

УДК 664:536.62

<https://doi.org/10.31548/humanhealth.2.2023.34>

МЕТОДИ ТА ЗАСОБИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОЇ ЦІННОСТІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

Бурова Зінаїда Андріївна,

Кандидат технічних наук, доцент,

<https://orcid.org/0000-0002-4712-6298>,

*Національний університет біоресурсів і природокористування України,
03041, вул. Героїв Оборони 15, м. Київ, Україна.*

Гудзенко Максим Миколайович,

Кандидат технічних наук, доцент,

<https://orcid.org/0000-0001-7959-3627>,

*Національний університет біоресурсів і природокористування України,
03041, вул. Героїв Оборони 15, м. Київ, Україна.*

Воробйов Леонід Йосипович,

Доктор технічних наук, старший дослідник,

<https://orcid.org/0000-0001-7958-6996>,

*Інститут технічної теплофізики НАН України,
03680, вул. Марії Капніст 2а, м. Київ, Україна.*

Макєєв Андрій Володимирович,

Здобувач PhD,

<https://orcid.org/0009-0008-7425-1626>,

*Національний університет біоресурсів і природокористування України,
03041, вул. Героїв Оборони 15, м. Київ, Україна.*

Анотація. *Раціональне харчування є основним фактором забезпечення оптимального фізичного та психічного здоров'я людини. Розроблення збалансованого раціону потребує достовірної інформації про харчову та енергетичну цінність сировини, напівфабрикатів і готових харчових продуктів та страв. Визначення енергетичної цінності харчових продуктів здійснюють декількома способами: хімічним, з урахуванням калорійності окремих складових, кількість яких потребує попереднього визначення, розрахунково-табличним за нормативно-технічними усередненими параметрами, та експериментальним методом прямої калориметрії.*

В роботі показано, що експериментальні дослідження енергетичної цінності харчових продуктів можливо провести із застосуванням спеціалізованих калориметрів згоряння, призначених для вимірювання теплотворної здатності твердого, рідкого та газоподібного палива. Проаналізовано стандартну процедуру визначення теплоти згоряння палив та доведено доцільність її застосування для досліджень калорійності інших видів органічних речовин, зокрема, харчових продуктів. Розглянуто два основні види бомбових калориметрів згоряння, що застосовують для лабораторних досліджень в Україні – рідинний

ентальний калориметр та більш сучасний анероїдний кондуктивний калориметр, описано їх конструктивні особливості та принцип дії, проаналізовано переваги та недоліки.

Проведено апробацію методики визначення енергетичної цінності продуктів на рідинному калориметрі на зразках ковбасних виробів, розроблених за експериментальною рецептурою. Результати досліджень, опрацьовані за авторським алгоритмом, показали адекватність отриманих значень калорійності в межах $\pm 8-10\%$ у порівнянні з відомими показниками. Слід зазначити, що процедура випробувань є досить складною, а кінцеві результати мають низьку точність через значні тепловтрати та дисипацію енергії. Проте, хоча рідинні калориметри вважаються морально та фізично застарілими, ці прилади можна рекомендувати для калориметричних досліджень продуктів та рецептур в умовах навчальних лабораторій.

Застосування безводного кондуктивного калориметра не потребує підготовки дистильованої води та підтримання сталих нормальних умов у лабораторному приміщенні, автоматизація процесів вимірювання й обробки результатів виключає можливі суб'єктивні помилки оператора. Результати досліджень практично чистого вуглеводу – цукру показали збіжність з довідковими даними у межах похибки вимірювання приладу $\pm 3\%$. Прямі калориметричні дослідження на новітньому метрологічно атестованому анероїдному калориметрі згоряння дозволяють визначити енергетичні показники інноваційних харчових продуктів, розроблених за новими рецептурами чи з додаванням нетипових інгредієнтів, з високою точністю, що є незаперечною перевагою та необхідною умовою для наукових досліджень.

Ключові слова: раціональне харчування, енергетична цінність, калорійність, калориметрія, бомбовий калориметр.

UDC 664:536.62

<https://doi.org/10.31548/humanhealth.2.2023.34>

METHODS AND DEVICES FOR RESEARCHING THE ENERGY VALUE OF FOOD PRODUCTS

Zinaida Burova,

Ph.D., associate professor,

<https://orcid.org/0000-0002-4712-6298>,

National University of Life and Environment Sciences of Ukraine,
03041, Heroiv Oborony str. 15, Kyiv, Ukraine.

Maksym Gudzenko,

Ph.D., associate professor,

<https://orcid.org/0000-0001-7959-3627>,

National University of Life and Environment Sciences of Ukraine,

03041, Heroiv Oborony str. 15, Kyiv, Ukraine.

Leonid Vorobiov,

Doctor of sciences, chief researcher,

<https://orcid.org/0000-0001-7958-6996>,

Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine,

03680, Marii Kapnist str. 2a, Kyiv, Ukraine.

Andrii Makeev,

PhD candidate,

<https://orcid.org/0009-0008-7425-1626>,

National University of Life and Environment Sciences of Ukraine,

03041, Heroiv Oborony str. 15, Kyiv, Ukraine.

Abstract. Rational nutrition is the main factor in ensuring optimal physical and mental health of a person. The balanced diet development requires reliable information about the nutritional and energy value of raw materials, semi-finished products, and ready-made food products and dishes. Determining the energy value of food products is carried out in several ways: chemical, taking into account the caloric content of individual components, the amount of which requires preliminary determination, calculation, and tabulation according to normative and technical averaged parameters, and experimental method of direct calorimetry.

This paper shows that experimental studies of the energy value of food products can be carried out using specialized combustion calorimeters designed for measuring the calorific value of solid, liquid, and gaseous fuels. The standard procedure for determining the combustion heat of fuels has been analyzed and the expediency of using it for studies of the caloricity of other organic substances, in particular, food products, has been proven. Two main types of combustion bomb calorimeters used for laboratory research in Ukraine are considered – a liquid enthalpy calorimeter and a more modern aneroid conductive calorimeter, their design features and principle of operation are described, and advantages and disadvantages are analyzed.

Approbation of the products energy value measuring technique using a liquid calorimeter is carried out on samples of sausage products developed according to an experimental recipe. The results of the research, processed according to the author's algorithm, showed the adequacy of the obtained caloricity values within 8-10% in comparison with known indicators. It should be noted that the research procedure is quite complicated, and the final results have low accuracy due to significant heat losses and energy dissipation. However, although liquid calorimeters are considered morally and physically obsolete, this device can be recommended for calorimetric studies of products and recipes in educational laboratories.

Using an anhydrous conductive calorimeter does not require distilled water preparation and the maintenance of constant normal conditions in the laboratory room, automation of measurement processes and processing of results excludes possible subjective errors of the operator. The results of studies of practically pure carbohydrate-sugar showed convergence with the reference data within the device measurement

error $\pm 3\%$. Direct calorimetric studies on the newest metrologically certified aneroid combustion calorimeter allow us to determine the energy value of innovative food products, developed according to new recipes or with the addition of atypical ingredients, with high accuracy, which is an undeniable advantage and a necessary condition for scientific research.

Keywords: rational nutrition, energy value, caloricity, calorimetry, bomb calorimeter.

Вступ

Споживання якісних харчових продуктів – запорука здорового розвитку окремої людини і нації в цілому. Наслідки пандемії, війни і соціальні катаклізми, глобальна світова урбанізація – ці виклики і проблеми сьогодення є у фокусі уваги провідних світових організацій, зокрема Продовольчої та сільськогосподарської організації ООН (FAO), ЮНІСЕФ (UNICEF), Всесвітньої організації охорони здоров'я (WHO) та ін., основні тези висвітлені у звіті «Стан продовольчої безпеки та харчування у світі 2023» (FAO et al., 2023).

Світова спільнота занепокоєна стрімким зростанням рівня голоду в країнах Африки, Азії та Південної Америки, зумовленим зростанням цін на харчові продукти та енергоносії, знищенням земель сільськогосподарського призначення, що призводить до неможливості забезпечення населення, в першу чергу дітей, повноцінним збалансованим раціоном харчування.

У розвинених країнах Європи, Північної Америки та Азії навпаки, одною з основних загроз здоров'ю суспільства протягом останніх десятиріч фахівці вважають неконтрольоване споживання висококалорійної їжі, фастфуду, солодоців та

газованих напоїв, що поряд з низькою фізичною активністю призводить до збільшення маси тіла, проблем з серцево-судинною системою, органами травлення, ризиків діабету та інших небезпечних для життя захворювань (Kohler et al, 2016; Jackson et al, 2020; Beal et al, 2019).

Метою даної роботи є огляд методів і засобів експериментального визначення калорійності харчових продуктів для подальшого складання збалансованого раціону харчування з врахуванням фізичної активності, фізіологічних особливостей, географічних, вікових, гендерних та ін. факторів.

Огляд літератури

Харчування є єдиним джерелом енергії та всіх необхідних елементів для правильного та повноцінного функціонування організму кожної людини. Визначальними характеристиками усіх харчових продуктів є їх харчова та енергетична цінність.

Харчова цінність об'єднує комплекс властивостей продуктів, що задовольняють фізіологічні потреби людини в енергії та основних поживних речовинах. Як відомо, основними компонентами харчування є білки, жири та вуглеводи (БЖВ), а також різноманітні хімічні сполуки – вітаміни,

мікро- і макроелементи, мінеральні речовини та біологічно активні компоненти. Їх правильне співвідношення в раціоні є важливим для забезпечення організму всіма необхідними поживними речовинами.

Раціональне, фізіологічно повноцінне харчування, збалансоване вживання білків, жирів і вуглеводів, а також збагачення раціону вітамінами та мінералами, є ключем до забезпечення організму всім необхідним для правильного функціонування (Bal-Prylypko et al, 2021; Grygorieva et al, 2023). Фактори надлишку чи недостатності цих поживних речовин можуть суттєво впливати на здоров'я людини.

Білки важливі для будівництва і ремонту тканин, участі в обміні речовин, транспортуванні речовин у крові і функціонуванні імунної системи. Для багатьох людей збалансоване споживання білка здебільшого є безпечним і корисним. Але збільшене споживання білка може викликати надмірне навантаження на нирки та можливі шлунково-кишкові розлади, а його недостатність може призвести до проблем з ростом і розвитком, а також впливати на стан м'язів і кісток. Дефіцит білка також може призвести до проблем із залізом та іншими поживними речовинами.

Жири тваринного походження є важливим джерелом енергії, а також необхідні для поглибленого всмоктування розчинних вітамінів та підтримання здоров'я шкіри. Зайві жири можуть призводити до проблем з серцево-судинною системою, надмірної ваги, а також можуть бути пов'язані з погіршенням психоемоційного стану. Недостатнє споживання жирів може впливати на шкіру, суглоби і психічне

здоров'я, а деякі види жирів є життєво необхідними для нормального функціонування організму, включаючи роботу мозку.

Вуглеводи, зокрема складні, є головним джерелом енергії для організму. Вони важливі для функціонування мозку, м'язів і інших органів. Прості вуглеводи, які швидко піднімають рівень цукру в крові, можуть бути корисними в періоди фізичного навантаження, але повинні споживатися з обережністю. Надмірне споживання вуглеводів може сприяти нагромадженню жиру, розвитку діабету та інших метаболічних проблем. Недостатність вуглеводів призводить до втрати енергії, проблем з концентрацією і пам'яттю, а також до руйнування м'язової тканини.

Стандартною добовою нормою поживних речовин, згідно з рекомендаціями Міністерства сільського господарства США (USDA, 2023) для дієти 2000 ккал вважається 91 г білків, 65 г жирів і 271 г вуглеводів. Основне їх співвідношення знаходиться в тому ж порядку для збалансованого типу метаболізму:

- білки: 30% від калорійності;
- жири: 30% калорійності;
- вуглеводи: 40% від споживання калорій.

Зазначені норми поживних речовин є загальними і можуть варіювати залежно від індивідуальних характеристик організму, фізичної активності та інших факторів. Важливо дотримуватися збалансованого підходу до харчування та враховувати власні потреби.

Енергетична цінність визначається здатністю компонентів у складі харчових продуктів генерувати

енергію, що виявляється у вивільненні теплоти на завершальній стадії окислення речовин під час травлення.

Для продовольчих продуктів розрізняють калорійність нетто і брутто. Калорійність нетто вказує на обсяг БЖВ у масі продукту, яка засвоюється організмом. Брутто-калорійність визначає енергетичну цінність, не залежну від окислювальних факторів інгредієнтів. Калорійність складних харчових композицій залежить від їх складу, рецептури, вибору сировини з різною енергетичною цінністю та технологічних процесів виробництва. Продукти, багаті на жири та вуглеводи, є найбільш калорійними.

Споживання енергії (калорій) має бути збалансовано з витратами енергії. За дослідженнями фахівців Всесвітньої організації охорони здоров'я (WHO, 2020), щоб уникнути нездорового збільшення ваги, загальний жир не повинен перевищувати 30% від загального споживання енергії. Споживання насичених жирів має становити менше 10% від загального споживання енергії, а споживання транс-жирів – менше 1% від загального споживання енергії, причому споживання жирів має бути відведене від насичених жирів і транс-жирів до ненасичених жирів, а також для досягнення мети виключення транс-жирів промислового виробництва.

В сучасному світі люди, які намагаються досягти або підтримувати здорову вагу, ведуть щоденники харчування та підраховують калорійність страв, що споживають протягом дня. Є різні способи отримати інформацію про поживну цінність харчових продуктів. Згідно загальносвітових норм і правил, інформацію щодо складу

харчової продукції можна дізнатись з етикетки на споживчих упаковках, або знайти у відкритих в Інтернет-джерелах. Крім того, наразі існує величезна кількість мобільних застосунків та програм, які надають підрахунок калорій та інші харчові дані як для простих продуктів, так і для готових страв.

З наукової точки зору достовірність цих даних може бути піддана сумніву з багатьох об'єктивних причин. Наразі фахівці виділяють декілька факторів ймовірних відхилень та похибок, основні з яких розглянемо докладніше.

Джерела інформації. Достовірну інформацію щодо кількості калорій та поживні речовини для харчових продуктів можна отримати з офіційних джерел, наприклад, онлайн-бази даних Міністерства сільського господарства США (USDA, 2023). В Україні такої бази даних наразі немає. Численні програмні застосунки засновані на системі штучного інтелекту, що обробляє і узагальнює масиви даних, завантажених іншими споживачами, відповідно, точність результатів також залишається під питанням.

Етикетки харчових продуктів. Отримувати достовірну інформацію про харчовий продукт, його склад та калорійність – одне з основних прав споживача (Law of Ukraine No. 1023-XII, No. 2639-VIII). Етикетка харчової цінності на упакованих харчових продуктах, що продаються в США, регулюється Управлінням з Продовольства і Медикаментів (FDA, 2023) і може вважатися надійним джерелом. Однак, згідно з правилами FDA дозволені деякі варіації в заявленій кількості калорій. Дослідження

підтвердили, що комерційно приготована їжа має відхилення в заявленій кількості калорій і може відрізнятись від вказаної на етикетці до $\pm 20\%$ (Yue Huang et al., 2019).

Спосіб приготування. Фізичний чи тепловий вплив може змінити енергетичну цінність готового продукту у порівнянні з необробленим. У дослідженні, проведеному на горіхах (Nikodijevic et al., 2023), наприклад, показано збільшення метаболізованої енергії та оцінено біодоступність ліпідів залежно від фізичної форми (цілі горіхи, подрібнені або перемелені у борошно) та теплової обробки (натуральне ядро, смажене або пастоподібне).

Неточності у закладах громадського харчування. Дослідження Американської медичної асоціації виявило, що багато закладів громадського харчування занижують калорійність приблизно 20% своїх страв. Крім того, було зазначено, що це заниження частіше трапляється в продуктах, які позначені як низькокалорійні або придатні для дієтичного харчування. В Україні дія Закону № 2639-VIII поширюється на всі харчові продукти, що як постачаються, так і реалізуються у галузі громадського харчування, тож маємо законодавчо обґрунтовані підстави вимагати всю необхідну інформацію щодо складу, харчової та енергетичної цінності готової страви у кафе чи ресторані.

Процеси травлення. Цей чинник є важливим, оскільки процес травлення є суб'єктивним і унікальним для кожної людини і залежить від фізіологічних особливостей конкретного організму. Його необхідно враховувати при розробленні

фізіологічно повноцінного раціону харчування людини або групи із врахуванням потреб, особливостей, віку, статі, характеру праці та інших факторів.

Отже, одержання точної і достовірної, науково обґрунтованої інформації для визначення калорійності харчових продуктів, напівфабрикатів, готових страв чи сировини для їх приготування є важливим завданням для забезпечення оптимальних умов здорового існування кожного.

Матеріали та методи

Згідно до встановлених норм законодавства (Law of Ukraine No. 1023-XII, No. 2639-VIII) кожен виробник повинен виконати точний розрахунок харчової та енергетичної цінності виробу та розмістити отримані відомості на упаковці готового продукту чи напівфабрикату. Для розрахунку енергетичної цінності харчових продуктів застосовують наступні методи (Dyachenko et al., 2017):

1. *Хімічний метод:* При цьому методі розрахунок вмісту білків, жирів і вуглеводів здійснюється на 100 грам або 100 мл продукту. Фізична чи фізіологічна енергетична цінність не може перевищувати номінальних показників: 4,0 ккал для білків, 3,75 ккал для вуглеводів і 9,0 ккал для жирів.

2. *Табличний метод:* Схожий на хімічний спосіб, але показник визначається з урахуванням параметрів калорійності, які зазначені в нормативно-технічній документації, такі як довідники, інструкції та ДСТУ.

3. *Фізичний метод:* Це експериментальний метод вивчення теплофізичних властивостей речовин та вимірювання енергетичних ефектів

процесів, який полягає у спалюванні проби речовини відомої маси в спеціальній реакційній посудині (калориметрична бомба) в атмосфері кисню при постійному об'ємі.

Перші два методи передбачають необхідність точних кількісних значень складових продукту, що вимагає попередніх теоретичних розрахунків або досліджень. Дані з довідників (Fedorov et al., 2014; Zheplinska & Vasylyv, 2021), зазвичай представлені для дискретних значень фізичних параметрів речовин, напівфабрикатів або вихідної сировини, або у вигляді емпіричних залежностей цих характеристик для обмежених діапазонів значень температури.

Калориметричні дослідження матеріалів та речовин шляхом прямих вимірювань та моніторингу зміни параметрів температурних і теплових полів у часі гідно зарекомендували себе для визначення основних теплофізичних характеристик продуктів, а саме: коефіцієнтів ефективної теплопровідності, тепловиділення, питомої теплоємності, теплоти випаровування (Burova et al., 2021). Застосування *експериментального методу* калориметричних досліджень дозволяє одразу визначити енергетичні показники інноваційних харчових продуктів, розроблених за новими рецептурами чи з додаванням нетипових інгредієнтів,

але вимагає наявності відповідної інформаційно-вимірювальної системи або приладу – калориметру згоряння (Sarge et al., 2014; Vorobiov, 2018).

Калорійність проби речовини, що визначається в калориметричному дослідженні – це кількість теплоти, яка виділяється в процесі повного згоряння одиниці маси продукту, виміряна в джоулях або калоріях. Розрізняють вищу та нижчу теплоту згоряння речовини, розрахунок яких різниться тим, чи враховують теплоту, що виділяється при конденсації водяної пари при охолодженні продуктів згоряння.

Теплотехнічна схема бомбового калориметра згоряння дискретної дії представлена на рис. 1. Вона містить ядро калориметричної системи, що складається зі спеціальної калориметричної бомби, оточеної рідким або твердим (масивним) високотеплопровідним тілом. Зовні ядро оточено оболонкою, яка забезпечує необхідний режим теплообміну з навколишнім середовищем. Між ядром і оболонкою системи має бути встановлений належний тепловий зв'язок. Підтримання необхідних теплових режимів та отримання первинної вимірювальної інформації забезпечується системою сенсорів температури і теплового потоку.

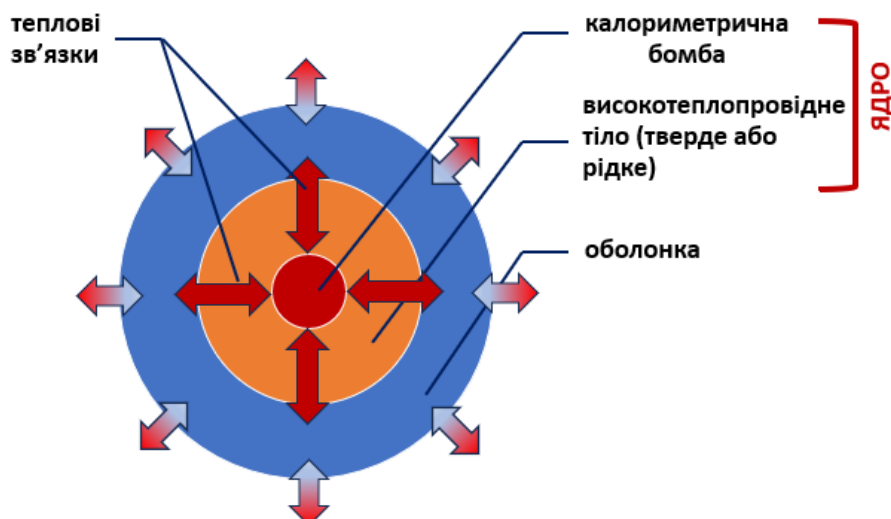


Рисунок. 1. Теплотехнічна схема бомбового калориметра згоряння

Калориметрична бомба є стандартизованим пристроєм (DSTU ISO 1928:2006) і має вигляд циліндричного стакану ємністю близько 0,3 л, виготовленого з нержавіючої сталі, з кришкою, що герметизується. Кришку споряджено штуцерами для заправки киснем під тиском та відведення газоподібних продуктів згоряння. На внутрішній стороні кришки закріплено тримач, в який вставляють тигель з пробой дослідної речовини. Штуцери і тримач одночасно слугують елементами підведення електричного струму до тонкого дроту, за допомогою якого здійснюють підпал проби.

Стандартні бомбові умови згоряння як досліджуваної речовини, так і зразкової речовини – бензойної кислоти, яка використовується під час калібрування калориметру, наступні (DSTU ISO 1928:2006):

1) реакція згоряння починається в ізотермічних умовах при температурі 298,15 К при постійному тиску;

2) початковий тиск чистого кисню в калориметричній бомбі має

становити 3,04 МПа за температури 298 К;

3) маса зразка дослідної речовини розраховується як 3 г на 1 л об'єму бомби;

4) кількість води, що вводиться в бомбу перед дослідом для насичення її внутрішнього простору водяними парами, береться з розрахунку 3 г на 1 л об'єму бомби.

На сьогодні найпоширенішим типом калориметрів згоряння є *рідинні ентальпійні прилади* періодичної дії з ізотермічною оболонкою. У таких приладах калориметрична бомба, де відбувається сам процес спалювання, занурена у рідину відомого об'єму (зазвичай це дистильована вода). Теплота, що виділяється під час експерименту, передається цій рідині кондуктивно-конвективним способом, і за зміною її температури визначають значення тепловиділення. Для стабілізації та підтримання сталого теплообміну між основною калориметричною посудиною з рідиною і зовнішнім середовищем використовують додаткову ізотермічну оболонку,

тобто калориметр працює в ізопері-
болічному режимі.

Схему конструкції типового рі-
динного калориметра (DSTU ISO
1928:2006) показано на рис. 2.

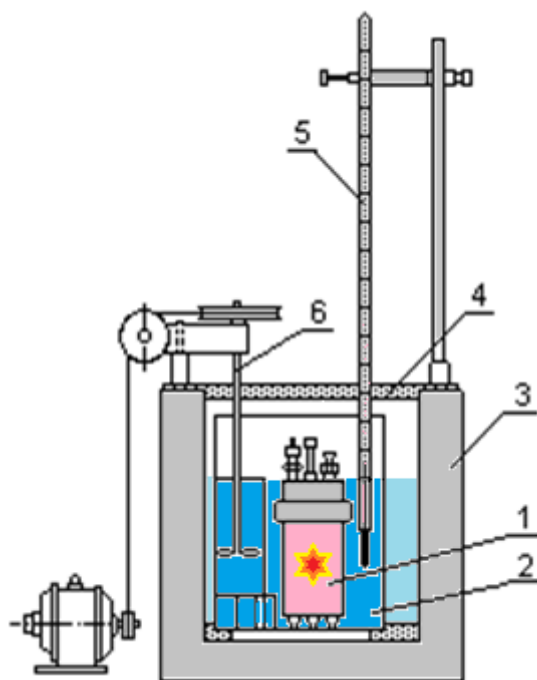


Рисунок 2. Рідинний ентальпійний калориметр:

1 – калориметрична бомба; 2 – калориметрична посудина; 3 – корпус;
4 – кришка; 5 – термометр; 6 – мішалка

Калориметричну бомбу 1 встано-
влено у калориметричній посудині 2
ємністю від 2 до 4 л, виготовленої з
тонкої листової латуні з міцним дном.
Внутрішня і зовнішня поверхні посуд-
дини поліровані. Посудина 2 ізольо-
вана від дна кожуха підставкою-теп-
лоізолятором, виготовленим з плас-
тику або скла. Корпус 3 являє собою
масивну двостінну металеву ємність з
подвійним дном. Основна його функ-
ція – це ізотермічна оболонка, що за-
хищає калориметричну посудину 2
від флуктуацій потоків повітря і коли-
вань температурно-вологісних пара-
метрів навколишнього середовища.

У калориметрі В08-МА К розро-
бки ТОВ Еталон-прилад, Україна
(В08 МА К – Electronic calorimeter), в
корпусі 3, окрім мішалки 6, розташо-
вані змійовик для охолодження води і
електричний нагрівник, які забезпечу-
ють термостатування оболонки. На-
грівник також розташований в кало-
риметричній посудині 2. Калориметр
В08-МА К призначений для визна-
чення енергії згоряння рідкого, твер-
дого та газоподібного палива в діапа-
зоні від 10 до 40 кДж, зовнішній ви-
гляд представлено на рис.3.



Рисунок 3. Калориметр моделі B08-MA K

Перед початком вимірювань встановлюють необхідні значення температури води в калориметричній посудині і оболонці за допомогою вмонтованих електронагрівників і змішувального теплообмінника. За цією методикою всі вимірювання проводяться у вузькому температурному діапазоні.

У модернізованих рідинних калориметрах в якості первинних

сенсорів температури використовуються платинові термометри опору ТСП, а керування дослідом, реєстрація сигналів вимірювальних сенсорів, опрацювання та видача результатів здійснюються автоматично за допомогою мікропроцесорної системи управління.

Характер зміни температури в калориметричному досліді показаний графічно на рис. 4.

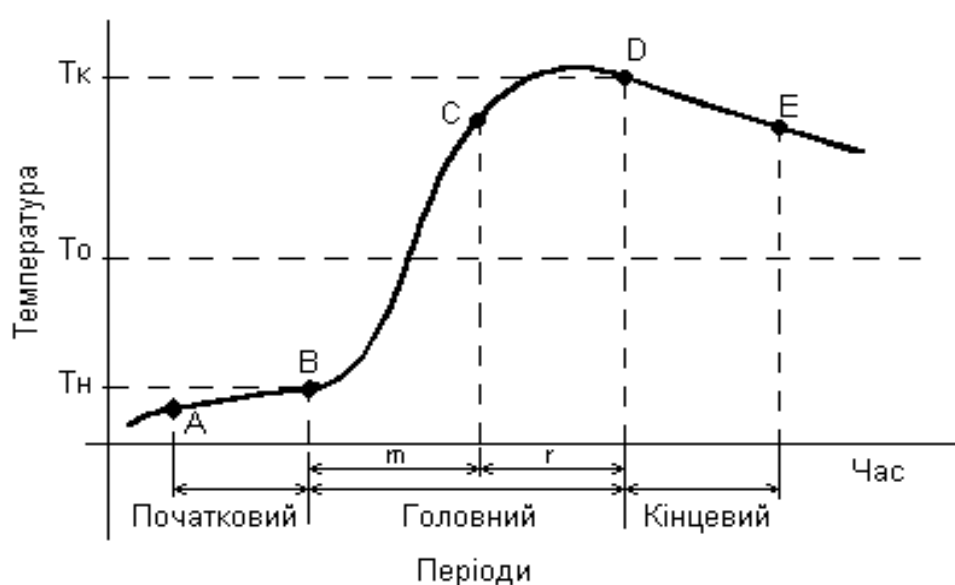


Рисунок 4. Характер зміни температури в калориметричному досліді

Калориметричний дослід розділяється на три періоди:

Початковий період (Initial period): Цей етап відбувається перед спалюванням проби і призначений для обліку теплообміну між калориметричною посудиною та оточуючим середовищем за умов початкової температури досліджу. Після приблизно 10-15 хвилин змішування води вимірюють і реєструють температуру кожні 30 секунд.

Головний період (Main period): Після 5-10 вимірювань підпалюють пробу (точка В), і починається головний етап досліджу. Протягом цього періоду постійно вимірюють і реєструють температуру. У перших 30 секунд головного періоду зростання температури є незначним, оскільки теплота від спалювання проби ще не передалася воді в калориметрі. Потім

температура води швидко зростає, досягає максимального значення і поступово зменшується. Головний період вважається закінченим, коли зміна температури води набуває рівномірного характеру (точка С).

Кінцевий період (Final period): Цей етап використовується для обліку теплообміну при кінцевій температурі досліджу. Після точки С вимірюють та реєструють температуру протягом наступного часу (діапазон С – D) з рівномірним зменшенням температури.

Дослідні дані опрацьовують за стандартизованою методикою (DSTU ISO 1928:2006). Питому теплоту згоряння випробуваної аналітичної проби палива q_a обчислюють за формулою:

$$q_a = \frac{C_{EF} \cdot H_T \cdot [(T_K + \Delta H_K) - (T_{II} + \Delta H_{II}) + \Delta T] - q_{ДР} \cdot (M_{ДР1} - M_{ДР2})}{M_{II}} \quad (1)$$

де C_{EF} – ефективна теплоємність (тепловий еквівалент) калориметра;

T_{II} і T_K – початкове і кінцеве значення температури головного періоду;

ΔH_{II} і ΔH_K – поправки до показів термометра відповідно при значеннях температури T_{II} і T_K ;

ΔT – поправка на теплообмін калориметричної посудини з оболонкою;

$q_{ДР}$ – питома теплота згоряння дроту для підпалу;

$M_{ДР1}$, $M_{ДР2}$ – маси дроту підпалу до і після спалювання;

M_{II} – маса проби дослідної речовини;

H_T – значення поділки шкали термометра в градусах.

Поправку на теплообмін ΔT обчислюють за формулою:

$$\Delta T = (\eta_1 + \eta_2) \times \beta_1 / 2 + \eta_2 \times \beta_2, \quad (2)$$

де η_1 – середня зміна температури за 30 с в початковому періоді;

η_2 – середня зміна температури за 30 с в кінцевому періоді;

β_1 – число півхвилинних проміжків головного періоду з швидким підйомом температури (0,3 К і більше);

β – число півхвилинної проміжків головного періоду, не віднесених до β_1 .

Проведення досліджень у рідинних ентальпійних калориметрах має ряд суттєвих недоліків. Характерними джерелами похибки є необхідність точного зважування робочої речовини (води) перед кожним дослідом, випаровування води в процесі досліду, тертя в підшипниках мішалки, теплопередача по мішалкам. Але основним недоліком рідинного калориметра згоряння є значні тепловтрати, їх облік та визначення поправок вимагає ретельного моніторингу температурних параметрів кожні 30 с протягом усього процесу як до підпалу проби, так і після її згоряння і завершення процесу теплообміну між калориметричною бомбою і рідиною в калориметричній посудині. У більшості старих моделей рідинних калориметрів, де відсутня система автоматичного спостереження і реєстрації даних, це значно ускладнює калориметричний дослід та знижує точність отриманих результатів.

Більш сучасним є безводний (анероїдний) кондуктивний бомбовий калориметр (Vorobiov, 2018). «Сухі» бомбові калориметри не вимагають використання дистильованої води та особливих умов температури та вологості. Це робить їх менш залежними від зовнішніх факторів та дозволяє їх

використовувати в різних умовах лабораторного середовища. Нормовані метрологічні характеристики бомбових калориметрів згоряння відповідають сучасним вимогам стандартів. Автоматизація вимірювань та обробки результатів полегшує роботу оператора та зменшує вимоги до його кваліфікації. Це також призводить до більш точних та неупереджених результатів завдяки виключенню суб'єктивних помилок.

Принципова схема теплового блоку масивного безводного калориметра приведена на рис. 5. Ядро калориметричної системи утворюють калориметрична бомба 2 з нержавіючої сталі і циліндр 3 з високотеплопровідного 5 матеріалу (міді чи алюмінію), що охоплює її. Пробу дослідної речовини 4 розміщують у камері згоряння калориметричної бомби, яку щільно закупорюють за допомогою кришки притискною гайкою. Калориметричну систему розміщують в теплоізоляційній оболонці 1, яка забезпечує адіабатні умови проведення дослідів. Охолодження бомби після проведення вимірювань можна організувати різними способами: повітряною конвекцією або за допомогою елементів Пельтьє.

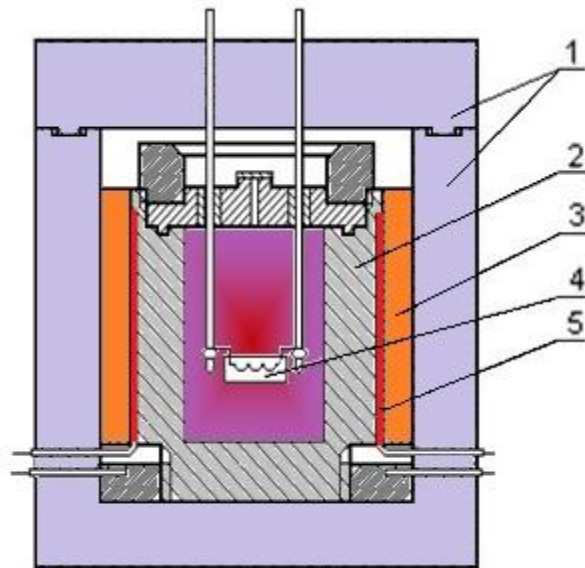


Рисунок 5. Безводний кондуктивний бомбовий калориметр:

- 1 – теплоізоляційна оболонка; 2 – калориметрична бомба;
3 – масивний циліндр; 4 – проба речовини;
5 – теплотрична оболонка (сенсор)

Принцип роботи безводного кондуктивного бомбового калориметра наступний. При спалюванні проби дослідної речовини в калориметричній бомбі 2 теплота, що виділяється, відводиться крізь теплотричну оболонку 5 – первинний вимірювальний сенсор, що має вигляд циліндричної допоміжної стінки. Спеціалізований термоелектричний біметалічний сенсор теплового потоку генерує електричний сигнал, пропорційний потужності теплового потоку, що пронизує його. Цей сигнал автоматично реєструють та інтегрують протягом усього часу проведення калориметричного дослідження до моменту відновлення стаціонарного режиму у калориметричній системі.

Одною з найсучасніших розробок в Україні є квазідиференціальна калориметрична вимірювальна система серії КТС (Patent 101716 UA), призначена для вимірювання теплоти згоряння твердих, рідких і газоподібних органічних речовин діапазоні від 10 до 35 кДж, похибка вимірювань не більше $\pm 0,1\%$. До складу системи входять (рис. 6): бомбовий анероїдний ізоперіболічний калориметр теплового потоку, в якому реалізована описана вище принципова тепловимірювальна схема; електронно-обчислювальний блок, дві універсальні реакційні посудини – калориметричні бомби БКУ-2 (DSTU ISO 1928:2006) та сервісне обладнання.



Рисунок 6. Інформаційно-вимірювальна калориметрична система КТС

У порівнянні з водяними калориметрами анероїдні вимірювальні системи (рис. 6) мають незаперечні переваги, зокрема:

- не вимагається дотримання сталого температуро-вологісного режиму в лабораторному приміщенні;
- вимірювальну комірку теплового блоку розроблено та виготовлено відповідно до форми і розмірів калориметричної бомби для її прецизійного позиціювання та забезпечення надійного теплового контакту дотичних поверхонь бомби і комірки;
- не вимагають застосування дистильованої води та її точного зважування.

У калориметрах типу КТС передбачено два способи визначення повної теплоти згоряння проби речовини Q : інтегральним і балістичним. За першим способом теплота згоряння пропорційна інтегральному значенню

сигналу сенсора (теплометричної оболонки) за проміжок часу від підпалу до відновлення стаціонарного режиму, а в другому випадку – максимальному значенню цього сигналу.

Основний метод – це інтегральний спосіб, який забезпечує найменшу похибку вимірювання, але при цьому час проведення експерименту збільшується. Тривалість вимірювань визначається часом досягнення стаціонарного режиму в тепловому блоці. Протягом робочого режиму циклічно проводять вимірювання сигналів від теплової оболонки та їх подальше інтегрування. У калориметрі один цикл обробки інформації складає $\Delta t_c = 1$ с. Кількість циклів не є фіксованою і залежить від різних параметрів.

Визначення повної теплоти згоряння Q інтегральним способом ведеться за формулою:

$$Q = \int_0^t W(t) \cdot dt = A \cdot (1 + \sum E_n) \cdot \sum_{i=1}^c (K_i - K_0) \cdot \Delta t_c, \quad (3)$$

де $W(t)$ – поточне значення теплової потужності,
 t – поточний час випробувань;

$$W(t) = K \cdot (E_{\text{ОСН}}(t) - K_1 \cdot E_{\text{КОМП}}(t)), \quad (4)$$

де $E_{\text{ОСН}}(t)$ і $E_{\text{КОМП}}(t)$ – сигнали сенсорів теплового потоку основної і компенсаційної калориметричної оболонок відповідно;

K і K_1 – градувальний коефіцієнт калориметра і поправочний коефіцієнт компенсаційної оболонки відповідно, занесені в програму обчислень;

A – коефіцієнт перетворення;

$(1 + \sum E_n)$ – множник, що враховує мультиплікативні поправки;

K_i – виміряне значення сигналу від сенсору теплометричної оболонки,

K_0 – усереднене значення сигналу від сенсору теплометричної оболонки за останні 3 хвилини перед підпалом.

Мультиплікативні поправки E_n враховують як методичні, так і інструментальні похибки. Значення множника $A \cdot (1 + \sum E_n)$ визначається експериментально при градуванні калориметра та заноситься в пам'ять мікроконтролера. При проведенні калібрування калориметра значення цього параметра може бути відкоригованим. Кінцеве значення величини Q при вимірюванні інтегральним способом відображається на дисплеї комп'ютера після завершення робочого режиму.

Результати і обговорення

Для експериментального визначення енергетичної цінності харчових продуктів як теплоти згоряння речовини методом прямої калориметрії було проведено серію дослідів з використанням вищеписаних бомбових калориметрів згоряння: рідинного калориметра моделі В08-МА К та анероїдного калориметра серії КТС

Дослідження із застосуванням рідинного калориметра моделі В08-МА К здійснено на базі лабораторії Національного університету біоресурсів та природокористування України.

Для проведення експерименту з визначення калорійності харчових продуктів було надано зразки варених ковбасних виробів з метою дослідження енергетичної цінності ковбасних виробів різних рецептур, що розробляються фахівцями факультету харчових технологій та управління якістю продукції АПК.

За даними з відкритих джерел, калорійність традиційних варених ковбас різниться. Так для дієтичних видів її значення 170 ккал/100 г, «Молочної» та «Лікарської» 252 – 257 ккал/100 г, а для ковбаси вареної вищого сорту «Любительська» 304 ккал/100 г. При цьому зазначають, що варена ковбаса є продуктом, виробленим з м'ясної сировини різного гатунку з додаванням інших інгредієнтів, таких як шпик, рослинний білок, молоко, спеції, сіль, цукор, стабілізатори, підсилювачі смаку та барвники тощо. Тож оскільки цей продукт містить велику кількість жиру, а також може бути джерелом небажаних домішок, він не рекомендований для дієтичного харчування, або рекомендується до вживання в обмеженій кількості. Саме тому фахівці-дослідники

харчової галузі прагнуть знизити калорійність цього улюбленого споживачами продукту із збереженням харчових та смакових якостей (Bal-Prylypko et al, 2016).

Досліди та подальше опрацювання отриманих даних проведено

згідно до вимог методики DSTU ISO 1928:2006. Усереднений вигляд залежності зміни температури калориметрі в часі представлено графічно на рис. 7.

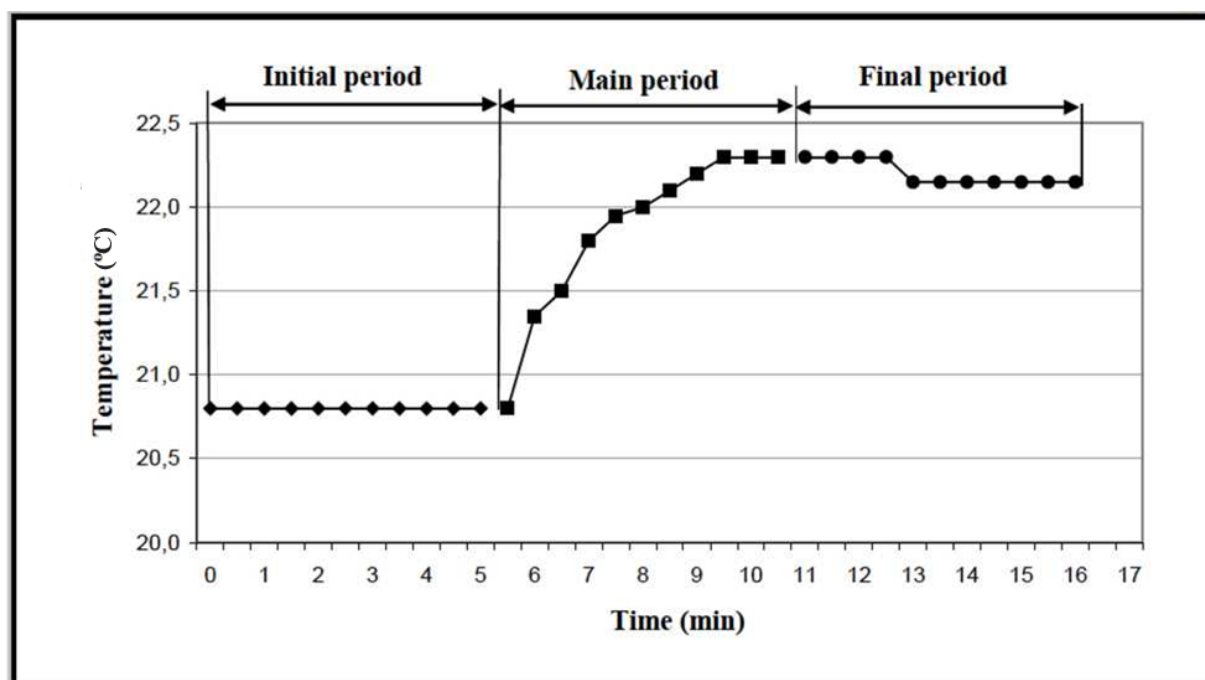


Рисунок 7. Температурний графік калориметричного дослідження

Для обробки експериментальних даних використано авторський алгоритм розрахунку в застосунку Microsoft Excel (Vasylenkov & Gudzenko, 2020). Для аналізу та

наочності проведення розрахунків передбачено візуальний покроковий етап обчислень формул, оформлений у вигляді вікна програми розрахунків (рис. 8).

3. Definitions of combustion heat of the substance as a result of the experience

3.1. Determining amendments Δt on heat exchange to calorimeter with the external environment

$$\Delta t = \frac{m}{2} \left[\frac{(t_1^{\text{II}} - t_{11}^{\text{II}}) + (t_1^{\text{K}} - t_{11}^{\text{K}})}{10} \right] + \frac{r}{2} \left(\frac{t_1^{\text{K}} - t_{11}^{\text{K}}}{10} \right) = 0,083 \text{ } ^\circ\text{C}$$

m =	2
r =	9

Sequential stage computing

$$\Delta t = \frac{2}{2} \left[\frac{[20,8 - 20,8] + [22,3 - 22,2]}{10} \right] + \frac{9}{2} \left[\frac{22,3 - 22,2}{10} \right] = 1 \left[\frac{0,0 + 0,2}{10} \right] + 4,5 \left[\frac{0,2}{10} \right] = 1 \left[\frac{0,2}{10} \right] + 4,5 \times 0,015 = 1 \times 0,015 + 0,0675 = 0,015 + 0,0675 = 0,083 \text{ } ^\circ\text{C}$$

3.2. Definitions of combustion heat of the substance

$$Q_b^a = \frac{K \cdot H \cdot [(t_K + h_K) - (t_0 + h_0) + \Delta t] - q_{np} \cdot G_{np}}{G_T} = 1877 \text{ cal/g} = 7851,58 \text{ kJ/kg}$$

Sequential stage computing

$$Q_b^a = \frac{1646,5 \times 1 \times [(22,3 + 0,1) - (20,8 + 0,1) + 0,083] - 500 \times 0,142}{1,35} = \frac{1647 \times [22,4 - 20,9 + 0,083] - 71,0}{1,35} = \frac{1646,5 \times 1,583 - 71,0}{1,35} = \frac{2605,6 - 71,0}{1,35} = \frac{2534,6}{1,35} = 1877 \text{ cal/g}$$

Рисунок 8. Вікно програми з візуальним покроковим розрахунком

Результати дослідів показали, що середнє значення енергетичної цінності наданих зразків ковбаси вареної становить 1877 кал/г, або 188 ккал/100 г продукту. За отриманим показником калорійності даний вид продукції можна віднести до групи ковбасних виробів зниженої калорійності, навіть з урахуванням відносної похибки вимірювань $\pm 8 \dots 10\%$.

Отже, хоча проведення калориметричних експериментів на рідинних калориметрах потребують тривалих підготовчих операцій, дотримання сталих нормальних умов у лабораторному приміщенні, точної фіксації значень температури протягом усього досліду та подальшого опрацювання отриманого масиву даних, їх результати можна вважати прийнятними та адекватними як для досліджень в умовах навчальних лабораторій.

Для оцінення точності методики визначення енергетичної цінності із застосуванням безводного бомбового

калориметра було здійснено серію дослідів з визначення теплоти згоряння цукру-рафінаду, виробленого з цукрового буряка на різних підприємствах України, який можна вважати «чистим» вуглеводом. Дослідження проведено в лабораторії теплотриї Інституту технічної теплофізики НАН України. Теплоту згоряння зразків визначено за допомогою калориметричної вимірювальної системи КТС-4 (свідоцтво про МА ДП Укрметртест-стандарт № 24.651), укомплектовану калориметричною бомбою БКУ-2 (атестат № 24-2/5461). Масу дослідних зразків та запального дроту визначено за допомогою ваг аналітичних лабораторних ВЛР-20.

Проба дослідної речовини, підготовлена згідно до вимог DSTU ISO 1928:2006, спалюється в калориметричній бомбі, заповненій киснем при тиску 2,5...3,0 МПа. Для мінімізації впливу коливань зовнішніх чинників тепловий блок калориметра встановлюють у кліматичну камеру.

Підтримання необхідних теплових та температурних режимів здійснюється системою електронних регуляторів в автоматичному режимі. Стабілізація температурного та теплового полів до встановлення стаціонарного режиму усієї калориметричної системи триває протягом 1,5–2 годин, після чого здійснюють підпал проби.

Процес безпосередніх вимірювань в бомбовому калориметрі розпочинають, як було описано вище, при переході з одного стаціонарного

режиму в інший. Теплота, що виділяється при згорянні проби, визначається інтегруванням теплового потоку, значення якого вимірюється спеціалізованим термоелектричним сенсором. Час початку і закінчення серії реєстрації масиву даних визначають за показниками досягнення стаціонарного теплового режиму. Сигнали сенсору опрацьовуються мікропроцесором з частотою опитування 1с та демонструються графічно на екрані комп'ютера в режимі реального часу (рис.9).

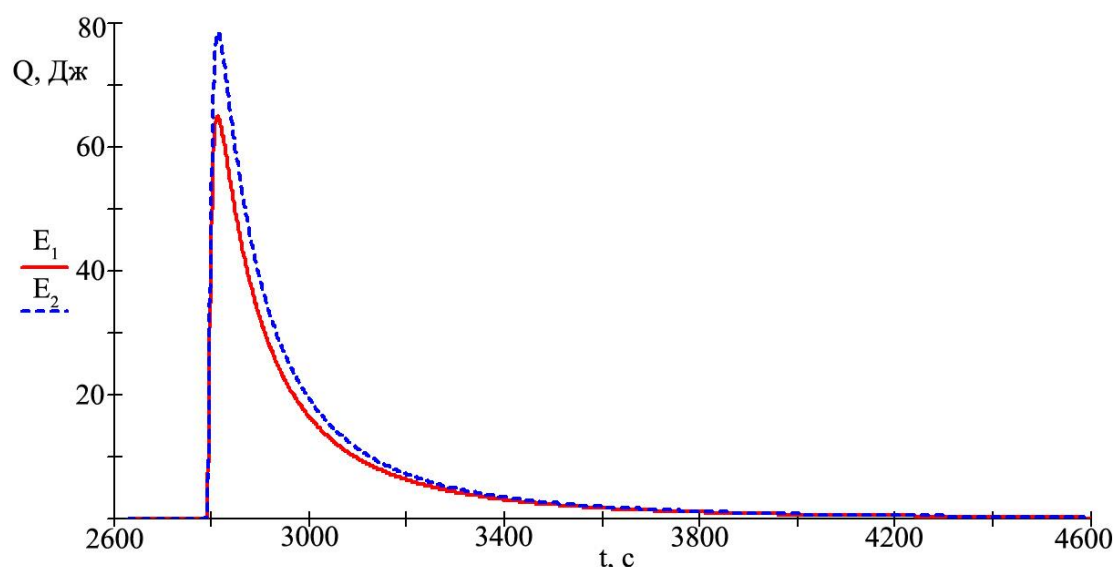


Рисунок 9. Зміна теплового потоку в калориметричному досліді на бомбовому калориметрі типу КТС

В методиці обробки вхідних сигналів вимірювальної системи квазідиференціального калориметра КТС-4 використано інтегральний спосіб, оскільки він забезпечує значення похибки $\pm 0,1\%$, що відповідає світовим стандартам (Ivanov et al., 2019). Вимірювання й опрацювання інформації виконуються мікропроцесорним пристроєм й на цифровому дисплеї

електронного блоку відображається результат – кількість теплоти, яка виділяється при згорянні проби дослідної речовини у Дж. Час вимірювання та інтегрування даних до досягнення другого стаціонарного режиму складає приблизно півгодини.

Усереднені результати розрахунків калорійності дослідних зразків зведені у табл.1.

Таблиця 1. Енергетичні показники зразків цукру-рафінаду

Теплота згоряння проби	МДж/кг	ккал/кг
Вища теплота згоряння аналітичної проби	16,27	3889
Вища теплота згоряння у сухому стані	16,67	3986
Нижча теплота згоряння аналітичної проби	15,78	3772
Нижча теплота згоряння у сухому стані	16,16	3862

Згідно з довідковими даними, калорійність цукру становить від 374 до 398 ккал на 100 г в залежності від виробника, за даними USDA – 387 ккал/100 г. Аналіз отриманих результатів показує, що середнє значення повної теплоти згоряння зразків цукру-рафінаду відрізняється від нормативних значень не більше ніж на $\pm 3\%$, що є статистичним відхиленням, допустимим для прецизійних наукових досліджень.

Висновки

Інформація про енергетичну цінність харчових продуктів згідно з діючим законодавством має бути достовірною та відкритою для споживачів, що зобов'язує виробників готової харчової продукції, сировини та напівфабрикатів надавати повні відомості щодо їх складу та калорійності.

Експериментальний спосіб досліджень калорійності органічних речовин може бути реалізований шляхом прямих вимірювань теплоти згоряння проби в бомбовому калориметрі. На даний час найбільш розповсюдженими в Україні є рідинні ентальпійні калориметри, в яких визначення енергетичного еквівалента виділеної теплоти згоряння – ефективної теплоємності відбувається шляхом моніторингу зміни температури рідини, в яку занурено калориметричну бомбу

протягом досліду. Головним недоліком таких калориметрів є значні тепловтрати через розсіювання теплової енергії та нестабільність умов проведення експерименту. Точність результатів визначення калорійності нових ковбасних виробів варіюється в межах $\pm 8...10\%$, що можна вважати достатнім для попередніх досліджень продуктів, створених за експериментальними рецептурами.

Більш ефективними є сучасні безводні кондуктивні калориметричні інформаційно-вимірювальні системи, в яких відбувається реєстрація зміни теплового потоку, що безпосередньо виділяється при спалюванні проби речовини в бомбі, та автоматичне опрацювання даних. Результати досліджень зразків цукру знаходяться в межах похибки вимірювання приладу $\pm 3\%$, що доводить доцільність застосування даного способу калориметричних вимірювань для наукових досліджень.

Подяки

Колектив авторів виказує щирю вдячність науковому колективу Лабораторії теплометрії Інституту технічної теплофізики НАН України за плідну співпрацю, можливість проведення досліджень на інформаційно-вимірювальній калориметричній системі КТС-4 та надані статистичні дослідні дані.

References

- Bal-Prylypko L.V., Slobodyaniuk N.M., Leonova B.I., & Kryzhova Y.P. (2016) Actual problems of the meat processing industry: Textbook. Kyiv. 569 p.
- Bal-Prylypko, L., Tolok, H., Nikolaenko, M., Antonenko, A., & Brovenko, T. (2021). New grain concentrates with increased biological value in the structure of modern nutrition. *Animal Science and Food Technology*, 12(2), 5-13. <https://doi.org/10.31548/animal2021.02.001>
- Beal, Ty, Morris, S. & Tumilowicz, A. (2019). Global Patterns of Adolescent Fruit, Vegetable, Carbonated Soft Drink, and Fast-Food Consumption: A Meta-Analysis of Global School-Based Student Health Surveys. *Food and nutrition bulletin*. 40. DOI: 10.1177/0379572119848287
- Burova, Z., Ivanov, S., Roman, T., Vasylyv, V., Zheplinska, M., Mushtruk, M., Palamarchuk, I., Sarana, V., & Hudzenko, M. (2021). Examination of thermophysical characteristics of food products. *Animal Science and Food Technology*, 12(3), 18-35. <https://doi.org/10.31548/animal2021.03.002>
- DSTU ISO 1928:2006 (ISO 1928:1995, IDT) SOLID MINERAL FUELS Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method, and calculation of net calorific value.
- FAO, IFAD, UNICEF, WFP and WHO (2023). The State of Food Security and Nutrition in the World 2023. Urbanization, agrifood systems transformation and healthy diets across the rural–urban continuum. Rome, FAO. <https://doi.org/10.4060/cc3017en>
- FDA. Food Labeling & Nutrition (2023) Available at <https://www.fda.gov/food/food-labeling-nutrition>
- Fedorov, V.G., Skarboviychuk, O.M., Kepko, O.I., & Kravchuk, P.O. (2014) Thermal characteristics of agriculture products and materials: Reference book. Uman: Uman National University of Horticulture Publishing Division.
- Grygorieva, N., Tronko, M., Kovalenko, V., Komisarenko, S., Tatarchuk, T., Dedukh, N., Veliky, M., Strafun, S., Komisarenko, Y., Kalashnikov, A., Orlenko, V., Pankiv, V., Shvets, O., Gogunska, I., & Regeda, S. (2023). Diagnosis, prevention, and treatment of vitamin D deficiency in adults: Ukrainian experts consensus statement. *PAIN, JOINTS, SPINE*, 13(2), 60–76. <https://doi.org/10.22141/pjs.13.2.2023.368>
- Ivanov, S., Dekusha, O., Vorobiov, L., Dekusha, L., & Burova, Z. (2019) The Synchronous Thermal Analysis Cyber-Physical System for the Wet Materials Properties Study. 14th IEEE International Conference on Computer Sciences and Information Technologies (CSIT), vol. 2, pp. 197–200.
- Jackson SE, Llewellyn CH, & Smith L. (2020) The obesity epidemic – Nature via nurture: A narrative review of high-income countries. *SAGE Open Medicine*. 8. DOI: 10.1177/2050312120918265
- Kohler LN, Garcia DO, Harris RB, Oren E, Roe DJ, & Jacobs ET (2016). Adherence to Diet and Physical Activity Cancer Prevention Guidelines and Cancer Outcomes: A Systematic Review. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev*. 2016 Jul;25(7):1018-28. DOI: 10.1158/1055-9965.EPI-16-0121

Law of Ukraine No. 1023-XII dated 12.05.1991. On the Protection of Consumer Rights. Available at <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1023-12#Text>

Law of Ukraine No. 2639-VIII dated 06.12.2018 About information for consumers about food products. Available at <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2639-19#Text>

Nikodijevic CJ, Probst YC, Tan SY, & Neale EP. (2023) The Metabolizable Energy and Lipid Bioaccessibility of Tree Nuts and Peanuts: A Systematic Review with Narrative Synthesis of Human and In Vitro Studies. *Adv Nutr*. 2023 Jul;14(4):796-818. DOI: 10.1016/j.advnut.2023.03.006.

Patent for an invention 101716 UA IPC: (2013.01) G01K 17/00 G01N 25/26 (2006.01) Heat flow calorimeter. Dekusha L.V., Vorobyov L.Y., Hryshchenko T.G., Burova Z.A., Nazarenko O.O. Available at <https://uapatents.com/8-101716-kalorimetr-teplovogo-potoku.html>

Rational and safe nutrition as the basis of public health: study guide. Ed. Prof. A. G. Dyachenko. Sumy: Sumy State University, 2017.

Sarge, S.M., Höhne, Günther & Hemminger, W. (2014). *Calorimetry: Fundamentals, Instrumentation and Applications*. DOI: 10.1002/9783527649365

USDA. Human Nutrition and Food Safety (2023) Available at

<https://www.nal.usda.gov/human-nutrition-and-food-safety>

Vasylenkov, V.E. & Gudzenko, M.N. (2020) Experimental determination of the dose of energy received by seed material after irradiation by electric field. *Science and Innovation*, 16 (5), pp. 63-70. DOI: 10.15407/scine16.05.063

Vorobiov L.Y. Scientific and practical principles of conductive calorimetry. Manuscript. Thesis submitted to the degree of Doctor of Technical Sciences in specialty 05.11.04 Devices and methods of thermal quantities measurements. Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine. Kyiv, 2018.

WHO. Healthy diet. Key facts. Fact Sheets. (2020) Available at <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/healthy-diet>

Yue Huang, Jennifer L. Pomeranz, & Sean B. Cash (2018) Effective National Menu Labeling Requires Accuracy and Enforcement. *J Acad Nutr Diet*. 2018 Jun;118(6):989-993. <https://doi.org/10.1016/j.jand.2018.03.001>

Zheplinska, M., & Vasylyv, V. (2021) Thermophysical properties of semi-finished products and food products: Reference book.

B08 MA K – ELECTRONIC CALORIMETER. Available at <https://etalonpribor.com.ua/v08-ma-k-kalorimetr-elektronnij.html>

Отримано в редакцію 01.11.2023 р., прийнято до публікації 18.12.2023 р.