

# APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

## Zastosowanie radiolizy impulsowej oraz spektroskopii oscylacyjnej (FT-IR, FT-NIR, FT-Raman) do badania jakości produktów spożywczych

MARIOLA SAMSONOWICZ<sup>1</sup>, ANTONI JAKUBCZAK<sup>2</sup>, MILENA ALICJA STACHELSKA<sup>2</sup>,  
RENATA ŚWISŁOCKA<sup>1</sup>, WŁODZIMIERZ LEWANDOWSKI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA, WYDZIAŁ BUDOWNICTWA I INŻYNIERII ŚRODOWISKA,  
ZAKŁAD CHEMII

<sup>2</sup>PAŃSTWOWA WYŻSZA SZKOŁA INFORMATYKI I PRZEDSIĘBIORCZOŚCI W ŁOMŻY, INSTYTUT  
TECHNOLOGII ŻYWNOSCI I GASTRONOMII

**Słowa kluczowe:** bezpieczeństwo żywności, jakość żywności, metody spektroskopowe

### STRESZCZENIE

Zapewnienie bezpieczeństwa zdrowotnego konsumenta jest podstawowym wymaganiem stawianym producentom żywności. Bezpieczeństwo żywności zależy od czystości mikrobiologicznej produktów i surowców spożywczych, a także od obecności zanieczyszczeń chemicznych w żywności. W pracy omówiono metody spektroskopii oscylacyjnej, które mają zastosowanie w analizie jakości żywności, są też poręcznym narzędziem w wykrywaniu jej zafałszowań. Przedstawiono również zastosowanie radiolizy impulsowej do badań wpływu wolnych rodników na właściwości fizykochemiczne żywności i jej składników.

### Application of pulse radiolysis and vibrational spectroscopy (FT-IR, FT-NIR, FT-Raman) to test the quality of food products

**Keywords:** food safety, food quality, spectroscopic methods

### ABSTRACT

Providing the safety of consumer health is a basic requirement for food producers. Food safety depends on the microbiological purity of food products and raw materials, and the presence of chemical contaminants in food. The paper discusses the method of vibrational spectroscopy, which are applied in the analysis of food quality, there are also a handy tool in the detection of adulteration. It also presents application of pulse radiolysis to study the impact of free radicals on the physicochemical properties of foods and food ingredients.

## 1. WPROWADZENIE

Zapewnienie bezpieczeństwa zdrowotnego konsumenta jest podstawowym wymaganiem stawianym producentom żywności. Obecnie w wielu krajach dużo uwagi poświęca się właśnie temu problemowi. Nasilające się dyskusje i krytyka dotycząca nadmiernej chemizacji żywności powodują, że w przemyśle spożywczym dąży się do uzyskania produktów bezpiecznych i trwałych, ale również smacznych, z wysokimi walorami odżywczymi. O bezpieczeństwie żywności decyduje nie tylko czystość mikrobiologiczna produktów i surowców spożywczych, a zwłaszcza obecność mikroorganizmów chorobotwórczych, ale również obecność alergenów czy mikrozanieczyszczeń chemicznych. Ważnym problemem jest również fałszowanie żywności np. poprzez wprowadzenie do niej substancji zmieniających skład produktu spożywczego, albo też stosowanie zabiegów technologicznych maskujących rzeczywisty skład produktu i nadawanie mu wyglądu artykułu o wysokiej jakości [1]. Jednocześnie zmiany w stylu życia konsumentów, wzrost ich poziomu wiedzy na temat prozdrowotnych funkcji żywności doprowadziły do zainteresowania zdrową żywnością, jej jakością i właściwościami odżywczymi. Prowadzi to do konieczności znalezienia efektywnych narzędzi w zakresie monitorowania jakości zarówno surowców jak i samej żywności na każdym etapie jej produkcji, optymalizacji procesów jak i zmian fizykochemicznych zachodzących podczas przetwarzania i użytkowania produktów spożywczych. W ostatnich latach zainteresowanie analityków skupia się na opracowaniu szybkich, prostych metod analizy jakości żywności, nie wymagających skomplikowanych etapów przygotowania próby. Do tego celu szczególnie odpowiednie wydają się metody spektroskopowe. W analizie żywności stosuje się między innymi spektrometrię mas, spektroskopię w zakresie nadfioletu, widzialnym, podczerwieni i bliskiej podczerwieni oraz spektroskopię Ramana, a także nowoczesne metody wykorzystujące technikę radiolizy impulsowej i EPR (Elektronowy Rezonans Paramagnetyczny), które mają zastosowanie w analizie składników żywności o właściwościach przeciwutleniających i przeciwrodnikowych.

Celem niniejszego opracowania jest krótkie omówienie możliwości zastosowania wybranych metod spektroskopowych oraz radiolizy impulsowej do oceny jakości żywności pod względem jej

składu chemicznego, wartości odżywczych oraz stwierdzenia jej zafałszowań, ale również w ocenie aktywności biologicznej jej składników.

## 2. CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH METOD SPEKTROSKOPOWYCH

### 2.1 Spektroskopia w podczerwieni

Spektroskopia w podczerwieni jest jedną z technik stosowanych do badania struktur molekularnych związków. W technice tej uzyskuje się widmo oscylacyjne, chociaż niekiedy w bliskiej podczerwieni obserwuje się przejścia rotacyjne. Na podstawie widm można w prosty sposób określić grupy funkcyjne obecne w analizowanym związku, czy też mieszaninie, można też określić obecność np. wiązania wodorowego. Pomiar polega na przepuszczeniu promieniowania elektromagnetycznego z zakresu podczerwieni przez próbkę badanej substancji. Przechodząc przez próbkę promieniowanie ulega selektywnemu pochłonięciu (absorpcji) przez cząsteczki, które w tym momencie zwiększają amplitudę odpowiednich drgań w swojej strukturze. Absorpcji promieniowania IR towarzyszą zmiany energii oscylacyjnej cząsteczek. Ponieważ energia jest kwantowana, tylko promieniowanie o pewnych określonych energiach charakterystycznych dla grup funkcyjnych wykonujących drgania jest pochłaniane. To dzięki temu możemy przypisać jaki typ drgania odpowiada sygnałowi na widmie IR. Widmo stanowi swoistego rodzaju „odcisk palca” (szczególnie w zakresie  $1700 - 700 \text{ cm}^{-1}$ ), bo jest charakterystyczne dla badanego związku, czy też mieszaniny i zawiera informacje o właściwościach fizykochemicznych.

Spektroskopia w podczerwieni obejmuje widmo promieniowania elektromagnetycznego z zakresu od około 30 do  $14\,000 \text{ cm}^{-1}$ . W zależności od długości fali spektroskopię w podczerwieni dzieli się na: spektroskopię bliskiej podczerwieni (NIR – Near Infrared Spectroscopy) – zakres od 14000 do  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , spektroskopię średniej podczerwieni IR (MIR – Middle Infrared Spectroscopy) – zakres od 4000 do  $400 \text{ cm}^{-1}$  i dalekiej podczerwieni – FAR – zakres poniżej  $400 \text{ cm}^{-1}$  [2, 3].

### 2.2 Spektroskopia Ramana

Spektroskopia Ramana jest metodą umożliwiającą badanie przejść pomiędzy poziomami rotacyjnymi i oscylacyjnymi cząsteczek zachodzącymi na skutek nieelastycznego rozproszenia światła.

Obserwowanym efektem owego nieelastycznego rozproszenia światła przez cząsteczki jest widmo ramanowskie, które umożliwia detekcję substancji badanej, analizę jej struktury oraz ilościowe oznaczanie substancji w próbce [4, 5].

### 2.3 Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego

Cząsteczki lub jony są paramagnetyczne, jeżeli zawierają niesparowany elektron. Elektronowy rezonans paramagnetyczny (ang. Electron Paramagnetic Resonance – EPR) związany jest ze zmianą orientacji spinu elektronowego w zewnętrznym polu magnetycznym, wywołanym absorpcją energii pola o wysokiej częstotliwości. Zjawisko to dotyczy np. związków, które przyjmują elektrony w wyniku dezaktywacji rodników. Te niesparowane elektrony posiadają spiny antyrównoległe i równoległe w stosunku do działającego pola magnetycznego. Zmiana orientacji spinu następuje wtedy, kiedy jest spełniony warunek rezonansu  $\Delta E = h\nu$  (gdzie: E – energia, h – stała Plancka,  $\nu$  – liczba falowa), czyli musi zostać dostarczona energia równa różnicy energetycznej dwóch poziomów. Otrzymywane w tej metodzie widma są porównywane ze wzorcem zewnętrznym i podlegają analizie z użyciem odpowiedniego oprogramowania komputerowego. Niewątpliwą zaletą metody EPR jest jej specyficzność w stosunku do wolnych rodników. Jest to metoda, która nie uszkadza badanej próbki, ponieważ energia stosowanych do napromieniania próbki mikrofal jest niewielka. EPR jest dobrą techniką do badania materiałów zawierających domieszkę jonów paramagnetycznych, która dostarcza dowodów na istnienie w środowisku reakcyjnym rodników jako produktów pośrednich reakcji, a także dostarcza dowodów na ich strukturę [6].

### 2.4 Radioliza impulsowa

Metodą przydatną do badania mechanizmu reakcji pomiędzy składnikami produktów żywnościowych a wolnymi rodnikami jest radioliza impulsowa. Zalicza się ona do tzw. metod czasowo-rozdzielczych, umożliwiających analizę w czasie rzeczywistym. W metodzie tej pod wpływem bardzo krótkich, ale jednocześnie intensywnych impulsów promieniowania jonizującego następuje generowanie indywiduów chemicznych tj. rodników czy też jonorodników itp. Reakcje z ich udziałem oraz zmiany zachodzące podczas tych reakcji badane są przy pomocy metod analitycznych. Układ do radiolizy impulsowej składa się z dwóch systemów: układu wytwarzającego impulsy elektronowe (akcelerator) oraz układu detekcji. Metoda radiolizy impulsowej może być sprzężona ze spektroskopowymi metodami detekcji np. UV/VIS albo też spektroskopią NMR czy EPR [7].

## 3. ZASTOSOWANIE METOD SPEKTROSKOPOWYCH DO OCENY JAKOŚCI ŻYWNOSCI

Najważniejsze parametry służące do oceny jakości produktów spożywczych przedstawiono w Tabeli 1.

Do oceny tych parametrów stosuje się różnego typu sensory, które są urządzeniami reagującymi na pewną cechę produktu i przetwarzającymi ją na sygnał elektryczny. Wśród sensorów określających parametry jakościowe żywności są również te działające na zasadzie interakcji produktu z falami elektromagnetycznymi o różnej energii. Metody spektroskopowe są coraz częściej z powodzeniem stosowane zarówno do ilościowej jak i jakościowej analizy składu produktów spożywczych oraz do oceny ich jakości i właściwości

**Tabela 1** Parametry jakości produktów spożywczych\*  
**Table 1** Parameters of dairy products

Parametr	Przykłady
Jakość sensoryczna	Trwałość, wygląd, tekstura, smak, zapach
Jakość odżywcza	Produkt nie zawiera alergenów pokarmowych, czy GMO, zawiera dużą ilość błonnika
Obecność zanieczyszczeń	Np. środków ochrony roślin, farmaceutyków, mitotoksyn
Czystość mikrobiologiczna	Obecność organizmów patogennych
Przydatność do spożycia	Np. świeżość,
Rodzaj opakowania	Np. substancje przechodzące z opakowania do żywności w trakcie jej przechowywania i przetwarzania

\*Opracowanie własne na podstawie [8]

odżywczych, ale również do badania świeżości produktów, poprzez analizę ilości i rodzaju pojawiających się w czasie psucia żywności drobno-ustrojów [9]. Duże zainteresowanie tymi metodami spowodowane jest przede wszystkim faktem, że są to metody pozwalające na szybkie uzyskanie informacji, łatwe w przygotowaniu próbki, praktycznie nie potrzebujące odczynników. Poza tym są to metody nieinwazyjne i nieuszkodzające struktury badanych układów. Niektóre z nich np. NIR mogą być stosowane zarówno on-line jak i in-line, czyli bezpośrednio w miejscu powstawania produktu, na taśmie produkcyjnej.

### **3.1 Metody spektroskopowe jako metody potwierdzające testy aktywności biologicznej**

Testy aktywności biologicznej są często stosowane w kontroli zanieczyszczeń żywności. Dostarczają one informacji o występowaniu w danej matrycy (surowce do produkcji żywności, gotowe produkty oraz opakowania do żywności) związków aktywnych biologicznie oraz o ich charakterystyce. Są to testy ukierunkowane na efekt, które w połączeniu z metodami spektroskopowymi, np. spektroskopią NIR, FTIR czy też UV/VIS, dostarczają informacji zarówno o strukturze chemicznej rozdzielanych technikami chromatograficznymi analitów, jak również o ich aktywności biologicznej [10]. Łączenie tych technik stało się przydatne w badaniach dotyczących poszukiwania nowych substancji pochodzenia roślinnego o właściwościach przeciwrzybiczych czy też przeciwbakteryjnych [11]. Zwykle techniki spektroskopowe stosuje się do określania struktury związków biologicznie aktywnych po wstępnej ekstrakcji z surowców roślinnych i rozdziale metodami chromatograficznymi oraz po przeprowadzeniu testów mikrobiologicznych. W metodzie zaproponowanej przez Hostettmanna rozwiniętą i wysuszoną płytkę TLC poddaje się bioautografii. Płytkę TLC zanurza się w zawiesinie bakterii w pożywce, po czym inkubuje się i wybarwia, obserwując strefy zahamowania wzrostu organizmów testowych. Substancja, której aktywność wykazała detekcja biologiczna, poddawana jest badaniom spektroskopowym w celu określenia jej struktury chemicznej [12].

Chromatografia cienkowarstwowa może być stosunkowo łatwo łączona z metodami spektroskopii oscylacyjnej: np. HPTLC-UV-FTIR [13] czy HPTLC-UV/VIS/FLD-FTIR ATR [14], głównie z powodu możliwości odparowania eluentu, który może wpływać na zakłócenia w pracy detektorów. Po-

łączenie tych technik daje możliwość równoczesnej analizy wielu preparatów na jednej płytce chromatograficznej, uzyskując nie tylko informacje o ich biologicznych właściwościach, ale także o ich strukturze.

### **3.2 Analiza tekstury**

Zrozumienie zależności pomiędzy percepcją (cechami sensorycznymi) struktury czy wyglądu żywności a preferencjami konsumentów co do jej zakupu, ma coraz większe znaczenie dla firm branży spożywczej. Konsumenty akceptują te produkty, które odbierają jako ładnie wyglądające, o odpowiedniej konsystencji, smaku czy zapachu. Tekstura jest integralną, charakterystyczną cechą żywności. Jest ona kompleksową cechą sensoryczną, co oznacza, że tylko zmysłowy aparat ludzki może ją kompleksowo opisać. Obecnie prowadzone są badania zastosowania różnych metod analitycznych, w tym spektroskopowych sprzężonych z metodami chemometrycznymi, do przewidywania sensorycznego odbioru produktów spożywczych. Karoui i współ. [2] w badaniach z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni i fluorescencyjnej oraz wieloczynnikowej analizy statystycznej (PCA) dowiedli, że struktura produktów mlecznych, np. serów jest odzwierciedleniem ich struktury na poziomie molekularnym i decyduje o odbiorze sensorycznym tych produktów. Wyznaczyli wskaźniki (zawartość tryptofanu i witaminy A), dzięki którym możliwe jest przewidywanie tekstury na podstawie struktury molekularnej produktu. Ustalono silne korelacje danych spektralnych z cechami sensorycznymi tekstury serów, np. konsystencją. Znalazło to potwierdzenie w dalszych pracach z zastosowaniem innych narzędzi statystycznych [15]. Dzięki metodom spektroskopowym można również przewidywać zmiany zachodzące w strukturze produktów podczas ich przetwarzania czy starzenia się. [16]. Dane spektralne uzyskane połączoną techniką VIS/NIR ze specjalną sondą optyczną, umożliwiającą przeprowadzanie bezpośredniego badania preparatu bez obróbki wstępnej, pozwoliły na sporządzenie takiego modelu statystycznego, który pozwoliłby na przewidywanie tekstury i koloru szynki suszonej oraz jej klasyfikację do odpowiedniej grupy pod względem jakości [17].

W badaniach Kjolstada i współ. spektroskopia NIR została zastosowana do przewidywania sensorycznego odbioru twardości i miąższości mrożonych warzyw [18].

### 3.3 Analiza składu produktów spożywczych

Spektroskopia Ramana może być wykorzystana do analizy biochemicznej tkanek w mięsie w skali mikro- i makroskopowej. Zaletą tej techniki jest przede wszystkim przekazywanie informacji w sposób niepowodujący zmian w strukturze komórek i tkanek [19]. Położenie i wielkość sygnałów pochodzących od drgań cząsteczek są charakterystyczne dla badanego materiału i dostarczają informacji o składzie próbki. Metoda ta jest pomocna w analizie zmian zachodzących podczas przechowywania i przetwarzania produktów spożywczych. Beattie i współ. badali wpływ starzenia i gotowania mięsa wieprzowego na zmiany w położeniu pasm w widmie Ramana [20]. Spektroskopia Ramana może dostarczyć informacji na temat obecności składników chemicznych w żywności i interakcji między nimi w trakcie różnych procesów technologicznych oraz przyczynić się do zrozumienia zmian fizykochemicznych produktów zachodzących podczas tych procesów [21].

Zasadniczo, wszystkie wiązania chemiczne absorbują promieniowanie podczerwone, jednak w analizie żywności największe znaczenie mają te, których jest najwięcej. Widmo oscylacyjne produktów spożywczych składa się głównie z pasm odpowiadających drganiom wiązań: N-H, O-H, S-H i C-H. Wiązania te obecne są w cząsteczkach białek, tłuszczów, węglowodanów i wody, dlatego też w analizie tych związków stosuje się metody wykorzystujące podczerwień.

Związkami obecnymi w produktach żywnościowych i cieszącymi się obecnie dużym zainteresowaniem zarówno technologów żywności jak i konsumentów są polifenole, z powodu ich właściwości antyutleniających i zdolności do wygaszania wolnych rodników. W literaturze pojawiają się liczne doniesienia na temat roli polifenoli w profilaktyce wielu chorób cywilizacyjnych oraz metod oznaczania tych związków w żywności (owocach, sokach, pieczywie, ekstraktach roślinnych, etc.) [20]. Wiele metod spektrometrycznych do ilościowego oznaczania polifenoli opartych jest na reakcjach wygaszania syntetycznych barwnych rodników (DPPH, ABTS), które w wyniku reakcji z antyoksydantami przechodzą w związki bezbarwne – co jest mierzone spektrofotometrycznie przy odpowiedniej długości fali. W wyniku dezaktywacji rodnika cząsteczki polifenoli przyjmują elektron, który jest niesparowany. Fakt ten pozwala na zastosowanie do ilościowego oznaczania polifenoli techniki EPR czy impuls

sowej radiolizy, która dodatkowo może dostarczyć ważnych informacji na temat produktów pośrednich tworzących się w wyniku reakcji rodnikowych [6].

### 3.4 Metody spektroskopowe w ocenie zafałszowań żywności

Autentyczność jest bardzo ważnym kryterium jakości produktów spożywczych. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie konsumentów produktami regionalnymi, wytwarzanymi w tradycyjny sposób. Często produkty te są zafałszowywane przez nieuczciwych producentów w celu uzyskania korzyści ekonomicznych. Dlatego też istnieje potrzeba stosowania szybkich i prostych metod w celu weryfikacji pochodzenia i składu produktów spożywczych. Stąd wynika duże zainteresowanie metodami spektroskopowymi, szczególnie spektroskopią NIR oraz spektroskopią w podczerwieni z wykorzystaniem transformacji Fouriera. Do praktycznego wykorzystania tych technik wymagana jest tzw. kalibracja umożliwiająca powiązanie otrzymanego widma (charakterystycznych pasm, ich częstości i intensywności) z właściwościami badanych próbek. Zwykle w celu stworzenia modelu pomocnego w analizie mieszanin (np. produkty żywnościowe) bierze się pod uwagę intensywności lub częstości kilkunastu pasm lub zakresów IR (Raman). Kalibrację wykonuje się za pomocą metod klasycznej statystyki wielowymiarowej: regresji wielorakiej, analizy składowych głównych (PCA), analizy dyskryminacyjnej Fiszera (FDA), czy liniowej analizy dyskryminacyjnej (LDA) albo też metodą „data mining” [22]. Kombinacja liniowa danych z widma oraz korelacja otrzymanych komponentów z danymi uzyskanymi metodą referencyjną pozwalają na stworzenie liniowego modelu jedno- lub wieloelementowego. Za pomocą statystycznych obliczeń komputerowych możliwa jest interpretacja wyników otrzymanych metodami spektroskopowymi, a tym samym wnioskowanie o autentyczności czy też zafałszowaniu produktu [5], ale też jego świeżości. Spektroskopia w bliskiej podczerwieni (NIR) i spektroskopia w podczerwieni z wykorzystaniem transformacji Fouriera FT-IR są metodami chyba najczęściej stosowanymi do wykrywania różnego typu zafałszowań żywności. W literaturze mnożą się doniesienia o skutecznym wykorzystaniu tych metod w analizie autentyczności soków i przecierów owocowych [23, 24], miodów [25], oleju [26], oliwy z oliwek, serów [27], wina, mięsa.

### 3.5 Metody spektroskopowe w kontroli procesów produkcji żywności

Systemy spektroskopii on-line, a w szczególności NIR, mogą być z powodzeniem stosowane do sterowania procesami produkcji w zakładach przetwórstwa owocowo-warzywnego, mleczarskich, zbożowo-młynarskich, mięsnych itp. [28] z powodu wymienianych już wcześniej zalet tych metod. Metoda spektroskopii w bliskiej podczerwieni jest dobrym rozwiązaniem do aseptycznej analizy składu chemicznego produktów żywnościowych, ponieważ pomiar może odbywać się bez bezpośredniego kontaktu z badaną żywnością. W technice tej używa się spektrofotometrów pracujących w całym zakresie NIR (tego typu spektrometry zaopatrzone są w pryzmat, albo interferometr, czy też siatkę dyfrakcyjną) albo też na określonych długościach fal promieniowania elektromagnetycznego. W zaawansowanych spektrofotometrach znajdują się wielokanałowe detektory CCD, których niewątpliwą zaletą jest możliwość uzyskania obrazu w podczerwieni, co daje dodatkowe możliwości uzyskania informacji na temat właściwości badanego układu. Poniżej przedstawiono kilka przykładów zastosowań NIR on-line w kontroli procesów produkcji żywności:

- do szybkiej fizykochemicznej analizy tłuszczów zarówno roślinnych, jak i zwierzęcych, składników mleka (białka, tłuszczu, laktozy),

- do optymalizacji procesów technologicznych w przemyśle mięsnym, mleczarskim, owocowo-warzywnym (poprzez szybkie określenie parametrów fizykochemicznych i sensorycznych owoców i warzyw),
- w połączeniu ze spektroskopią VIS umożliwia sortowanie owoców i warzyw pod względem różnych wyróżników jakości,
- sprzężenie spektrometrów NIR z procesem produkcyjnym pozwoliło na prowadzenie ciągłej kontroli i szybką reakcję na zaistniałe problemy [28].

### 4. WNIOSKI

Z przytoczonych przykładów jasno wynika, że metody spektroskopowe mają kluczowe znaczenie w analizie żywności. Doskonale nadają się do wykorzystania ich jako narzędzia do oceny i kontroli jakości żywności w różnych aspektach. Stanowią one nie do końca jeszcze wykorzystane źródło wiedzy na temat właściwości fizykochemicznych żywności oraz zmian zachodzących podczas jej przetwarzania oraz interakcji między jej składnikami.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/01/B/NZ9/06830.

### LITERATURA

- [1] Przetaczek-Rożnowska I., Rosiak M., Wykrywanie zafałszowań żywności, *Przem. Spoż.*, 65, 2011, 20-24.
- [2] Karoui R., Mazerolles G., Dufour E., Spectroscopic techniques coupled with chemometric tools for structure and texture determinations in dairy products, *Int. Dairy J.* 13, 2003, 607-620.
- [3] Luykx D. M. A. M., van Ruth S. M., An overview of analytical methods for determining the geographical origin of food products, *Food Chemistry*, 107, 2008, 897-911.
- [4] Herrero A. M., Raman spectroscopy a promising technique for quality assessment of meat and fish: A review, *Food Chemistry*, 107, 2008, 1642-1651.
- [5] Reid L. M., O'Donnell C. P., Downey G., Recent technological advances for the determination of food authenticity, *Trends Food Sci. Tech.*, 17, 2006, 344-353.
- [6] Samsonowicz M., Regulska E., Zastosowanie metod spektroskopowych w badaniach właściwości przeciwnadciwnych flawonoidów, w: *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe, nowe wyzwania i możliwości*, monografia, Wyd. UMCS, Lublin 2010, 122-129.
- [7] Wójciuk K., Lewandowska H., Lewandowski W., Zastosowanie radiolizy impulsowej oraz metod spektroskopowych w badaniach właściwości antyutleniających polifenoli występujących w żywności, w: *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe, nowe wyzwania i możliwości*, monografia, Wyd. UMCS, Lublin 2011, 214-222
- [8] Holm F., New and future at and on-line sensors In food production: EU research results, in *Rapid methods for biological and chemical contaminants in food and feed*, edited by van Amerongen

- A., Barug D., Lauwaars M., Wageningen Academic Publishers The Netherlands, 2005.
- [9] Ellis D. I., Broadhurst D., Goodacre R., Rapid and quantitative detection of the microbial spoil age of meat by Fourier transform infrared spectroscopy and machine learning, *Anal. Chem. Acta*, 514, 2004, 193-201.
- [10] Morlock G., Schwack W., Hyphenations in planar chromatography, *J. Chromatogr. A*, 1217, 2010, 6600-6609.
- [11] Kalinowska M., Piekut J., Lewandowski W., Relationship between chemical structure and biological activity of alkali metal o-, m- and p- anisates. FT-IR and microbiological studiem, *Spectrochim. Acta. P. A.*, 82, 2011, 432-436.
- [12] Choma I. M., Metody spektroskopowe, jako metody potwierdzające dla testów aktywności biologicznej, w: *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe, nowe wyzwania i możliwości*, monografia, Wyd. UMCS, Lublin 2011, 89-95.
- [13] Stahlmann S., Herbert T., Röseler C., Rager I., Kovar K. A., New sorbent for HPTLC-FTIR in situ determination of impurities in flurazepam, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 12, 2001, 461-469.
- [14] Dytkievitz E., Morlock G., Analytical strategy for rapid identification and quantification of lubricant additives in mineral oil by high-performance thin-layer chromatography with UV absorption and fluorescence detection combined with mass spectrometry and infrared spectroscopy, *J. AOACInt.*, 91, 2008, 1237-1243.
- [15] Fortier P., Mariette F., Soulie J. M., Structure engineering of cheese: An industry point of view. Food factory of the future congress. Gothenburg, Sweden, June 27–29, 2001.
- [16] Blazquez C., Downey G., O’Callaghan D., Howard V., Delahunty C., Sheehan E., Everard V., O’Donnell C. P., Modelling of sensory and instrumental texture parameters in processed cheese by near infrared reflectance spectroscopy, *J. Dairy Res.*, 73, 2006, 58-69.
- [17] Garcia-Rey R. M., Garcia-Olmo J., Pedro E., Quiles-Zafra R., Luque de Castro M. D., Prediction of texture and colour of dry-cured ham by visible and near infrared spectroscopy using a fiber optic probe, *Meat Sci.*, 70, 2005, 357-363.
- [18] Kjolstad L., Isaksson T., Rosenfeld H. J., Prediction of sensor quality by Near Infrared Reflectance Analysis of frozen and freeze dried green peas (*Pisum Sativum*), *J. Sci. Food Agr.*, 51, 1990, 247-260.
- [19] Damez J. L., Clerjon S., Meat quality assessment using biophysical methods related to meat structure, *Meat Sci.*, 80, 2008, 132-149.
- [20] Beattie R., Bell S. E. J., Borggaard C., Moss B. W., Preliminary investigations on the effects of ageing and cooking on the Raman spectra of porcine longissimus dorsi, *Meat Sci.*, 80, 2008, 1205-1211.
- [21] Valous N. A., Mendoza F., Sun D. W., Emerging non-contact imaging, spectroscopic and colorimetric technologies for quality evaluation and control of hams: a review, *Trends Food Sci. Tech.* 21, 2010, 26-43.
- [22] Burns D. A., Ciurczak E. W., *Handbook of Near Infrared Analysis*, Third Ed., CRC Press, 2008.
- [23] Contal L., Leon V., Downey G., Detection and quantification of apple adulteration in strawberry and raspberry purees using visible and near infrared spectroscopy, *J. Near Infrared Spectrosc.*, 10, 2002, 289-299.
- [24] Vardin H., Tay A., Ozen B., Mauer L., Authentication of pomegranate juice concentrate using FTIR spectroscopy and chemometrics, *Food Chem.*, 108, 2008, 742-748.
- [25] Downey G., Fouratier V., Kelly J. D., Detection of honey adulteration by addition of fructose and glucose using near infrared spectroscopy, *J. Near Infrared Spectrosc.* 11, 2004, 447-456.
- [26] Yang H., Irudayaraj J., Paradkar M. M., Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR, FT-Raman spectroscopy, *Food Chem.*, 93, 2005, 25-32.
- [27] Gori A., Maggio R. M., Cerretani L., Nocetti M., Caboni M. F., Discrimination of grated cheeses by Fourier transform infrared spectroscopy coupled with chemometric techniques, *Int. Dairy J.*, 23, 2012, 115-120.
- [28] Szterek A., Lewicki P., Spektroskopia NIR on-line w kontroli procesów produkcji żywności, *Przem. Spoż.*, 64, 2010, 26-30.