą nawozów naturalnych. Nawożenie polega na wysiewaniu roślin takich jak żyto, gorczyca, żywakost czy koniczyna. Rośliny te po kilku tygodniach przekopuje się wraz z górną warstwą ziemi. Przy nawożeniu tym wykorzystuje się fakt, że większa część roślinnych substancji organicznych składa się ze związków węgla powstałych w wyniku fotosyntezy, a masa roślin jedynie w ilości 5% składa się z elementów pobieranych z podłoża. Dlatego zielony nawóz wzbogaca podłoże w znacznie większą ilość składników niż te, które z niej pobrał oraz dodatkowo tworzy w niej humus.

### **Nawozy sztuczne**

Nawozy mineralne produkowane są w ogromnej różnorodności. Większość z nich jest przeznaczona dla określonego typu roślin lub są też tak zwane nawozy wieloskładnikowe. Mimo wielu korzyści nawozy naturalne mają dwie wady: są kłopotliwe w stosowaniu i, w związku z mechanizacją hodowli bydła, coraz trudniejsze do kupienia. Nic więc dziwnego, że większość producentów rolnych stosuje głównie nawozy sztuczne. Największą ich wadą jest silna koncentracja zawartych w nich związków. Stosując nawozy sztuczne można bardzo szybko doprowadzić do przenawożenia gleby, które jest tak samo szkodliwe, jak jej wyjałowienie. Drugą wadą jest zmiana struktury gleby, która z powodu braku włókien roślinnych staje się coraz bardziej zbita i słabo chłonie wodę, co z kolei utrudnia roślinom pobieranie zawartych w niej związków.

Nawozy sztuczne są produkowane w ogromnej ilości mieszanek przeznaczonych nie tylko do ogólnego stosowania, ale również dla określonych grup roślin. Przed nawożeniem należy dokładnie zapoznać się z wymaganiami danego gatunku oraz dokładnie przeczytać instrukcję stosowania preparatu. Nawozy sztuczne trzeba zawsze dozować zgodnie z instrukcją. Dlatego do ich rozsiewania na dużym terenie powinno się używać specjalnych siewników. Nie wolno ich przedawkować. Błędym jest myślenie, że im więcej nawozów się zastosuje to tym lepsze będą plony.

Jeśli posadzone rośliny rosną prawidłowo, nie wykazują braku składników mineralnych, wystarczy tylko zastosować nawozy potasowe (np. siarczan potasu), które zwiększają wytrzymałość na niekorzystne warunki klimatyczne

jak mróz czy susza. **Nawozy azotowe** przyspieszają wzrost, jednak nie przygotowują rośliny do okresu zimowego. Należy je stosować głównie w okresie wiosennym. Najlepsza postać nawozu azotowego to **saletra amonowa** lub **saletrzak**. Stosować je należy w formie roztworu. Ostatecznym terminem stosowania nawozu azotowego jest koniec czerwca.

Nawozy sztuczne mogą być też produkowane w postaci wolno uwalniających się składników, co sprawia, że rozsypane wiosną działają do końca sezonu wegetacyjnego. Coraz bardziej popularne są nawozy otoczkowe (membranowe) o długim okresie działania. Granulki tych nawozów wykonane są z nawozu oraz mikroelementów i są powleczone osłonką z naturalnej żywicy. Każda granulka nawozu ma taki sam skład chemiczny. Osłonka żywiczna granulki po umieszczeniu w podłożu działa jak membrana, przepuszczając wodę do środka i uwalniając składniki pokarmowe na zewnątrz. Okres uwalniania składników pokarmowych jest różny, jednak przeważnie trwa od 4 do 6 miesięcy. Takimi nawozami wystarczy zasilić rośliny raz w roku.

### **Kwaśne nawozy sztuczne**

**Saletrzak** jest to mineralny nawóz azotowy, zawierający 25–28% azotu w postaci azotanu amonu (saletry) z dodatkiem mielonego wapienia. Produkowany jest też saletrzak magnezowy (z domieszką dolomitu), który stosuje się przedsięwzię i pogłównie.

**Azotan (V) sodu** to saletra sodowa. Występuje w przyrodzie jako saletra chilijska.

**Azotan (v) wapnia** to saletra wapniowa, związek silnie higroskopijny. Występuje w przyrodzie jako tzw. saletra norweska.

**Azotan (v) potasu** to saletra potasowa, związek o właściwościach utleniających.

**Saletra amonowa**, azotan amonu, to najpopularniejszy i najcenniejszy jednoskładnikowy nawóz mineralny. Dzięki zawartości dwóch różnych form azotu saletra amonowa jest nawozem uniwersalnym, nadającym się do przedsięwzięgo i pogłównego nawożenia. Saletra amonowa odpowiada w zasadzie potrzebom pokarmowym wszystkich roślin uprawnych i może być stosowana na wszystkich glebach.

**Azofoska (polifoska)** to wieloskładnikowy nawóz mineralny, azotowo-fosforowo-potasowy, zawierający 8% azotu, 10,7% fosforu i 19,9% potasu. Otrzymywana z fosforanu amonu i soli potasowej, stosowana pod różne rośliny uprawne. Posiada wszystkie makro- i mikroelementy w zrównoważonych stosunkach, niezbędnych do prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin. Zawarte

w nawozie łatwo przyswajalne składniki pokarmowe gwarantują uzyskanie wysokich plonów o dobrej jakości. Azofoska nie zawiera w swoim składzie chlorków, co stanowi o jej uniwersalności, gdyż wiele roślin uprawnych jest wrażliwych na podwyższone stężenie chlorków w podłożu. Dodatkowym atutem tego nawozu jest to, że występuje zarówno w postaci pylistej, jak i granulowanej, co sprawia, że można dobrać jej formę w zależności od potrzeb.

**Superfosfat prosty** (pojedynczy), zawiera głównie dwuwodorofosforan wapnia oraz uwodniony siarczan wapnia. W nawozie tym znajduje się 14-22% przyswajalnego pięciotlenku fosforu. Jest on szczególnie przydatny w wiosennym nawożeniu użytków zielonych, z uwagi na formę pylistą, gdyż składnik pokarmowy zostaje przez roślinę wykorzystany w szybkim tempie. Nadaje się na wszystkie gleby niezależnie od ich składu.

**Superfosfat potrójny**, którego głównym składnikiem jest dwuwodorofosforan wapnia, o zawartości w granicach 42-55% przyswajalnego pięciotlenku fosforu jest produkowany w formie pylistej lub granulowanej.

**Superfosfat wzbogacony** jest nawozem o składzie pośrednim pomiędzy superfosfatem prostym i potrójnym.

**Mączki fosforytowe** są to sypkie, drobno zmielone fosforyty bez zanieczyszczeń obcych. Po wprowadzeniu do gleby zawarty w mączce fosforytowej, nierozpuszczalny w wodzie fosforan wapnia przechodzi w formę dwuwodorofosforanu wapnia pod wpływem działania kwasów. Forma ta jest łatwiej przyswajalną przez rośliny, dlatego też ten nawóz stosowany jest na glebach o odczynie kwaśnym lub zbliżonym do obojętnego.

### **Zasadowe nawozy sztuczne**

**Nawozy wapniowe** są podstawowymi nawozami służącymi do odkwaszania gleb. W zależności od formy występowania, dzielimy je na tlenkowe (najłatwiej rozpuszczalne w glebie), węglanowe oraz krzemianowe (najtrudniej rozpuszczalne w glebie). Zawierają one od 20-50% wapnia. Pozyskiwane są z przerobu skał wapiennych, a także z produktów odpadu procesów przemysłowych.

**Nawozy wapniowo-magnezowe** przeznaczone są do odkwaszania i nawożenia kwaśnych i ubogich w magnez gleb. Aktualnie na świecie preferuje się nawozy zawierające wapń i magnez z uwagi na to, że stosowane, często w nadmiarze, skoncentrowane i fizjologicznie kwaśne nawozy sztuczne, przy mało regularnym stosowaniu obornika, spowodowały duże zakwaszenie gleb, a w konsekwencji ich degradację. W takich przypadkach nie wystarcza już wyłącznie stosowanie typowych nawozów wapniowych, lecz niezbędnym staje się stosowanie nawozów wapniowo-magnezowych takich jak mączki dolomitowe.

Nawóz ten zwiększa plony, poprawia cechy jakościowe roślin, zwiększa odporność roślin na wymarzenie, wnosi do gleby mikroelementy regulujące najważniejsze funkcje w roślinie oraz przeciwdziała degradacji gleby.

### Wykonanie ćwiczenia

- 1) Naważyć 25g gleby w erlenmajerce szklanej 250cm<sup>3</sup>.
- 2) Wytrząsać próbkę z roztworem obojętnej soli NaCl (100cm<sup>3</sup>) przez 10 min.
- 3) Przesączyć roztwór gleby i oszacować pH roztworu za pomocą papierka lakmusowego.
- 4) Oznaczyć dokładniej pH roztworu próbki metodą potencjometryczną za pomocą elektrody szklanej i elektrody odniesienia do pomiarów pH.
- 5) Oznaczyć pH gleby za pomocą gotowych zestawów do oceny pH dostępnych w handlu.
- 6) Pobrać 20cm<sup>3</sup> przesączonego roztworu i odmiareczkować wyparte do roztworu gleby jony H<sup>+</sup> roztworem NaOH o stężeniu 0,01M, w obecności fenoloftaleiny,
- 7) Określić kwasowość gleby (H<sub>w</sub>) poprzez przeliczenie objętości zużytego do zobojętnienia roztworu NaOH na 100g gleby, korzystając z równań (2.7-2.9).

$$C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = C_{\text{pr}} \cdot V_{\text{pr}} \quad (2.7)$$

$$C_{\text{pr}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{pr}}^{-1} \quad [\text{M}] \quad (2.8)$$

gdzie :

$C_{\text{NaOH}}$  - stężenie zasady w [M],

$V_{\text{NaOH}}$  - objętość zasady [cm<sup>3</sup>],

$C_{\text{pr}}$  – stężenie kwasu w próbce [M]

$V_{\text{m}}$  – objętość próbki [cm<sup>3</sup>]

$C_{\text{pr}}$  wyrażona jest w molach (X) na 1000cm<sup>3</sup>. Liczbowo  $C_{\text{pr}} = X$ . Roztwór gleby stanowił 100 cm<sup>3</sup>. Stąd ilość moli y na 25g gleby można obliczyć z następującej zależności:  $y = x * 0,1 \quad [\text{mol}]$

Kwasowość gleby,  $H_w$  wyrażająca ilość milimoli na 100g gleby wynosi:

$$H_w = 4y * 1000 \quad (2.9)$$

## Opracowanie wyników

- 1) Obliczyć kwasowość gleby w mmol /100g gleby (równania 2.7-2.9).
- 2) Przedyskutować odczyn gleby (pH) otrzymany różnymi metodami.
- 3) Zaproponować nawozy korzystne dla badanej gleby.

## Literatura uzupełniająca

1. Sienko M., J., Plane R., A., *Chemia*, WNT Warszawa, 1993.
2. Fotyma M., Mercik S., *Chemia rolna*, PWN Warszawa, 1995.
3. Nalepa W., *Towaroznawstwo - Artykuły przemysłowe*, PWE Warszawa, 1986.
4. Ruszkowska, M., Sykut S., Kusio M., *Plony roślin i bilans składników pokarmowych w zależności od rodzaju gleby i nawożenia*, Zesz. Nauk. AR Krak. 277, 1993.
5. Korzeniowski A., *Towaroznawstwo artykułów przemysłowych, Badanie jakości wyrobów, część I*, AE Poznań 1999.
6. Zawadzki S., *Gleboznawstwo*, PWRiL, Warszawa 1999.
7. Bednarek R., Korytowski J., *Ochrona gleb*, PWN Warszawa 1997.
8. Szczepaniec-Ciecięciak E., Kościelniak P., (praca zbiorowa), *Badanie gleb i roślin. Zastosowanie technik specjalnych. Ćwiczenia z chemii środowiska*, Uniwersytet Jagielloński, Kraków 1995.
9. Fotyma M., *Nawozy mineralne i nawożenie*, PWRiL, Warszawa 1987.

## OKREŚLANIE ZAWARTOŚCI WODY W WYBRANYCH PRODUKTACH TŁUSZCZOWYCH

### Cel ćwiczenia

Oznaczenie zawartości wody w wybranych tłuszczach naturalnych, przetworzonych i emulsjach tłuszczowych oraz porównanie wyników z informacjami podanymi przez producentów na etykietach opakowań produktów tłuszczowych.

### Wprowadzenie

#### Tłuszcze (lipidy)

**Tłuszcze** zwane lipidami są wieloskładnikowymi mieszaninami, w których mogą występować estry (mono, di i triacylogliceroli) wyższych nasyconych i nienasyconych kwasów tłuszczowych (głównie palmitynowego, stearynowego, oleinowego i linolowego) oraz alkoholi (glicerol), a także woski, wolne kwasy tłuszczowe, alkohole tłuszczowe, sterole oraz fosfolipidy. Estry glicerolu i kwasów nasyconych mają konsystencję stałą, natomiast estry kwasów nienasyconych lub kwasów o krótkim łańcuchu węglowodorowym mają konsystencję mazistą lub płynną.

Lipidy praktycznie nie rozpuszczają się w wodzie, natomiast rozpuszczają się w niektórych rozpuszczalnikach organicznych (eter etylowy, eter naftowy, chloroform, benzen, czterochlorek węgla, aceton). Zawartość poszczególnych składników zależy od rodzaju i pochodzenia tłuszczu, a także od procesów technologicznych jakim był on poddawany przed i po wydzieleniu z surowca. W tłuszczach rozpuszczają się witaminy: A, D, E, K.

Ze względu na budowę chemiczną tłuszcze (lipidy) można podzielić na 3 grupy:

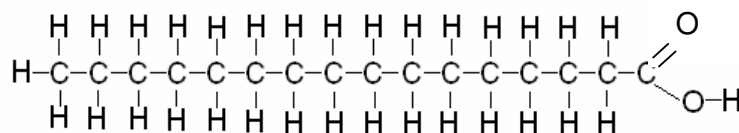
- tłuszcze proste (estry alkoholi i kwasów tłuszczowych), właściwe (acyloglicerole), woski (estry wyższych kwasów tłuszczowych i innych niż glicerol alkoholi),
- tłuszcze złożone (fosfolipidy, glikolipidy, sulfolipidy) zawierające oprócz estrów alkoholi i kwasów tłuszczowych inne związki; fosfoli-

pidem jest np. lecytyna o dużym znaczeniu w przemyśle spożywczym i kosmetycznym,

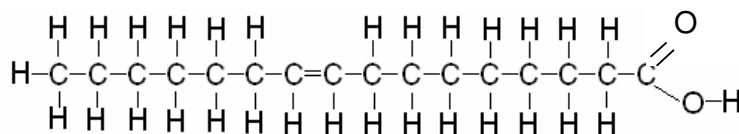
- tłuszcze wtórne, pochodne lipidów prostych i złożonych (kwasy tłuszczowe, alkohole, sterole i niektóre witaminy).

Kwasy tłuszczowe (KT) są związkami chemicznymi o ogólnym wzorze  $R\text{COOH}$ . W większości tłuszczowców występują one w łańcuchach prostych, o parzystej ilości atomów węgla. KT nasycone, (wzór ogólny  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ ) występują najczęściej w organizmach zwierząt lądowych i olejach palmowych. Bogatym źródłem nasyconych KT jest m. in. masło. Tłuszcze nasycone nie tylko podnoszą poziom cholesterolu, ale także zwiększają krzepliwość krwi, co również jest zjawiskiem niekorzystnym ze względu na predyspozycję do zawału serca. Z drugiej strony KT zawarte w maśle są niezbędne do budowy błon komórkowych. Stąd masło jest podstawowym tłuszczem w żywieniu dzieci i niemowląt.

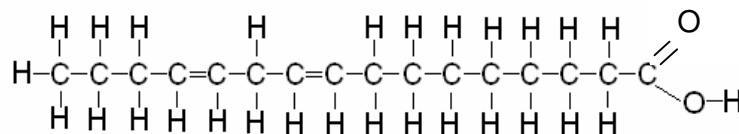
KT nienasycone są kwasami tłuszczowymi o wzorze ogólnym  $\text{C}_n\text{H}_{(2n+1)-2a}\text{COOH}$ , gdzie  $a$  może przybierać wartość 1, 2, 3, 4, a nawet więcej.



Rys. 3.1. Kwas tłuszczowy nasycony



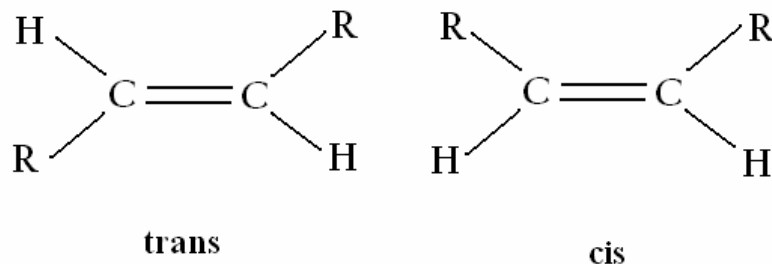
Rys. 3.2. Kwas tłuszczowy jednonienasycony



Rys. 3.3. Kwas tłuszczowy dwunienasycony

Jedno- (rys. 3.2), dwunienasycone (rys. 3.3) kwasy tłuszczowe występują w olejach roślinnych, natomiast wielonienasycone w olejach rybich (tranach). Ich temperatura topnienia jest tym niższa, im krótszy jest łańcuch wę-

glowy i im wyższy jest stopień nienasycenia. Istotną rolę odgrywa przestrzenna konfiguracja wiązań podwójnych między atomami węgla oraz ich położenie w łańcuchu węglowym. Związki te występują w postaciach izomerycznych. Izomeria polega na usytuowaniu wiązania podwójnego w stosunku do grupy karboksylowej i jego konfiguracji przestrzennej (rys. 3.4).



Rys. 3.4. Izomery trans i cis kwasów tłuszczowych

Naturalne kwasy tłuszczowe w większości są izomerami cis. Izomery trans są trwalsze pod względem utleniania i występują zarówno w niektórych tłuszczach zwierzęcych (maśle) jak też mogą wystąpić w produkowanej z olejów margarynie. Nie mają korzystnego wpływu na zdrowie człowieka.

Kwasy tłuszczowe nienasycone, w przeciwieństwie do tłuszczów nasyconych, obniżają poziom cholesterolu we krwi. Do smażenia poleca się tłuszcze o wysokim punkcie dymienia (np. smalec). Należy tu podkreślić, że częste spożywanie produktów smażonych jest jednym z czynników miażdżycorodnych. Oprócz KT jednonienasyconych występują także **kwasy tłuszczowe wielonienasycone (WKT)**, które występują obficie w olejach roślinnych, takich jak olej kukurydziany, słonecznikowy, sojowy, rzepakowy i arachidowy. Kwasy te obniżają poziom cholesterolu we krwi. Natomiast KT wielonienasycone obecne w dużych ilościach w tłuszczu ryb i ssaków morskich, obniżają poziom triacylogliceroli, równie niebezpiecznych w chorobach serca jak cholesterol.

Podkreślić należy, że omawiane kwasy tłuszczowe wykazują także działanie przeciwkrzepliwe. Dlatego w profilaktyce miażdżycy, poza ograniczeniem spożycia tłuszczów zwierzęcych, przywiązuje się wagę do odpowiedniego spożycia olejów roślinnych.

Szczególnym rodzajem WKT są **niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe (NNKT)** potrzebne do prawidłowego rozwoju i normalnego funkcjonowania organizmu. Są to kwasy o dwóch lub więcej wiązaniach podwójnych, usytuowanych w określonych miejscach łańcucha węglowego. Nie są one produkowane w organizmie człowieka i muszą być wprowadzone do diety człowieka. Ich udział w diecie powinien wynosić w zależności od organizmu od



2-10% ogólnej kaloryczności diety. NNKT spełniają ważną rolę w zapobieganiu i leczeniu miażdżycy oraz w zaburzeniach gospodarki lipidami. Poprawiają krążenie i zapobiegają powstawaniu zakrzepów naczyniowych. Należy jednak zwrócić uwagę, że oleje obfitujące w kwasy tłuszczowe typu NNKT, takie jak lniany, słonecznikowy i sojowy, łatwo ulegają utlenianiu w czasie smażenia i w związku z tym powinny być spożywane na surowo, np. jako dodatek do surowek lub sałatek.

Wśród steroli, do których należą alkohole alicykliczne z grupy steroidów, na omówienie zasługuje **cholesterol**. Cholesterol jest nierozpuszczalny w wodzie, trudno rozpuszczalny w alkoholu, rozpuszczalny w innych rozpuszczalnikach organicznych i dlatego ekstrahuje się z tkanek łącznie z tłuszczami. Występuje we wszystkich komórkach. Wraz z **fosfolipidami** uczestniczy w budowie błony komórkowej, a w tkance nerwowej jest składnikiem otoczki chroniącej włókna nerwowe. W organizmie spełnia on wiele funkcji:

- jest potrzebny do tworzenia kwasów żółciowych koniecznych w procesie trawienia, do emulgowania tłuszczów;
- jest niezbędnym składnikiem nerwów, tkanki mózgowej oraz ścian komórkowych;
- jest konieczny do produkcji hormonów (szkielet sterydowy).

Cholesterol występuje w tłuszczach zwierzęcych, krwi, żółci, w substancji mózgowej, szpiku kostnym, w kamieniach żółciowych. Otrzymywany jest z rdzenia kręgowego cieląt, stosowany w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym i włókienniczym jako emulgator, a także do syntezy innych steroidów. Nie występuje w produktach roślinnych.

Zarówno nadmiar, jak i niedobór cholesterolu jest niekorzystny dla zdrowia człowieka. Jego nadmiar może prowadzić do chorób miażdżycowych i zawału serca, zaś niedobór może powodować większą podatność na infekcje oraz występowanie nowotworów.

Ważny jest **profil cholesterolu**: stosunek między frakcją HDL (High Density Lipoprotein) i LDL (Low Density Lipoprotein). HDL jest "dobrym" cholesterolem chroniącym przed różnymi chorobami np. zawałem serca, miażdżycą naczyń krwionośnych, a LDL jest "złym" cholesterolem wchodzącym w skład lipoprotein, osadzających się na ściankach tętnic, powodujących miażdżycę. Odłożony cholesterol przyczynia się do zgrubienia i przez to do zwężenia tętnic. Mogą również tworzyć się złogi w postaci kamieni żółciowych.

Ze względu na pochodzenie wszystkie tłuszcze spożywcze dzielimy na zwierzęce i roślinne.

**Tłuszcze zwierzęce** są to tłuszcze wydzielone z tkanek zwierzęcych (smalec) lub z mleka (masło) oraz tran z wątroby ssaków morskich. Dominującym składnikiem są tłuszcze proste, w których zawartość wody nie przekracza kilku procent, zaś białka 1%. Masło i tran zawierają witaminę A, D, E. Tran jest bogatym źródłem NNKT. Tłuszcze zwierzęce zawierają cholesterol.

**Tłuszcze roślinne** to głównie oleje i margaryny. Nie zawierają one cholesterolu i są bogatym źródłem NNKT potrzebnych do prawidłowego rozwoju młodych organizmów. NNKT przeciwdziałają chorobom serca i układu krążenia. Cechą charakterystyczną wszystkich tłuszczów roślinnych jest też naturalna zawartość witaminy E.

Surowcami do produkcji tych tłuszczów są nasiona kukurydzy, sezamu, lnu, rzepaku, kapusty abisyńskiej, maku, słonecznika, soi, orzechów ziemnych oraz owoce oleiste (oliwka i palma oleista). Olej surowy otrzymuje się przez tłoczenie na prasach i ekstrakcję za pomocą odpowiedniego rozpuszczalnika organicznego. Większość tłuszczów roślinnych (oleje) jest płynna w stanie naturalnym. Można je przeprowadzać w stan stały przez wysycenie wiązań czyli przyłączenie wodorów do wiązań podwójnych między węglami w nienasyconych kwasach tłuszczowych (uwodornienie). Czysty, utwardzony olej naturalny to np. ceres.

Margaryna jest mieszaniną utwardzonych tłuszczów roślinnych z dodatkiem różnych składników: oleju, oliwy, soli, mleka, jogurtu i witamin. Producent stara się upodobnić margarynę do masła pod względem smaku, zapachu, barwy i zawartości witamin.

### **Właściwości tłuszczów**

Tłuszcze są nierozpuszczalne w wodzie, natomiast łatwo rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych (benzen, chloroform, aceton, eter). Mają one zdolność tworzenia z wodą emulsji tj. drobnej zawiesiny w wodzie. Emulsją tłuszczu i innych związków chemicznych z wodą jest np. mleko czy majonezy. Tłuszcze są lżejsze od wody (gęstość  $< 1 \text{ g/cm}^3$ ) i zbierają się na powierzchni cieczy. Łatwo chłoną obce zapachy. Tłuszcze ulegają utlenieniu i częściowej hydrolizie pod wpływem światła, temperatury, wody i drobnoustrojów.

Jelczenie tłuszczu jest procesem złożonym. Następuje oksydacja, pojawiają się nadtlutki i hydronadtlenki a następnie zachodzi hydroliza. Hydroliza, to rozpad tłuszczu na kwas tłuszczowy i glicerol. Podczas tych procesów następuje zmiana barwy, zapachu i smaku. Zjełczałe tłuszcze są pozbawione witamin A i E i działają szkodliwie na organizm. Tłuszcze należy przechowywać

w niskiej temperaturze, bez dostępu powietrza, wilgoci i światła. Obecność wody sprzyja procesom utleniania (powstają szkodliwe nadtlenki) i jęczenia. Dlatego w praktyce dodaje się antyutleniacze, które hamują te szkodliwe procesy.

Tłuszcze są rozpuszczalnikami wielu substancji w tym witamin A, D, E, K niezbędnych do życia. Mają one wartość sycącą, gdyż hamują czynności wydzielnicze żołądka i pokarm przebywa w nim dłużej powodując późniejsze występowanie uczucia głodu. Wysoka wartość energetyczna tłuszczów umożliwia dostarczenie organizmowi odpowiedniej ilości energii. Strawność tłuszczów związana jest z ich konsystencją. Bardziej strawne są tłuszcze o niższej temperaturze topnienia, występujące w postaci zemulgowanej (np. masło). Tłuszcze nadają potrawom wartości smakowe. Należy je jednak spożywać z umiarem, gdyż nadmierna wartość energetyczna pożywienia może doprowadzić do otyłości oraz wielu innych chorób np. układu krążenia, cukrzycy, miażdżycy, a nawet nowotworów. Zbyt mała ilość tłuszczów w pożywieniu jest również niekorzystna dla organizmu, gdyż są one materiałem energetycznym oraz źródłem NNKT i witamin. To może powodować takie choroby jak zmniejszenie odporności na infekcje, awitaminozę, nieodpowiedni wzrost ciała itp.

### **Charakterystyka tłuszczów**

W zależności od technologii produkcji tłuszcze dzielimy następująco:

- tłuszcze naturalne;
- tłuszcze pełne przetworzone;
- emulsje tłuszczowe.

**Tłuszcze naturalne** są wydobyte z surowca bez dodatkowej obróbki technologicznej (smalec, oleje). Tłuszcze rafinowane są produktami otrzymanymi w wyniku pełnego oczyszczenia.

**Tłuszcze pełne przetworzone** znajdują zastosowanie w przygotowaniu potraw (smażenie, pieczenie). Mają konsystencję stałą lub półpłynną i w ich skład wchodzi ciekłe i utwardzone oleje roślinne bądź zwierzęce. Tłuszcze kuchenne powinny być pozbawione kwasów wielonienasyconych. Tłuszcze piekarskie (np. sawa, specjał) zwane szorteningami są wyrabiane z olejów roślinnych ciekłych i utwardzonych oraz z tłuszczów zwierzęcych (smalec, tran). Tłuszcze cukiernicze charakteryzują się różnym składem i cechami fizycznymi w zależności od przeznaczenia.

**Emulsje tłuszczowe** są to mieszaniny dwóch nie mieszających się i nierozpuszczalnych w sobie cieczy, tworzących niejednorodny układ w postaci zawiesiny kropelek jednej cieczy rozproszonej w drugiej. Aby układ taki był trwały, niezbędna jest obecność trzeciej substancji, czyli emulgatora utrwalającego taki układ.

**Masło** jest emulsją tłuszczu (82,5%) otrzymanego z mleka krowiego w wyniku zmaślenia śmietanki (kwaśnej lub słodkiej) i wody. Masło jest tłuszczem pochodzenia zwierzęcego. Zawiera łatwo strawny tłuszcz, duże ilości witaminy A, karotenoidów oraz witaminę D i E (pochodzenia naturalnego). Niestety, masło w swoim składzie zawiera również nasycone kwasy tłuszczowe oraz cholesterol i jest produktem wysokoenergetycznym. Barwa masła zależy od zawartości beta-karotenu. Jego zawartość jest związana ze sposobem żywienia krów, których mleko jest używane do produkcji masła. Latem, gdy zwierzęta są karmione zieloną, świeżą paszą, masło przybiera intensywny kremowo-żółty kolor.

**Margaryna** (tłuszcz pochodzenia roślinnego) jest emulsją zawierającą od 40% do 80% tłuszczu. W jej skład wchodzi w różnych proporcjach oleje ciekłe, zawierające kwasy tłuszczowe nienasycone, w tym niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe (NNKT) oraz tłuszcze stałe, zawierające kwasy tłuszczowe nasycone (NKT) oraz ewentualnie izomery trans. Dlatego też im więcej jest w margarynie oleju ciekłego, tym jest ona zdrowsza. Margaryny twarde (kostkowe) zawierają w porównaniu z margarynami miękkimi, zdecydowanie większe ilości niekorzystnych dla zdrowia izomerów trans. NNKT zawarte w dużych ilościach w tłuszczach roślinnych są korzystniejsze dla organizmu, pozytywnie oddziałują na poziom cholesterolu we krwi oraz jej krzepliwość (obniżenie rozwoju miażdżycy, a tym samym chorób serca), a także chronią przed powstaniem i hamują wzrost guzów sutka i gruczołu krokowego. Margaryny są wzbogacane w witaminy A, D, E rozpuszczalne w tłuszczach (naturalnie występujące w maśle). Dobre margaryny cechami sensorycznymi przypominają masło.

### **Masło czy margaryna w diecie człowieka ?**

Według konsensusu ustalonego przez specjalistów, dzieciom poniżej trzeciego roku życia, w okresie intensywnego rozwoju organizmu (duże zapotrzebowanie energetyczne) zaleca się smarowanie pieczywa wyłącznie masłem. Dzieciom do lat 7 należy podawać masło ze względu na naturalnie występujące w nim witaminy A i D oraz brak izomerów trans, powstających podczas utwardzania olejów. Kobiety ciężarne i karmiące również nie powinny spożywać tłuszczów zawierających izomery trans, które mają działanie uszkodzające

plód i mogą powodować niską masę niemowląt po urodzeniu. Dorośli i młodzież, przy braku zdrowotnych przeciwwskazań zmuszających do ograniczenia cholesterolu, również mogą okazjonalnie spożywać masło.

W diecie osób dorosłych żywieniowcy zalecają stosowanie margaryny, zwłaszcza margaryn miękkich (kubkowych) o bardzo niskiej zawartości izomerów trans i kwasów tłuszczowych nasyconych oraz wysokiej zawartości kwasów nienasyconych (w tym NNKT). Dostępne są margaryny bez dodatku mleka, zalecane osobom uczulonym na białko zwierzęce lub osobom z nadwagą.

Obecnie na rynku pojawiły się margaryny zawierające w swoim składzie sterole roślinne, które intensywnie obniżają poziom cholesterolu w organizmach. Nie są zalecane jednak do spożycia przez osoby z prawidłowym poziomem cholesterolu w organizmie, ponieważ mogą prowadzić do spadku jego poziomu poniżej wymaganego minimum.

## Metody badania tłuszczów

- 1) **metody ilościowe** oznaczania zawartości tłuszczu w produktach spożywczych dzieli się na ekstrakcyjno-wagowe, ekstrakcyjno-refraktometryczne i objętościowe (butyrometryczne);
- 2) **metody fizyczne** badania tłuszczów polegają na wyznaczeniu gęstości, temperatury topnienia, temperatury krzepnięcia, współczynnika załamania światła;
- 3) **badania organoleptyczne** jakości tłuszczu mają na celu określenie smaku i świeżości produktu.

Zepsucie tłuszczów może zachodzić w trakcie ich dłuższego przechowywania. Wyróżniamy:

- *złojowacenie* objawiające się jełkim smakiem i zapachem; jest to polimeryzacja i kondensacja nienasyconych wiązań na skutek działania tlenu, wody, światła; efektem jest podwyższenie się temperatury topnienia i średniego ciężaru cząsteczkowego;
- *skwaśnienie* spowodowane jest uwolnieniem się glicerydów, wolnych kwasów tłuszczowych oraz rozpadem kwasów tłuszczowych na kwasy karboksylowe o krótszych łańcuchach pod wpływem mikroorganizmów i warunków zewnętrznych;
- *jęłczenie nadtlenkowe* to przyłączenie tlenu do wiązań nienasyconych z utworzeniem nadtlenków pod wpływem światła i działania tlenu;

- *jętczenie aldehydowe i ketonowe* związane jest z rozkładem glicerydów i powstaniem metyloketonów i epialdehydów.

W celu określenia stopnia i rodzaju zepsucia danego tłuszczu wprowadzono wskaźniki: liczba kwasowa, zmydlenia, estrowa, jodowa, nadtlenkowa, wskaźniki TBA, próby Kreisa i inne. Do pełnej charakterystyki danego tłuszczu potrzebne jest określenie wszystkich składników. Ponadto powinno się oznaczać skład kwasów tłuszczowych, w danym tłuszczu, który zależy od wielu czynników (cechy genetyczne, kinetyczne, paszowe itp.).

## Wykonanie ćwiczenia

- 1) Wyznaczenie krzywej kinetycznej ubytku masy wybranego tłuszczu za pomocą wagosuszarki i określenie zawartości wody w tym produkcie. Postępowanie należy przeprowadzić według wskazanej przez asystenta instrukcji obsługi wagosuszarki.
- 2) Określenie zawartości wody w tłuszczu poprzez rozbijanie emulsji tłuszcz-woda:

Zważyć dwie puste próbówki i nałożyć wskazany przez asystenta produkt tłuszczowy.

Zważyć ponownie obydwie próbówki.

Roztopić produkt w temperaturze około 100<sup>0</sup>C na łaźni wodnej, delikatnie mieszając w celu lepszego rozdzielenia emulsji.

Włożyć próbówkę do łaźni chłodzącej (woda + lód).

Oddzielić fazę wodną i zważyć pozostałość.

## Opracowanie wyników

- 1) Odczytać z krzywej kinetycznej otrzymanej za pomocą wagosuszarki, procentową zawartość ubytku wody w próbce tłuszczu, wyznaczyć szybkości ubytku wody w produkcie tłuszczowym w określonych przedziałach czasowych.
- 2) Omówić krzywą kinetyczną ubytku wody w tłuszczu.
- 3) Porównać procentową zawartość wody w badanym tłuszczu otrzymaną za pomocą wagosuszarki z zawartością podaną na opakowaniu oraz otrzymaną przez rozbijanie emulsji tłuszcz – woda metodą termiczną.

- 4) Omówić otrzymane wyniki pod względem funkcji tłuszczu jako produktu spożywczego.

### **Literatura uzupełniająca**

1. Sikorski Z.,E., *Chemia żywności*, WNT Warszawa, 2002.
2. Krełowska-Kułas M., *Badanie jakości produktów spożywczych*, PWE Warszawa, 1993.
3. PN-92/ A-86907 „*Margaryna –wspólne wymagania i badania*”.
4. Ustawa z dnia 11.V.2001 r. *o warunkach zdrowotnych żywności i żywienia*.
5. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 27. XII.2000 r. *w sprawie wykazu dopuszczalnych ilości substancji dodatkowych i innych substancji obcych dodawanych do środków spożywczych lub używek, a także zanieczyszczeń, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub używkach*.
6. Gawęcki J., *Żywność człowieka. Podstawy nauki i żywienia*, PWN 2003.
7. Stauffer C.E., *Emulgatory*, WNT, Warszawa 2001.
8. Pijanowski E., Dłużewski M., Dłużewska A., Jarczyk A., *Ogólna technologia żywności*, WNT Warszawa, 2000.
9. Świdorski F., *Żywność wygodna i funkcjonalna*, WNT Warszawa, 1999.
10. Kołożyn-Krajewska D., Sikora T., *Towaroznawstwo żywności*, Wyd. Szkolne i Pedagogiczne W-wa, 1999.
11. Kopta A., Łuszczki B., *Technologia gastronomiczna z towaroznawstwem*, WSiP Warszawa, 1998.
12. Małecka M., Pachotek B., *Ocena jakości wybranych produktów spożywczych i wody*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań, 2001.

# OCENA JAKOŚCI WYBRANYCH PRODUKTÓW PRZEMYSŁU FERMENTACYJNEGO

## Cel ćwiczenia

Określenie mocy wybranego napoju alkoholowego metodą piknometryczną oraz za pomocą alkoholomierza, zbadanie wybranych właściwości fizykochemicznych mieszaniny alkohol - woda (np. kontrakcja, gęstość, temperatura mieszania) oraz analiza jakości wybranych napojów metodą organoleptyczną.

## Wprowadzenie

### Alkohol etylowy

Podstawowe produkty przemysłu fermentacyjnego to spirytusy, wina, piwa i wódki. Produkty te zawierają alkohol etylowy, który otrzymuje się w wyniku fermentacji alkoholowej:



Drożdże przekształcają monosacharydy (cukry proste) w alkohol etylowy i dwutlenek węgla. Rzeczywisty przebieg fermentacji jest złożony, wieloetapowy i w jego wyniku powstają również inne substancje uboczne. Bezpośredniej fermentacji można poddać surowce zawierające monosacharydy lub disacharydy (dwucukry). Są one obecne np. w sokach owocowych, roztworach sacharozy lub moszczach. Ten sposób postępowania charakterystyczny jest dla winiarstwa i gorzelnictwa melasowego. Polisacharydy (wielocukry, np. skrobia) trzeba najpierw poddać hydrolizie do monosacharydów lub disacharydów np. pod wpływem odpowiednich enzymów. Jest to tzw. scukrzanie, które stosuje się w piwowarstwie oraz w gorzelnictwie ziemniaczanym i zbożowym.

Zawartość alkoholu etylowego w zacierach, brzeczkach nie jest zbyt wysoka. Wysokoprocentowe napoje alkoholowe (winiaki i inne wódki naturalne oraz spirytus), otrzymuje się w wyniku destylacji, bądź dodawania alkoholu do sfermentowanego produktu.



**Spirytus** jest to wodny stężony roztwór alkoholu etylowego zawierający, zależnie od gatunku, mniejszą lub większą ilość zanieczyszczeń. Zanieczyszczenia te są głównie produktami ubocznymi fermentacji, szkodliwymi dla zdrowia.

Do produkcji spirytusu wykorzystuje się różne surowce pochodzenia roślinnego. Pierwsza grupa surowców, to surowce zawierające polisacharydy. Należą do niej przede wszystkim surowce zawierające skrobię: bulwy ziemniaka, ziarna zbóż (żyta, jęczmienia, pszenicy, owsa, prosa, kukurydzy i ryżu), surowce odpadowe (wycierki ziemniaczane, odpady krochmalnictwa, zanieczyszczone lub pozaklasowe mąki, kasze i otręby). Do tej grupy zalicza się również drewno i odpadki przemysłu drzewnego, miął torfowy i inne odpadki zawierające celulozę.

Druga grupa surowców to surowce zawierające monosacharydy. Zalicza się do nich melasę, buraki cukrowe i pastewne, trzcinę cukrową, marchew, świeże i suszone owoce, odpady przetwórstwa owocowego, przetwory owocowe nie nadające się do bezpośredniego spożycia.

W Polsce podstawowymi surowcami do produkcji spirytusu są ziemniaki, melasa oraz zboża (przede wszystkim żyto). Surowce te są przerabiane w gorzelniach na spirytus surowy. Obok spirytusu surowego otrzymuje się również bardzo duże ilości wywaru, tj. pozostałości po odparowaniu alkoholu etylowego z przefermentowanych zacierów. Wywar ten zawiera łatwo przyswajalne związki białkowe oraz związki nieorganiczne, dlatego też stanowi cenną paszę dla bydła.

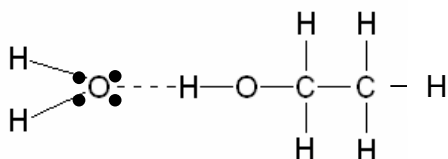
Surowy spirytus poddawany jest procesowi rektyfikacji (wielokrotnej destylacji), gdyż nie nadaje się do bezpośredniego spożycia ze względu na znaczną zawartość zanieczyszczeń oraz niekorzystne walory smakowo – zapachowe. Celem rektyfikacji jest oddzielenie w jak największym stopniu alkoholu etylowego od produktów ubocznych. W procesie rektyfikacji wykorzystuje się różnicę temperatur wrzenia wody, alkoholu etylowego i substancji zanieczyszczających.

W Polsce otrzymuje się cztery gatunki spirytusu rektyfikowanego: zwykły, wyborowy, luksusowy i techniczny. Trzy pierwsze rodzaje mają zastosowanie przy produkcji wódek czystych i gatunkowych. Spirytusy rektyfikowane powinny być bezbarwne, klarowne, bez osadów, zawiesin i zanieczyszczeń obcymi ciałami. Według wymagań jakościowych spirytus wyborowy i luksusowy powinien posiadać smak i zapach czystego alkoholu etylowego, bez wyczuwalnego zapachu i posmaku wywołanego ubocznymi produktami fermentacji lub innymi substancjami obcymi. Smak spirytusu luksusowego powinien

być bardzo łagodny. W przypadku spirytusu rektyfikowanego zwykłego dopuszcza się słabo wyczuwalny zapach ubocznych produktów fermentacji.

## Wódki

**Wódki czyste** są napojami alkoholowymi uzyskanymi przez wymieszanie w odpowiednim stosunku spirytusu rektyfikowanego (zwykłego, wyborowego lub luksusowego) z wodą i uszlachetnienie otrzymanej mieszaniny. Zmieszanie alkoholu z wodą jest procesem egzotermicznym (wydziela się ciepło). Jest to związane z rozrywaniem się wiązań wodorowych występujących w cząsteczkach wody i alkoholu. Wiązanie wodorowe (rys. 4.1) to oddziaływanie między wolną parą elektronową atomu bardziej elektroujemnego i atomem wodoru posiadającym cząstkowy ładunek dodatni.



Rys. 4.1. Wiązanie wodorowe

Po zmieszaniu wody z alkoholem etylowym, cząsteczki wody zajmują wolne przestrzenie między cząsteczkami alkoholu powodując zmniejszenie objętości molowej mieszaniny. Zjawisko to nazywa się kontrakcją. W trakcie tego procesu wydzielą się ditlenek węgla w wyniku jego zmniejszonej rozpuszczalności w mieszaninie alkohol – woda w porównaniu do rozpuszczalności w wodzie.

W zależności od użytego spirytusu rozróżnia się:

- wódkę czystą,
- wódkę czystą zwykłą,
- wódkę czystą wyborową,
- wódkę czystą luksusową,
- wódkę czystą mieszaną.

**Wódki gatunkowe** wytwarza się z wielu surowców stosowanych w różnych zestawieniach i proporcjach, w celu nadania pożądanego aromatu, smaku, zabarwienia i konsystencji. Charakteryzują się one bardziej złożonym składem chemicznym niż wódki czyste. Poszczególne wódki gatunkowe posia-

dają odmienne cechy organoleptyczne, wykazują znaczne wahania stężeń alkoholu (od 25% do 75%). Omówione zostaną następujące gatunki:

**wódka gatunkowa wytrawna** o mocy 30-50% obj. alkoholu etylowego, zawierająca do 5% ekstraktu ogólnego, np. jarzębiak, klubowa, mazowiecka żytnia, żubrówka,

**wódka gatunkowa półwytrawna** o mocy 30-45% obj. alkoholu etylowego i o 5-12% zawartości ekstraktu, np. pomarańczówka gorzka, wiśniówka wytrawna,

**wódka gatunkowa półsłodka** o mocy 30-45% obj. alkoholu etylowego i o 5-22% zawartości ekstraktu ogólnego, np. miętówka, poznańska gorzka, żołądkowa gorzka,

**wódka gatunkowa słodka** o mocy 30-45% obj. alkoholu etylowego i o 22-35% zawartości ekstraktu ogólnego, np. krupnik, porterówka, ratafia,

**likier** to napój alkoholowy słodki o zawartości ekstraktu ogólnego powyżej 33% oraz mocy 25-45% obj. alkoholu etylowego,

**krem** to napój alkoholowy o półpłynnej konsystencji, w którym zawartość ekstraktu ogólnego wynosi powyżej 40% oraz mocy 18-25% obj. alkoholu etylowego,

**wódka naturalna gatunkowa** wytworzona ze spirytusu surowego uszlachetnionego, owocowego (winiak, koniak, śliwowica, wódka typu calvados), zbożowego (starka, whisky), rumu z dodatkiem lub bez dodatku: spirytusu rektyfikowanego, dodatków aromatyczno-smakowych oraz wody,

**wódka naturalna mieszana** sporządzona ze spirytusu rektyfikowanego z dodatkiem spirytusu surowego uszlachetnionego w ilości nie mniejszej niż 10% lub rumu w ilości nie mniejszej niż 5% oraz dodatków aromatyczno-smakowych i wody,

**gin**, inaczej jałowcówka, bezbarwny alkohol produkowany z jęczmienia i żyta, przyprawiany jagodami jałowca, kolendrą, skórką z cytryny, anyżem, kminem i innymi dodatkami, destylowany dwukrotnie i rozcieńczany wodą do zakresu 38 – 45% obj. alkoholu etylowego,

**rum** produkowany z odpadów trzciny cukrowej (prekursor - Wyspy Karaibskie), dojrzewa odpowiednio długo w drewnianych beczkach, gdzie nabiera barwy; biały rum leżakuje najpierw w beczkach jesionowych, a potem w pojemnikach ze stali szlachetnej,

**tequila** produkowana jest w postaci dwóch odmian: bezbarwnej oraz o barwie słomkowej, dojrzewającej w beczkach (45% obj. alkoholu etylowego); wytwa-

rzana z gatunku agawy, osiągającej dojrzałość po 10 latach (Ameryka Środkowa, Meksyk),

**whisky** - otrzymuje się przez leżakowanie nie rektyfikowanych spirytusów zbożowych (jęczmiennych) w beczkach dębowych, co nadaje charakterystyczny smak; najstarszą szkocką odmianą jest Malt Whisky leżakowana w hiszpańskich kadziach do sherry, dzięki czemu nabiera intensywnej barwy; Okres leżakowania - trzy do dwunastu lat;

**whiskey** to whisky produkowana w USA, Kanadzie i Irlandii; najstarszym gatunkiem whiskey w USA jest Rye Whiskey produkowana głównie z żyta; surowcem do produkcji irlandzkiej whiskey (Irish Whiskey) jest pszenica, owies, żyto; destylowana trzy razy, musi dojrzewać co najmniej trzy lata,

**koniak** to trunek produkowany z destylacji wina (destylacja dwukrotna) i leżakowany w beczkach z drewna dębowego, co nadaje mu ciemną barwę; po pierwszej destylacji zawiera ok. 30% obj. alkoholu, zaś po drugiej zawartość alkoholu wynosi ok. 70%obj.; nazwa pochodzi od miasta Cognac (południowo – zachodnia Francja) i tylko napitek z tego dokładnie określonego w przepisach prawnych regionu może być sprzedawany pod nazwą koniak,

**winiak** otrzymywany w wyniku destylacji win owocowych produkowanych w Polsce; otrzymane destylaty leżakuje się w beczkach dębowych,

## Wino

Wino jest najstarszym napojem alkoholowym. Proces produkcji wina można podzielić na etapy: przygotowanie moszczu do fermentacji, fermentacja, leżakowanie i rozlew wina. Fermentacja musi być przeprowadzona prawidłowo przy użyciu czystych kultur drożdżowych. Młode wino poddaje się dojrzewaniu w czasie którego wykształca się bukiet wina.

W zależności od **pochodzenia** wyróżnia się m. in. wina francuskie, hiszpańskie, węgierskie, bułgarskie, rumuńskie. W zależności od **barwy** wina dzieli się na: białe, czerwone, różowe. Te ostatnie są mieszaniną win białych i czerwonych. W zależności od zawartości **cukru** i **alkoholu** rozróżnia się wina:

- stołowe wytrawne, 9-11% obj. alkoholu i do 2% cukru;
- stołowe półwytrawne, 10-12 % obj. alkoholu i 2-4% cukru;
- deserowe półsłodkie, 11-13% obj. alkoholu i 4-6% cukru;
- deserowe słodkie, 12-15% obj. alkoholu i 6-12% cukru;
- deserowe bardzo słodkie, 14-18 % obj. alkoholu i powyżej 12% cukru.

Zależnie od jakości, wino dzieli się na różne klasy. Do najniższej należą proste wina stołowe.

Napoje winne można podzielić następująco:

**wina owocowe** powstałe z fermentacji alkoholowej świeżych owoców pestkowych, ziarnkowych i jagodowych, z ewentualnym dodatkiem sacharozy, wody lub spirytusu,

**wina aromatyzowane gronowe** lub owocowe będące napojami otrzymanymi z win gronowych lub owocowych z dodatkiem spirytusu,

**miody pitne** będące napojami uzyskiwanymi w procesie fermentacji alkoholowej wodnego roztworu miodu naturalnego (brzezki miodowej) lub miodu rozcieńczonego sokiem owocowym z ewentualnym dodatkiem ziół aromatyzowanych i przypraw korzennych,

**napoje winopochodne** różniące się od win i miodów pitnych udziałem soków owocowych lub naturalnego miodu w roztworach poddanych fermentacji alkoholowej,

**napoje niskoalkoholowe**, wytwarzane metodą częściowej fermentacji soków owocowych lub gronowych albo w wyniku częściowego lub całkowitego usunięcia alkoholu z win gronowych,

**wina musujące** otrzymywane z wina lub soku przez fermentację w pojemniku zamkniętym, zawierające naturalny ditlenek węgla, który przy otwieraniu butelki uchodzi i powoduje pienienie się napoju; wina te określa się mianem win szampańskich,

**szampan** to rodzaj wina musującego produkowany z winogron pochodzących z rejonu Francji o nazwie Champagne; winogrona tłoczy się krótko po ich zbiorze i poddaje kilkudniowej fermentacji w beczułkach do szampana; następnie wykonuje się tzw. kupażowanie, czyli mieszanie wielu gatunków gotowego wina z różnych roczników i regionów, w różnych ilościach i z różnie położonych winnic; po zakończeniu komponowania wino zadaje się drożdżami oraz dodaje cukier (sacharozę) i rozlewa do butelek, które ustawia się szyjką do dołu na pochyłych stelażach i codziennie lekko obraca, zaś gromadzący się na korku osad systematycznie się usuwa; szampan poddawany jest leżakowaniu przez kilka miesięcy,

**wina gazowane** otrzymuje się przez nasycenie mechaniczne wina ditlenkiem węgla,

## Piwo

Piwo otrzymuje się z brzezki słodowej poprzez fermentację pod wpływem działania drożdży piwowarskich i enzymów. Jest to napój orzeźwiający, przyjemny w smaku i dobrze gasi pragnienie. **Głównymi surowcami do produkcji piwa są:** woda, cukier, drożdże, szyszki chmielu, jęczmień. Od jakości wody w dużym stopniu zależy jakość piwa.

### Produkcję piwa można podzielić na trzy zasadnicze etapy:

- przygotowanie słodu,
- warzenie brzezki,
- fermentację.

Do słodu dodaje się często surowce skrobiowe niesłodowane np. płatki jęczmienne i ryż. Dodatek ryżu obniża zabarwienie piwa, ale zwiększa jego pienistość i wpływa korzystnie na właściwości smakowe. W zależności od rodzaju piwa (jasne lub ciemne) stosuje się odpowiedni rodzaj słodu. Do produkcji piw jasnych stosuje się jasny sód typu pilzneńskiego, natomiast do piw ciemnych stosuje się ciemny sód typu monachijskiego.

Zależnie od użytych drożdży, piwa można podzielić na piwa górnej i dolnej fermentacji. Piwa górnej fermentacji są najbardziej rozpowszechnione w Wielkiej Brytanii, Niemczech, Belgii oraz północnej Francji. Zarówno piwa górnej jak i dolnej fermentacji dzielą się na jasne i ciemne.

Najważniejszymi cechami jakościowymi piwa, będącymi podstawą do oceny organoleptycznej są: smak, zapach, pienistość, klarowność, zabarwienie. Również poddaje się ocenie informacje zawarte na etykiecie opakowania piwa.

**Smak** – określone rodzaje piwa wykazują swoisty smak o różnym natężeniu goryczki chmielowej. W piwie jasnym przeważa goryczka chmielowa, natomiast piwa ciemne są słodsze. Smak piwa ocenia się na podstawie zetknięcia się piwa z kubkami smakowymi umiejscowionymi na języku. Zmysł węchu powinien być wyłączony przy tej ocenie (zatkany nos).

**Zapach** – ocenę zapachu przeprowadza się bezpośrednio po nalaniu piwa do szklanki. Każdy typ piwa powinien wykazywać właściwy, charakterystyczny aromat.

**Pienistość** ocenia się po 1min od chwili rozlania piwa do naczyń, określając wielkość pęcherzyków gazu i trwałość piany. Trwałość piany wyraża się w minutach, licząc czas od wiania piwa do naczynia do pojawienia się gładkiej powierzchni. Piana piwa powinna charakteryzować się odpowiednią gęstością, trwałością i przyczepnością do ścianek naczynia. Pienistość jest dobra, gdy po

1 min od chwili rozlania schłodzonego piwa z wysokości 20 cm od dna naczynia piana ma wysokość około 2 cm i nie zanika w ciągu kilku minut.

**Klarowność** stanowi bardzo ważną cechę zewnętrzną piwa. Piwo w pełnej klarowności ostro załamuje światło i odznacza się tzw. połyskiem. W przypadku piw jasnych połysk powinien być bursztynowy, bez innych odcieni. Pewne gatunki piw mogą być lekko matowe i nie wykazują pełnej klarowności. Mogą nawet zawierać na dnie butelki osad drożdży.

**Zabarwienie** – barwa piwa zależy od jakości słodu, chmielu, rasy drożdży oraz gotowania brzezki z chmielem, a w przypadku piw ciemnych od dodatku słodów specjalnych (barwiących lub karmelowych). Na barwę piwa jasnego ma bardzo duży wpływ skład chemiczny wody. Barwa piwa powinna być zawsze czysta i równomierna, a poszczególne rodzaje i gatunki mogą wykazywać charakterystyczny odcień. Piwa jasne mają zabarwienie od słomkowożółtej do złocistej, natomiast piwa ciemne od ciemnobrunatnej do prawie czarnej.

## Wady piwa

**Wady smaku i zapachu** są bardzo liczne i mogą powstawać w czasie produkcji oraz przechowywania piwa. **Smak cierpkawo – gorzki** może być spowodowany użyciem starego chmielu, twardej wody oraz utlenieniem piwa. **Smak chlebowy** powstaje często przy pasteryzacji i jest wyraźniejszy podczas dłuższego przechowywania. Smak i zapach drożdży jest poważną wadą piwa. Jego przyczyną mogą być stare, zdegenerowane lub pyliste drożdże. Smak ten wywołują pewne drożdże dzikie. **Smak i zapach pleśniowy lub piwniczny** pochodzi najczęściej z powietrza, rzadziej ze spleśniałych surowców. Niekiedy jest wywoływany przez rozwój pleśni na korkach używanych do zamykania butelek. Smak metaliczny wywołany jest nadmierną zawartością metali i wiąże się on z powstawaniem zmętnień. Przyczyną powstawania tego smaku może być skład chemiczny wody oraz bezpośredni kontakt piwa z cynowymi lub żelaznymi częściami aparatury, nie pokrytymi warstwą izolacyjną. Smak ten nadają również piwu nowe, aluminiowe zbiorniki leżakowe. **Smak smoły** może być wywołany użyciem niewłaściwej masy służącej do smołowania beczek, nie przewietrzaniem ich przed napełnianiem bezpośrednio po smołowaniu. **Smak „światła”** występuje w piwie wystawionym na działanie promieni słonecznych. Jest on bardzo nieprzyjemny i prawdopodobnie spowodowany merkaptanami i siarkowodorem, powstałym w wyniku fotochemicznej redukcji związków azotowych, zawierających grupy –SH. **Smak i zapach kwaśny** występuje w przypadku zakażenia brzezki lub piwa bakteriami kwasu mlekowego, octowego lub dzikimi drożdżami.

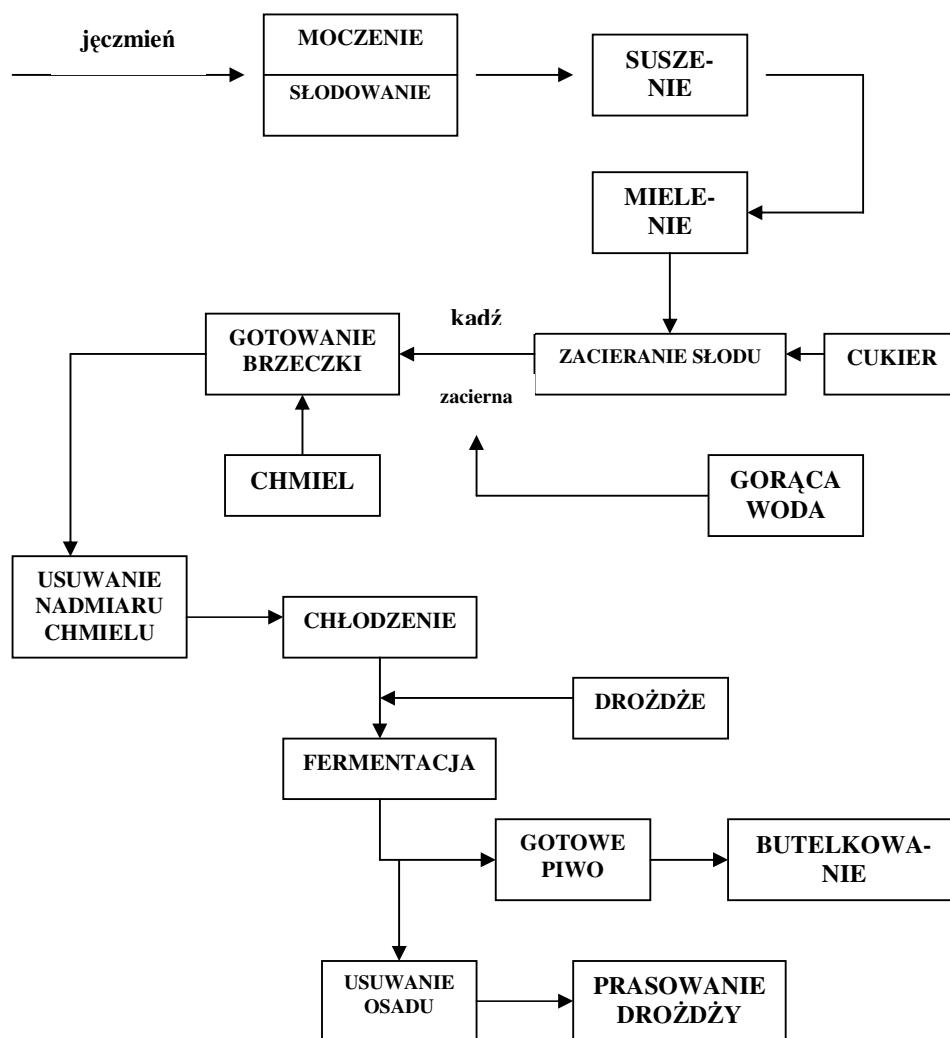
**Wady pienistości** polegają na zbyt małej objętości i trwałości piany oraz niewłaściwej jej strukturze. Brak piany występuje w przypadku ulotnienia się CO<sub>2</sub> z nieszczelnych naczyń. Na pienistość wpływa także szybkość wydzielania CO<sub>2</sub>. W przypadku piw przesyconych CO<sub>2</sub> lub piw, w których nie jest on dostatecznie związany przez związki koloidowe, piana przelewa się zaraz po otwarciu butelki. Takie piwa nazywa się „dzikimi”.

**Zmętnienie piwa** może być spowodowane przyczynami fizykochemicznymi i biologicznymi. Do pierwszej grupy należą przede wszystkim **zmętnienia koloidowe** (związki białkowe, dekstryny, substancje goryczkowe i garbnikowe, związki pektynowe i inne). Temperatura, odczyn środowiska, obecność różnych jonów wpływa na koagulację i wytrącanie się koloidów. Pewne zmętnienia występują bezpośrednio po rozlewie. Należą do nich: **zmętnienia białkowe** wywołane przez koagulację wysokocząsteczkowych białek, **zmętnienia metalowo – białkowe** spowodowane obecnością metali, „**zimne zmętnienia**” spowodowane kompleksami garbnikowo–białkowymi powstającymi po pewnym czasie przechowywania piwa. Po ogrzaniu piwa zmętnienie to znika.

**Zmętnienia biologiczne** wywołane są przez różne drobnoustroje. W normalnym piwie szereg drobnoustrojów nie może się rozwijać ponieważ: pH piwa jest za niskie, zawartość alkoholu etylowego uniemożliwia rozwój bakterii termofilnych, niedostateczna ilość tlenu uniemożliwia rozwój pleśni.

**Wady barwy** to niewłaściwe zabarwienie piwa wynikające z wadliwego przeprowadzenia procesów technologicznych, z zastosowania chmielu złej jakości lub z nieodpowiedniego składu chemicznego wody.





Rys. 4.2. Schemat produkcji piwa

## Jakość napoju alkoholowego

Jakość określa się na podstawie badań laboratoryjnych i organoleptycznych. Badania laboratoryjne obejmują oznaczanie mocy oraz oznaczanie zanieczyszczeń zawartych w spirytusie rektyfikacyjnym, użytym do przygotowania napoju alkoholowego. Badania organoleptyczne polegają na dokonaniu oceny na podstawie wrażeń odbieranych za pomocą zmysłów: wzroku, węchu, słuchu, smaku i dotyku.

**Metody organoleptyczne** są metodami szybkimi i charakteryzują się małym zużyciem materiałów oraz prostotą wykonania badań. Stosuje się je na dużą skalę w zakładach produkcyjnych i laboratoriach badawczych. W ramach

metod organoleptycznych różni się ocenę organoleptyczną oraz analizę sensoryczną.

**Ocena organoleptyczna** jest to badanie cech organoleptycznych za pomocą zmysłów poszczególnych osób. Może być dokonana przez każdego konsumenta. Cechy organoleptyczne są to wrażenia, jakie powstają w ludzkiej świadomości pod wpływem bodźców zewnętrznych odbieranych przez narządy zmysłów. W celu uzyskania mierzalnych wyników oceny organoleptycznej stosuje się punktową ocenę jakości towaru. Polega ona na wyrażeniu przy ocenie jakości towaru jego cech jakościowych, ocenianych organoleptycznie w punktach, stosownie do przyjętej skali. Do porównywania natężeń cech jakościowych ocenianych organoleptycznie stosuje się różne skale 5-, 10-, 100 punktowe.

**Analiza sensoryczna** jest pomiarem cech organoleptycznych w standaryzowanych warunkach, zapewniających dokładność i powtarzalność wyników, dokonana przez zespół (co najmniej dwóch) osób o uprzednio sprawdzonej i odpowiednio dużej wrażliwości sensorycznej. Aby przeprowadzone badania były miarodajne, Międzynarodowa Organizacja Standaryzacji (ISO) wprowadziła szereg norm dotyczących analizy sensorycznej. Najważniejszym etapem analizy sensorycznej jest wybór osób uczestniczących w badaniu, pod kątem wrażliwości sensorycznej.

**Wrażliwość sensoryczna** to zdolność odczuwania (odbierania) bodźców zewnętrznych za pomocą zmysłów. Aby bodziec wywołał wrażenie zmysłowe, musi osiągnąć pewien poziom, zwany progiem wrażliwości sensorycznej.

**Próg wrażliwości sensorycznej** jest to najmniejsze dostrzegalne wrażenie zmysłowe, wywołane bardzo słabym bodźcem. Im niższy jest próg wrażliwości sensorycznej, tym większa jest wrażliwość sensoryczna.

Oceny sensoryczne mogą być prowadzone przez trzy typy osób: **oceniających, wybranych oceniających oraz ekspertów**. Osoba bez doświadczenia, wybrana losowo do badania w analizie sensorycznej, nazywa się **oceniającym**. Drugi typ to osoby, które przeszły test wrażliwości sensorycznej i wykazały się dużą czułością i umiejętnością rozpoznawania cech organoleptycznych. **Ekspert** to taka osoba, która posiada wiedzę i doświadczenie w danej dziedzinie i jest kompetentna do wydawania opinii. W przypadku oceny napojów alkoholowych eksperci nazywani są **kiperami**. Eksperci posiadają długoterminową pamięć sensoryczną oraz często dodatkową wiedzę o określonej grupie produktów.

## Metody analizy sensorycznej

a) **Metoda wykrywania różnic** polega na wskazaniu różnicy w natężeniu pomiędzy dwoma analizowanymi próbkami. Wśród tej metody wyróżniamy:

- **Metoda parzysta** polega na tym, że każdy z oceniających otrzymuje kilka par odpowiednio zakodowanych próbek. Zadanie polega na wskazaniu w każdej parze, próbki o większej intensywności badanej cechy, np. bardziej słodką. Analiza wyników polega na stwierdzeniu, ile par zostało zidentyfikowanych prawidłowo.
- **Metoda trójkątowa** polega na przedstawieniu oceniającym za każdym razem szeregu zestawów zakodowanych trzech próbek. Możliwy jest więc układ: dwie próbki A i jedna B lub dwie próbki B i jedna A. Zadanie polega na bezbłędnym wskazaniu poszczególnych próbek. Liczba prawidłowych wskazań decyduje o wnioskach dotyczących różnic w natężeniu badanego wrażenia.
- **Metoda duo–trio** polega na podawaniu do oceny trzech próbek, przy czym jedna z nich jest oznaczona jako próbka odniesienia. Rolą oceniających jest wskazanie próbki identycznej z wzorcem.
- **Metoda „dwie z pięciu”** polega na przedstawieniu do oceny szeregu próbek pogrupowanych po pięć: dwie próbki A i trzy próbki B lub dwie próbki B i trzy próbki A. Celem jest prawidłowe wskazanie poszczególnych próbek.

b) **Metody skalowania, organometria** pozwalają na jednoczesny pomiar wielu parametrów. Do grupy tej zalicza się:

- metoda przyporządkowania określonych wielkości;
- skale dyskretne i skale liniowe;
- metody punktowe, np. ocena ogólnej jakości w skali pięciopunktowej.

c) **Metoda szeregowania (metoda kolejności)** polega na uporządkowaniu produktów wg. pewnej cechy (np. wg intensywności zapachu) i podziale na produkty lepsze i gorsze, np. „wolę produkt A niż B”.

d) **Metoda wywiadów i ankiet.**

## Wykonanie ćwiczenia

- 1) Zbadanie zjawiska kontrakcji mieszaniny alkohol-woda.

Nalać do cylindra miarowego  $x \text{ cm}^3$  alkoholu etylowego i  $y \text{ cm}^3$  wody destylowanej zgodnie z instrukcją podana przez asystenta.

Zamieszać bagietką, ocenić temperaturę mieszaniny i po 10min. odczytać jej objętość.

- 2) Oznaczanie mocy na podstawie pomiaru gęstości roztworów wodnych alkoholu etylowego za pomocą alkoholomierza, odpowiednio wyskalowanego (w % obj. alkoholu).

Zanurzyć powoli alkoholomierz w badanym roztworze tak, aby po zanurzeniu pozostawał na wysokości co najmniej 2cm nad dnem naczynia.

Po ustaleniu odczytać wskazania alkoholomierza.

- 3) Określenie mocy w procentach objętościowych metodą piknometryczną.

Zważyć suchy piknometr o pojemności  $10,00\text{cm}^3$  na wadze analitycznej.

Napełnić piknometr wodą destylowaną, włożyć kapilarę i osuszyć naczynie z zewnątrz, a następnie zważyć piknometr z wodą.

Usunąć wodę, przepłukać piknometr trzy razy niewielką ilością badanego roztworu, napełnić go pozostałą ilością roztworu i zważyć na wadze analitycznej.

Obliczyć wynik korzystając ze wzorów (4.2 i 4.3):

$$\rho_t = \frac{c - a}{b - a} + p \quad (4.2)$$

gdzie:

$$\rho_t = \rho_{20} + p \quad (4.3)$$

a oznacza masę pustego piknometru [g]; b - masa piknometru napełnionego wodą [g]; c - masa piknometru napełnionego roztworem próbki [g]; p - poprawka na gęstość wody w temp. 293K (20°C) i na ważenie w powietrzu (tabela 4.1). Odczytać moc badanego roztworu alkoholowego na podstawie gęstości w Użytkowych Tablicach Spirytusowych otrzymanych od asystenta.

**Tabela 4.1. Poprawki gęstości wody na ważenie w powietrzu**

gęstość $\rho_{20}$	poprawka p
0,6	-0,0006
0,7	-0,0009
0,8	-0,0012
0,9	-0,0015
1,0	-0,0018

4) Ocena jakości próbki metodą organoleptyczną.

Zaproponować pięć cech jakościowych dla piwa i dobrać do nich współczynniki ważkości w skali od 0 do 1 (suma współczynników ważkości = 1).

Dokonać oceny w skali od 1 do 5 dla każdej cechy, pomnożyć przez współczynnik ważkości a następnie zsumować oceny.

Wyniki przedstawić w tabeli 4.2.

**Tabela 4.2. Ocena organoleptyczna napoju metodą punktową**

Przykłady cech jakościowych	wyniki oceny poszczególnych degustatorów					średnia z ocen indywidualnych	współczynnik ważkości	wynik oceny przy uwzględnieniu wsp. ważkości
	1	2	3	4	5			
zabarwienie								
smak								
pienistość								
zapach								
klarowność								
<b>SUMA</b>								
Ocena ogólna								
Skala ocen: 5-bardzo dobra, 4-dobra, 3-dostateczna, 2-niedostateczna, 1-zła								

## Opracowanie wyników

- 1) Przedstawić wyniki otrzymane metodą piknometryczną w tabeli 4.3.

**Tabela 4.3. Wyniki otrzymane metodą piknometryczną**

t	a	b	c	p	$\rho_{20}$	$\rho_t$	obj. alk. (z tablic)
$^{\circ}\text{C}$	[g]	[g]	[g]	[g]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[%]

- 2) Przedyskutować wartości % obj. alkoholu otrzymane za pomocą alkoholomierza i metodą piknometryczną.
- 3) Omówić procesy zachodzące przy zmieszaniu alkoholu etylowego z wodą i podać przyczyny ich występowania.
- 4) Omówić dokonaną ocenę organoleptyczną.

### Literatura uzupełniająca

1. Krelowska-Kułas M., *Badanie jakości produktów spożywczych*, PWE Warszawa, 1993.
2. Lempka A.(praca zbiorowa), *Towaroznawstwo produktów spożywczych*, PWE Warszawa, 1970.
3. Kołożyn-Krajewska D., Sikora T., *Towaroznawstwo żywności*, Wyd. Szkolne i Pedagogiczne Warszawa, 1999.
4. Ładoński W., *Podstawy towaroznawstwa ogólnego*, Akademia ekonomiczna Wrocław, 1994.
5. Małecka M., Pacholek B., *Ocena jakości wybranych produktów spożywczych i wody*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań, 2001.
6. Dz. U. Nr 124, poz.783, 1997r.
7. Pazera T., Rzemieniuk T., *Browarnictwo*, WSiP, Warszawa 1998.
8. Fałat Z., Górską R., Plinta P., Sadownik A., Wojtala D., *Przewodnik piwosza*, Wyd. Pascal, Bielsko-Biała 2002.
9. Polska Norma PN-A-79098 „Piwo”
10. Całus H., *Podstawy obliczeń chemicznych*, WNT Warszawa 1987.

## BADANIA JAKOŚCIOWE MLEKA ORAZ NIEKTÓRYCH JEGO WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH

### Cel ćwiczenia

Ocena jakości mleka na podstawie pomiaru kwasowości (metodą miareczkową, próbą alkoholową), pomiaru gęstości, a także metodą organoleptyczną.

### Wprowadzenie

#### Mleko

**Mleko** to płynna wydzielina wyspecjalizowanego gruczołu ssaków zawierająca 80-90% wody i 10-20% suchej masy, która składa się z tłuszczu, białek, cukru mlekowego (laktozy) i soli mineralnych.

Mleko i produkty mleczne odgrywają podstawową rolę w odżywianiu. Mleko jest dobrym źródłem wysokowartościowych białek (kazeina, białka serwatkowe), łatwo przyswajalnego tłuszczu, soli mineralnych (w tym wapnia, fosforu i potasu) oraz witamin rozpuszczalnych w tłuszczach (A, D, E i K) i w wodzie (z grupy B, C i H). Ze względów fizjologicznych istotne znaczenie ma alkaliczny odczyn popiołu mleka, przeciwdziałający zakwaszaniu organizmu.

Skład chemiczny i wartość energetyczna mleka przedstawia się następująco:

- woda	85 - 89%;
- tłuszcz	2,7 – 5,5%;
- kazeina	2,0 – 3,2%;
- inne białka	0,6 – 0,8%;
- laktoza	3,6 – 5,3%;
- inne związki organiczne	0,1 – 0,3%;
- popiół	0,6 - 0,8%;

W mleku znajdują się również metale (wapń  $\sim 1,2\text{g/dm}^3$ , fosfor  $\sim 1,5\text{g/dm}^3$ , potas  $\sim 0,1\text{g/dm}^3$ ) oraz witaminy rozpuszczalne w tłuszczach (A, D, E, K) lub w wodzie (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>12</sub>, C) a ponadto inne związki organiczne zaliczane do wita-

min z grupy B jak: kwas pantotenowy (B<sub>5</sub>), foliowy (B<sub>9</sub>M), niacyna (B<sub>3</sub>PP), biotylna (B<sub>7</sub>), cholina (B<sub>4</sub>) oraz inozytol (B<sub>8</sub>). Wartość energetyczna pełnego mleka to przeciętnie 2760kJ/kg (660kcal/kg).

Głównym składnikiem białek jest kazeina i białka serwatkowe (albuminy, globuliny, proteozy, peptony). Najważniejszym sacharydem jest laktoza, która po hydrolizie do monosacharydów (glukoza, galaktoza) jest wchłaniana do organizmu przy udziale odpowiedniego enzymu. U osób pijących mało mleka wytwarzanie tego enzymu może być niedostateczne, co może powodować zaburzenia jelitowe (nietolerancja laktozy). W tym przypadku należy spożywać napoje fermentowane (jogurt, kefir, mleko acidofilne).

**Mleko surowe** może być zakażone drobnoustrojami chorobotwórczymi i dlatego należy je poddać zabiegom przetwórczym (utrwalającym).

**Mleko spożywcze** jest to mleko przeznaczone do bezpośredniej konsumpcji. Mleko spożywcze ze względu na jakość i trwałość oraz stopień przetworzenia można podzielić na pasteryzowane i sterylizowane.

Proces produkcji **mleka pasteryzowanego** składa się z następujących etapów:

- 1) odbioru surowca i wstępnego magazynowania;
- 2) usuwanie zanieczyszczeń mechanicznych, leukocytów, drobnoustrojów, bakterii w postaci przetrwalników;
- 3) normalizacji zawartości tłuszczu (0,5%, 1,5%, 2%, 3,2%);
- 4) procesu homogenizacji przeprowadzonego w temperaturze 70-75<sup>0</sup>C, czyli rozdrabniania większych kuleczek tłuszczowych do średnicy poniżej 2μm, w celu wyeliminowania gromadzenia się śmietanki na powierzchni mleka;
- 5) procesu pasteryzacji przebiegającego w temperaturze 72-75<sup>0</sup>C przez 15-20s, w celu całkowitego zniszczenia mikroflory chorobotwórczej, w dużej części zniszczenia mikroflory saprofitycznej oraz obniżenia aktywności obecnych w mleku enzymów;
- 6) magazynowaniu, rozlewu i dystrybucji.

**Mleko sterylizowane** to mleko homogenizowane o znormalizowanej zawartości tłuszczu lub mleko odtłuszczone, poddane działaniu temperatury powyżej 100<sup>0</sup>C w czasie gwarantującym całkowite zniszczenie wegetatywnych form wszystkich rodzajów drobnoustrojów oraz przetrwalników.

Mleko takie jest schłodzone i pakowane aseptycznie, co uniemożliwia zakażenie mikrobiologiczne. Obecnie, przy produkcji mleka sterylizowanego jest stosowana sterylizacja momentalna (ultra-high-temperature, UHT) polegająca na ogrzewaniu przepływającego mleka w temperaturze 130-150<sup>0</sup>C w ciągu



2-10 sekund i szybkim schłodzeniu do temperatury 20<sup>0</sup>C. Mleko UHT charakteryzuje się podobną wartością smakową i odżywczą do mleka pasteryzowanego, lecz znacznie dłuższym okresem przydatności do spożycia. Składniki mleka są lepiej przyswajalne ze względu na rozluźnienie struktury białek na skutek działania wysokiej temperatury i homogenizacji. Proces UHT nie powoduje znaczącego obniżenia zawartości witamin i innych substancji w stosunku do mleka świeżego. W czasie przechowywania następują jednak straty witamin z grupy B (10-15%) i witaminy C.

## Napoje mleczne

**Napoje mleczne fermentowane** produkuje się z mleka normalizowanego lub odtłuszczonego, pasteryzowanego, poddanego fermentacji mlekowej wywołanej przez swoiste drobnoustroje. Można dodawać substancje smakowe.

Fermentacja mlekowa to proces powstawania pewnej ilości kwasu mlekowego pod wpływem działania bakterii występujących w mleku lub celowo dodanych. W ten sposób podwyższa się kwasowość roztworu, co uniemożliwia rozwój bakterii gnilnych i psucie się mleka. Bakterie do produkcji napojów fermentowanych są przygotowywane w postaci tzw. szczepionek czystych kultur bakterii, złożonych najczęściej z mieszaniny kilku gatunków bakterii.

Do najbardziej znanych mlecznych napojów fermentowanych należą:

**jogurt**, który uzyskuje się w wyniku fermentacji mleka znormalizowanego, pasteryzowanego i zagęszczonego przez dodatek mleka w proszku lub częściowe odparowanie wody; gotowy produkt zawiera 0,7-1,0% kwasu mlekowego; produkowane są jogurty naturalne jak i z różnymi dodatkami np.: dżemu, pulp owocowych, aromatu waniliowego;

**mleko jogurtowe**, lub napój jogurtowy o konsystencji płynnej (bez zagęszczania); wytwarzany z dodatkami lub bez dodatków smakowych;

**biojogurt**, nazywany inaczej jogurtem zreformowanym, jest produkowany z dodatkiem bakterii występujących w przewodzie pokarmowym człowieka; produkt ten jest łagodniejszy w smaku niż jogurt i nie przekwasza się;

**mleko acidofilne** wytwarzane jest z mleka ukwaszonego przy udziale pałeczki *Lactobacillus acidophilus*, polecane w zaburzeniach jelitowych po kuracji antybiotykowej, naruszającej normalny układ mikroflory jelita grubego;

**kefir** otrzymywany jest z mleka znormalizowanego lub odtłuszczonego, pasteryzowanego, poddanego fermentacji alkoholowo-kwasowej przez dodanie zakwasu, uzyskanego z grzybków kefirowych lub szczepionek czystych

kultur bakterii; kefir zawiera ok. 1% kwasu mlekowego, znaczne ilości dwutlenku węgla oraz 0,1-0,8% alkoholu etylowego;

**maślanka spożywcza** powstaje przy wyrobie masła ze śmietany pasteryzowanej, ukwaszonej zakwasem z czystych kultur maślarskich, bez dodatku wody, z ewentualnym dodatkiem śmietany;

**zakwasy** to napoje uzyskane w wyniku fermentacji mleka za pomocą czystych kultur maślarskich;

**mleko kwaśne (zsiadłe)** powstaje z mleka surowego przez samoukwaszenie lub z mleka pasteryzowanego, pełnego, normalizowanego, lub odtłuszczonego przez zaszczepienie zakwasem z czystych kultur maślarskich.

Napoje fermentowane z dodatkiem bakterii *Lactobacillus acidophilus* oraz *Bifidobacterium* mają w nazwie przedrostek bio- (bio-jogurt, bio-kefir). Bakterie te określane mianem prebiotyków, mają zdolność „zasiedlania” przewodu pokarmowego człowieka. Jogurty i kefiry tradycyjne, a szczególnie typu bio-, mogą likwidować skutki nietolerancji laktozy, podwyższają naturalną odporność organizmu na choroby, przeciwdziałają szkodliwemu rozwojowi bakterii gnilnych w jelicie grubym oraz hamują rozwój niektórych typów nowotworów przewodu pokarmowego.

**Napoje mleczne niefermentowane** są produkowane z mleka normalizowanego lub odtłuszczonego, pasteryzowanego, z dodatkiem cukru oraz z dodatkami smakowymi i zapachowymi, np. kakao, syropów owocowych, esencji owocowych i innych. Wyroby takie to np. czekoladowe mleko smakowe, lub owocowe mleko smakowe.

## **Śmietanka i śmietana spożywcza**

**Śmietanka** jest to produkt o zwiększonej zawartości tłuszczu, uzyskany w wyniku wirowania mleka, poddany następnie homogenizacji i pasteryzacji. Pasteryzację śmietanki przeprowadza się w temp. 93-95°C sposobem momentalnym lub w temp. 85°C w czasie kilkunastu sekund. Wytwarzane są następujące rodzaje śmietanki:

- niskotłuszczowa o zawartości 9% i 12% tłuszczu;
- tłusta o zawartości 18% i 20% tłuszczu;
- kremowa o zawartości tłuszczu 30% ;
- tortowa o zawartości 36% tłuszczu.

**Śmietana** jest produktem uzyskanym w wyniku ukwaszenia śmietanki czystymi kulturami maślarskimi. Pasteryzację śmietanki, przeznaczonej do produkcji śmietany, przeprowadza się sposobem momentalnym w temp. 95°C w celu

dokładniejszego jej wyjałowienia oraz wywołania pożądaných zmian białkowych i zahamowania utleniania tłuszczów. Rozróżnia się następujące śmietany:

- niskotłuszczowa o zawartości 9% i 12% tłuszczu;
- tłusta o zawartości 18% i 20% tłuszczu.

## **Koncentraty mleczne**

Produkcja koncentratów mlecznych polega na częściowym lub całkowitym usunięciu wody z mleka, przy jednoczesnym utrzymaniu jego wartości odżywczych i smakowych.

**Mleko zagęszczone** jest produktem otrzymanym przez częściowe odparowanie wody. Zagęszczeniu poddaje się mleko pełne jak i odtłuszczone. Produkowane jest mleko zagęszczone słodzone i nie słodzone.

**Mleko w proszku** uzyskuje się w procesie dwustopniowego usuwania wody: przez zagęszczenie, a potem suszenie. Produkuje się mleko w proszku pełne (o zawartości wody do 4% i tłuszczu powyżej 25%) oraz mleko w proszku odtłuszczone (o zawartości wody do 5% i tłuszczu do 1,5%).

**Mleko instant** jest to proszek mleczny łatwo rozpuszczający się w wodzie.

**Śmietanka w proszku** (np. śmietanka do kawy), jest przykładem suszonego produktu mlecznego, typu instant. Produkuje się ją z naturalnej śmietanki z dodatkiem białek mleka, syropu skrobiowego, lecytyny i regulatora kwasowości.

## **Desery mleczne**

### **Desery mleczne nie ubijane**

-desery typu pudding wytwarzane z mleka, śmietanki, cukru z dodatkiem żelatyny i substancji emulgujących i innych (kakao, wanilia lub proszek owocowy),

-desery jogurtowe wytwarzane podobnie jak jogurty, jednak dla nadania im odpowiedniej konsystencji stosuje się substancje zagęszczające, np. skrobię.

### **Desery mleczne ubijane**

-koktajle mleczne wytwarzane zwykle z mleka UHT, nie konserwowane chemicznie, z dodatkiem owoców lub kakao.

## Produkty uboczne przemysłu mleczarskiego

Przy wytwarzaniu śmietany, masła czy sera, powstają pewne ilości produktów ubocznych. Najważniejsze z nich są omówione poniżej.

**Mleko odtłuszczone** zawiera przeciętnie 91% wody, 0,07% tłuszczu. Ilość witamin rozpuszczalnych w wodzie jest taka sama jak w mleku pełnym zaś ilość witamin rozpuszczalnych w tłuszczach jest znacznie niższa. Mleko to ze względu na swoje wartości dietetyczne znajduje zastosowanie w produkcji napojów mlecznych sfermentowanych, twarogów i twarożków, mleka zagęszczonego i mleka sproszkowanego. Służy też ono jako surowiec do produkcji kazeiny i jest wykorzystywane jako karma dla cieląt i trzody chlewnej.

**Maślanka** stanowi pozostałość po wydzieleniu masła ze śmietany lub śmietanki. Jest cenionym napojem mlecznym. Z maślanki zagęszczonej i suszonej otrzymuje się wiele preparatów odżywczo-leczniczych.

**Serwatka** jest to ciecz pozostała po wydzieleniu białka przy wyrobie serów. W zależności od sposobu wytrącania białka, rozróżnia się serwatkę podpuszczkową i kwasową. Serwatka ma barwę żółtozielonkawą, smak słodki lub kwaskowy. Zagęszczona i sproszkowana serwatka znajduje zastosowanie w przemyśle piekarniczym, cukierniczym, farmaceutycznym oraz przy produkcji koncentratów spożywczych i odżywek.

**Kazeina** jest to białko mleka składające się z kilku frakcji. Najwięcej jest  $\alpha$  i  $\beta$  kazeiny. W handlu kazeina występuje w postaci ziarnistej lub zmielonej. Otrzymuje się ją przez wytrącenie z mleka odtłuszczonego, wysuszenie i w razie potrzeby zmielenie. Wysokiej jakości kazeina powinna być biała z lekkim odcieniem kremowym. Zapach powinien być mało wyczuwalny. Kazeina kwasowa jest cennym surowcem do wyrobu różnego rodzaju klejów (przemysł papierniczy, drzewny), służy do wyrobu włókien sztucznych oraz preparatów spożywczych (przyprawy bulionowe) i farmaceutycznych.

**Laktoza** jest to cukier mlekowy otrzymywany przez krystalizację z zagęszczonej serwatki bez białka. W zależności od stopnia oczyszczenia rozróżnia się laktozę techniczną, rafinowaną i farmaceutyczną. Cukier mlekowy jest silnie higroskopijny. Znajduje on zastosowanie w przemyśle spożywczym, chemicznym i farmaceutycznym.

## **Badania jakościowe i ilościowe mleka**

### **a) Badanie organoleptyczne**

**Smak** powinien być łagodny, lekko słodki. Zmiany smaku mleka mogą być spowodowane takimi czynnikami jak: podawanie pasz o określonym składzie, zanieczyszczenia, nieodpowiednie warunki higieniczne w pomieszczeniach (posmak oborowy), używanie brudnych naczyń.

**Zapach** – dopuszczalny jest lekko paszowy bądź oborowy. Tłuszcz mleczny ma zdolność wchłaniania wielu substancji lotnych i dlatego zmiany zapachu wynikają głównie z warunków, w jakich mleko jest otrzymywane i składowane.

**Barwę** bada się przez obserwację wzrokową mleka w próbówce na czarnym tle. Mleko normalne jest białe o słabym odcieniu kremowym. Zmiany zabarwienia mogą być spowodowane np. rozwojem drobnoustrojów, zanieczyszczeniami, składem paszy, zaburzeniami w organizmie krowy.

**Konsystencja** powinna być właściwa bez niekorzystnej śluzowatości wskutek zakażenia mleka drobnoustrojami.

### **b) Badania laboratoryjne**

Obejmują oznaczenie stopnia zanieczyszczeń mechanicznych, określenie świeżości mleka, gęstości mleka, zawartości suchej masy, tłuszczu, białka, cukrów, popiołu, enzymów, witaminy C oraz wybranych jonów i mikroelementów. Szczególnie ważna jest ocena świeżości mleka, która opiera się na badaniu jego **kwasowości wyrażonej w stopniach Soxhleta-Henkla (<sup>0</sup>SH)**. Jest to liczba  $\text{cm}^3$  0,25 molowego NaOH użyta do miareczkowania  $100\text{cm}^3$  mleka wobec fenoloftaleiny. Mleko świeże jest prawie obojętne a jego kwasowość wynosi 6,5-7,5<sup>0</sup>SH. Zakres 8-9<sup>0</sup>SH określa lekkie, zaś 10-12<sup>0</sup>SH silniejsze zakwaszenie mleka. Ścięcie mleka w temperaturze pokojowej zachodzi przy 24-28<sup>0</sup>SH.

**Zmiany gęstości** mleka są związane z procesami fizykochemicznymi jakie w nim zachodzą. Oznaczanie gęstości wykorzystuje się do wykrywania zafałszowań jak: rozwodnienie mleka, odjęcie tłuszczu. Gęstość mleka krowiego waha się w granicach 1,029 - 1,033g/cm<sup>3</sup> i oznacza się ją za pomocą laktodensymetru w temp. 20<sup>0</sup>C.

### **c) Testy świeżości mleka**

- próba gotowania wykonywana zwykle w gospodarstwach domowych;
- próba alizarynowa polega na porównaniu powstałego zabarwienia mleka po dodaniu alizaryny w alkoholu z barwną skalą wzorcową;

- próba alkoholowa dokonana poprzez zmieszanie równych proporcji mleka i 70% alkoholu etylowego;
- testy suche określające ilość bakterii, pozwalające na szybką ocenę jakości mikrobiologicznej mleka.

## Wykonanie ćwiczenia

- 1) Ocena jakości mleka metodą organoleptyczną.

Wybrać pięć cech jakościowych mleka i zaproponować współczynniki ważkości w skali 0 – 1 (suma współczynników ważkości =1).

Dokonać oceny mleka w skali 1 - 5 dla każdej cechy, pomnożyć przez współczynnik ważkości, a następnie zsumować dokonaną ocenę przy uwzględnieniu współczynników ważkości.

Wyniki oceny organoleptycznej ująć w tabeli 4.1.

**Tabela 4.1. Ocena organoleptyczna punktowa wybranego produktu mlecznego**

Przykładowe cechy jakościowe	wyniki oceny poszczególnych degustatorów					średnia z ocen indywidualnych	wsp. ważkości	wynik oceny przy uwzględnieniu wsp. ważkości
	1	2	3	4	5			
zabarwienie								
smak								
zapach								
konsystencja								
opakowanie								
SUMA								
Ocena ogólna								
<i>Skala ocen: 5-bardzo dobra, 4-dobra, 3-dostateczna, 2-niedostateczna, 1-zła</i>								

- 2) Oznaczenie gęstości mleka.

Wlać mleko do suchego cylindra miarowego o pojemności 100cm<sup>3</sup> w ilości potrzebnej do swobodnego zanurzenia się laktodensymetru.

Zanurzyć powoli laktodensymetr tak aby nie dotknął dna cylindra, po ustaleniu się równowagi odczytać gęstość według menisku dolnego.

Określić temperaturę mleka.

- 3) Oznaczenie kwasowości mleka metodą miareczkową.  
Wlać do kolbki stożkowej 50cm<sup>3</sup> mleka odmierzonego w cylindrze miarowym, dodać kilka kropel 2% alkoholowego roztworu fenoloftaleiny. Miareczkować 0,25M roztworem NaOH do uzyskania różowego zabarwienia.  
Zmiareczkować co najmniej dwie próbki roztworu.
- 4) Oznaczenie kwasowości mleka za pomocą próby alkoholowej.  
Do próbówki wprowadzić 2cm<sup>3</sup> mleka i 2cm<sup>3</sup> 70% alkoholu etylowego. Całość mocno wymieszać. Ścięcie się mleka wskazuje na kwasowość powyżej 10°SH;

### **Opracowanie wyników**

- 1) Omówić wyniki metody organoleptycznej.
- 2) Odczytać gęstość mleka przy użyciu laktodensymetru i porównać z gęstością przewidywaną w normach dla mleka spożywczego.
- 3) Określić kwasowość mleka w °SH na podstawie metody miareczkowej (średnia arytmetyczna z dwóch pomiarów) oraz próby alkoholowej i porównać otrzymane wyniki.
- 4) Omówić czynniki wpływające na jakość mleka.

### **Literatura uzupełniająca**

1. Krełowska-Kułas M., *Badanie jakości produktów spożywczych*, PWE W-wa, 1993.
2. Kołożyn-Krajewska D., Sikora T., *Towaroznawstwo żywności*, WSiP, W-wa, 1999.
3. Praca zbiorowa pod redakcją Lempki A., *Towaroznawstwo produktów spożywczych*, PWE W-wa, 1970.
4. Pijanowski E., Dłużewski M., Dłużewska A., Jarczyk A., *Ogólna technologia żywności*, WNT Warszawa, 2000.
5. Obrusiewicz T., *Mleczarstwo, część I*, WSiP, Warszawa 1994.
6. Obrusiewicz T., *Mleczarstwo, część II*, WSiP, Warszawa 1992.
7. Kopta A., Łuszczki B., *Technologia gastronomiczna z towaroznawstwem*, WSiP Warszawa, 1998
8. Norma PN-86/A-86122 - *Badania jakości mleka*.
9. Norma PN-86/A-86041 - *Pobieranie próbek mleka do badań*.
10. Pijanowski E., *Zarys chemii i technologii mleczarstwa*, t. 1., PWRiL, Warszawa, 1984.
11. Mindell E., *Biblia witamin*, Wiedza i Życie, 1993.

## **OPAKOWANIA PAPIEROWE, OCENA JAKOŚCI I KLASYFIKACJA WYTWORÓW PAPIERNICZYCH**

### **Cel ćwiczenia**

Ocena jakości i klasyfikacja wybranych wytworów papierniczych na podstawie niektórych właściwości fizycznych (gramatura, grubość, przesiąkliwość).

### **Wprowadzenie**

#### **Wytwory i przetwory papiernicze**

**Tworzywa papiernicze** (papier, karton, bibuła) mają duży udział w produkcji opakowań ze względu na dobre właściwości mechaniczne, małą masę właściwą, tworzenie różnych form, walory użytkowe, odnawialność surowca roślinnego, łatwość unieszkodliwiania, odzysk oraz niską cenę.

**Wytwory papiernicze** to produkty otrzymane w postaci wstęgi lub arkusza przez spłśnienie odpowiednio przygotowanych włókien roślinnych (rzadziej mineralnych, zwierzęcych i chemicznych) z dodatkiem wypełniaczy, środków zaklejających, barwników oraz innych związków. Do wytworów papierniczych zalicza się papier, kartony, tektury, bibułki. Różnią się one **gramaturą**, która określa masę jednego metra kwadratowego wytworu w  $[g/m^2]$ :

- bibułka 12-28g/m<sup>2</sup>;
- papier 30-165g/m<sup>2</sup>;
- karton 180-250g/m<sup>2</sup>;
- tektura >315g/m<sup>2</sup>.

**Przetwory papiernicze** to produkty otrzymane w wyniku poddania wytworów papierniczych procesom obróbki chemicznej i fizykochemicznej (nasycań, powlekania) lub mechanicznej (wykrawania, wyłaczania, formowania, sklejan, zszywania, zawijania itp.) albo obu tym procesom łącznie.



## Klasyfikacja wytworów papierniczych

Wytwory papiernicze dzielą się na klasy, grupy, rodzaje, odmiany, gatunki. Produkowane są one w **10 klasach**, które określają skład zawartego w nim surowca włóknistego. Im wyższa klasa tym wytwór jest gorszy jakościowo:

- 1) wytwory klasy I i II odznaczają się najwyższą trwałością i przeznaczone są na banknoty, akta wieczyste, mapy i bibułki;
- 2) wytwory klasy III i IV przeznaczone są na druki długotrwałego i wielokrotnego użytkowania;
- 3) wytwory klasy V i VI przeznaczone są do wyrobu papierów drukarskich;
- 4) klasa VII to przeważająca większość papierów;
- 5) do klasy VIII należą papiery gazetowe;
- 6) klasę IX i X stanowią papiery pakowe i tektury.

**Grupa** określa ogólne przeznaczenie użytkowe wytworu. Rozróżnia się 16 grup:

- 1) papiery drukowe,
- 2) papiery do maszyn biurowych i urządzeń powielających,
- 3) papiery do pisania,
- 4) papiery kreślarsko-rysunkowe,
- 5) papiery pakowe,
- 6) papiery na opakowania,
- 7) papiery okładkowe,
- 8) papiery przemysłowe i techniczne,
- 9) papiery elektrotechniczne,
- 10) papiery podłożowe do powlekania i nasycania,
- 11) papiery dla przemysłu tytoniowego,
- 12) papiery chłonne,
- 13) papiery higieniczne,
- 14) tektury na opakowania,
- 15) tektury introligatorskie,
- 16) tektury przemysłowe i techniczne.

**Rodzaj** (141 rodzajów wg Polskich Norm) określa główny cel użytkowy wytworu należącego do danej grupy (np. w grupie papierów drukowych wyróżnia się papiery gazetowe, ilustracyjne, afiszowe, mapowe, wartościowe.

**Odmiana** jest to dodatkowa charakterystyka uwzględniająca:

- szczegółowe przeznaczenie wytworów (np. wśród rodzaju - papiery wartościowe wyróżnia się obligacje, czeki, weksle),
- gramaturę,
- stan powierzchni (np. szorstka, matowa, jednostronnie gładka, satynowa, prążkowana, lekko marszczona, krepowana, karbowana, tłoczona),
- barwę,
- format arkusza wytworu lub szerokość zwoju.

**Gatunek** charakteryzuje jakość danego wytworu na podstawie porównania niektórych jego właściwości z wymaganiami zawartymi w normach.

### Formaty papieru

Formaty papieru (tabela 6.1) oznaczone są symbolami literowymi (A, B, C) i cyfrą (np. A1, B4, C5).

**Tabela 6.1. Podstawowe formaty papieru**

*Źródło: Polska Norma PN-85/P-50018 Produkty papiernicze. Formy arkuszy*

Formaty zasadnicze		Formaty pomocnicze			
Szereg A		Szereg B		Szereg C	
symbol formatu	wymiary arkusza [mm]	symbol formatu	wymiary arkusza [mm]	symbol formatu	wymiary arkusza [mm]
A <sub>0</sub>	841x1189	B <sub>0</sub>	1000x1414	C <sub>0</sub>	917x1297
A <sub>1</sub>	594x841	B <sub>1</sub>	707x1000	C <sub>1</sub>	647x917
A <sub>2</sub>	420x594	B <sub>2</sub>	500x707	C <sub>2</sub>	458x647
A <sub>3</sub>	297x420	B <sub>3</sub>	353x500	C <sub>3</sub>	324x458
A <sub>4</sub>	210x297	B <sub>4</sub>	250x353	C <sub>4</sub>	229x324
A <sub>5</sub>	148x210	B <sub>5</sub>	176x250	C <sub>5</sub>	162x229
A <sub>6</sub>	105x148	B <sub>6</sub>	125x176	C <sub>6</sub>	114x162
A <sub>7</sub>	74x105	B <sub>7</sub>	88x125	C <sub>7</sub>	81x114
A <sub>8</sub>	52x74	B <sub>8</sub>	62x88	C <sub>8</sub>	57x81
A <sub>9</sub>	37x52	B <sub>9</sub>	44x62	C <sub>9</sub>	40x57
A <sub>10</sub>	26x37	B <sub>10</sub>	31x44	C <sub>10</sub>	28x40

Formaty szeregu A używane są zwykle do prac biurowych, formaty B – do druku książek, zaś z formatu C wykonuje się koperty, teczki, obwoluty. Formaty szeregu B i C są większe niż A (tabela 6.1).

## Surowce wytworów papierniczych

**Surowce** decydują o jakości papieru. Do produkcji wytworów papierniczych używa się surowców podstawowych (masa celulozowa, ścier drzewny, masa szmaciana, makulaturowa) oraz surowców pomocniczych (kleje, wypełniacze, barwniki).

### Surowce podstawowe

Z **masy celulozowej** drzewnej otrzymuje się materiały krótkowłókniste. Mają one gorsze właściwości wytrzymałościowe od mas długowłóknistych otrzymywanych ze szmat. Włókna roślinne zawierają celulozę (polisacharyd  $(C_6H_{10}O_5)_n$ ), ligninę (węglowodór wpływa niekorzystnie na jakość papieru), żywice, woski, garbniki i związki mineralne. W zależności od metody roztwarzania oraz warunków procesu otrzymuje się masy o różnych właściwościach. Najbardziej uniwersalnymi półproduktami są masy celulozowe otrzymane wskutek chemicznego roztwarzania surowców roślinnych. W Polsce największe zastosowanie mają masy celulozowe otrzymane metodą siarczynową z drewna sosnowego.

**Ścier drzewny** otrzymuje się wskutek mechanicznego rozwłóknienia drewna w strumieniu wody. Zawiera włókna krótkie i uszkodzone i stąd nadaje się do produkcji papierów gorszych klas (IV-IX). Wyróżnia się ścier biały, brązowy i inne.

**Masy pół chemiczne** są półproduktem nieco gorszym od mas celulozowych ale lepszym od ścieru. Otrzymywane są przeważnie z drewna liściastego i roślin jednorocznych metodą chemiczną częściowego roztworzenia surowca i dokończeniu jego rozwłókniania mechanicznie.

**Masa szmaciana** długowłóknista jest najlepszym surowcem charakteryzującym się dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi i odpornością na starzenie. Otrzymuje się ją z rozwłóknionych szmat bawełnianych, lnianych, konopnych, jutowych. Z mas długowłóknistych otrzymuje się wytwory papiernicze najwyższych klas (I i II).

**Masa makulaturowa** pochodzi z zużytych wytworów papierniczych. Jakość masy zależy od rodzaju oraz stopnia zadrukowania i zanieczyszczenia papierów z których powstała. Z tego półproduktu otrzymuje się papier najgorszej klasy (X).

## **Surowce pomocnicze**

Do surowców pomocniczych nadających wytworom papierniczym odpowiednie właściwości zalicza się:

- wypełniacze i środki obciążające– białe pigmenty mineralne, naturalne i sztuczne (kaolin, kreda, węglan wapnia, biel tytanowa, talk), które nadają biel, gładkość poprzez wypełnienie przestrzeni między włóknami,
- środki zaklejające to kleje żywiczne lub zwierzęce, kazeina, woski, które powodują związanie wypełniaczy z włóknami oraz zmniejszenie nasiąkliwości wytworu,
- środki koagulujące, wytrącające klej żywiczny,
- barwniki organiczne i mineralne, pigmenty,
- środki wodoutrwalające jak żywice mocznikowe i melaminowe,
- inne dodatki uszlachetniające (np. parafina, asfalty itp.) nadające wytworom papierniczym specjalne właściwości.

## **Technologia otrzymywania papieru**

Współczesna technologia papieru składa się z etapów:

- a) przygotowania masy papierniczej obejmującej mielenie masy papierniczej, zaklejanie papieru w masie, wypełnianie poprzez wprowadzanie białych pigmentów (kaolin, kreda, gips), barwienie, rozcieńczanie i oczyszczanie masy papierniczej;
- b) spilśnianie papieru oraz odwadnianie formującej wstęgi papierniczej;
- c) formowanie wstęgi wytworu papierniczego na maszynie papierniczej; wstęga podawana jest do pras mokrych, gdzie traci dalszą część wody, żywica się topi powodując równomierne i dobre zaklejenie wstęgi;
- d) wykańczanie papieru polegające na zwinięciu wstęgi papieru w zwój a następnie przecięciu na węższe zwoje lub na arkusze.

## **Właściwości wytworów papierniczych**

Wytwory papiernicze charakteryzują się szeroką skalą właściwości strukturalnych, mechanicznych, optycznych, ochronnych, chemicznych oraz specjalnych. Najważniejsze z tych właściwości przedstawiono w tabeli 6.2.

**Tabela 6.2. Właściwości wytworów papierniczych**

*Źródło: Miller p., Rawdanowicz H., Towaroznawstwo wyrobów nieżywnościowych, W.Sz.i P., Warszawa 1998, Polska Norma PN-85/P-50018 Produkty papiernicze. Formy arkuszy*

<b>GRUPA WŁAŚCIWOŚCI</b>	<b>WŁAŚCIWOŚĆ</b>
<b>strukturalno – wymiarowe</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- gramatura</li> <li>- grubość</li> <li>- gęstość</li> <li>- porowatość</li> <li>- pulchność</li> <li>- gładkość</li> <li>- spoistość powierzchni</li> <li>- dwustronność</li> <li>- anizotropia</li> </ul>
<b>wytrzymałościowe</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- obciążenie zrywające</li> <li>- samo rozerwalność</li> <li>- rozciągliwość</li> <li>- odporność na przepuklenie</li> <li>- odporność na przedarcie i naderwanie</li> <li>- odporność na zginanie i łamanie</li> <li>- twardość</li> <li>- ściśliwość</li> <li>- sztywność</li> <li>- miękkość</li> <li>- odporność na skręcanie</li> <li>- odporność na rozwarstwianie się</li> </ul>
<b>optyczne</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- biel i barwa</li> <li>- połysk</li> <li>- nieprzezroczystość lub przezroczystość</li> </ul>
<b>hydrofobowe i hydrofilowe</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- chłonność wody</li> <li>- stateczność wymiarowa</li> <li>- skłonność do falowania</li> <li>- stopień zaklejenia</li> <li>- wodo trwałość</li> </ul>
<b>ochronne</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- przenikalność powietrza</li> <li>- przenikalność pary wodnej</li> <li>- przepuszczalność wody</li> <li>- przepuszczalność tłuszczów</li> </ul>
<b>dielektryczne</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- przenikalność elektryczna</li> <li>- wytrzymałość dielektryczna</li> <li>- przewodnictwo dielektryczne wyciągu wodnego</li> <li>- zawartość cząstek przewodzących prąd</li> </ul>
<b>chemiczne</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- zawartość celulozy</li> <li>- lepkość</li> <li>- odczyn wyciągu wodnego</li> <li>- zawartość popiołu</li> <li>- zawartość substancji nieorganicznych</li> <li>- zawartość substancji organicznych</li> </ul>
<b>specjalne</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- odporność na starzenie</li> <li>- odporność na wysoką temperaturę</li> <li>- ognioodporność, np. tektura budowlana</li> <li>- odporność na ścieranie</li> <li>- skłonność do pylenia</li> <li>- drukowność</li> </ul>

## **Podział papierów na opakowania**

Wytwory papiernicze mają największy udział w produkcji opakowań ze względu na dobre właściwości mechaniczne, małą gramaturę, podatność do przerobu maszynowego oraz stosunkowo niską cenę. Łączy się je z innymi materiałami, takimi jak tworzywa sztuczne lub folie aluminiowe. Wytwory zawierające papier chronią produkt przed zanieczyszczeniami z zewnątrz i są stosowane do pakowania zarówno produktów przemysłowych jak i spożywczych.

### **Papiery na opakowania obejmują:**

- papier pakowy zwykły natronowy o gramaturze 31,5-140g/m<sup>2</sup> wyrabiany z masy celulozowej, siarczanowej, sosnowej (najmocniejszy wśród papierów pakowych);
- papier pakowy siarczynowy (jawa I i II) o gramaturze od 31,5 - 125g/m<sup>2</sup>, wyrabiany z masy papierniczej bielonej i nie bielonej;
- papier pakowy celulozowo-makulaturowy (manilla) o gramaturze od 6,3 - 140g/m<sup>2</sup> i powierzchni gładkiej oraz barwie szarej, stosowany do przedmiotów wymagających niezbyt mocnego opakowania;
- papier makulaturowy (szrenc) jest mało wytrzymały mechanicznie i zawierać może substancje toksyczne oraz bakterie przetrwalnikowe; nie może bezpośrednio stykać się z żywnością, stosowany do pakowania towarów przemysłowych;
- papier kraft wyrabiany z celulozy siarczanowej, o dużej wytrzymałości mechanicznej, mający zastosowanie do wyrobu toreb, worków, zamknięć oraz do wyrobu tektury falistej;
- pergaminy i papiery pergaminowe charakteryzują się nieprzepuszczalnością dla ciał zwilżających i tłuszczów;
- papiery powlekane parafiną, woskiem lub warstwą tworzyw sztucznych; chronią przed wilgocią i nie przepuszczają tłuszczów;
- laminaty są to papiery sklejjane z tworzywami sztucznymi;
- kartony, najczęściej używany jest karton natronowy o gramaturze 224g/m<sup>2</sup>;
- tektury białe, brązowe i faliste wielowarstwowe; można je uszlachetniać, powlekać jedno lub dwustronnie, co zwiększa właściwości wytrzymałościowe i odporność na warunki zewnętrzne.

**Równomierne rozmieszczenie włókien** danego wyrobu papierniczego można ocenić na podstawie analizy błędu względnego gramatury wyznaczonej z różnych miejsc arkusza. Stosuje się następujące kryterium:

- błąd względny poniżej 1% wskazuje na równomierne rozmieszczenie faktury papieru a tym samym dobrą jakość tego wyrobu;
- błąd względny w granicach 1,1-2,5% określa średnią jakość wyrobu;
- błąd względny powyżej 2,5% wskazuje na nierównomierne rozmieszczenie włókien.

## Wykonanie ćwiczenia

### 1) Oznaczenie gramatury [ $\text{g}/\text{m}^2$ ].

Wyciąć kołowym wycinakiem 4 próbki o określonej (takiej samej) powierzchni z różnych miejsc arkusza papieru wskazanego przez asystenta.

Zważyć próbki na wadze analitycznej z dokładnością  $\pm 0,0001\text{g}$ .

### 2) Oznaczenie przesiąkliwości wytworu papierniczego.

Umieścić papier na trójnogu.

Nanieść strzykawką kroplę barwnego roztworu na powierzchnię badanego arkusza.

Zmierzyć za pomocą stopera (z dokładnością 1s) czas od momentu zetknięcia się kropli z powierzchnią próbki do chwili, gdy plama osiągnie zabarwienie po drugiej stronie arkusza.

Pomiary przesiąkliwości wykonać osobno dla każdej strony badanego papieru, po dwa oznaczenia dla obu stron papieru.

Zmierzyć grubość każdej próbki badanego papieru za pomocą śruby mikrometrycznej. Do obliczeń wziąć wartość średnią.

## Opracowanie wyników

- 1) Obliczyć gramaturę [ $\text{g}/\text{m}^2$ ] wytworu papierniczego dla każdej próbki.
- 2) Obliczyć średnią arytmetyczną gramatury  $\bar{x}$  korzystając z wzoru (W2.7).

- 3) Obliczyć dla każdej próbki pozorny błąd bezwzględny gramatury  $|\Delta x_p|$  ze wzoru (W2.4) oraz wartość średnią pozornego błędu bezwzględnego  $\overline{|\Delta x_p|}$
- 4) Obliczyć dla każdej próbki pozorny błąd względny gramatury wyrażony w procentach  $\delta_p$  (W2.6) oraz wartość średnią pozornego błędu względnego  $\overline{\delta_p}$ .
- 5) Wyniki ująć w tabeli 6.3.
- 6) Określić na podstawie gramatury rodzaj wytworu papierniczego.
- 7) Oszacować jakość papieru pod względem rozmieszczenia włókien na podstawie otrzymanego średniego pozornego błędu względnego gramatury wyrażonego w % stosując kryterium podane we Wprowadzeniu do tego ćwiczenia.

**Tabela 6.3. Wyniki gramatury próbek i błędu jej oznaczenia**

Lp.	Próbka		Wartość średnia $\bar{x}$	Pozorny błąd		Średni pozorny błąd	
	masa	gramatura		bez- względny $ \Delta x_p $	względny $\delta_p$	Bez- względny $\overline{ \Delta x_p }$	Względny $\overline{\delta_p}$
	[g]	[g/m <sup>2</sup> ]		[g/m <sup>2</sup> ]	[g/m <sup>2</sup> ]	[g/m <sup>2</sup> ]	[%]
1							
2							
3							
4							
5							

- 8) Obliczyć przesiąkliwość dla każdej strony produktu, jako średnią arytmetyczną dwóch oznaczeń.
- 9) Obliczyć współczynnik przesiąkliwości (WP) dla każdej strony próbki papieru ze wzoru (6.1). Wyniki przesiąkliwości podać z dokładnością 1s, zaś wyniki współczynnika przesiąkliwości z dokładnością do jedności.



$$WP = 0,01 \cdot \frac{t}{d^2} \quad (6.1)$$

gdzie: t - czas przesiąkania cieczy dla każdej strony osobno [s], d - grubość próbki [mm].

10) Przedyskutować otrzymane wyniki przesiąkliwości.

### Literatura uzupełniająca

1. Miller p., Rawdanowicz H., *Towaroznawstwo wyrobów nieżywnościowych*, W.Sz.i P., Warszawa 1998.
2. Nalepa W., *Towaroznawstwo, Artykuły przemysłowe*, praca zbiorowa, PWE, warszawa 1986.
3. Korzeniowski A., Kwiatkowski J., *Towaroznawstwo opakowań*, AE Poznań 1994.
4. Cichoń M., *Opakowanie w towaroznawstwie, marketingu i ekologii*, Ossolineum, Warszawa, 1996.
5. Lisińska-Kuśnierz M, Ucherek M., *Współczesne opakowanie*, Wydawnictwo Naukowe PTTŻ, Kraków 2003.
6. Pijanowski E., Dłużewski M., Dłużewska A., Jarczyk A., *Ogólna technologia żywności*, WNT Warszawa, 2000.
7. Polska Norma PN-87/P-50007 *Wytwory papiernicze. Podział*.
8. Polska Norma PN-66/P-50015 *Wytwory papiernicze. Stopniowanie gramatur*.
9. Polska Norma PN-85/P-50018 *Produkty papiernicze. Formy arkuszy*.
10. Polska Norma PN-87/P-50438.01 *Papiery pakowe. Postanowienia ogólne*.

## ANALIZA ŚWIEŻOŚCI JAJ SPOŻYWCZYCH

### Cel ćwiczenia

Ocena jakości i świeżości jaj spożywczych.

### Wprowadzenie

Przedmiotem handlu są głównie jaja kurze przeznaczone do skupu dla celów spożywczych. Ze względu na wielostronne użytkowanie, wartość żywnościową, cechy smakowe i łatwą przyswajalność zawartych w nich składników pokarmowych obok mięsa należą one do najważniejszych artykułów spożywczych pochodzenia zwierzęcego.

### Kryteria jakości

Jaja oraz ich przetwory są głównym surowcem stosowanym w przemyśle spożywczym, piekarskim i cukierniczym. Dodatek jaj korzystnie wpływa na jakość, wartość odżywczą oraz walory smakowe wypieków i innych potraw. Są one pokarmem lekkostrawnym, o wysokiej wartości energetycznej: 100g – 630kJ (150kcal). Nie można spożywać ich jednak zbyt wiele, gdyż zawierają cholesterol.

Jaja występują w handlu jako świeże oraz konserwowane (chłodnicze). Jaja świeże są to jaja nie poddane żadnej konserwacji lub składowane nie dłużej niż 30 dni w temperaturze w zakresie 0-5°C, natomiast jaja chłodnicze są to jaja przechowywane przez okres powyżej 30 dni w temperaturze ~1°C, przy wilgotności względnej powietrza 78-87%.

Jaja w obrocie handlowym dzieli się na **klasy jakości** oznaczone symbolem A, B, C (tabela 7.1). Rozróżnia się 3 klasy jakości jaj świeżych (zarówno krajowych jak i eksportowych).

Jaja oznacza się według klas i wagi, znakując je tuszem. Jaja pozaklasowe to:

- stłuczki czyli jaja z uszkodzoną skorupką i nieuszkodzonymi błonami jajowymi,
- wylewki to jaja z uszkodzoną skorupką i błonami jajowymi lub pozabawione skorupki na większej niż 1/3 części powierzchni,

- wylewki żółtkowe to jaja z uszkodzoną błoną żółtkową w których nastąpiło wymieszanie żółtka z białkiem,
- odpady to jaja nie nadające się do bezpośredniego spożycia ani do przetwórstwa spożywczego.

**Tabela 7.1. Wymagania jakościowe dotyczące jaj spożywczych w skorupkach**

Źródło: PN-A- 86503:1998/Az1:2002

Wyszczególnienie	Wymagania		
	Klasa A	Klasa B	Klasa C
<b>Skorupa</b>	o normalnym kształcie, czysta, nieuszkodzona, niemyta i nieczyszczona	Nieuszkodzona, dopuszcza się nieco zniekształconą i przybrudzoną	Jaja spożywcze nie spełniające wymagań klas A i B; mogą być przeznaczone wyłącznie do przetwórstwa
<b>Komora powietrzna</b>	o wysokości nie przekraczającej 6mm, nieruchoma; w jajach oznakowanych jako EKSTRA – o wysokości nie przekraczającej 4mm	o wysokości nie przekraczającej 9mm, dopuszcza się ruchoma z zatoką do 1/2 długości jaja	
<b>Białko</b>	przejrzyste, gęste, bez ciał obcych	przejrzyste, dopuszcza się nieco rozrzedzone, bez ciał obcych	
<b>Żółtko</b>	słabo widoczne, kuliste, przy obracaniu jajem słabo ruchliwe, powracające do centralnego położenia, bez ciał obcych	widoczne, dopuszcza się lekko spłaszczone, przy obracaniu jaja ruchliwe, bez ciał obcych	
<b>Tarcza zarodkowa</b>	niewidoczna	niewidoczna	
<b>Zapach</b>	swoisty, bez obcego zapachu		

**Do klasy „A”** zalicza się jaja świeże i ekstra świeże (wysokość komory powietrznej nie przekracza 4mm w okresie 7 dni od dnia ich zniesienia). Nie mogą być one utrwalane lub chłodzone. **Do klasy „B”** zalicza się jaja utrwalone oraz inne spełniające minimalne wymagania. Ustalono następujące kategorie jaj klasy „B”: a) jaja chłodnicze i nieutrwalone, b) jaja chłodnicze, które zostały schłodzone w temperaturze poniżej 5<sup>0</sup>C, c) jaja, które zostały utrwalone

w mieszaninie gazów różniącej się od składu powietrza atmosferycznego lub przy użyciu wody wapiennej lub za pomocą chłodzenia.

**Do klasy „C”** zalicza się jaja nie sortowane, przeznaczone do wykorzystania w przemyśle lub przetwórstwie rolno-spożywczym, nie spełniające minimalnych wymagań określonych dla jaj klasy „A” lub „B”.

Norma przedstawia również wymagania wagowe dla poszczególnych klas jakościowych. Rozróżnia się cztery kategorie wagowe jaj oznaczone symbolami XL, L, M, S. Jaja poszczególnych klas należy sortować na kategorie wagowe zgodnie z tabelą 7.2.

**Tabela 7.2. Kategorie wagowe jaj spożywczych**

Źródło: PN-A- 86503:1998?Az1:2002

kategoria	masa [g]
XL	$\geq 73$
L	63 – <73
M	53 – <63
S	<53

## **Budowa**

Jajo kurze zbudowane jest z trzech zasadniczych części: skorupy (~12% masy jaja), białka (~57%) i żółtka (~32%). Średnia masa jaja wynosi 55g. Skorupka powinna być czysta o typowym kształcie. Charakterystyczny kształt jaj często wykazuje odchylenia.

W celu określenia prawidłowego kształtu jaja wprowadzono pojęcie **indeksu jaja**, który jest miarą stosunku długości dłuższej osi jaja do osi krótszej. Wartość indeksu powinna mieścić się w granicach 1,20-1,35. Masa jaj wykazuje duże wahania. Za normalną przyjmuje się masę w granicach 35-80g. Skorupa stanowi 11-14% masy jaja, a jej grubość waha się w granicach 0,26-0,46mm. Skorupa zbudowana jest z substancji organicznych stanowiących szkielet i wypełniających go soli mineralnych. W skorupie są wąskie kanaliki zwane porami. Czystość skorupy ma istotne znaczenie w ocenie jakości jaj, ponieważ drobnoustroje znajdujące się na powierzchni jaja przenikają do wnętrza zakażając jego treść. Jaja brudne, myte i czyszczone nie nadają się do dłuższego przechowywania.

**Treść jaja** stanowi białko, żółtko i komora powietrzna. **Białko** stanowi ~62% masy treści jaja i ~57% masy całego jaja. Odgrywa ono rolę warstwy

ochronnej żółtka, a w okresie rozrodczym jest dla niego źródłem wody i składników odżywczych. Białko jaja świeżego jest jasne, dostatecznie przejrzyste, gęste, w odpowiedniej ilości i o dość sztywnej konsystencji. Określanie stanu białka obejmuje ocenę jego przejrzystości, zwartości, wykrywanie obecności ciał obcych i uszkodzeń.

**Żółtko** stanowi ~ 32% masy całego jaja i ~ 38% masy treści jaja. Żółtko ma kształt kulisty, z lekkim spłaszczeniem w kierunku ostrego końca jaja. Natężenie barwy żółtka bywa różne, od jasnożółtej do ciemnopomarańczowej. W świeżym jajku żółtko jest położone centralnie, przy niezbyt silnym obracaniu jaja praktycznie nieruchome i o niewidocznym zarysie. Żółtko ruchome, ekscentrycznie położone, przylepione do komory przybiałkowej i pozwalające się oddzielić poprzez energiczny ruch jaja, przywarte, wskazuje że zaszły w nim niekorzystne zmiany. Żółtko jaja świeżego nie ma plam, skrzepów krwi i nie wykazuje zmian wylęgowych. Żółtko przylegające wskazuje, że jajo jest stare lub było przechowywane w niewłaściwych warunkach. Badanie żółtka obejmuje ocenę jego kształtu i wyglądu.

**Komora powietrzna** jest to wolna przestrzeń między błoną podskorupową i błoną przybiałkową, wypełniona gazem o składzie zbliżonym do składu powietrza. W jajach świeżych komora jest ciemna, a w starych jasna. Normalna komora ma kształt soczewkowy i jest nieruchoma. Pod względem wielkości komorę określa się jako: małą (do 3mm), średnią (3–6mm), powiększoną (6-10mm) i dużą (>10mm). Przy nieumiejętnym obchodzeniu się z jajami, jak niewłaściwe ułożenie, wstrząsy itp. błony podskorupowa i przybiałkowa mogą się oderwać od siebie i komora staje się ruchoma.

W tabeli 7.3 podano skład procentowy substancji stanowiących treść jaja, żółtko, białko i skorupkę. Jak widać najwięcej wody znajduje się w białku, następnie w treści jaja, natomiast najmniej wody zawiera skorupka.

**Tabela 7.3. Skład procentowy poszczególnych części jaja spożywczego**

*Źródło: Kopta A., Łuszczki B., Technologia gastronomiczna z towaroznawstwem, WSiP Warszawa, 1998.*

Wyszczególnienie	Treść jaja	Żółtko	Białko	Skorupka
Woda	74,0	49,0	86,7	1,7
Substancje białkowe	12,6	16,7	12,1	3,3
Tłuszcze	11,4	33,0	0,3	-
Węglowodany	1,0	1,0	0,9	-
Składniki mineralne	1,0	0,3	-	95,0

## Przetwory z jaj

Przetwory z jaj stanowią istotną rolę w przetwórstwie spożywczym. Ich produkcja umożliwia przetworzenie nadwyżek jaj w okresie najwyższej podaży, a także wykorzystanie jaj, które z różnych przyczyn nie nadają się do bezpośredniej sprzedaży. Ponadto przetwory z jaj pozwalają na uniknięcie ryzyka zarażenia się bakterią *salmonellą*, która może występować w jajach świeżych.

Wyróżnia się przetwory jajowe mrożone, suszone, zagęszczone, mieszane oraz chłodzone. Do przetworów z jaj zalicza się:

- mrożoną masę jajową, żółtkową lub białkową,
- proszek z masy jajowej, żółtkowej lub białkowej,
- albuminę krystaliczną.

Jaja do produkcji mrożonych mas jajowych muszą być świeże i czyste. **Masę jajową** (żółtkową, białkową) uzyskuje się przez wybijanie i po ocenie treści pasteryzuje w temperaturze ~ 60°C. Przed pasteryzacją masę stabilizuje się, obniżając pH lub poprzez dodatek stabilizatorów (związki glinu lub żelaza). Stabilizacja ma na celu zapobieżenie denaturacji białek. Pasteryzowaną masę zamraża się w temperaturze -25°C, a następnie składowe w chłodniach w temperaturze -15°C. Istotnym procesem jest rozmrażanie gotowej masy jajecznej. Nie może ona być rozmrażana w zbyt wysokiej temperaturze z uwagi na możliwość uszkodzenia konsystencji. Optymalna temperatura rozmrażania to 15°C.

**Proszek z jaj** (żółtek, białek) produkuje się z masy jajowej. Przed suszeniem należy masę poddać fermentacji w celu całkowitego usunięcia węglowodanów. Nawet najmniejsza bowiem ich zawartość w gotowym proszku znacznie obniża jego jakość. Po przeprowadzeniu procesu fermentacji, masę jajową rozpyła się pod ciśnieniem i działa na nią rozgrzanym powietrzem skierowanym w przeciwnym kierunku (metoda rozpyłowa). Tak otrzymany proszek zawiera 5-8% wody. Jest on bardzo higroskopijny, więc pakuje się go szczelnie w opakowania hermetyczne. Pozyskany proszek jest bardzo wartościowym półproduktem, gdyż:

- 1 kg proszku z jaj odpowiada 80 świeżym jajom,
- 1 kg proszku z żółtek odpowiada 133 świeżym żółtkom,
- 1 kg proszku z białek odpowiada 212 świeżym białkom.

Z masy białkowej produkuje się również **albuminę krystaliczną**. Albumina pełni kluczową rolę w utrzymaniu ciśnienia niezbędego do zachowania prawidłowych proporcji między ilością wody zawartą we krwi, a ilością wody w płynach tkankowych. Rolą albuminy jest także działanie buforujące (pH) oraz transport niektórych hormonów, leków i kwasów tłuszczowych. Ma ona postać białych drobnych kryształków. Jej otrzymywanie polega na rozlaniu cienkiej warstwy masy białkowej na płaskie powierzchnie i suszeniu masy w temperaturze 45°C przez 6-12 godzin.

Wszystkie przetwory z jaj są bardzo cennym surowcem w wielu branżach przemysłu spożywczego. Stosuje się je między innymi przy produkcji pieczywa, majonezów, sosów, koncentratów spożywczych, makaronów oraz wszelkiego rodzaju wyrobów cukierniczych (ciasta i kremy). Przetwory jajowe znajdują coraz większe uznanie wśród konsumentów indywidualnych.

### **Badania jakości jaj**

**Ocena cech zewnętrznych** polega na określeniu, kształtu jaja, masy i zapachu oraz wyglądu, uszkodzenia i czystości skorupy. Kształt jaja określa się za pomocą suwaka z noniusem co pozwala wyliczyć **indeks jaja** według wzoru:

$$i_j = \frac{d_d}{d_k} \quad (7.1)$$

gdzie:  $d_d$  – średnica dłuższa (w mm),  $d_k$  – średnica krótsza (w mm). Zapach jaja ocenia się przez wąchanie skorupki.

Wartość indeksu jaja powinna zawierać się w granicach 1,19 – 1,36, maksymalne odchylenia 1,13 – 1,67.

W miarę starzenia się jaja tracą wagę (w wyniku odparowania wody, powstania  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ , a także  $\text{H}_2\text{S}$ ). Z upływem czasu zmianom podlega także wygląd skorupki i zapach. Skorupa nabiera połysku, staje się śliska w dotyku, ztraca swoją pastelową barwę oraz osypuje się na niej delikatny puder wapienny.

Zapach jaja ocenia się w temperaturze pokojowej bezpośrednio po otwarciu opakowania. Zapach jaj w skorupie powinien być typowy, bez żadnych zapachów obcych.

Czystość skorupy ma istotne znaczenie w ocenie jakości jaj, ponieważ drobnoustroje znajdujące się w kale, błocie itp., przenikając do wnętrza jaja, zakażają jego treść. Określenie czystości skorupy jaj przedstawia tabela 7.4

**Tabela 7.4. Określenie czystości skorupy**  
**Źródło: PN-90/A-86505**

<b>Skorupa o czystym wyglądzie</b>	Skorupa jaja czysta lub z drobnymi zanieczyszczeniami nie naruszającymi jej ogólnego czystego wyglądu
<b>Skorupa przybrudzona</b>	Skorupa jaja, na którym znajduje się brud roztarty, nieskupiony na powierzchni łącznie nie większej niż 1/8 lub skupiony na powierzchni nie większej niż 1/16 części skorupy
<b>Skorupa brudna</b>	Skorupa jaja zanieczyszczona brudem nałożonym (w tym treścią jaja lub krwią) lub brudem roztartym nieskupionym na powierzchni łącznie nie większej niż 1/8 albo brudem skupionym na powierzchni nie większej niż 1/16 części skorupy.

Jednym ze sposobów poprawienia jakości jaj spożywczych jest mycie bądź czyszczenie na sucho, co pozbawia je błonki białkowej zwanej kutikulą. **Wykrywanie mycia i czyszczenia jaja metodą Heestarmanna** polega na stwierdzeniu obecności kutikuli. Jajo zanurza się w roztworze fuksyny na 1 godzinę. Kutikula jaj nie mytych zabarwia się po tym okresie na kolor intensywnie czerwony i daje łatwo usunąć z powierzchni skorupy przez pocieranie palcami.

**Wielkość komory powietrznej** określa się jako odległość między wierzchołkiem, a dnem komory przy ustawieniu jaja komorą do góry. Wielkość tę oznacza się przy prześwietlaniu jaja. Wykonanie oznaczenia polega na umieszczeniu jaja w owoskopie tak, aby komora powietrzna była dobrze widoczna i następnie na ustaleniu za pomocą miarki odległości między wierzchołkiem, a dnem komory powietrznej.

**Badanie organoleptyczne treści jaja po wybiciu** obejmuje ocenę wyglądu, zapachu i smaku. Ocenę wyglądu dokonuje się po wybiciu jaja na szklaną płytkę umieszczoną na czarnym tle i ocenie barwy oraz stanu białka i żółtka. Białko jaj świeżych jest przezroczyste, o dość sztywnej konsystencji. W jajach starych lub niewłaściwie przechowywanych białko jest rzadkie, ciemne, a czasem nawet zielone. Żółtko jaj świeżych jest wyraźnie wypukłe, o gładkiej i lekko błyszczącej powierzchni, bez plam, śladów krwi i oznak rozwoju zarodka, o żywym zabarwieniu od bladożółtego do pomarańczowego. Przy delikatnym dotknięciu błona żółtkowa nie powinna zostać rozerwana. W wyniku



długotrwałego przechowywania żółtka mięknie i w efekcie zmian w białku traci swoją centralną pozycję. Może dojść do wymieszania się treści jaja.

W celu określenia zapachu jajo należy wąchać zaraz po wybiciu. Zapach powinien być czysty, typowy. Niedopuszczalny jest zapach silnie chłodniczy, pochodzenia paszowego, pleśni, gnilny czy inny wyraźnie obcy.

Smak treści ocenia się w jaju ugotowanym. W tym celu jajo należy gotować 3min we wrzącej wodzie, oddzielić skorupkę i określić smak w stanie ciepłym bez solenia. Smak powinien być typowo jajeczny, przyjemny. W przypadku jaj dłużej składowanych może być specyficzny, mniej przyjemny, zwłaszcza w przypadku jaj konserwowanych.

**Określanie stanu i indeksu gęstego białka** polega na wybiciu jaja na szklaną płytkę umieszczoną na czarnym tle i ustaleniu ilości rzadkiego i gęstego białka. W tym celu należy zmierzyć wysokość białka. Pomiar przeprowadza się w dwóch miejscach, pośrodku większych i równych płaszczyzn. Nie należy dokonywać pomiarów w miejscach gdzie białko gęste łączy się z białkiem rzadkim oraz żółtkiem. Im mniejszą powierzchnię zajmuje białko gęste i im jest ono wyższe, tym jajo jest świeższe. Wysokość gęstego białka powinna wynosić ~ 5mm, podczas gdy w starych jajach wynosi ~ 2mm. Stan gęstego białka wyraża się także tzw. indeksem gęstego białka:

$$i_b = \frac{a}{b} \quad (7.2)$$

gdzie: a – wysokość gęstego białka (w mm), b – średnia arytmetyczna długości i szerokości powierzchni zajmowanej przez białko (w mm). Wartość indeksu gęstego białka powinna wahać się w granicach od 0,02–0,15.

**Określanie spłaszczenia i indeksu żółtka.** Określenie „spłaszczenie żółtka” oznacza obniżenie wysokości żółtka. Przez pojęcie „indeks żółtka” rozumie się stosunek wysokości żółtka po wybiciu do średniej arytmetycznej długości i szerokości płaszczyzny żółtka. Indeks żółtka oblicza się ze wzoru:

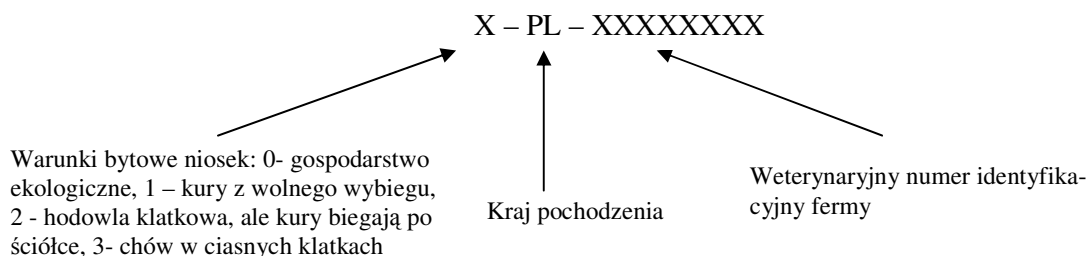
$$i_z = \frac{a}{b} \quad (7.3)$$

gdzie: a – wysokość żółtka (w mm), b – średnia arytmetyczna długości i szerokości powierzchni zajmowanej przez żółtko (w mm).

Wysokość żółtka jaj świeżych powinna wynosić powyżej 16mm, w jajach dłużej składowanych spada ona poniżej 14mm. Wartość indeksu żółtka waha się w granicach 0,30-0,58.

Świeżość jaja można ocenić przez zanurzenie w wodzie. Jajo świeże leżeć będzie na dnie, natomiast jaja stare nie dotykają dna naczynia.

Od 1. maja 2004 polskich producentów jaj obowiązuje znakowanie, polegające na umieszczeniu na skorupce kodu identyfikacyjnego producenta. Kod składa się z 11 znaków, określających sposób chowu niosek, kraj pochodzenia oraz weterynaryjny numer identyfikacyjny fermi i w przypadku polskiego jaja wygląda następująco:



## Wykonanie ćwiczenia

### 1) Ocena cech zewnętrznych.

Zważyć jaja wrywkowo pobrane z danej partii.

Zmierzyć dłuższą i krótszą oś jaja za pomocą suwaka z noniuszem i wyznaczyć indeks jaja.

Ocenić zapach jaja przez wąchanie skorupki.

Ocenić wzrokowo wygląd, uszkodzenia i czystość skorupy.

### 2) Wykrywanie mycia i czyszczenia jaja metodą Heestarmanna.

Przygotować roztwór odmierając do kolby miarowej 1cm<sup>3</sup> nasyconego alkoholowego roztworu fuksyny oraz 5cm<sup>3</sup> stężonego kwasu octowego i dopełnić wodą do kreski.

Zanurzyć jajo w roztworze fuksyny na 1 godzinę.

### 3) Wielkość komory powietrznej.

Umieścić jajo w owoskopie i przeświecić.

Ustalić za pomocą miarki odległość między wierzchołkiem, a dnem komory powietrznej.

### 4) Badanie organoleptyczne treści jaja po wybiciu i określanie stanu i indeksu gęstego białka.

Wybić jajo na szklaną płytkę umieszczoną na czarnym tle.

Ocenić barwę, stan białka i żółtka oraz określić zapach.

Zmierzyć trzy średnice kół zajmowanych przez żółtko, żółtko z białkiem gęstym, żółtko z białkiem gęstym i rzadkim używając suwaka mierniczego z noniuszem. W przypadku powierzchni o innym kształcie założyć powierzchnię koła wyznaczając zastępczą średnicę.

Gotować jajo przez 3min, oddzielić skorupkę i określić smak ciepłego jaja bez solenia.

5) Określanie spłaszczenia i indeksu żółtka.

Zmierzyć wysokość żółtka, wybitego wcześniej jaja, suwakiem mierniczym z noniuszem oraz średnicę żółtka w dwóch prostopadłych do siebie kierunkach.

6) Ocena świeżości jaja.

Umieścić jajo w wodzie i określić jego położenie.

### Opracowanie wyników

- 1) Opisać cechy zewnętrzne i wewnętrzne badanych jaj (świeżość, kształt, zapach, smak oraz wygląd poszczególnych części jaj itp.).
- 2) Wyliczyć indeks jaja, białka i żółtka według wzorów (7.1-7.3) oraz pole powierzchni płytki zajmowane przez żółtko, białko gęste i białko rzadkie. Przedstawić wyniki w postaci tabeli 7.4.

**Tabela 7.4. Cechy badanego jaja**

Masa m	wielkość komory	Indeks $i_j$	Indeks $i_b$	Indeks $i_z$	powierzchnia żółtka	powierzchnia białka gęstego	powierzchnia białka rzadkiego
[g]	[cm <sup>3</sup> ]	[-]	[-]	[-]	[cm <sup>2</sup> ]	[cm <sup>2</sup> ]	[cm <sup>2</sup> ]

- 3) Opisać wygląd skorupki jaja po wyciągnięciu z roztworu fuksyny i rozpoznać czy jajo było wcześniej myte.
- 4) Określić świeżość jaja i przedyskutować otrzymane wyniki w świetle obowiązujących norm.

## Literatura uzupełniająca

1. Kołożyn-Krajewska D., Sikora T., *Towaroznawstwo żywności*, WSiP W-wa, 1999.
2. Sikorski Z., E., *Chemia żywności*, WNT Warszawa, 2002.
3. Pijanowski E., Dłużewski M., Dłużewska A., Jarczyk A., *Ogólna technologia żywności*, WNT Warszawa, 2000.
4. Płotka A., *Technologia jaj*, WNT, Warszawa 1991.
5. Kopta A., Łuszczki B., *Technologia gastronomiczna z towaroznawstwem*, WSiP Warszawa, 1998.
6. Przybyłowski P., *Towaroznawstwo artykułów spożywczych, cz.I*, Wydawnictwo Akademii Morskiej w Gdyni, 2003.
7. PN-90/A-86505 *Jaja i przetwory jajowe. Terminologia*.
8. PN-91/A-86506 *Przetwory jajowe. Pobieranie i przygotowanie próbek*.
9. PN-91/A-86507 *Przetwory jajowe. Badania organoleptyczne i fizyczne*.
10. PN-A-86501:1996 *Przetwory jajowe chłodzone i mrożone. Wymagania i metody badań*.
11. PN-A-86503:1998/Az1:2002 *Produkty drobiarskie. Jaja spożywcze*.
12. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 29.12.2003r., w sprawie metod analiz jaj kurzych (Dz. U. Nr 230, poz. 2309).
13. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 5.08. 2003r., w sprawie jakości handlowej jaj kurzych (Dz. U. Nr 147, poz. 1433) wraz z uzupełnieniem z dnia 18.11.2003 (Dz. U. Nr 203, poz 1973).

## **BADANIA FIZYKOCHEMICZNE ORAZ OCENA ORGANOLEPTYCZNA PIECZYWA**

### **Cel ćwiczenia**

Ocena jakości pieczywa metodą organoleptyczną oraz zbadanie porowatości, kwasowości i zawartości wody w pieczywie.

### **Wprowadzenie**

#### **Charakterystyka składników recepturowych pieczywa**

Pieczywo odgrywa podstawową rolę w żywieniu człowieka. Otrzymywane jest w wyniku wypieku ciasta spulchnionego przez fermentację, a w niektórych przypadkach jedynie mechanicznie (np. chleb chrupki) lub przez dodatek środków chemicznych. Poddanie ciasta obróbce termicznej przyczynia się do utrwalenia kształtu i struktury porowatej. Powstały produkt jest przyswajalny przez organizm ludzki.

Podstawowymi składnikami pieczywa są:

- mąka,
- woda,
- sól kuchenna,
- środki spulchniające,
- dodatki smakowo – zapachowe i zabarwiające (karmel),
- tzw. polepszacze poprawiające wartość wypiekową mąki,
- składniki podwyższające wartość odżywczą, takie jak: mleko, cukier, jaja, tłuszcze, miód sztuczny, mak, przyprawy itp.

Pieczywo produkuje się z **mąki** pszennej i/lub żytniej. Inne rodzaje mąk np. jęczmienna, kukurydziana, owsiana czy sojowa mają niską wartość wypiekową i dlatego stosowane są jedynie jako dodatki. W Polsce produkuje się chleb pszenny z mąki pszennej, chleb żytni z mąki żytniej i chleb mieszany (chleb żytnio-pszenny lub pszenno-żytni). W przypadku chleba żytnio-pszennego udział mąki żytniej przekracza 50% ilości surowca mącznego. Obok pieczywa zwykłego na rynku występuje duży asortyment pieczywa specjalnego, różniący się istotnie od pieczywa zwykłego składem recepturowym, zmo-

dyfikowanym sposobem wypieku lub sposobem wytwarzania. Pieczywo specjalne zawiera zazwyczaj różne dodatki pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego (np. ziarna roślin innych niż zboże, suszone owoce).

Obok mąki drugim podstawowym składnikiem ciasta chlebowego jest **woda**. Podczas wypieku następuje wiązanie wody przez ziarenka skrobi, dlatego też jej ilość podczas wypieku zmniejsza się nieznacznie. Jej zawartość waha się w granicach 43–47% masy pieczywa.

Ważnym dodatkiem technologicznym jest **sól kuchenna**. Polepsza ona smak ciasta i stanowi czynnik modyfikujący procesy fermentacji i tworzenia ciasta. Dodatkiem soli można regulować szybkość fermentacji, głównie na skutek jej hamującego działania na czynność enzymów (czyli substancji katalizujących przemiany biochemiczne).

Ważnym składnikiem pieczywa pszennego i mieszanego są **drożdże piekarskie** mające zdolność prowadzenia fermentacji alkoholowej w cieście. Powstający w czasie fermentacji dwutlenek węgla spulchnia ciasto, nadając mu charakterystyczną porowatą strukturę. Jednocześnie drożdże wytwarzają specyficzny aromat i smak pieczywa.

Do produkcji pieczywa powszechnie stosuje się **polepszacze**, powodujące poprawę cech sensorycznych (smak, zapach, wygląd i struktura miękiszu) i fizycznych oraz uproszczenie produkcji. Należą do nich polepszacze o charakterze utleniającym, preparaty enzymatyczne, substancje powierzchniowo – czynne i inne polepszacze o działaniu kompleksowym.

Technologia produkcji pieczywa, niezależnie od jego rodzaju obejmuje cztery podstawowe etapy: przygotowanie mąki i innych składników recepturowych, otrzymywanie ciasta, fermentację i wypiek.

Dzielenie i kształtowanie ciasta na chleb odbywa się najczęściej za pomocą maszyn. Tylko w piekarniach typu rzemieślniczego oraz w warunkach awaryjnych ciasto przerabia się je ręcznie. Z masy ciasta wrywa się kęsy odpowiadające masie jednostkowej ustalonej na dany gatunek chleba a następnie podzielone i ukształtowane ciasto poddaje się rozrostowi. Podczas rozrostu w cieście odbywa się fermentacja, w czasie której wytwarza się dwutlenek węgla spulchniający ciasto. Przed wypiekiem kęsy ciasta zwilża się wodą, co zapobiega wysuszeniu oraz pękaniu ich powierzchni zarówno w czasie rozrostu, jak i po włożeniu do pieca. Deformacji kęsów, do której mogłoby dojść podczas wypieku, zapobiega się poprzez nacinanie oraz nakłuwanie powierzchni ciasta.

Podczas wypieku zatrzymują się zachodzące w cieście procesy fermentacyjne, utrwała się kształt oraz struktura porowata pieczywa. Przemiany odbywające się w cieście podczas wypieku zależą od rodzaju i właściwości cia-

sta, temperatury pieca oraz czasu przebywania ciasta w komorze wypiekowej. Wypiek różnych gatunków ciasta odbywa się najczęściej w temperaturze od 210–240<sup>0</sup>C. Zależnie od wielkości kęsa wypiek trwa od 15min. (bułki) do 1,5 godziny.

Proces wypieku ciasta można podzielić na dwie fazy. W pierwszej fazie następuje szybkie przejmowanie ciepła przez ciasto oraz zwiększenie objętości ciasta. Dochodzi również do przenikania pary wodnej z powierzchni kęsa do wnętrza ciasta. Na powierzchni wypiekanego ciasta tworzy się cienka skórka. W drugiej fazie wypieku utrwala się kształt kęsa ciasta, a z jego powierzchni następuje szybkie odparowanie wody. Z kolei wewnątrz kęsa wskutek działania wysokiej temperatury giną drożdże i bakterie, które rozmnożyły się podczas fermentacji.

Wartość odżywcza pieczywa zależy w dużym stopniu od rodzaju i składników ciasta, ale także od stopnia wypieczenia ciasta. W dokładnie spulchnionym cieście podczas wypieku wytwarzają się substancje lekko strawne i przyswajalne przez organizm m.in. dekstryny. Wypiek prowadzony zbyt krótko lub w niedostatecznej temperaturze utrudnia wytworzenie w cieście łatwo przyswajalnych dekstryn, co powoduje znaczące obniżenie strawności pieczywa.

## **Wady pieczywa**

Podczas wypieku ujawnić się mogą wady powstałe wskutek użycia niewłaściwych surowców lub będące wynikiem nieprawidłowego prowadzenia procesu produkcji na etapie przygotowania ciasta, fermentacji i wypieku. Wady pieczywa stanowią odstępstwa od wymaganej jakości pieczywa ustalonej przepisami lub przyjętej zwyczajowo. Wszelkie wady obniżają jakość pieczywa lub powodują całkowitą nieprzydatność do konsumpcji. Zazwyczaj ma się do czynienia z występowaniem kilku wad jednocześnie, a określenie ich przyczyny wymaga dobrej znajomości technologii.

Wady pieczywa można podzielić na następujące grupy:

- a) **wady kształtu** (brak symetrii, nieharmonijność linii, uszkodzenia mechaniczne),
- b) **wady skórki** (niewłaściwe zabarwienie, uszkodzenia powierzchniowe, niewłaściwa grubość, niewłaściwa struktura skórki),
- c) **wady miększu** (nierównomierna porowatość, niewłaściwa struktura),
- d) **wady smaku i zapachu.**

Ze względu na źródło powstawania wad wyróżnić można:

- a) wady pochodzenia surowcowego,
- b) wady pochodzenia produkcyjnego wynikające z:
  - zaniedbania czynności przygotowania surowców do produkcji,
  - niewłaściwego prowadzenia procesów fermentacyjnych,
  - niewłaściwej obróbki mechanicznej ciasta,
  - nieprawidłowego wypieku,
- c) wady powstające podczas studzenia i transportu pieczywa.

Podczas przechowywania pieczywa zachodzi w nim wiele reakcji prowadzących do pogorszenia jego jakości i czerstwienia. **Czerstwienie** jest to zespół zmian chemicznych i fizycznych zachodzących w pieczywie po wypieku i prowadzących do obniżenia jego jakości. Proces czerstwienia wiąże się ze zmianami strukturalnymi zachodzącymi we frakcjach skrobi. Polega to na wzajemnym oddziaływaniu między makrocząsteczkami skrobi, co prowadzi do ich agregacji i krystalizacji oraz utraty jej uporządkowanej budowy.

Czerstwienie pieczywa pociąga za sobą szereg niekorzystnych zmian jego cech organoleptycznych. Skórka staje się miękka i matowa, miękisz twardy, suchy i kruszący się, co związane jest m.in. z redystrybucją wody w czasie przechowywania. Zanika też charakterystyczny smak i aromat świeżego pieczywa. Szybkość czerstwienia chleba zależy od wielu czynników wynikających z procesu technologicznego oraz warunków przechowywania.

Zmiany wynikające z procesu technologicznego związane są z rodzajem pieczywa, z jakością użytej mąki oraz dodatków do ciasta. Nawet optymalne warunki przechowywania nie eliminują czerstwienia pieczywa, jednak mogą wydłużyć jego okres wysychania. Oznaki czerstwienia pojawiają się po 10–14 godzinnym przechowywaniu pieczywa w temperaturze pokojowej.

### **Ocena jakości pieczywa**

Jakość pieczywa określa się na podstawie badań organoleptycznych oraz poprzez zbadanie jego cech fizycznych i składu chemicznego.

- a) **Ocena organoleptyczna pieczywa** polegająca na określeniu takich cech jak:
  - wygląd zewnętrzny,
  - barwa i stan skórki,
  - struktura i elastyczność miękiszu,



- smak i zapach pieczywa.

Kształt i wygląd zewnętrzny pieczywa zależy głównie od stopnia dojrzałości ciasta oraz warunków wypieku. Skórka pieczywa powinna być sprężysta, ściśle związana z mięksizem, o barwie zależnej od rodzaju pieczywa. Jakość mięksizu jest istotnym wskaźnikiem jakości pieczywa. Zależy ona przede wszystkim od jakości ziarna, z którego wyprodukowano mąkę, jak również od przebiegu procesu technologicznego. Mięksiz powinien być elastyczny, równomiernie porowaty, o drobnych porach z cienkimi ściankami, bez zakalca i grudek mąki.

Smak pieczywa pszennego powinien być lekko słodki natomiast pieczywa żytniego lekko kwaśny. Niedopuszczalny jest smak gorzki, mdły, stęchły i zbyt słony. Nieodpowiedni smak i zapach może być wynikiem nieprawidłowego prowadzenia procesu technologicznego lub stosowania wadliwych surowców.

**b) Badanie cech fizycznych pieczywa** polega na ocenie:

- objętości,
- porowatości,
- masy właściwej mięksizu,
- zawartości skórki,
- stosunku zawartości skórki do mięksizu.

**Objętość pieczywa** wskazuje na jakość użytego surowca oraz na prawidłowość przebiegu procesu technologicznego. Im wyższa jest objętość pieczywa przy tej samej masie, tym wyższa jest jego jakość. Mięksiz pieczywa o dobrej jakości jest pulchny i drobnoporowaty.

**Porowatość pieczywa**, czyli stosunek objętości zajmowanej przez pory do ogólnej objętości pieczywa, jest charakterystycznym wskaźnikiem jego jakości. Porowatość wskazuje na przebieg fermentacji ciasta oraz na właściwości wypiekowe mąki, na które decydujący wpływ ma ilość i jakość glutenu. Porowatość zależy od gatunku pieczywa i wynosi dla chleba pszennego 73–83 %, a dla żytniego 55–70%. Jednym ze sposobów oznaczania porowatości jest zbadanie różnicy objętości między mięksizem nienaruszonym oraz mięksizem pozbawionym porów poprzez zgniecenie. Porowatość wyznaczoną **metodą Jacobiego** określa się według następującego wzoru:

$$P = [(a - b) \times 100\%] / a \quad (8.1)$$

gdzie: a – objętość sześcianu miękiszu z porami ( $27\text{cm}^3$ ); b – objętość miękiszu ugniecionego bez porów [ $\text{cm}^3$ ].

Porowatość miękiszu niektórych rodzajów pieczywa przedstawiono w tabeli 8.1.

**Tabela 8.1. Porowatość miękiszu niektórych rodzajów pieczywa**

*Źródło: Antoni Reński Piekarstwo Technologia dla ZSZ cz.2, WSiP, Warszawa 1995*

Rodzaj pieczywa	Porowatość [%]
bułka wrocławska	>70
bułka grahamka	>58
bułka paryska	>65
chleb łęczycki	>60
chleb mazowiecki	>60
chleb praski	>59
chleb razowy	>47
chleb razowy na miodzie	>48

**Masa właściwa pieczywa** podobnie jak objętość i porowatość zależy głównie od przebiegu procesu technologicznego. Cecha ta ma znaczenie przy porównywaniu jakości pieczywa tego samego rodzaju (np. średnia masa właściwa pieczywa pszennego wynosi około  $0,37\text{g/cm}^3$  a pieczywa żytniego około  $0,53\text{g/cm}^3$ ).

**Grubość skórki** w pieczywie zależy od jego rodzaju i wynosi od 10–40% całego produktu. Stosunek skórki do miękiszu wskazuje przede wszystkim na temperaturę wypieku. Im niższa temperatura wypieku, tym grubsza skórka na pieczywie.

**c) Analiza składu chemicznego pieczywa** dostarcza informacji na temat wartości odżywczej produktu oraz umożliwia kontrolę produkcji, zwłaszcza w przypadku dodatku różnych surowców (tj. sacharydy, tłuszcze). Skład chemiczny różnych rodzajów pieczywa przedstawiono w tabeli 8.2.

**Tabela 8.2. Skład chemiczny pieczywa**

Źródło: Alicja Horubałowa, Tadeusz Haber *Analiza techniczna w piekarstwie WSiP, Warszawa 1994.*

Rodzaj pieczywa	Woda	Sacharydy	Białka	Lipidy	Składniki mineralne
	zawartość [%]				
Pszenne zwykłe	30,0-45,0	45,0 –70,0	7,0-9,0	0,7 – 2,5	1,0 – 2,5
Żytnie	42,0 - 50,0	40,0 – 50,0	6,0 – 7,0	0,8 – 1,5	1,5 –2,5

Analiza składu chemicznego obejmuje oznaczanie kwasowości pieczywa, zawartości wody, soli kuchennej oraz zawartości wybranych składników odżywczych (np. sacharydów, lipidów) w zależności od rodzaju pieczywa.

**Kwasowość pieczywa** zależy przede wszystkim od rodzaju i warunków fermentacji ciasta, a w mniejszym stopniu od rodzaju mąki. Pieczywo pszenne ma zwykle niską kwasowość w odróżnieniu od pieczywa żytniego i mieszane go wyprodukowanego na zakwasie, które charakteryzują się wyższą kwasowością spowodowaną obecnością powstających podczas fermentacji kwasów organicznych (np. kwas mlekowy i octowy). Kwasowość pieczywa wyrażana jest w stopniach kwasowości odpowiadających ilości  $\text{cm}^3$  0,1M roztworu NaOH potrzebnych do zobojętnienia wolnych kwasów zawartych w 10g miększu w obecności fenoloftaleiny jako wskaźnika. Kwasowość (K) w stopniach obliczyć można według następującego wzoru:

$$K = 2 \times a \quad (8.2)$$

gdzie: a – objętość 0,1M NaOH [ $\text{cm}^3$ ] zużytego do miareczkowania.

**Tabela 8.3. Kwasowość niektórych rodzajów pieczywa**

Źródło: Alicja Horubałowa, Tadeusz Haber *Analiza techniczna w piekarstwie WSiP, Warszawa 1994.*

Rodzaj pieczywa	Kwasowość w stopniach
chleb razowy	<11
chleb razowy na miodzie	<11
chleb zwykły	<7
chleb pszenny	<5
bagietki francuskie	<3
bułki pszenne	<3
bułki i rogalce maślane	<3

Górna granica kwasowości określona przez normy dla pieczywa pszenego wynosi 3-5<sup>0</sup>, a dla pieczywa pszeno-żytniego 8-11<sup>0</sup>. Kwasowość niektórych rodzajów pieczywa zamieszczono w tabeli 8.3.

## Wykonanie ćwiczenia

### 1) Ocena organoleptyczna pieczywa.

Przeprowadzić ocenę organoleptyczną punktową (skala 1-5) uwzględniając wygląd zewnętrzny (obecność deformacji, zgnieceń, uszkodzeń mechanicznych, śladów pleśni), stan skórki (wygląd powierzchni, barwa, chrupkość, elastyczność, grubość), stan miękiszu (barwa, porowatość, elastyczność, wilgotność, lepkość), smak i zapach.

### 2) Oznaczenie porowatości pieczywa metodą Jacobiego.

Wyciąć nożem sześcian o boku 3cm i przenieść go na szkiełko zegarkowe.

Sześcian podzielić na osiem części i każdą ugnieść starannie w palcach na małą kuleczkę, tak aby usunąć z niej powietrze.

Umieścić 30cm<sup>3</sup> oleju jadalnego w cylindrze miarowym o pojemności 50cm<sup>3</sup> (olej wlewać po ściance uważając, żeby nie było w nim pęcherzyków powietrza) i dokonać dokładnego odczytu objętości.

Wrzucić do oleju przygotowane kuleczki miękiszu i dokonać ponownie odczytu poziomu oleju.

Obliczyć porowatość X według wzoru (8.1).

### 3) Oznaczenie kwasowości.

Odważyć na wadze analitycznej 25g miękiszu pieczywa z dokładnością do 0,01g.

Miękisz rozdrobnić i przenieść do suchej kolby stożkowej o pojemności 500cm<sup>3</sup>.

Odmierzyć w kolbie miarowej 250cm<sup>3</sup> wody destylowanej i przelać ją do kolby stożkowej.

Kolbę zamknąć korkiem i wstrząsać energicznie przez 2 minuty i powtarzać wstrząsanie co 15 minut przez godzinę.

Następnie płyn odsączyć, zaś z klarownego przesącza pobrać 50cm<sup>3</sup> do kolby stożkowej i dodać 3 – 4 krople fenoloftaleiny;

Miareczkować 0,1M roztworem NaOH do momentu pojawienia się jasnoróżowego zabarwienia.

Zmiareczkować co najmniej dwie próbki roztworu po 50cm<sup>3</sup> każda.

- 4) Określenie zawartości wody z krzywej kinetycznej ubytku masy pieczywa za pomocą wagosuszarki. Należy przeprowadzić postępowanie według instrukcji obsługi wagosuszarki.

## Opracowanie wyników

- 1) Ocenić jakość badanego pieczywa na podstawie badania organoleptycznego metodą punktową. Wyniki należy opracować w postaci tabeli.
- 2) Obliczyć porowatość badanego pieczywa na podstawie wzoru 8.1 i porównać z danymi zamieszczonymi w tabeli 8.1.
- 3) Obliczyć kwasowość badanego pieczywa na podstawie wzoru 8.2 (średnia arytmetyczna z dwóch oznaczeń) i porównać uzyskany wynik z danymi w tabeli 8.3.
- 4) Obliczyć zawartość wody w badanym pieczywie na podstawie uzyskanej krzywej kinetycznej i porównać z danymi zestawionymi w tabeli 8.2.
- 5) Wyznaczyć szybkości ubytku masy wody z pieczywa w określonych okresach czasu, wskazanych przez asystenta na podstawie krzywej kinetycznej.

## Literatura uzupełniająca

1. Pijanowski E., Dłużewski M., Dłużewska A., Jarczyk A., *Ogólna technologia żywności*, WNT Warszawa, 2000.
2. Małecka M., Pacholek B., *Ocena jakości wybranych produktów spożywczych i wody*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań, 2001.
3. Alicja Horubałowa, Tadeusz Haber *Analiza techniczna w piekarstwie* WSiP, Warszawa 1994.
4. Maria Bartnik, Tadeusz Jakubczyk *Surowce w piekarstwie*. WSiP, Warszawa 1995.
5. Antoni Reński *Piekarstwo* Technologia dla ZSZ cz.2, WSiP, Warszawa 1995.

## OZNACZANIE NATURALNYCH BARWNIKÓW ROŚLINNYCH W WYBRANYCH PRODUKTACH SPOŻYWCZYCH

### Cel ćwiczenia

Celem pracy jest dokonanie rozdziału barwników naturalnych znajdujących się w liściach herbaty, mięty, szpinaku lub innych roślinach metodą chromatograficzną oraz zapoznanie się z substancjami dodatkowymi występującymi w żywności.

### Wprowadzenie

#### Dodatki do żywności

**Substancje dodatkowe** są to nietypowe składniki do żywności posiadające lub nie posiadające wartości odżywczej. Ich użycie technologiczne w czasie produkcji, przetwarzania, preparowania, traktowania, pakowania, transportu i przechowywania powoduje zamierzone lub spodziewane rezultaty w produkcie. Osobną grupę stanowią substancje dodawane w celu zachowania lub poprawienia jego wartości odżywczej. Substancje dodatkowe również przedłużają trwałość produktu i podnoszą jego atrakcyjność w oczach konsumenta. Dozwolone substancje dodatkowe mogą być stosowane tylko wtedy, gdy ich użycie jest technologicznie niezbędne i nie stwarza potencjalnego zagrożenia dla zdrowia konsumenta.

#### **Substancje dodatkowe można podzielić na następujące grupy:**

- a) barwniki,
- b) substancje aromatyczne,
- c) rozpuszczalniki do substancji aromatycznych,
- d) substancje konserwujące,
- e) przeciwutleniacze i synergenty,
- f) kwasy, zasady i sole,
- g) substancje stabilizujące i emulgujące,
- h) substancje zagęszczające,
- i) substancje klarujące,
- j) rozpuszczalniki ekstrakcyjne,

- k) substancje wzmacniające smak i zapach,
- l) substancje wzbogacające,
- m) substancje do stosowania na powierzchnię,
- n) substancje słodzące.

Dodatki do żywności podlegają międzynarodowemu systemowi oznaczeń (*International Numbering System – INS*). Przed numerem danej substancji stawiana jest litera E, co oznacza, że jest ona dozwolona w krajach Unii Europejskiej.

**Celem stosowania dodatków** do żywności jest:

- wydłużenie okresu trwałości produktów przez ograniczenie i zapobieganie niekorzystnym zmianom, wywołanym działalnością drobnoustrojów, utlenianiem się składników, reakcjami enzymatycznymi i nieenzymatycznymi oraz zapewnienie bezpieczeństwa produktu przez zahamowanie rozwoju lub zniszczenie drobnoustrojów chorobotwórczych;
- zapobieganie zmianom jakości, takim jak zmiany barwy, smaku, zapachu i tekstury;
- ochrona składników decydujących o wartości odżywczej i dietetycznej produktów;
- zwiększenie atrakcyjności i dyspozycyjności produktów dla konsumentów;
- zwiększenie wydajności produkcji przez ograniczenie ubytków oraz przez substytucję;
- otrzymanie produktów nowego rodzaju, szczególnie dietetycznych oraz dla diabetyków.

Niektórzy producenci zamiast oznaczenia substancji dodatkowych symbolem E, podają na etykiecie ich pełną nazwę .

Ważną grupę wśród substancji dodatkowych stanowią barwniki.

## **Barwniki**

Są to substancje nadające lub przywracające barwę produktom, obejmujące naturalne składniki żywności, zwykle same nie spożywane jako żywność. Są to również preparaty otrzymane ze środków spożywczych i innych naturalnych źródeł surowcowych, uzyskane w procesie fizycznej i/albo chemicznej ekstrakcji.

Barwniki stosuje się w celu odtworzenia pierwotnej barwy środków spożywczych, utraconej w wyniku ich przetwarzania, przechowywania, pakowania lub dystrybucji. Stosuje się je również w celu podkreślenia aromatu i uczynienia produktu łatwiejszym do rozpoznania.

Pierwszym etapem oceny jakości żywności jest jej wzrokowa ocena. Bardzo często barwa decyduje o zakupie i spożyciu danego produktu. Początkowo używano barwników naturalnych. Rozwój przemysłu spowodował zapotrzebowanie na barwniki sztuczne.

Barwienie żywności ma również **wady**. Może upodabniać produkty sztuczne do naturalnych a także ukrywać cechy zepsucia. Prowadzić to może do wprowadzenia w błąd konsumenta, co do pochodzenia, wartości odżywczej, świeżości oraz przydatności do spożycia. W związku z coraz większym naciskiem jaki kładzie się na szkodliwość wielu barwników, zwłaszcza syntetycznych, dąży się do ograniczenia zakresu ich stosowania.

Barwa produktu spełnia więc następujące **funkcje**:

- ułatwia dokonanie oceny pozostałych cech organoleptycznych, zwłaszcza smaku i zapachu,
- zachęca lub zniechęca do spożycia,
- często ostrzega przed spożyciem produktu zepsutego lub otrzymanego z surowca złej jakości,
- wskazuje na ilość użytych składników,
- uczy konsumenta, wyrabiając skojarzenia pomiędzy barwą a smakiem i zapachem.

Ogólnie za bardziej bezpieczne uważa się barwniki naturalne, chociaż pochodzenie barwnika nie zawsze mówi, czy jest on nieszkodliwy dla zdrowia.

**Barwniki naturalne**, stosowane do barwienia produktów spożywczych można podzielić na barwniki roślinne i zwierzęce.

**a) Karotenoidy (E-160a-e)** to żółto-pomarańczowo-czerwone barwniki rozpuszczalne w tłuszczach. Wyróżnia się ~400 różnych barwników karotenoidowych i ~200 otrzymanych w wyniku syntezy. Karotenoidy są witaminami witaminy A. Dzieli się je ogólnie na *karoteny* (węglowodory nie zawierające innych pierwiastków oprócz węgla i wodoru) oraz *ksantofile* (węglowodory zawierające dodatkowo tlen). Wśród karotenów najbardziej znanym barwnikiem jest  **$\beta$ -karoten** (E-160a) występujący w marchwi, **likopen** (E-160d) występujący w pomidorach lub barwnik występujący w pomarańczach ( **$\xi$ -karoten**). W papryce lub produktach pochodzenia zwierzęcego,



np. w żółtku jaj, mięśniach, tłuszczu niektórych ryb występuje **kapsantyna i kapsorubina** (E-160c).

Warzywa bogate w karoteny są suszone, mielone i wykorzystywane do barwienia produktów spożywczych.  $\beta$ -karoten znalazł szerokie zastosowanie jako naturalny barwnik wykorzystywany do barwienia masła, margaryny i serów. Obecnie  $\beta$ -karoten wytwarza się głównie przez syntezę oraz wydzielanie z marchwi.

Najbardziej znanymi barwnikami ksantofilowymi występującymi w zielonych częściach roślin są **luteina** (E-161b) i **wiolaksantyna**.

Spśród licznych preparatów barwiących, otrzymywanych z roślin, największe zastosowanie, zwłaszcza w przemyśle tłuszczowym, znalazły następujące produkty:

- **annato** w postaci żółtego koncentratu olejowego lub alkalicznego ekstraktu wodnego, otrzymywanego z rośliny *Bixa orleana* (E-160b),
- **oleożywica** z papryki będąca czerwonym preparatem barwiącym (E-160c),
- olej palmowy nie rafinowany zawierający przede wszystkim  **$\beta$ -karoten**,
- **krocyna** otrzymywana z szafranu, jest to naturalny barwnik karotenoidowy rozpuszczalny w wodzie.

**b) Chlorofile (E-140)** to zielone porfirynewe barwniki roślinne rozpuszczalne w tłuszczach. Są one najbardziej rozpowszechnionymi barwnikami roślinnymi obok karotenoidów. Występują w liściach i innych zielonych częściach roślin. Liście zawierają średnio ~0,25% barwników chlorofilowych, 0,03% ksantofili i 0,015% karotenów. Oprócz silnego zabarwienia chlorofile wykazują działanie bakteriostatyczne oraz ułatwiają regenerację uszkodzonych tkanek.

Chlorofile są uważane za najmniej trwałe barwniki roślinne. Charakterystyczną zieloną barwę zachowują tylko w żywych nie uszkodzonych tkankach. W czasie schładzania i przetwarzania produktów roślinnych zachodzą zmiany zabarwienia, których szybkość i charakter zależą od warunków prowadzenia procesu. Czynniki przyspieszającymi zmiany barwy zielonych warzyw np. groszku, fasoli szparagowej czy ogórków, są kwasy uwalniane lub dodawane w czasie przetwarzania warzyw oraz enzymy.

Aby zapobiec niekorzystnym zmianom barwy można stosować tzw. blanszowanie lub dodawanie do zalewy ściśle wyliczonych ilości soli miedzi (ten sposób stabilizacji barwy zielonych warzyw jest zabroniony w Polsce). Barwniki chlorofilowe stosuje się w przemyśle żywnościowym, farmaceutycznym i kosmetycznym.

- c) **Mioglobina i hemoglobina** to czerwone barwniki porfirynowe otrzymywane z mięsa, rozpuszczalne w wodzie. W Polsce są one niedopuszczone do stosowania.
- d) **Antocjany (E-163)** są najliczniejszą grupą barwników czerwonych. W zależności od pH środowiska wykazują zabarwienie od czerwonego do niebieskiego. Są rozpuszczalne w wodzie. Są barwnikami owoców i kwiatów ale uzyskuje się je również z wytlóków, uzyskiwanych jako materiał odpadowy przy produkcji soków lub win z owoców bogatych w te barwniki: winogrona, czarna porzeczka, aronia, czarny bez.
- e) **Betalainy** to czerwone i żółte barwniki występujące w burakach ćwikłowych i niektórych gatunkach grzybów. Do tych barwników zalicza się betaniny (**E-162**) oraz betaksantyny. Są rozpuszczalne w wodzie, charakteryzują się większą siłą barwienia niż antocjany, jednak są mało stabilne w środowisku kwaśnym. Dlatego najczęściej stosuje się je do barwienia produktów mało kwaśnych, takich jak desery i przetwory mleczne.

**Barwniki identyczne z naturalnymi** są otrzymywane i wyodrębniane na drodze syntezy chemicznej. Barwniki te pod względem chemicznym są identyczne z substancjami naturalnie występującymi w produktach roślinnych lub zwierzęcych. Do tej grupy barwników zalicza się min. karotenoidowe barwniki o strukturze identycznej lub bardzo zbliżonej do barwników naturalnych.

Cztery związki z tej grupy zostały uznane za nieszkodliwe i są dopuszczone do barwienia produktów żywności. Są to:

- **β-karoten** (kolor żółty) – E-160a,
- **ester etylowy kwasu apokarotenowego** (kolor żółty do pomarańczowego) –E-160f,
- **apokaroten** (kolor pomarańczowy do czerwonego) – E-160e,
- **kantaksantyna** (kolor czerwony) – E-161g.

**Tabela 9.1. Wykaz wybranych barwników, dopuszczonych do stosowania w żywności**  
*[Opracowano na podstawie Rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 20.11.2004r. zmieniającego rozporządzenie w sprawie znakowania środków spożywczych i dozwolonych substancji dodatkowych].*

Barwniki naturalne i identyczne z nimi		Barwniki syntetyczne	
INS	nazwa	ISN	nazwa
E-163	Antocyjany	E-104	Żółcień chinolinowa
E-162	Betanina (czerwień buraczana)	E-110	Żółcień pomarańczowa
E-120	Koszenila	E-122	Azorubina
E-140	Chlorofil	E-124	Czerwień koszenilowa
E-141	Chlorofilu kompleks Cu	E-131	Błękit patentowy
E-101	Ryboflawina	E-132	Indygotyna
E-160a	Karoten ( $\beta$ -karoten)	E-151	Czerń brylantowa
E-160b	Annato	E-171	Dwutlenek tytanu
E-160c	Kapsantyna – ekstrakt z papryki	E-172	Tlenki żelaza
E-160d	Likopen – ekstrakt z pomidorów	E-175	Listki złota
E-160e	$\beta$ -apo-8-karotenal		
E-100	Kurkuma (kurkumina)		
E-150a	karmel		
E-150b	Karmel siarczynowy		
E-150c	Karmel amoniakalny		
E-150d	Karmel amoniakalno-siarczynowy		

**Barwniki syntetyczne** otrzymuje się je wyłącznie na drodze syntezy chemicznej. W zależności od kraju ich zastosowanie jest ograniczone do kilku lub kilkunastu związków. W unormowaniach polskich dopuszczonych jest pięć związków znajdujących zastosowanie głównie w barwieniu wyrobów cukierniczych trwałych. Są to:

- **żółcień chinolinowa** (E-104),

- **żółcień pomarańczowa** (E-110),
- **czerwień koszenilowa** (E-124),
- **indygotyna** (E-132),
- **czerń brylantowa** (E-151).

Polskie ustawodawstwo zabrania barwienia takich produktów jak: mleko, śmietana, śmietanka i sery twarogowe, herbata, kakao, kawa i przyprawy korzenne, miód pszczele, skórki owoców cytrusowych, czekolada, masy i polewy czekoladowe, mięso i przetwory mięsne, ryby i przetwory rybne, oleje jadalne, cukry oraz przetwory z jaj. Obecnie dopuszcza się barwienie innej żywności barwnikami naturalnymi lub identycznymi z naturalnymi oraz barwnikami syntetycznymi.

Wybrane barwniki naturalne, identyczne z naturalnymi oraz syntetyczne stosowane do barwienia żywności zgodnie z polskimi unormowaniami prawnymi podano w tabeli 9.1. Wszystkie dozwolone substancje dodatkowe i substancje pomagające w przetwarzaniu zawarte są w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 23 kwietnia 2004r (Dz. U. Nr 94 poz. 933).

## **Podstawy chromatografii**

Chromatografia jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych metod instrumentalnych w chemii analitycznej, a w analizie związków organicznych zajmuje nadrzędne miejsce. Swoje rozpowszechnienie zawdzięcza możliwości wykrywania substancji analizowanej i jej oznaczeniu ilościowym w próbce nawet na bardzo niskim poziomie wobec wielu innych substancji. Chromatografia stosowana jest w laboratoriach przemysłowych, służbie zdrowia, ochronie środowiska, rolnictwie i geologii. Wykorzystuje się ją w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym, kosmetycznym, spożywczym a także w badaniach kosmicznych do badania składu atmosfer planet.

Chromatografia jest metodą rozdzielania składników jednorodnych mieszanin w wyniku różnego ich podziału między fazę ruchomą i nieruchomą układu chromatograficznego. Fazą ruchomą może być gaz, ciecz lub fluid nadkrytyczny, natomiast fazą nieruchomą (stacjonarną) ciało stałe lub ciecz. Idea rozdzielania chromatograficznego polega na rozdzieleniu składników pomiędzy dwie fazy w różnych stosunkach w zależności od charakterystyki tych składników i faz.

Jeżeli fazą ruchomą jest gaz, to chromatografia nosi nazwę gazowej, natomiast gdy fazą ruchoma jest ciecz mówimy o chromatografii cieczowej.

**Chromatografię cieczową** dzieli się na chromatografię kolumnową i planarną (na płaszczyźnie). Chromatografia kolumnowa (tradycyjna) jest obecnie stosowana bardzo rzadko. Podstawowy zestaw do takiej chromatografii składa się z kolumny z wypełnieniem (czyli faza nieruchoma), odbieralnika eluatu (czyli wyciek z kolumny) i zbiornika fazy ruchomej (czyli eluentu). Wyciek z kolumny zbierany jest w małych ilościach do naczynek i poddawany analizie chemicznej lub fizykochemicznej. Na podstawie otrzymanych wyników wykreśla się chromatogram. Wadą tej metody jest długi czas analizy, mała rozdzielczość i duże zużycie fazy ruchomej. Do analizy obecnie stosuje się bardziej udoskonalony wariant chromatografii cieczowej tzw. HPLC (high performance liquid chromatography).

## Wykonanie ćwiczenia

- 1) Rozdział barwników naturalnych zawartych w produktach liściastych (zielona herbata, szpinak, mirta, mięta).

Nadłamać pipetkę kapilarną i jej wylot zatkać bibułą lub watką.

Wypełnić kolumienkę skrobią w ilości do  $\sim 3/4$  wysokości kapilarki.

Umieścić kolumienkę w statywie.

Niewielkimi porcjami nanieść eter naftowy nad skrobią w kolumiencie. Należy pilnować, aby powierzchnia wypełnienia była cały czas zwilżana eterem naftowym (roztwór R1).

W moździerzu utrzeć  $\sim 2$ g liści, najpierw na sucho a następnie dodać odpowiednią ilość mieszaniny dwuskładnikowej eter naftowy-metanol (roztwór R2) do uzyskania gęstego roztworu.

Przesączyć otrzymany roztwór i nanieść kilka kropli na skrobię w kolumiencie, gdy z kapilary zacznie wypływać eter naftowy.

Nanieść około  $5\text{cm}^3$  mieszaniny trójskładnikowej eteru naftowego-metanolu-eteru dietylowego (roztwór R3) nad barwny roztwór wprowadzony do kolumienki.

Doprowadzać rozpuszczalnik do kolumienki do momentu rozdzielenia barwników nie dopuszczając do wysuszenia podłoża.

Pomierzyć odległości od górnego poziomu warstwy skrobi do rozdzielonych warstw barwników. Spodziewać się należy następującej kolejności roz-

działu: żółty ksantofil, ciemnozielony chlorofil A, żółtozielony chlorofil B. Karoten przechodzi do eluatu.

2) Identyfikacja karotenu.

Odparować do sucha na łaźni wodnej zebrany eluat.

Dodać 2cm<sup>3</sup> chloroformu.

Pobrać 1cm<sup>3</sup> roztworu i dodać kilka kropli stężonego kwasu siarkowego.

W przypadku obecności karotenu barwa roztworu będzie niebieska.

3) Identyfikacja substancji dodatkowych.

Przeanalizować skład, podanego przez asystenta produktu spożywcze-  
go. Zidentyfikować podane na opakowaniu substancje dodatkowe.

Dokonać punktowej analizy organoleptycznej.

## Opracowanie wyników

- 1) Przedstawić rozdział barwników w formie graficznej wraz z podaniem wysokości zidentyfikowanych barwników od górnego poziomu warstwy skrobi.
- 2) Na podstawie unormowań prawnych rozpoznać substancje dodatkowe w wybranych produktach spożywczych.
- 3) Przedyskutować rolę zidentyfikowanych substancji dodatkowych w wybranym produkcie.
- 4) Przedstawić w tabeli dokonaną ocenę organoleptyczną i przedyskutować jakość tego produktu spożywcze-  
go.

## Literatura uzupełniająca

1. Pijanowski E., Dłużewski M., Dłużewska A., Jarczyk A., *Ogólna technologia żywności*, WNT Warszawa, 2000.
2. Świdorski F., *Żywność wygodna i funkcjonalna*, WNT Warszawa, 1999.
3. Bijok B., Bijok F., Surowce i technologia żywności cz.1, WSiP Warszawa, 1980.
4. Sikorski Z.,E., *Chemia żywności*, WNT Warszawa, 2002.
5. Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z 23 kwietnia 2004 r. (Dz. U. nr 94 poz. 933) w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych i substancji pomagających w przetwarzaniu.
6. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 20.11.2004r. Zmieniające rozporządzenie w sprawie znakowania środków spożywczych i dozwolonych substancji dodatkowych.
7. Biernat J., *Żywność, żywność a zdrowie*, Wyd. Astrum 2001.
8. Śmiechowska M., Przybyłowski P., *Chemia żywności z elementami biochemii*, Wydawnictwo Uczelniane WSM Gdynia, 1996.