

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИНТЕГРАЛЬНОГО И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРОВ ГАЗА ТИПА «ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС» ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЯСНЫХ ПРОДУКТОВ

Т.А. Кучменко, Д.А. Погребная

*ГОУ ВПО «Воронежская государственная технологическая академия»,
факультет экологии и химической технологии
394000 Воронеж, пр. Революции, 19
sibilda1@yandex.ru*

Поступила в редакцию 24 июня 2011 г.

Продемонстрированы возможности интегрального («VOCmeter», Германия) и дифференциального («MAG-8», РФ) анализаторов газа с методологией «электронный нос» для количественной и качественной оценки легколетучей фракции ароматобразующих добавок, мясного сырья и мясных фаршей с добавлением функциональных препаратов.

Ключевые слова: сорбция, тонкие пленки, пьезокварцевое микровзвешивание, «электронный нос», анализ, качество, пищевые продукты, мясное сырье.

Кучменко Татьяна Анатольевна – доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой физической и аналитической химии ГОУ ВПО «Воронежская государственная технологическая академия».

Область научных интересов: разработка и применение в анализе систем с искусственным интеллектом на основе газочувствительных пьезосенсоров с наноструктурами.

Автор 350 публикаций.

Погребная Дарья Александровна – аспирант первого года обучения кафедры физической и аналитической химии ГОУ ВПО «Воронежская государственная технологическая академия».

Область научных интересов: анализ пищевых продуктов с применением мультисенсорных систем.

Автор 30 публикаций.

Введение

В настоящее время для производства мясных продуктов используют в большом количестве препараты растительных добавок, внесение которых приводит к снижению до минимума содержания мясного сырья и, таким образом, фальсификации продукта. В практике пищевых лабораторий для контроля содержания добавок используют хроматографические методы. Из-за сложной пробоподготовки и длительности данный метод не пригоден для экспресс-анализа большого количества проб.

Применение аналитических систем на основе химических пьезосенсоров, совмещенных со сложными компьютерными алгоритмами регистрации, обработки и принятия решений («искусственный интеллект»), для исследования многокомпонентных систем переменного состава позволяет оценить за одно измерение несколько качественных и количественных показателей. В США, Канаде, Германии и других странах произ-

водят и широко применяют анализаторы газов с методологией «электронный нос» (e-Nose) марок FOX, BEMINI, HERACLES, 4300 zNose GS/SAW, MOSES II, KAMINA для экспрессного анализа животных и растительных белковых систем (молочных, мясных, морепродуктов, крахмала, овощей, фруктов), специй [1, 2].

Благоприятная ценовая политика приборов типа e-Nose, по сравнению с газовыми хроматографами, позволяет применять их в лабораториях для быстрой оценки аромата пищевых продуктов. Универсальность массива пьезосенсоров, как правило, высокочувствительных к широко распространенным соединениям, приводит к получению общей информации об объекте исследования, что не позволяет детально оценить различия в составе равновесной газовой фазы (РГФ) и изменение содержания микропримесей над анализируемым образцом. Алгоритмы обработки результатов систем e-Nose заключаются в регистрации матрицы откликов всех сенсоров и построении «визуально-

го отпечатка» («В.О.») – интегрального аналитического сигнала. Применение сложных методов математической обработки матрицы экспериментальных данных (методология ИНС, метод главного компонента и др.) позволяет получить полную аналитическую информацию, но малоприспособны в лабораториях с большим объемом проб для первичного скрининг-анализа [2].

Известны системы e-Nose, например, анализатор газов «MAG-8» (ООО «Сенсорные технологии», РФ), в которых получают многоуровневую аналитическую информацию, представляемую в различном виде: матрицы откликов отдельных пьезосенсоров, хроночастотограмм сорбции паров, кинетических «В.О.» и «В.О.»-максимумов сигналов всех пьезосенсоров, площадей «В.О.». Они позволяют за одно измерение без сложных математических алгоритмов оценивать комплекс показателей для тестируемых систем [2].

В таких системах формирование массива регистрирующих элементов основано на иных подходах и определяющей при этом является задача анализа: оценка не степени похожести, а степени различия в составе РГФ над пробами. В связи с этим будем относить данный вид анализатора к дифференциальным «электронным носам», в которых применяются простые алгоритмы обработки многомерной информации, позволяющие использовать такие анализаторы в любых лабораториях.

Цель данного исследования: оценить возможности интегрального и дифференциального анализаторов типа «e-Nose» для изучения состава РГФ над полуфабрикатами и готовыми продуктами из мясного сырья.

Работа выполнена на двух приборах с методологией «электронный нос» с массивом пьезосенсоров в несколько этапов:

1 - получение аналитической информации для характеристики исходных ингредиентов мясных систем: оценка аромата нативного мясного фарша и различных добавок, влияющих на аромат (специи);

2 - оценка качества готовых изделий (на примере вареной колбасы «Докторская» в.с.) с установлением причин пороков запаха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование состава РГФ над исходными ингредиентами мясных систем: нативный мясной фарш и добавки, влияющие на аромат и структуру при их смешивании, проводили в лаборатории квалитетрии и сенсорной оценки мясного сырья и готовой продукции ВНИИМП им. В.М. Горбатова РАСХН (заведующая лабораторией, д.в.н., проф. Кузнецова Т.Г.) с применением интегральной мультисенсорной системы «VOCmeter» («AppliedSensor», Германия) и в НИЛ ООО «Сенсорика – Новые технологии» на базе ГОУ ВПО «ВГТА» на дифференциальном многоканальном анализаторе газов «MAG-8» (рис. 1).

Прибор «VOCmeter» (рис. 1, а) представляет собой систему, содержащую четыре металлооксидных сенсора (MOC1-MOC4) и восемь кварцевых микробалансных пьезосенсоров (QMB1-QMB8) [3]. При прохождении пробы РГФ опытного образца в потоке газа-носителя (гелий) с определенным расходом над поверхностью пьезосенсоров в их чувствительном слое происходят физико-химические изменения, которые преобразуются в цифровой аналоговый



а)



б)

Рис. 1. Интегральная мультисенсорная система «VOCmeter» (а) и дифференциальный многоканальный анализатор газов «MAG-8» (б)

сигнал, передаваемый на персональный компьютер.

Выходными данными мультисенсорной системы «VOCmeter» являются – матрица максимальных значений сигналов сенсоров (MOC1 - MOC4 и QMB1 - QMB8), хроночастотограммы сорбции компонентов из РГФ над объектами исследования, которые обрабатываются в программе Argus. Установлено, что достоверными при анализе РГФ над выбранными многокомпонентными образцами являются показания только 4-х металлоксидных сенсоров (MOC1-MOC4), показания неселективных, низкочувствительных пьезосенсоров (QMB1- QMB8) исключались из итоговых протоколов.

Многоканальный анализатор газов «MAG-8» (рис. 1, б) включает замкнутую ячейку детектирования с инжекционным вводом паров, сопряжен с программным обеспечением компьютера и программой «MAG-Soft» (ООО «Квадро Soft», Воронеж).

Аналитическая информация «MAG-8», получаемая при оценке сорбции веществ из РГФ представлена хроночастотограммами, которые могут быть построены с различной дискретностью регистрации откликов измерительных элементов от 1 до 10 с, с шагом 1 с (разность частоты колебаний пьезосенсора до (F_0 , Гц) и после сорбции (F_s , Гц); кинетическими «В.О.» (по окружности отмечено время измерения, с; по радиальной оси – величина откликов пьезосенсоров, ΔF , Гц) и «В.О.» максимальных откликов пьезосенсоров в РГФ образцов за время измерения (не более 2-х мин); позволяют установить степень схожести (идентичности) состава запаха над анализируемыми образцами; площадь «В.О.» - $\Sigma S_{\text{«В.О.»}}$, Гц·с.

Пробоподготовка образцов для изучения состава их РГФ заключалась в измельчении мышечной ткани, отборе 3,00 г средней пробы. Пробы специй анализировали в виде водных растворов с концентрацией 0,1 г/см³.

Приборы «VOCmeter» и «MAG-8» различаются по стадии перевода целевых определяемых компонентов в аналитическую форму, способу ввода пробы и механизму формирования концентрационной зоны компонентов в около-сенсорном пространстве.

В анализаторе «VOCmeter» реализуются близкие к хроматографическому основные стадии функционирования: а) длительное термостатирование (40 мин) пробы при температуре 40 ± 2 °С, что способствует значительному обогащению РГФ и позволяет оценить не только естественный аромат, но и общее (суммарное) содержание легколетучих веществ; б) детектирование паров; в) регистрация выходных кривых детектора. При этом для анализатора «MAG-8» термостатирование пробы применяется в ред-

ких случаях при минимальной выраженности аромата (запаха). Эти различия определяют некоторую несопоставимость результатов, полученных для одних и тех же образцов.

Ввод пробы осуществляется идентично: инъекцией фиксированного объема, но в «VOCmeter» – в поток газа-носителя, а в «MAG-8» – непосредственно в ячейку детектирования. Это определяет различные условия сорбции при прочих равных условиях, и как следствие, разные результаты и их интерпретацию.

Для инжекционного ввода паров в ячейке детектирования анализатора «MAG-8» предусмотрен съемный клапан с полиуретановой прокладкой. Пьезосенсоры расположены в держателях так, что при инъекции паров обеспечивается равномерная подача аналитов на обе пленки модификатора.

В закрытой ячейке детектирования отсутствует турбулентность потока и минимизированы связанные с ней погрешности. Предлагаемое расположение электродов и патрубков относительно друг друга (in line) обеспечивает равномерное экспонирование электродов с пленкой в парах аналита.

РГФ над образцами объемом 4,0 см³ отбирали методом дискретной газовой экстракции («MAG-8»). При исследовании на приборе «VOCmeter» РГФ над подогреваемыми в течение 30 мин до 40 °С пробами автоматически отбирается и инжектируется в поток гелия. Регенерация системы осуществляется газом-носителем (гелий) или осушенным лабораторным воздухом [4].

Для выбора оптимальных покрытий электродов пьезосенсоров изучены пленки *стандартных хроматографических фаз*: полиэтиленгликоль ПЭГ 2000 и его эфиры – сукцинат (ПЭГ сукцинат), себацинат (ПЭГ себацинат), адипинат (ПЭГ адипинат), фталат (ПЭГ фталат); дициклогексан-18-краун-6 (18Кр6), тритон X-100 (ТХ-100), динониловый эфир фталевой кислоты (ДНФ), полистирол (ПС); *специфические сорбенты*: родамин 6Ж (Род6Ж), триоктилфосфиноксид (ТОФО); *новые материалы*: многослойные углеродные нанотрубки (УНТ). Масса покрытий составляла 5-15 мкг.

Для проверки достоверности полученных результатов параллельно пробы специй исследовали на газовом хроматографе «Цвет-800» (НПО «Химавтоматика», Москва) в НИЛ ООО «Сенсорика – Новые технологии». Условия хроматографирования: колонка ($l = 150$ мм, $d = 4$ мм), заполненная сорбентом Carbowax 20 М фракции 5 мкм; пламенно-ионизационный детектор; температура пламени - 220 °С; газ носитель - гелий; расход газа-носителя 1 см³·мин⁻¹.

В качестве объектов сенсорометрического исследования готового продукта выбрана кол-

баса вареная «Докторская» в.с., изготовленная в соответствие с требованиями ГОСТ Р 52196-2003, представленная 11-тью различными производителями, наиболее популярными в Центрально-Черноземном районе.

Дополнительно оценивали общее содержание влаги B (% мас.) по ГОСТ 9793-74, влагосвязывающую способность ВСС (% мас.) модельных мясных фаршей, массовую долю белка, жира в готовых продуктах по стандартной методикам [5].

Для оценки органолептических показателей готового продукта проводили дегустацию специалистами [5].

Результаты и их обсуждение

Изучение состава РГФ над специями

Для оценки информативности анализаторов газа получены и сопоставлены «В.О.» равновесной газовой фазы над пробами специй («Чеснок», «Перец черный молотый») и комплексных ароматобразующих добавок («Аромат мясной», «Аромат копчения») (рис. 2).

Установлено, что при исследовании РГФ в системе «VOCmeter» геометрия «В.О.»-максимумов мало отличается для изученных

проб, меняется только показатель интенсивности аромата – площадь «В.О.» (S , Ом^2) (рис 2, а, табл. 1). Наименьшие площади «В.О.», а значит и содержание легколетучих веществ в РГФ (выраженность аромата) характерно для пробы «Аромат мясной», а наибольшее для пробы «Чеснок» (рис. 3). Это ограничивает возможности применения интегрального анализатора газов для оценки качества ароматобразующих добавок и изменений в составе РГФ при введении их малых количеств в сырье.

Так как в качестве информативных выбрано всего 4 металлоксидных высокочувствительных и информативных сенсора (MOC1-MOC4), это не позволяет дифференцировать даже по группам состав легколетучей фракции аромата, а возможна только суммарная оценка содержания веществ. Поэтому при введении в сырье небольших количеств ароматобразующих добавок невозможно идентифицировать природу добавки, что ограничивает информативность и аналитические возможности этого прибора при моделировании новых продуктов.

При детектировании РГФ над специями с помощью анализатора газов «MAG-8» пробы ароматобразующих добавок по особенностям

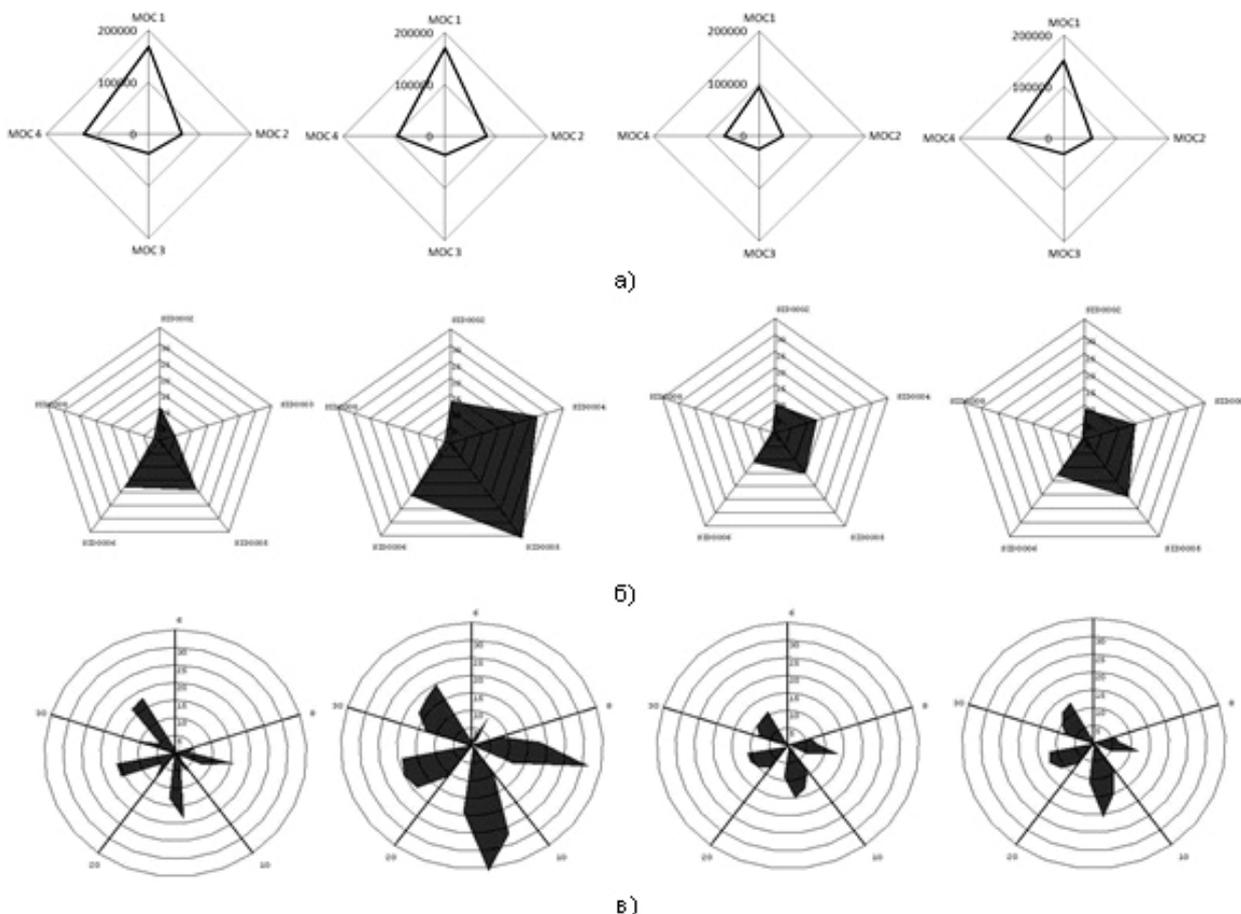


Рис. 2. Аналитические сигналы массива пьезосенсоров приборов «VOCmeter» (а) и «MAG-8» (б, в) в РГФ над добавками в виде «В.О.» максимальных (а, б) и кинетических «В.О.» (в) откликов пьезосенсоров

Таблица 1

Результаты анализа РФГ над ароматобразующими добавками сенсорметрическим и газохроматографическим методами

| Объект исследования | Площадь поверхности пиков на хроматограмме, $S_{\text{пов}}, \text{ед}^2$ | Аналитический сигнал | | |
|------------------------|---|---------------------------------|---|------------------------------------|
| | | интегральной системы «VOCmeter» | дифференциального многоканального анализатора газов «MAG-8» | |
| | | | $\sum S \cdot 10^{-7}, \text{Ом}^{-2}$ | $\sum S, \text{Гц} \cdot \text{с}$ |
| «Чеснок» | 7,5 | 1961,56 | 5336 | 100 |
| «Черный перец молотый» | 5,5 | 1706,80 | 4996 | 80 |
| «Аромат мясной» | 4,3 | 662,83 | 3529 | 76,3 |
| «Аромат копчения» | 4,8 | 1462,40 | 3800 | 74,6 |

геометрии «В.О.» максимальных откликов пьезосенсоров (рис. 2, б) распределены в две группы. К первой группе относится проба специи «Чеснок», ко второй – пробы натуральной специи «Перец черный молотый» и комплексных функциональных добавок «Аромат мясной» и «Аромат копчения», что более информативно, чем результаты, полученные на анализаторе «VOCmeter». Это подтверждается большей достоверностью результатов аппроксимации выходных параметров (рис. 3) дифференциального анализатора ($R^2 = 0,80$), по сравнению с интегральным ($R^2 = 0,68$).

Пробы второй группы отличаются между собой по интенсивности аромата. Наименьшее содержание легколетучих веществ в РФГ (выраженность аромата) характерно для пробы «Аромат мясной», а наибольшее

для пробы «Чеснок», что согласуется с результатами детектирования с применением «VOCmeter» и газохроматографического исследования (табл. 1).

Таким образом, «В.О.»-максимумов, полученные по сигналам массива пьезосенсоров дифференциального анализатора газов «MAG-8», более информативны, чем аналогичная аналитическая информация интегральной мультисенсорной системы «VOCmeter».

Для получения дополнительной информации о составе РФГ применены кинетические «В.О.» (рис. 2, в). Закономерности изменения геометрии кинетических «В.О.» аналогичны изменениям «В.О.»-максимумов.

Для проверки правильности и оценки информативности данных различных анализаторов проведено газохроматографическое ис-

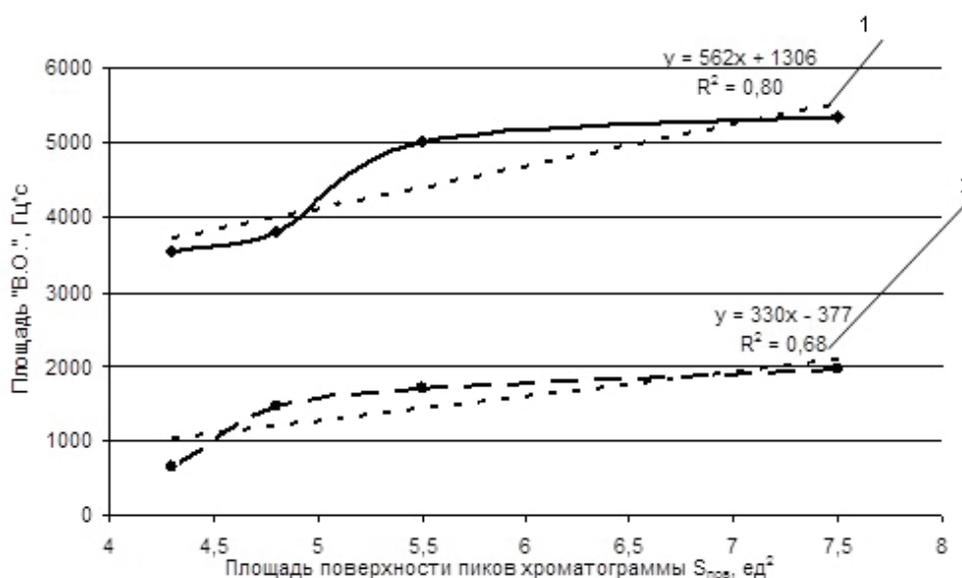


Рис. 3. Корреляция выходных параметров интегрального (1) и дифференциального (2) анализаторов с результатами газовой хроматографии

следование (рис. 4) РФГ над пробами водных растворов специй «Чеснок» (рис. 4, а) и «Перец черный молотый», «Аромат мясной» и «Аромат копчения», для которых в выбранных условиях хроматографии получены идентичные хроматограммы (рис. 4, б).

Для РФГ над водными растворами специи «Чеснок» характерно большее содержание летучих веществ, оцениваемых по площади поверхности пиков на хроматограммах (табл. 1, $S_{\text{пов}}, \text{ед}^2$), чем для других проб. Качественный состав для изученных проб различен, что согласуется с геометрическими параметрами «В.О.», полученными на интегральном ($\sum S \cdot 10^{-7}, \text{Ом}^2$) и дифференциальном ($\sum S, \text{Гц} \cdot \text{с}$) анализаторах (табл. 1).

Для оценки информативности обоих «электронных носов» выбрано несколько регистрируемых и рассчитываемых сигналов: абсолютные – проводимость $k (\text{Ом}^{-1})$, изменение частоты колебаний ПКР ($\Delta F_i, \text{Гц}$); интегральные – суммарная площадь «В.О.» ($\sum S_{\text{В.О.}}, \text{Ом}^{-2}$; $\sum S_{\text{В.О.}}, \text{Гц} \cdot \text{с}$), интегральный показатель микровзвешивания для отдельного пьезосенсора ($S_{\text{икВ.О.}}, \text{Гц} \cdot \text{с}$), прямо пропорциональный общей массе аналитов, сорбирующихся на каком-либо модификаторе. Для оценки правильности интерпретации результатов измерений на приборах «электронный нос» оценивали степень корреляции выбранных сигналов с количественными параметрами газовой хроматографии: высота пика ($h_{\text{пика}}, \text{ед}$); сумма высот пиков ($\sum h_{\text{пика}}, \text{ед}$); площадь пика, соответствующая содержанию целевого компонента ($S_{\text{пика}}, \text{ед}^2$); сумма площадей всех пиков ($\sum S_{\text{пика}}, \text{ед}^2$). Парно сравнивали различные показатели, выбирая коррелирующие между собой по максимальному значению R^2 . По физическому смыслу идентичными являются: ΔF_i и $h_{\text{пика}}$; $S_{\text{икВ.О.}}$ и $S_{\text{пика}}$; $\sum S_{\text{В.О.}}$ и $\sum S_{\text{пика}}$.

Установлено, что среди всех видов аналитической информации мультисенсорной системы «VOCmeter» максимальным коэффициентом достоверности аппроксимации результатов с газовой хроматографией характеризуются показатели – $\sum S_{\text{В.О.}}$ и $S_{\text{пика}}$ ($R^2 = 0,77$) (табл. 2). То есть, наиболее правильным и идентичным газовой хроматографии будет трактовка результа-

тов детектирования РФГ над специями по интегральному показателю аромата.

В качестве информативных критериев многоканального анализатора газов «MAG-8» для пьезосенсоров с покрытиями ПЭГ 2000, ПЭГ фталат, TX-100 рассматривали ΔF , $S_{\text{икВ.О.}}$ и $\sum S_{\text{В.О.}}$ (табл. 2). Выбор покрытий обусловлен тем, что пьезосенсоры с данными пленками характеризуются максимальными откликами среды массива измерительных элементов, что связано с высокой чувствительностью к веществам РФГ над специями и максимальное их взвешивание. Различается также характер кинетики сорбции паров компонентов РФГ, что определяет возможность селективного детектирования различных ароматобразующих добавок.

Установлено, что максимальный коэффициент достоверности аппроксимации результатов откликов пьезосенсора с каждым из покрытий превосходит значение R^2 для системы «VOCmeter». Следовательно, более достоверными будут результаты детектирования РФГ над специями, полученные с использованием многоканального анализатора газов «MAG-8». Однако абсолютные отклики пьезосенсоров характеризуются различной информативностью. Так, например, для пьезосенсора с пленкой TX-100 наиболее информативным сигналом является $S_{\text{икВ.О.}}, \text{Гц} \cdot \text{с}$ ($R^2 = 0,90$). Несмотря на то, что по физическому смыслу наиболее идентичны показатели $S_{\text{икВ.О.}}$ и $S_{\text{пика}}$, для покрытия ПЭГ-2000 показатель $\Delta F_{\text{ПЭГ-2000}}$ в наибольшей степени коррелирует с $S_{\text{пика}}$ ($R^2 = 0,91$). Это объясняется тем, что в качестве неподвижной фазы в разделительной колонке при хроматографическом анализе применен сорбент Carbowax 20 M, т.е. созданы условия детектирования, максимально близкие к газовой хроматографии.

Минимальные коэффициенты достоверности аппроксимации результатов среди изученных параметров характерны для откликов пьезосенсора с пленкой ПЭГ фталат (табл. 2). Это объясняется наибольшими откликами пьезосенсора с пленкой ПЭГ фталат при детектировании РФГ над специей «Чеснок» (повышенная чувствительность). При исключении откликов

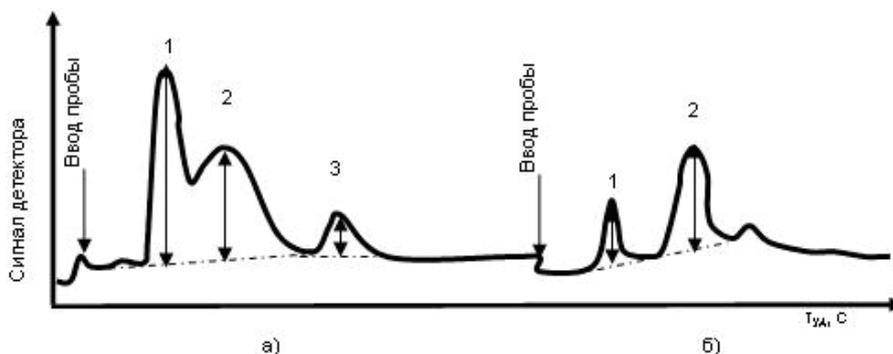


Рис. 4. Хроматограммы водных растворов специй: а – «Чеснок»; б – «Черный перец молотый», «Аромат мясной», «Аромат копчения»

Таблица 2

Оценка степени корреляции результатов сенсорометрического и газохроматографического методов

| Система | Характеристики измерительных элементов | Количественные критерии | | R^2 |
|---|--|--|--------------------------------|-------|
| | | «В.О.» | Хроматограмма | |
| Мультисенсорная система «VOCmeter» | МОС | $k, \text{Ом}^{-1}$ | $h_{\text{пика}}, \text{мм}$ | 0,38 |
| | | $k, \text{Ом}^{-1}$ | $S_{\text{пика}}, \text{мм}^2$ | 0,58 |
| | Массив пьезосенсоров | $\sum S, \text{Ом}^{-2}$ | $S_{\text{пика}}, \text{мм}^2$ | 0,77 |
| Многоканальный анализатор газов «MAG-8» | ТХ-100 | $\Delta F, \text{Гц}$ | $h_{\text{пика}}, \text{мм}$ | 0,69 |
| | | $\Delta F, \text{Гц}$ | $S_{\text{пика}}, \text{мм}^2$ | 0,84 |
| | | $S_{\text{ТХ100}}, \text{Гц}\cdot\text{с}$ | $S_{\text{пика}}, \text{мм}^2$ | 0,90 |
| | ПЭГ2000 | $\Delta F, \text{Гц}$ | $h_{\text{пика}}, \text{мм}$ | 0,71 |
| | | $\Delta F, \text{Гц}$ | $S_{\text{пика}}, \text{мм}^2$ | 0,91 |
| | | $S_{\text{ПЭГ2000}}, \text{Гц}\cdot\text{с}$ | $S_{\text{пика}}, \text{мм}^2$ | 0,65 |
| | ПЭГ фталат | $\Delta F, \text{Гц}$ | $h_{\text{пика}}, \text{мм}$ | 0,001 |
| | | $\Delta F, \text{Гц}$ | $S_{\text{пика}}, \text{мм}^2$ | 0,091 |
| | | $S_{\text{ПЭГфт}}, \text{Гц}\cdot\text{с}$ | $S_{\text{пика}}, \text{мм}^2$ | 0,61 |
| | ПЭГ фталат* | $\Delta F, \text{Гц}$ | $h_{\text{пика}}, \text{мм}$ | 0,85 |
| | | $\Delta F, \text{Гц}$ | $S_{\text{пика}}, \text{мм}^2$ | 0,98 |
| | | $S_{\text{ПЭГфт}}, \text{Гц}\cdot\text{с}$ | $S_{\text{пика}}, \text{мм}^2$ | 0,94 |
| Массив пьезосенсоров | $\sum S, \text{Гц}\cdot\text{с}$ | $\sum S_{\text{пика}}, \text{мм}^2$ | 0,90 | |

Прмечание: * - при расчете показателей не учитывали показания пьезосенсора с пленкой ПЭГ фталат в РФ над пробой «Чеснок».

пьезосенсора с данным покрытием в РФ над пробой натуральной специи «Чеснок» коэффициенты достоверности аппроксимации значительно возрастают ($R^2_{\text{max}} = 0,98$ для показателей ΔF_i и $S_{\text{пика}}$) и превосходят аналогичные критерии для остальных покрытий. Т.е. пьезосенсор с пленкой на основе ПЭГ фталат наиболее селективно среди всех изученных модификаторов детектирует легколетучие соединения РФ над натуральной специей «Чеснок».

Таким образом, при изучении состава РФ над специями с применением анализатора «MAG-8» установлены наиболее информативные показатели, максимально приближенные к количественным параметрам для интерпретации результатов газовой хроматографии.

Изучение состава РФ над мясными системами, обогащенными функциональным ингредиентом влагосвязывающего действия

В аналогичных условиях получены «В.О.» сигналов массива пьезосенсоров в РФ над пробами мясных фаршей и фаршей, обогащенных функциональным компонентом растительного происхождения, не влияющим на аромат своими нативными компонентами (соевый текстурат) (рис. 5). Функциональные добавки (полисахариды) уплотняют структуру мясных систем, связывают легколетучие органические компо-

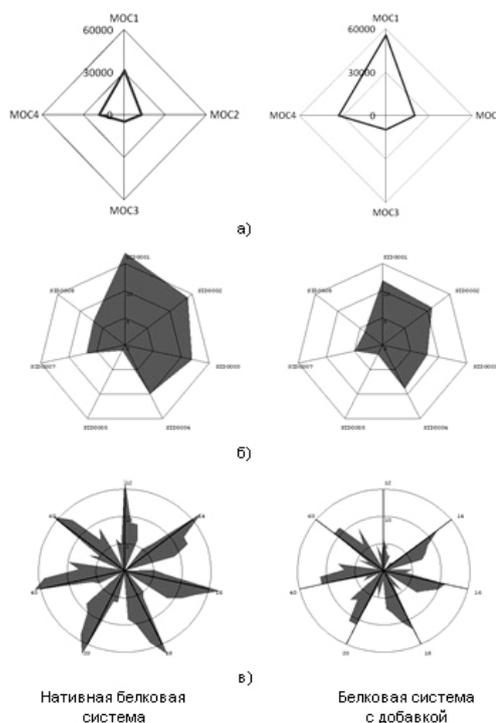


Рис. 5. Аналитические сигналы массива пьезосенсоров приборов «VOCmeter» (а) и «MAG-8» (б, в) в РФ над мясными фаршами в виде «В.О.» максимальных (а, б) и кинетических «В.О.» (в) откликов пьезосенсоров

Таблица 3

Результаты исследования влияния функциональных компонентов на состав РФФ над модельными мясными системами

| Объект исследования | Результаты испытания модельных мясных систем | | | | | |
|---|--|----------------------|---|--|--------------------------------------|---|
| | Общее содержание влаги В, % мас. | ВСС к общей влаге, % | Показатели интегральной системы «VOCmeter» | Показатели дифференциального анализатора газов «MAG-8» | | |
| | | | $S_{\text{фиг}} \cdot 10^{-3}, \text{ Ом}^{-2}$ | $S_{\text{фиг}}, \text{ Гц} \cdot \text{с}$ | $\Delta F_{18\text{К6}}, \text{ Гц}$ | $\Delta F_{\text{ПЭГ2000}}, \text{ Гц}$ |
| Исходная мясная система | 65,55 | 60,7 | 481 | 2902 | 18 | 15 |
| Мясная система, обогащенная функциональным ингредиентом | 74,05 | 67,8 | 1700 | 2172 | 12 | 12 |

ненты и свободную влагу, что приводит к изменению состава РФФ. Перед введением воды в мясные системы вносят предварительно гидратированные соевые препараты, что способствует повышению общей влаги и влагосвязывающей способности модельных фаршей [6].

С помощью стандартных методов определения влаги и ВСС установлено повышение этих показателей при внесении функциональной добавки в фарш на 9 и 7 % соответственно. При этом происходит связывание влаги и, как следствие, предполагается уменьшение ее содержания в РФФ (несвязанная влага), по сравнению с образцами без добавок. Однако, по результатам анализа с применением мультисенсорной системы «VOCmeter», интегральный показатель аромата проб увеличивается в 3,5 раза (табл. 3). Это объясняется, вероятно, тем, что происходит детектирование, во-первых, не свободной влаги, а общей, и, во-вторых, других полярных легколетучих веществ, перераспределяемых в присутствии добавки по-разному между матрицей и РФФ (табл. 3 и рис. 5, а). Такое несоответствие с ожидаемыми результатами и изменениями В (% мас.) и ВСС (% мас.), может быть объяснено особенностями пробоподготовки в «VOCmeter» – длительное (в течение 40 мин) термостатирование образцов при 40 ± 2 °С. Поэтому интерпретацию этих результатов исследования нельзя считать корректными с точки зрения решаемой задачи по изучению влияния добавок.

При использовании дифференциального многоканального анализатора газов «MAG-8» установлено уменьшение $\Sigma S_{\text{«В.О.»}}$ при введении добавок в 1,4 раза (табл. 3). В мясном фарше, обогащенном функциональным ингредиентом, по сравнению с фаршем, приготовленным по стандартной рецептуре, происходит снижение интенсивности аромата за счет уменьшения содержания паров воды и других легколету-

чих веществ в РФФ (рис. 5, б и в). По сигналам единичных пьезосенсоров, учитывая природу покрытий, проявляющих повышенную чувствительность к отдельным классам органических соединений, и площади «В.О.» ($\Sigma S_{\text{«В.О.»}}, \text{ Гц} \cdot \text{с}$), установлено, что при введении добавки происходит снижение содержания в РФФ несвязанной влаги, альдегидов, летучих кислот на 30-35 %, согласно показаниям пьезосенсора с пленкой 18К6, ($\Delta F_{18\text{К6}}, \text{ Гц}$), спиртов, альдегидов на 20 % – по показаниям пьезосенсора с пленкой ПЭГ-2000, ($\Delta F_{\text{ПЭГ2000}}, \text{ Гц}$; табл. 3). Это подтверждает, что при внесении в белковую систему функциональных ингредиентов происходит связывание, в первую очередь, свободной влаги и, как следствие, на производстве увеличивается выход готового изделия по массе. Таким образом, применение дифференциального многоканального анализатора газов «MAG-8», в отличие от мультисенсорной системы «VOCmeter», позволяет косвенно, по уменьшению свободной влаги и других легколетучих соединений в РФФ, идентифицировать в составе мясных систем влагосвязывающие добавки растительного происхождения и дополнительно оценить изменения в составе РФФ над образцами содержания отдельных классов легколетучих веществ.

Изучение состава РФФ над готовыми изделиями

Из-за ограниченных возможностей интегральной мультисенсорной системы «VOCmeter» для решения отдельных задач анализа исследование аромата готового продукта проводили с применением многоканального анализатора газов «MAG-8».

По результатам инструментального сенсорного анализа все пробы по особенностям геометрии «В.О.» распределены на 3 группы (рис. 6). Пробы I-й группы характеризуются наиболее

сходной между собой геометрией «В.О.», при этом стандартные физико-химические показатели для этих проб соответствуют требованиям ГОСТ Р 52196-2003 (табл. 4). Геометрия «В.О.» проб II-й группы и в значительной степени проб III-й группы отличается от I-й, при этом установлено стандартными методами завышенное содержание влаги, заниженное или на границе показатель – массовая доля белка (табл. 4).

По показаниям сигналов отдельных пьезосенсоров оценивали содержание в РФГ над пробами различных классов соединений, которые определяют направленность изменения аромата при введении добавок (легколетучие кислоты, амины, фенольные соединения). Показания пьезосенсоров, модифицированных пленками ПЭГ сукцината, коррелируют с содержанием специй, ТОФО – с ароматом копчения (фенольные соединения), Rod6G – доля кислотных соединений в готовом продукте («кислый» аромат) (табл. 5).

Пробы I-й группы характеризуются минимальным среди выборки содержанием в РФГ легколетучих кислот, фенольных соединений, несвязанной влаги; их стандартные физико-химические показатели соответствуют нормативным значениям. Производители этих проб объединены по идентичности технологии производства, соответствию рецептуры изделия традиционной. Однако, некоторые опытные образцы, по всем физико-химическим показателям соответствующие нормативным требованиям

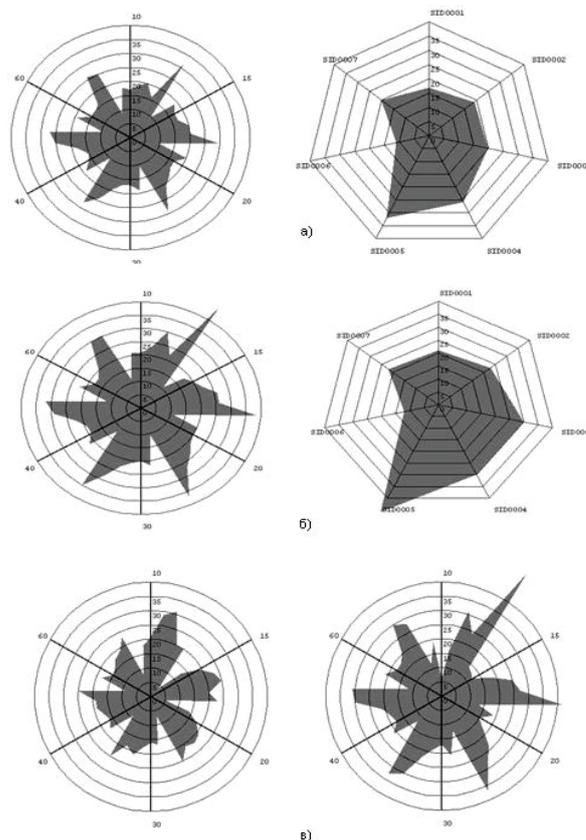


Рис. 6. «В.О.» максимальных откликов пьезосенсоров анализатора «MAG-8» в РФГ над пробами вареной колбасы «Докторская» I группы (а), II группы (б) и III группы (в)

Таблица 4

Результаты органолептических, физико-химических и сенсорометрических испытаний вареной колбасы «Докторская» по ГОСТ Р 52196-2003

| Производитель | Наименование показателей, единицы измерения, погрешность метода | | | Органолептические показатели (по 9 балльной шкале) | | Номер группы согласно инструментальной оценке аромата на «MAG-8» |
|------------------|---|---|--|--|-----------------------|--|
| | массовая доля влаги, не более 65,0 ± 0,7 % | массовая доля жира, не более 22,0 ± 0,7 % | массовая доля белка, не менее 13,0 ± 0,4 % | Запах (аромат) | Общая оценка качества | |
| Производитель 1 | 72.2 | 8.4 | 13.0 | 3 | 5 | III |
| Производитель 2 | 63.3 | 11.2 | 16.0 | 5 | 6 | II |
| Производитель 3 | 63.0 | 9.6 | 13.3 | 6 | 5 | II |
| Производитель 4 | 63.8 | 10.1 | 13.0 | 3 | 8 | I |
| Производитель 5 | 73.3 | 9.7 | 17.1 | 7 | 3 | II |
| Производитель 6 | 64.8 | 9.8 | 14.2 | 3 | 3 | I |
| Производитель 7 | 69.1 | 8.7 | 13.0 | 7 | 5 | III |
| Производитель 8 | 60.4 | 8.3 | 13.0 | 6 | 3 | I |
| Производитель 9 | 65.0 | 8.6 | 13.0 | 7 | 3 | I |
| Производитель 10 | 65.0 | 8.0 | 13.7 | 5 | 7 | I |
| Производитель 11 | 61.7 | 8.2 | 13.2 | 6 | 9 | I |

Таблица 5

Результаты сенсорометрического исследования вареной колбасы «Докторская» в.с. с применением многоканального анализатора газов «MAG-8»

| Группа проб | Интенсивность аромата специй (показания пьезосенсора с покрытием ПЭГск) | Интенсивность аромата копчения (показания пьезосенсора с покрытием ТОФО) | Интенсивность кислого аромата (показания пьезосенсора с покрытием Rod6G) | Содержание свободной влаги (показания пьезосенсоров с покрытиями ПЭГ-2000, Tween, TX100) | Интегральный показатель аромата, $\Sigma S_{\text{«В.О.»}}$, Гц·с |
|----------------------|---|--|--|--|--|
| I группа (6 проб) | 25 | 9-10 | 20 | 56 | 5463-6818 |
| II группа (3 пробы) | 33 | 12-14 | 27 | 63 | 7227 7127 7888 |
| III группа (2 пробы) | 55 | 16 | 35 | 70 | 6245 8906 |

ГОСТ, оценены дегустационной комиссией невысоко: 6 из 9 баллов – выделены в табл. 4 (рис. 6).

Пробы II-й группы, характеризуются повышенным, по сравнению с пробами I-й группы, содержанием специй. Отмечены они и дегустационной комиссией оценкой 7-8 баллов из 9, при этом содержание влаги для них находится на границе допустимой нормы или превышено (выделены в табл. 4, рис. 6).

По результатам инструментального сенсорометрического анализа пробы, характеризующиеся существенно повышенным содержанием влаги и содержанием белка ниже допустимого значения, попали в III-ю группу. Причем для этих образцов по результатам исследования РФГ было отмечено наличие пороков запаха. Максимальная интенсивность кислого аромата и, одновременно, высокое содержание в РФГ несвязанной влаги может быть связано с экссудативным пороком исходного сырья PSE (табл. 4, рис. 6) [5].

Таким образом, анализатор газов «MAG-8» позволяет получить суммарную оценку состава РФГ над мясными изделиями, которая не только коррелирует с результатами физико-химических испытаний, но и позволяет получить более объективную качественную оценку аромата, по сравнению с дегустационным анализом (табл. 6).

Установлено, что совпадение проб при ранжировании на группы качества по результатам «электронного носа» и по общей оценке качества (табл. 5) составляет 45 %, с результатами оценки аромата дегустаторами – 45 %, при этом корреляция результатов ранжирования по общей оценке качества и дегустации аромата не превышает 10 %, т.е. оценка аромата дегустаторами практически не связана с общей оценкой качества, учитывающей многие другие параметры продукта.

Оценка продукта по результатам «электронного носа» не только коррелирует с оценкой аромата, но и в такой же степени с общей оценкой качества, что говорит о большей информативности анализа. Кроме того, нечеткие и неопределенные критерии деления на группы II и III, а также особенности дегустационной оценки и не позволяют оценить более корректно информативность и правильность этих результатов.

Установленные особенности состава РФГ над пробами вареной колбасы «Докторская» в.с. ГОСТ Р 52196-2003 с использованием анализатора газов «MAG-8» и стандартных физико-химических показателей подчеркивают несовершенство и субъективность органолептической оценки, даже при наличии опытных дегустаторов и экспертов, и необходимость внедрения

Таблица 6

Распределение проб по группам близких оценок (I группа) и отклонения от среднего (II и III группы) по результатам различных методов анализа

| Критерии классификации | Номера проб колбасы вареной «Докторская» (исходная информация в табл. 5) | |
|--|--|---------------------|
| | I группа | II и III группы |
| Инструментальная оценка состава РФГ (анализатор газов «MAG-8») | 5, 6, 8, 9, 10, 11 | 1, 2, 3, 4, 7 |
| Общая оценка качества | 2, 4, 10, 11 | 1, 3, 5, 6, 7, 8, 9 |
| Запах (аромат) | 3, 5, 7, 8, 9, 11 | 1, 2, 4, 6, 10 |

в практику предприятий отрасли новых аналитических систем, в частности, с методологией «электронный нос», которые позволяют за одно измерение получать комплекс информации о свежести основного и вспомогательного сырья, норм введения функциональных и ароматобразующих добавок, осуществлять контроль и прогнозирование качества пищевых продуктов на отдельных стадиях технологического процесса.

Выводы

Продемонстрированы возможности интегрального («VOCmeter») и дифференциального анализаторов газов («MAG-8») с методологией «электронный нос» для качественной оценки легколетучей фракции ароматобразующих добавок, мясного сырья и мясных фаршей с добавлением функциональных препаратов.

Результаты сенсорометрического исследования ароматобразующих добавок с применением анализатора газов «MAG-8», по сравнению с мультисенсорной системой «VOCmeter», в большей степени коррелируют с результатами газохроматографического анализа.

Многоканальный анализатор газов «MAG-8» и способ оценки качества колбасных изделий апробирован для анализа вареной колбасы «Докторская» в рамках Областного смотра качества и безопасности. Показано, что с применением анализатора газов «MAG-8» возможно провести экспресс-анализ большого количества проб; установить за одно измерение несколько свойств продукта: общая интенсивность аромата, интенсивность отдельных составляющих аромата, свежести основного и вспомогательного сырья, норм введения функциональных и ароматобразующих добавок. Результаты сенсорометрического исследования и результатов стандартных физико-химических показателей коррелируют между собой.

Работа выполнена в рамках гранта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» 2009-2011 гг. по теме

«Разработка интегрированных систем с искусственным интеллектом для комплексного экспресс-анализа объектов окружающей среды, пищевых продуктов, непищевых материалов» г/к № П2264 от 13.11.2009 г.; в рамках программы «У.М.Н.И.К. – 2010» по теме: «Разработка системы прогнозной оценки и контроля качества мясопродуктов в ходе их производства с применением «интеллектуальных» анализаторов», г/к № 8765р/11225 от 14.01.2011г.; по заказу Общества по защите прав потребителей в рамках Областного смотра качества и безопасности колбасных изделий совместно с кафедрой технологии мяса и мясных продуктов ГОУ ВПО «Воронежской государственной технологической академии» (зав. кафедрой, д.т.н., проф. Антипова Л.В.).

ЛИТЕРАТУРА

1. International Symposium on Olfaction and Electronic Noses. Book of abstracts. St. Petersburg, 2007. P. 256.
2. Mashayekhi P. Eine massensensitive elektronische Nase zur Erkennung, Untersuchung und Qualitätskontrolle von Safran und Truffel. Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.). Der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität. Bonn, 2005. 151 s.
3. Чернуха И.М., Кузнецова Т.Г., Селиванова Е.Б. Исследование возможностей использования прибора «VOCmeter» для оценки свежести мяса // Мясная индустрия. 2008. № 3. С. 49-51.
4. Кучменко Т.А. Инновационные решения в аналитическом контроле: уч. пособие. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., ООО «СенТех», 2009. 252 с.
5. Журавская Н.К., Гутник Б.Е., Журавская Н.А. Технохимический контроль производства мяса и мясопродуктов. М.: Колос, 1999. 175 с.
6. Жаринов А.И., Воякина М.П. Основы современных технологий переработки мяса. Эмульгированные и грубоизмельченные мясопродукты. М.: Протеин Технолоджиз Интернэшнл, 1994. 160 с.

THE COMPARISON ESTIMATION POSSIBILITIES OF INTEGRAL AND DIFFERENTIAL GAS ANALYZER WITH METHODOLOGY OF “ELECTRONIC NOSE” FOR STUDING OF MEAT PRODUCTS

T.A. Kuchmenko, D.A. Pogrebnaya

*SHE HPE «Voronezh state technological academy», Faculty of ecology and chemical technology
19 Revolution prospect, Voronezh 394000
sibilda1@yandex.ru*

The possibilities of integral («VOCmeter», Germany) and differential («MAG-8», Russian Federation) gas analyzers with methodology of “electronic nose” for qualitative and quantitative estimation of volatile fraction of aromaforming additives, meat raw and half-finished products with functional additives have been demonstrated.

Key words: sorption, thin films, piezoelectric quartz microbalance, “electronic nose”, analysis, quality, food products, meat raw-stuff.