

Прогнозирование направления изменения запаха мясных изделий при разработке новых рецептур по результатам обработки данных «электронного носа» хемометрическими методами

Татьяна А. Кучменко,¹ tak1907@mail.ru
Дарья А. Порядина,² sibilda1@yandex.ru
Анастасия А. Шуба¹ an-mishina@yandex.ru

¹ кафедра физической и аналитической химии, Воронеж. гос. ун-т. инж. техн., пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394066, Россия

² кафедра материаловедения и ремонта вооружения, Военная академия Ракетных войск стратегического назначения имени Петра Великого» Министерства Обороны Российской Федерации (филиал в городе Серпухов Московской области), ул. Бригадная, 17, г. Серпухов, 142210, Россия

Реферат. Обсуждается возможность применения новых параметров пьезокварцевого микровзвешивания и методов главных компонент, дискриминантного анализа с помощью регрессии на латентные структуры для обработки выходных данных массива пьезосенсоров для обнаружения индивидуальных ароматобразующих соединений, количественной оценки свойств запаха в рутинном анализе, при разработке новых рецептур пищевых систем при введении функциональных добавок в заводских лабораториях. Изучена сорбция легколетучих органических соединений, составляющих аромат мясных изделий, на тонких пленках сорбентов – модификаторов электродов пьезокварцевых резонаторов, формирующих массив сенсоров анализатора газов «электронный нос». Полученный массив сенсоров обучен по основным веществам-маркерам (дистиллированная вода, этановая, бутановая кислоты; алифатические спирты (C₂–C₅) нормального и изомерного строения; диметилкетон, метилэтилкетон; алкилацетаты (C₂–C₅), метилпропионат). Оценено влияние паров воды, как мешающего фактора, при сорбции органических соединений. Рассчитаны параметры эффективности сорбции легколетучих соединений, позволяющие идентифицировать отдельные органические соединения или класс близких по природе в газовых смесях. Применение дискриминантного анализа с помощью регрессии на латентные структуры позволило идентифицировать отдельные органические соединения в равновесных газовых фазах над реальными образцами для прогнозирования направления изменения запаха мясных изделий с частичной заменой мясного сырья функциональными препаратами растительного происхождения (гречневая и пшеничная крупы, рассолы соевого и рапсового белка) и продуктами микробного синтеза (препарат дрожжей и пшеничных отрубей). Для детального изучения изменения запаха при внесении различного количества круп в состав продукта применён метод главных компонент. В качестве входных параметров для хемометрических методов выбраны традиционный аналитический сигнал массива пьезосенсоров – единичные отклики измерительных элементов и новый – параметр эффективности сорбции. Результаты обработки данных анализатора газов «электронный нос» хемометрическими методами согласуются с результатами обработки готовых изделий обученными специалистами.

Ключевые слова: органолептические характеристики, запах, пищевые системы, функциональные добавки, прогнозирование, дегустация, пьезосенсоры, регрессионный анализ, электронный нос

Forecast of the direction changes of meat products odor in the development of new recipes according to the results of “electronic nose” data treatment with chemometric methods

Tatiana A. Kuchmenko,¹ tak1907@mail.ru
Darya A. Poryadina,² sibilda1@yandex.ru
Anastasia A. Shuba¹ an-mishina@yandex.ru

¹ physical and analytical chemistry department, Voronezh State University of Engineering Technology, Revolution Av., 19 Voronezh, Russia.

² materials science and repair of weapons department, Military Academy of the Strategic Missile Forces named after Peter the Great, the Ministry of Defense of the Russian Federation (a branch in the city of Serpukhov, Moscow region), Brigadnaya St., 17 Serpukhov, Russia

Для цитирования

Кучменко Т. А., Порядина Д. А., Шуба А. А. Прогнозирование направления изменения запаха мясных изделий при разработке новых рецептур по результатам обработки данных «электронного носа» хемометрическими методами // Вестник ВГУИТ. 2016. № 3. С. 223–233. doi:10.20914/2310-1202-2016-3-223-233

For citation

Kuchmenko T. A., Poryadina D. A., Shuba A. A. Forecast of the direction changes of meat products odor in the development of new recipes according to the results of "electronic nose" data treatment with chemometric methods. *Vestnik VSUET* [Proceedings of VSUET]. 2016. no. 3. pp. 223–233. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2016-3-223-233

Summary. The possibility of using new parameters of quartz crystal microbalance and methods of principal component analysis and discriminant analysis using regression to latent structures for processing the output data of piezosensors array for the detection of individual odor-forming compounds, quantitative assessment of odor properties in routine analysis, in the development of new recipes of food systems with the introduction of functional additives in the factory laboratories are discussed. Sorption of volatile organic compounds that make up the odor of meat products, on thin films of sorbents - modifiers of piezoelectric resonators electrodes, forming an array of sensors of gases analyzer "electronic nose" is studied. The resulting sensor array is trained on the main marker substances (distilled water, ethane, butyric acids, aliphatic alcohols (C₂-C₅) of normal and isomeric structure, dimethyl ketone, methyl ethyl ketone, alkyl acetates (C₂-C₅) methylpropionate). The effect of water vapors as interfering factor in sorption of organic compounds was assessed. The parameters of the efficiency of volatile compounds sorption, allowing the identification of individual organic compounds or a class of similar to them in nature in gas mixtures were calculated. The use of discriminant analysis with regression to latent structures allowed the identification of individual organic compounds in the equilibrium gas phases over the real models for forecasting of change of direction of meat products odor with partial replacement of meat raw materials with functional preparations of plant origin (buckwheat and millet cereals, pickles of soybean and rapeseed protein) and products of microbial synthesis (preparation of yeast and wheat bran). For a detailed study of the changes in odor direction _ during the introduction of different amounts of cereals in the product the principal components method was applied. As the input parameters for the chemometric methods traditional analytical signal of the array of piezosensors - individual responses of measuring elements and the new - the parameter of sorption efficiency were selected. The results of gases analyzer processing data "electronic nose" with chemometric methods are consistent with the results of tasting the finished product by trained specialists.

Keywords: organoleptic characteristics, odor, food systems, functional preparations, odor effect, forecast, tasting, piezosensors, regression analysis, electronic nose.

Введение

При составлении рецептур пищевых продуктов особое внимание уделяют формированию органолептических показателей (внешний вид, цвет, запах, вкус), определяющих потребительское предпочтение, особенно новых наименований.

Моделирование новых мясных продуктов направлено на обогащение продуктов традиционных рецептур биологически активными веществами, волокнами, заменой легкоусвояемых компонентов (функциональное питание), а также замену мясного сырья растительными и животными препаратами. Введение препаратов с высоким содержанием белка может приводить к появлению негативных дескрипторов «посторонний», «другой» при органолептической оценке, повлиять на срок хранения.

Для получения готового изделия с заданными высокими органолептическими и физико-химическими показателями, обеспечивающими оптимальные функционально-технологические свойства, необходимо на всех операциях технологической схемы организовать интегрированную систему контроля качества в цепи «сырье – готовый продукт» [1-3].

В России стандартизированы аналитические методы дегустационной оценки органолептических показателей (сравнения, описательные). К описательным аналитическим методам относят профильный анализ с балловой системой оценки. В задачи описательных методов входит использование точной терминологии, не допускающей разночтений.

Для органолептической оценки мясных изделий применяют балловую систему, которая характеризуется простотой и унифицированным форматом.

В рутинном анализе большого количества проб близких по составу, а также при разработке новых рецептур пищевых продуктов, где необходимо выделить изменяющееся свойство запаха и проследить его изменение при моделировании состава, на различных этапах технологической обработки и хранения, традиционный органолептический анализ (дегустация опытными специалистами) усложняется, так как балловая система является недостаточно эффективной, поскольку характеризуется невысокой различительной способностью и унифицированным форматом.

Применение анализаторов на основе химических сенсоров для исследования многокомпонентных систем переменного состава (легколетучей фракции запаха) позволяет за одно измерение определить несколько показателей исследуемых проб. В Германии, США, Канаде и других странах для экспрессного анализа животных и растительных систем производят и широко применяют промышленные анализаторы газов с методологией «электронный нос» различных марок [4, 5].

Для сопоставления многомерных матриц выходных сигналов системы «электронный нос» применяют методологию «отпечатков пальцев» (наложение друг на друга суммарных выходных сигналов для двух проб), хемометрические методы (кластерный анализ, метод главных компонент, дискриминантный анализ с проекцией на латентные структуры, регрессия на главные компоненты, искусственные нейронные сети и др.) [4-6]. Это приводит к усложнению программного обеспечения устройств «электронный нос» и стадии

обработки результатов. В коммерчески доступных мультисенсорных системах рекомендовано принимать в качестве информативных сигналов только максимальные отклики сенсоров при взаимодействии с компонентами пробы [5]. Это приводит к сужению информационного поля данных анализатора и потере аналитической информации.

Из всех типов преобразователей наиболее полно индивидуальные особенности взаимодействия в сорбционных системах передают пьезокварцевые преобразователи ОАВ-типа (микровесы) [6, 7]. Наиболее сложным для этих систем является прогнозирование эффекта суммарного взаимодействия и вклада качественных, количественных параметров сорбции индивидуальных соединений на вид выходной кривой пьезокварцевых микровесов при анализе смесей. Учитывая перекрестную чувствительность сенсоров, тем не менее, сочетанием нескольких расчетных параметров их выходных кривых возможно получение информации о содержании и доле в смеси отдельных классов легколетучих веществ (ЛЛВ).

Цель работы: оценить возможности анализатора газов с методологией «электронный нос» для прогнозирования влияния функциональных препаратов на запах белковых систем при создании рецептур по новым параметрам и различным по сложности алгоритмам обработки аналитической информации.

Эксперимент проводили в несколько этапов: 1) подбор измерительных элементов для решения задач идентификации легколетучих соединений в газовых смесях; 2) построение регрессионных моделей по результатам микровзвешивания индивидуальных тест-соединений для оценки изменения нативного запаха мясных продуктов и равновесных газовых фаз над белковыми матрицами различного состава при введении растительных функциональных препаратов; 3) проверка адекватности модели по результатам испытаний образцов на соответствие требованиям стандарта по органолептическим показателям.

1.1 Материалы и методы

Исследование равновесных газовых фаз (РГФ) над пробами проводили в научно-исследовательской лаборатории ООО «Сенсорика – Новые Технологии» на базе ФГБОУ ВО «ВГУИТ» на многоканальном анализаторе газов «МАГ-8» (РФ) на основе восьми пьезокварцевых резонаторов

с базовой частотой колебаний 10,0 МГц с разнохарактерными пленками сорбентов на электродах. Сорбцию проводили при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ и контролировали полноту регенерации системы после каждого взаимодействия. Регенерацию системы осуществляли в течение 10 мин до полной десорбции легколетучих органических тест-соединений из ячейки детектирования и пленок-сорбентов продувкой потоком осушенного лабораторного воздуха

В качестве тест-соединений (аналиты) выбраны пары легколетучих органических соединений, а также воды, составляющих группу газов-маркеров состояния и входящих в легколетучую фракцию запаха большинства белковых систем, в том числе пищевых продуктов: бутановая кислота; алифатические спирты (C_2-C_5) нормального и изомерного строения; алкилацетаты (C_2-C_5), метилпропионат; кетоны (диметилкетон, метилэтилкетон) [6].

Для изучения сорбции индивидуальных соединений применяли метод дискретной газовой экстракции равновесной газовой фазы над веществами классификации «ч.д.хр» при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

В качестве сорбентов выбраны *стандартные хроматографические фазы*: полидиэтиленгликоль сукцинат (ПДЭГС), тритон X-100 (ТХ100), динониловый эфир фталевой кислоты (ДНФ), полиоксиэтилен (20) – сорбитанмоноолеат (Tween); *специфические сорбенты*: дициклогексан-18-краун-6 (18К6) (фирма «Alfa Aesar», США). Масса покрытий на электродах ПКР составляла 10–15 мкг.

Подготовку пьезосенсоров для детектирования паров ЛЛВ осуществляли по ранее разработанным методикам [6, 7].

Программное обеспечение анализатора газов «МАГ-8» позволяет выделить максимальные отклики измерительных элементов (ΔF_i , Гц) за время взаимодействия и формировать их в суммарный аналитический сигнал – «визуальный отпечаток» максимальных откликов. Все применяемые параметры и аналитические сигналы оценены на статическую надежность ($P = 0,95$, $n = 4-5$).

Хемометрическую обработку многомерных данных проводили с использованием программного обеспечения Unscrambler 10.0.0.

В качестве объектов исследования выбраны равновесные газовые фазы над реальными образцами пищевых систем из сырья животного происхождения с различными функциональными препаратами (таблица 1).

Характеристика объектов исследования

Table 1.

Characteristic objects of study

Наименование объектов исследования The name of the objects of study	Характеристика Characteristic
Образец 1 Sample 1	Котлеты из свино-говяжьего фарша (контроль) Pattiens of pig-beef mince (kontrol)
Образец 2 Sample 2	Котлеты из свино-говяжьего фарша с добавлением препарата дрожжей и пшеничных отрубей Pattiens of pig-beef mince and adding a preparation of yeast and wheat bran
Образец 3 Sample 3	Окорочка, шприцованные рассолом соевого белка и каррагинана Legs extruded brine of soy protein and carrageenan
Образец 4 Sample 4	Окорочка, шприцованные рассолом рапсового белка и каррагинана Legs extruded brine of canola protein and carrageenan
Образец 5 Sample 5	Паштет на основе свинины (контроль) Terrine based on pork (kontrol)
Образец 6 Sample 6	Паштет на основе свинины с заменой 10% основного сырья пшеничной крупой Terrine based on pork, replacing 10% of the main raw material millet grains
Образец 7 Sample 7	Паштет на основе свинины с заменой 20% основного сырья пшеничной крупой Terrine based on pork, replacing 20% of the main raw material millet grains
Образец 8 Sample 8	Паштет на основе свинины (контроль) Terrine based on pork (kontrol)
Образец 9 Sample 9	Паштет на основе свинины с заменой 10% основного сырья гречневой крупой Terrine based on pork, replacing 10% of the main raw material of buckwheat
Образец 10 Sample 10	Паштет на основе свинины с заменой 20% основного сырья гречневой крупой Terrine based on pork, replacing 20% of the main raw material of buckwheat

Исследуемые образцы предоставлены в рамках научно-исследовательской работы и дипломного проектирования на кафедре технологии продуктов животного происхождения ФГБОУ ВО «ВГУИТ» (под руководством проф. Антиповой Л.В.).

Для подтверждения правильности результатов микровзвешивания проводили дегустацию проб готовых мясных изделий. Оценивали соответствие органолептических показателей требованиям ГОСТ 9959–91.

1.2 Формирование массива пьезосенсоров для идентификации органических соединений

Массив измерительных элементов «электронного носа» формировали так, чтобы различалась селективность пьезосенсоров (S_i) при микровзвешивании паров тест-соединений и по результатам измерения сохранялась возможность оценки влияния нативных компонентов вводимых препаратов на запах готового продукта (таблица 2).

При детектировании легколетучих органических соединений в сложных лабильных смесях необходимо учитывать влияние всех компонентов. Для надёжного определения

газов маркеров в РФФ над белковыми системами необходимо учитывать влияние паров воды на сорбцию органических соединений.

Для каждого покрытия рассчитывали коэффициент селективности как отношение максимальных откликов пьезосенсоров при детектировании органических соединений и паров воды при равных температурах сорбции, объёме РФФ над веществом по формуле:

$$S_i = \frac{\Delta F_i^{o.c.}}{\Delta F_i^g}, \quad (1)$$

где $\Delta F_i^{o.c.}$ – аналитический сигнал i -пьезосенсора в парах органического соединения, Гц; ΔF_i^g – аналитический сигнал i -пьезосенсора в парах воды, Гц.

Для анализа реальных образцов белковых систем по величинам коэффициентов селективности выбраны 5 пьезосенсоров с пленками ДНФ – для селективного определения кетонов и сложных эфиров, 18К6, ПДЭГС, Tween и TX100 – для оценки суммарного содержания этилацетата, метилпропионата, кетонов, алифатических кислот, спиртов C₂-C₄ нормального и изомерного строения.

Коэффициенты селективности (S_i) массива пьезосенсоров в различных сорбционных системах

Selectivity coefficients array piezosensors in different sorption systems

Аналит Analyt	Покрытие пьезосенсора Cover piezosensor				
	ДФ DNF	18К6 18K6	ПДЭГС PDEGS	Твипен Tween	ТХ100 TX100
Вода Water	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Этанол Ethanol	7,0	3,0	3,3	3,4	3,9
Пропанол-1 Propanol-1	7,0	2,5	1,9	2,2	3,6
Пропанол-2 Propanol-2	9,0	2,4	3,5	2,9	3,3
Бутанол-1 Butanol-1	8,0	2,6	1,6	1,7	3,3
Пентанол-1 Pentanol-1	3,5	1,0	0,8	1,1	1,0
Бутановая кислота Butane acid	2,0	1,6	1,7	1,8	1,5
Этилацетат Ethyl acetate	26,5	3,4	2,6	3,7	5,3
Бутилацетат Butyl acetate	15,5	1,8	1,3	2,3	1,6
Амилацетат Amyl acetate	9,0	1,6	0,5	1,3	1,0
Метил-пропионат Methyl-propionate	25,0	3,4	2,2	3,3	4,2
Ацетон Acetone	19,0	3,4	3,9	3,6	5,1
Метил-этилкетон Methylethyl-ketone	23,5	3,6	1,7	3,7	3,6

Введение параметров эффективности сорбции $A(i/j)$, рассчитываемых как отношение максимальных откликов отдельных пьезосенсоров по формуле [13]:

$$A\left(\frac{i}{j}\right) = \frac{\Delta F_i}{\Delta F_j}, \quad (2)$$

позволяют расширить информационное поле данных аналитической информации.

Параметр эффективности сорбции рассчитывали для всех изученных сорбционных систем, при этом определены все возможные сочетания откликов пьезосенсоров. Не учитывали значения обратнопропорциональных параметров, то есть, если рассчитано значение параметра $A(i/j)$, то параметр $A(j/i)$ не включали в матрицу исходной аналитической информации.

С учётом идентификации отдельных классов легколетучих органических соединений по значениям параметра $A(i/j)$ условно выделено несколько областей: $A \leq 0,5$; $0,5 < A < 1$; $1 < A < 2$; $2 < A < 3$; $3 < A < 8$; $A > 8$.

Из матрицы данных выделены наиболее информативные параметры $A(i/j)$, позволяющие идентифицировать отдельные соединения и классы в газовых смесях (таблица 3).

Для решения задач идентификации необходимо в качестве аналитической информации применять не только отклики пьезосенсоров (ΔF_i , Гц), но и параметры эффективности сорбции $A(i/j)$, так как появляется возможность оценить качественный состав смесей близких по природе органических соединений.

1.3 Идентификация газов-маркеров в равновесной газовой фазе над реальными пищевыми системами

На основании результатов анализа модельных газовых смесей установлено, что применение только параметров эффективности сорбции недостаточно для проведения качественного определения компонентов в сложных смесях легколетучих органических соединений близких по составу.

Поэтому применяли математические алгоритмы обработки матрицы данных – дискриминантный анализ с проекцией на латентные структуры (ПЛС-ДА) [4, 5]. Для его реализации при дифференциации модельных смесей строили матрицу кодированных данных размерностью 13 x 13 (13 – количество соединений).

Присутствие соединения кодировалось значением «1», а отсутствие – значением «0». В качестве входных параметров регрессионной

модели выбраны – аналитическая информация массива пьезосенсоров при сорбции индивидуальных тест-соединений (абсолютные отклики ΔF_i , Гц и относительные $A(i/j)$).

Далее прогнозировали присутствие в смеси каждого соединения по кодированным значениям с помощью построенной регрессионной модели.

Адекватность модели проверена при обработке результатов анализа многокомпонентных белковых систем – мясных продуктов, изготовленных по изменённым рецептурам.

Таблица 3.
Ранжирование органических соединений на группы по значениям параметра $A(i/j)$ для массива из 5-ти пьезосенсоров

Table 3.

The ranking of organic compounds into groups according to parameter $A(i/j)$ values for an array of 5 piezosensors

Сочетание сигналов пьезо-сенсоров с покрытиями The combination of signals piezosensors coated	Значение показателей $A(i/j)$ The importance of indicators $A(i/j)$					
	$A \leq 0,5$	$0,5 < A < 1$	$1 < A < 2$	$2 < A < 3$	$3 < A < 8$	$8 < A$
TX100/Tween	Бутановая кислота, бутилацетат, амилацетат, н-бутанол, изопропанол Butane acid, butyl acetate, amyl acetate, butanol-1, propanol-2	Вода, кетоны, этилацетат, метил-пропионат, спирты (C ₂ , C ₅) Water, ketones, methyl-propionate, alcohols (C ₂ , C ₅)				
TX100/18K6			Вода, бутановая кислота, метилэтилкетон, бутилацетат, амилацетат, пентанол-1 Water, butane acid, methyl-ethyl ketone, butyl acetate, amyl acetate, pentanol-1	Ацетон, этилацетат, метил-пропионат, спирты C ₂ -C ₄ Acetone, ethyl acetate, methylpropionate, alcohols C ₂ -C ₄		
ДНФ/18K6 DNF/18K6	Вода, бутановая кислота Water, butane acid	Спирты C ₂ -C ₅ Alcohols C ₂ -C ₅	Кетоны, метилпропионат, амилацетат Ketones, methyl-propionate, amyl acetate	Этилацетат, бутилацетат Ethyl acetate, butyl acetate		
TX100/ДНФ TX100/DNF		Метилэтилкетон, алкилацетаты Methylethyl ketone, alkyls acetate	Ацетон, амиловые спирты Acetone, amyl alcohols	Спирты C ₂ -C ₄ Alcohols C ₂ -C ₄	Вода, бутановая кислота Water, butane acid	
ПДЭГС/18K6 PDEGS/18K6					Кетоны, алкилацетаты, спирты (C ₃ , C ₅) Ketones, alkyls acetate, alcohols (C ₃ , C ₅)	Вода, бутановая кислота, спирты (C ₂ -C ₄) Water, butane acid, alcohols (C ₂ -C ₄)

В задачи исследования входило оценить возможность применения анализатора газов «МАГ-8» с методологией «электронный нос» для прогнозирования и количественного выражения изменения запаха готовых изделий при введении влаговсвязывающих препаратов (приобретение негативных дескрипторов запаха «посторонний», «другой»). Правильность результатов, полученных новым методом, подтверждали результатами дегустации (ГОСТ9959–91) [8]. В задачи обученных дегустаторов входило – определение смещения аромата готовых мясных изделий при изменении традиционной рецептуры введением функциональных добавок.

Априори, учитывая природу и функционально-технологическое назначение применяемых добавок, следует предположить изменение состава РГФ над исследуемыми образцами: обогащение нативными веществами рапсовых препаратов и гречневой крупы; внесение препарата на основе пшеничных отрубей, пшённой крупы прогнозирует оскуднение аромата из-за связывания легколетучих компонентов сырья.

Применение дискриминантного анализа с проекцией на латентные структуры для обработки данных анализатора «МАГ-8» при анализе РГФ над реальными пищевыми системами позволило идентифицировать различные компоненты из набора изученных тест-веществ (таблица 4).

С помощью алгоритма ПЛС-ДА установлено, что при добавлении функционального препарата дрожжей и пшеничных отрубей в образец 1 (контроль) происходит оскуднение РГФ над образцом 2. Это происходит вследствие удерживания легколетучих полярных органических соединений матрицы образца 1 клетчаткой отрубей (таблица 4). Результаты идентификации согласуются с результатами арбитражного метода и технологическим назначением препарата. Выраженность аромата образца 1 (контроль) выше, чем образца 2. При этом дегустаторы характеризуют аромат образца 2 негативными дескрипторами «недостаточно интенсивный».

Из литературных данных установлено, что в РГФ над исследуемыми образцами присутствуют не только идентифицированные вещества, однако, их содержание высокое по результатам газовой хроматографии [3, 9]. Количество идентифицированных веществ ограничено числом тест-веществ, входящих в исходные данные для построения регрессии.

Добавление препаратов различных растительных белков приводит к изменению состава РГФ над образцами, а значит, их органолептические свойства меняются. При введении препарата на основе рапса происходит существенное изменение состава РГФ, чем при введении

соевых препаратов. Так в РГФ над образцом 4 идентифицированы согласно хемометрическим алгоритмам кроме сложных эфиров (вещества образца 3) ещё и алифатические спирты (C_3-C_4). Согласно дегустационной оценке данный образец 4 характеризуется появлением дескриптора «выраженный посторонний аромат», что приводит к негативному органолептическому профилю изделий (таблица 4). Данная характеристика появляется вследствие обогащения исходной матрицы продукта, основного сырья, нативными легколетучими веществами рапсовых культур, которые характеризуются высоким содержанием алифатических спиртов и сложных эфиров высших карбоновых кислот (линолевой, линоленовой кислот) [9].

Дегустационная оценка образцов 5–7 близких по составу различна (таблица 4). При введении добавки пшённой крупы в образец 5 происходит снижение интенсивности запаха образцов 6 и 7. В процессе термической обработки концентрация нативных веществ добавки пшённой крупы (сложные эфиры, спирты, ацетон, диацетил) уменьшается, высокое содержание полисахаридов приводит к оскуднению аромата над готовым изделием (образец 6 и 7) [10]. Дегустаторы отмечают эти образцы отрицательной характеристикой «недостаточно интенсивный».

Установлено, что при обогащении образца 8 препаратом на основе гречневой крупы происходит увеличение интенсивности аромата образцов 9 и 10, а так же появление «постороннего выраженного аромата» для образца 10 при снижении общей дегустационной оценки (таблица 4). Появление «выраженного постороннего запаха» образцов 9 и 10 происходит вследствие термической обработки, при которой образуются легколетучие компоненты гречневой крупы (диацетил, ацетальдегид, ацетон, аминокетон, амины, фурфурол), обуславливающие её специфический аромат [10]. С помощью хемометрических методов не удалось зафиксировать изменения в составе РГФ над этими образцами с различным количеством препарата, с помощью метода ПЛС-ДА идентифицировано только одно вещество – амилацетат (таблица 4).

Данные изменения не установлены с помощью применяемого метода ПЛС-ДА из-за того, что некоторые нативные вещества (диацетил, амины, фурфурол) не включены в исходный набор тест-веществ. Для детального изучения изменения и идентичности состава РГФ над исследуемыми образцами при введении различных препаратов применяли другой хемометрический алгоритм – метод главных компонент (рисунок 1).

Результаты исследования свойств пищевых продуктов

Table 4.

The results of the study of the properties of food products

Проба Probe	Дегустационный анализ (ГОСТ 9959–91) Tasting analysis (GOST 9959–91)		Инструментальная оценка аромата методом ПЛС-ДА Instrumental evaluation of flavor by the method of PLS-DA
	Оценка в баллах Score, ball	Характеристика аромата Characteristic aroma	
Образец 1 Sample 1	7	Приятный, свойственный данному виду продукта, без посторонних запахов Pleasant, characteristic of this type of product, without foreign smell	Этилацетат, амилацетат, спирты (C ₃ , C ₄) Ethyl acetate, amyl acetate, alcohols (C ₃ , C ₄)
Образец 2 Sample 2	6	Свойственный данному виду продукта, недостаточно интенсивный Characteristic of this type of product, not intense enough	Этилацетат, амилацетат Ethyl acetate, amyl acetate
Образец 3 Sample 3	7	Приятный, свойственный данному виду продукта, без посторонних запахов Pleasant, characteristic of this type of product, without foreign smell	Этилацетат, амилацетат Ethyl acetate, amyl acetate
Образец 4 Sample 4	5	Удовлетворительный, с выраженным посторонним ароматом Satisfactory, with a pronounced foreign flavor	Этилацетат, амилацетат, спирты (C ₃ , C ₄) Ethyl acetate, amyl acetate, alcohols (C ₃ , C ₄)
Образец 5 Sample 5	7	Приятный, свойственный данному виду продукта, без посторонних запахов Pleasant, characteristic of this type of product, without foreign smell	Ацетон, этилацетат, спирты (C ₂ , C ₃ , C ₄) Acetone, ethyl acetate, alcohols (C ₂ , C ₃ , C ₄)
Образец 6 Sample 6	7	Приятный, свойственный данному виду продукта, без посторонних запахов Pleasant, characteristic of this type of product, without foreign smell	Ацетон, этилацетат, спирты (C ₂ , C ₃ , C ₄) Acetone, ethyl acetate, alcohols (C ₂ , C ₃ , C ₄)
Образец 7 Sample 7	5	Недостаточно интенсивный Not intense enough	Ацетон, этилацетат, спирты (C ₂ , C ₃ , C ₄) Acetone, ethyl acetate, alcohols (C ₂ , C ₃ , C ₄)
Образец 8 Sample 8	7	Приятный, свойственный данному виду продукта, без посторонних запахов Pleasant, characteristic of this type of product, without foreign smell	Амилацетат Amyl acetate
Образец 9 Sample 9	5	Приятный, свойственный данному виду продукта, без посторонних запахов Pleasant, characteristic of this type of product, without foreign smell	Амилацетат Amyl acetate
Образец 10 Sample 10	5	Удовлетворительный, с выраженным посторонним ароматом Satisfactory, with a pronounced foreign flavor	Амилацетат Amyl acetate

При применении МГК-моделирования все образцы распределились на три группы. Первая главная компонента (ГК) разделяет образца 5–7 от образцов 8–10. Что свидетельствует о различном составе РФФ над этими группами образцов с одинаковой матрицей мясного сырья, но различными добавками. Такое распределение согласуется с природой функциональных добавок и различной характеристикой изменения аромата образцом согласно дегустационной оценке (смещение вдоль первой ГК) (рисунок 1).

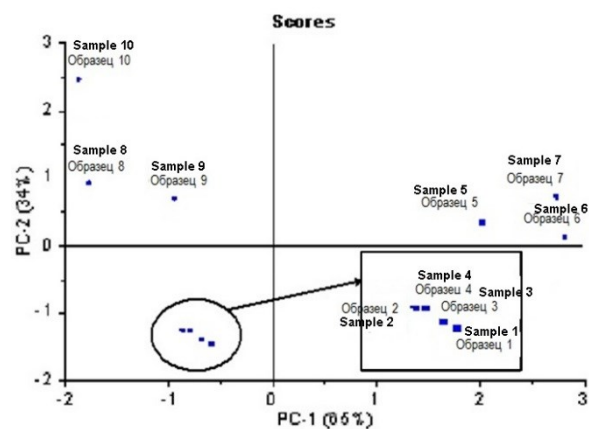


Рисунок 1. График счетов МГК-моделирования промышленных пищевых систем

Figure 1. Chart of accounts PCM-simulation of industrial food systems

Большой разброс в группе (образцы 8–10) свидетельствует о значительном изменении состава РФФ над этими образцами, чем для образцов 5–7. При увеличении содержания препаратов растительного происхождения (образцы 9 и 10) происходит смещение точек вдоль оси второй ГК (рисунок 1).

Образцы 1–4 отнесены к одной группе по выбранным дифференцирующим параметрам, что отражает близкий состав РФФ над ними.

Для установления идентификационной и прогнозной способности массива пьезосенсоров анализатора «МАГ-8» применяли график нагрузок МПК-моделирования идентификационных параметров (рисунок 2). Установлено, что для реальных образцов установлено, что наиболее сильное влияние на модель оказывают параметры $A(TX100/18K6)$, $A(ПДЭГС/18K6)$, которые были выбраны при обработке данных сорбции тест-соединений, и $A(TX100/ПДЭГС)$.

Установлено, что показания пьезосенсора на основе ПДЭГС отражают влияние добавок на состав РФФ над исследуемыми образцами-контроль. Для идентификации исследуемых образцов по происхождению исходного сырья (мясо птицы, свинина или говядина) следует применять параметры $A(18K6/ПЭГ-2000)$ и $A(TX100/ПЭГ-2000)$.

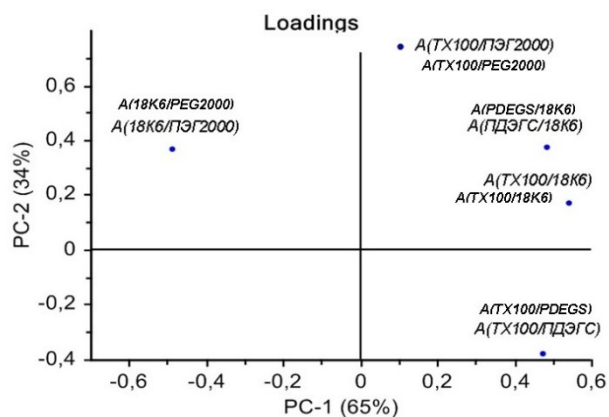


Рисунок 2. График нагрузок МПК-моделирования идентификационных параметров $A(i/j)$

Figure 2. Load schedule PCM-modeling identification of the parameters $A(i/j)$

Параметр $A(TX100 / ПЭГ-2000)$ позволяет дифференцировать образцы с различным количеством добавок, существенно влияющих на органолептические характеристики готового изделия. При этом пьезосенсор на основе ПЭГ-2000 не был выбран для расчёта идентификационных параметров $A(i/j)$ из-за низких откликов и коэффициентов селективности.

Результаты моделирования можно считать удовлетворительными, погрешность идентификации составляет 20%. Для повышения прогнозирующей способности при решении различных задач анализа необходимо увеличивать выборку тест-веществ, оптимизировать массив измерительных элементов для изменения исходных параметров эффективности сорбции $A(i/j)$.

1.4 Прогнозирование изменения запаха готовых изделий по идентификационным параметрам микровзвешивания $A(i/j)$

Рассчитаны идентификационные параметры пьезокварцевого микровзвешивания $A(i/j)$ по сигналам всех пьезосенсоров для реальных образцов пищевых систем. Выбраны параметры, позволяющие дифференцировать пробы по возможности прогнозирования изменения органолептических свойств при разработке новых рецептур путём введения функциональных препаратов влагосвязывающего действия (таблица 5).

Таблица 5.

Идентификационные параметры $A(i/j)$ пьезокварцевого микровзвешивания РФФ над реальными пищевыми системами

Table 5.

Identification parameters of quartz crystal microbalance EGP on real food systems

Образец/ Sample	Идентификационные параметры $A(i/j) \pm 0,2$ Identification parameters $A(i/j) \pm 0,2$		
	$A(18K6 / ПЭГ2000)$ $A(18K6 / PEG2000)$	$A(TX100 / 18K6)$ $A(TX100 / 18K6)$	$A(TX100 / ПЭГ2000)$ $A(TX100 / PEG2000)$
Образец 5/ Sample 5	0,63	3,1	1,9
Образец 6/ Sample 6	0,55	3,8	1,9
Образец 7/ Sample 7	0,57	3,8	2,1
Образец 8/ Sample 8	1,8	1,1	2,0
Образец 9/ Sample 9	1,7	1,3	2,3
Образец 10/ Sample 10	2,3	1,4	2,5

Установлено, что значение параметра идентификации $A(18K6/ПЭГ2000) > 2,0$ и параметра $A(TX100/ПЭГ2000) > 2,0$ будет прогнозировать при дегустационной оценке появление отрицательного свойства запаха «посторонний» для образца 10.

При значении параметра $A(TX100/18K6) > 3,3$ дегустаторы будут оценивать запах образцов 6 и 7 как «недостаточно интенсивный».

Значение параметра идентификации $A(TX100/ПДЭГС)$ не отличается внутри группы для образцов контроль и с добавлением функционального препарата с учётом погрешности измерения. Данный параметр прогнозирует увеличение содержания в образцах азотсодержащих соединений (аминов и аммиака), то есть является мерой появления соединений, связанных с порчей мясных продуктов. Близкие значения параметра идентификации $A(TX100/ПДЭГС)$ для образцов характеризуют отсутствие в них процессов порчи.

ЛИТЕРАТУРА

1 Мартынюк И.А. Использование амаранта в технологии вареных колбасных изделий // *Die Fleischwirtschaft International* Россия. 2011. № 2. С. 74–77.

2 Горлов И.Ф. Инновационные подходы к обогащению мясного сырья органическим йодом // *Die Fleischwirtschaft International* Россия. 2012. № 1. С. 66–68.

3 Hedergaard M., Hviid M., Christensen L. Röntgenmessung von Fleischprodukten mit Hilfe von Prüfkörpern // *Die Fleischwirtschaft*. 2015. № 10. С. 104–108.

4 Вершинин В.И. Хемометрика в работах российских аналитиков // *Журнал аналитической химии*. 2011. Т. 66. № 11. С. 1124–1136.

5 Кузнецова, Т.Г. Лазарев А.А., Анисимова И.Г. Статистические методы для оптимизации сенсорных характеристик мясных продуктов // *Все о мясе*. 2014. №5. С. 18–21.

6 Kuchmenko T.A., Poryadina D.A., Frolova V.P. Eine neue technische Möglichkeit zur Qualitätssicherung bei der Herstellung von geraucherter Rohwurst // *Die Fleischwirtschaft*. 2015. № 10. P. 109–114.

7 Кучменко Т.А., Шуба А.А., Бельских Н.В. Пример решения идентификационных задач в методе пьезокварцевого микровзвешивания смесей некоторых органических соединений // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16. № 2. С. 151–161.

8 ГОСТ 9959–91. Продукты мясные. Общие условия проведения органолептической оценки. М., 2006. 11 с.

9 Ильяков А.В., Прянишников В.В., Касьянов Г.И. Белковые компоненты в технологии мясных продуктов. Краснодар: Экоинвест, 2011. 152 с.

10 Калашникова С.В., Манжесов В.И., Курчаева Е.Е. Технология производства муки и круп. Воронеж: ВГАУ, 2010. 276 с.

Выводы

С помощью хемометрических методов обработки ПЛС-ДА и МГК-моделирования результатов пьезокварцевого микровзвешивания оценена возможность новых параметров эффективности сорбции для идентификации отдельных легколетучих соединений при сорбции тест-веществ и РФ над промышленными пищевыми системами.

Применение идентификационных параметров позволяет прогнозировать отрицательные свойства запаха «посторонний», «недостаточно интенсивный» мясных изделий при разработке новых рецептур путём введения функциональных препаратов влагосвязывающего действия и оценивать порчу. Результаты исследования согласуются с результатами дегустации мясных продуктов экспертами.

REFERENCES

1 Martyniuk I.A. The use of amaranth in the technology of cooked sausage products. *Die Fleischwirtschaft International Rossiiia* [The meat industry *International Russia*], 2011, no. 2, pp. 74–77 (in Russian).

2 Gorlov I.F. Innovative approaches to the enrichment of raw meat by organic iodine. *Die Fleischwirtschaft International Rossiiia*. [The meat industry *International Russia*], 2012, no. 1, pp. 66–68 (in Russian).

3 Hedergaard M., Hviid M., Christensen L. X-ray measurement of meat products with the help of Prüfkörpern. *Die Fleischwirtschaft*. [The meat industry], 2015, no. 10, pp. 104–108 (in German).

4 Vershinin V.I. Chemometrics in the works of Russian analysts. *Russian Journal of Analytical Chemistry*, 2011, vol. 66, no. 11, pp. 1010–1019. (in English).

5 Kuznetsova, T.G. Lazarev A.A., Anisimova I.G. Statistical methods for the optimization of sensory characteristics of meat products. *Vse o myase*. [All about meat], 2014, no. 5, pp. 18–21 (in Russian).

6 Kuchmenko T.A., Poryadina D.A., Frolova V.P. A new technical possibility for quality sure-ung in the production of smoked sausage. *Die Fleischwirtschaft*. [The meat industry], 2015, no. 10, pp. 109–114 (in German).

7 Kuchmenko T.A., Shuba A.A., Bel'skikh N.V. Example of solving the identification problems in the quartz crystal microbalance method of some organic compounds mixtures. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2012, vol. 16, no. 2, pp. 151–161 (in Russian).

8 *GOST 9959–91. Produkty miasnye. Obshchie usloviia provedeniia organolepticheskoi otsenki* [State Standard 9959–91. Meat products. General conditions of organoleptical assesment]. Moscow, Standrtinform, 2010. 11 p. (in Russian).

9 Iltiakov A.V., Prianiishnikov V.V., Kas'ianov G.I. Belkovye komponenty v tekhnologii miasnykh produktov [Protein components in meat products technology]. Krasnodar, Ekoinvest, 2011. 152 p. (in Russian).

10 Kalashnikova S.V., Manzhesov V.I., Kurchaeva E.E. Tekhnologiiia proizvodstva muki i krup [Production technology of flour and cereals]. Voronezh, VGAU, 2010. 276 p. (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Татьяна А. Кучменко д. х. н., профессор, заведующая кафедрой, кафедра физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, tak1907@mail.ru

Дарья А. Порядина к. х. н., преподаватель, кафедра материаловедения и ремонта вооружения, Военная академия Ракетных войск стратегического назначения имени Петра Великого» Министерства Обороны Российской Федерации (филиал в городе Серпухов Московской области), ул. Бригадная, 17, г. Серпухов, 142210, Россия, sibilda1@yandex.ru

Анастасия А. Шуба к. х. н., ассистент, кафедра физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, an-mishina@yandex.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Татьяна А. Кучменко разработка методики проведения эксперимента, обсуждение полученных результатов

Дарья А. Порядина проведение эксперимента, обработка полученных данных, обсуждение полученных результатов

Анастасия А. Шуба проведение обработки данных пьезокварцевого микровзвешивания с помощью методов хемометрики, обсуждение полученных результатов

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 04.07.2016

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 23.08.2016

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Tatiana A. Kuchmenko doctor of technical science, professor, Department of physical and analytical chemistry, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, Russia, tak1907@mail.ru

Darya A. Poryadina candidate of chemical science, lecturer, Department of materials science and repair of weapons, Military Academy of the Strategic Missile Forces named after Peter the Great, Ministry of Defense of the Russian Federation (a branch in the city of Serpukhov, Moscow region), Brigadnaya st. 17, Serpukhov, Moscow region, Russia, sibilda1@yandex.ru

Anastasia A. Shuba candidate of chemical science, assistant, Department of physical and analytical chemistry, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, Russia, an-mishina@yandex.ru

CONTRIBUTION

Tatiana A. Kuchmenko the development of the methodology of the experiment, discussion of the results

Darya A. Poryadina the experiment, data processing, results and discussion

Anastasia A. Shuba processing of data of quartz crystal microbalance using methods chemometric, discussion of the results

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 4.7.2016

ACCEPTED 8.23.2016