

На правах рукописи

Лифт

ПОРЯДИНА Дарья Александровна

**ХИМИЧЕСКИЕ ПЬЕЗОСЕНСОРЫ
ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА
ПИЩЕВЫХ БЕЛКОВЫХ СИСТЕМ**

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж 2014

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Кучменко Татьяна Анатольевна
ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
заведующая кафедрой

Официальные оппоненты: **Ермолаева Татьяна Николаевна**
доктор химических наук, профессор ФГБОУ
ВПО «Липецкий государственный технический университет», профессор

Бобрешова Ольга Владимировна
доктор химических наук, профессор ФГБОУ
ВПО «Воронежский государственный университет», профессор

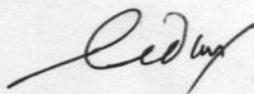
Ведущая организация: **ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар**

Защита диссертации состоится «22» мая 2014 г. в 12 часов 00 минут на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.035.05 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий» по адресу: 394036, Воронеж, пр. Революции, 19, конференц зал.

Отзывы на автореферат (в двух экземплярах), заверенные гербовой печатью учреждения, просим прислать ученому секретарю совета Д 212.035.05.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «ВГУИТ». Полный текст диссертации размещен в сети «Интернет» на официальном сайте ФГБОУ ВПО «ВГУИТ» www.vsuet.ru 13 марта 2014 г. Автореферат размещен в сети «Интернет» на официальном сайте Министерства образования и науки РФ www.vak2.ed.gov.ru и на официальном сайте ФГБОУ ВПО «ВГУИТ» www.vsuet.ru 21 марта 2014 г. Автореферат разослан 17 апреля 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Седых В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Безопасность и контроль качества сельскохозяйственного сырья и пищевых продуктов – приоритетное направление развития РФ. Контроль качества пищевых продуктов проводят по стандартным методикам, которые из-за быстрого развития индустрии добавок, не всегда адекватно отражают состояние объекта из-за недостаточной информативности. В настоящее время активно развиваются информативные методы пищевого анализа – газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, капиллярный электрофорез. При этом оценка органолептических показателей, в том числе запаха, вкуса, играющих основную роль в формировании потребительского спроса, по-прежнему не исключает субъективности, трудно поддается ранжированию, сохранению, малопроизводительна.

Применение систем на основе химических сенсоров (системы «электронный нос», «электронный язык») позволяет повысить информативность измерения, сократить продолжительность анализа большого количества проб, ранжировать их по близости вкуса и запаха, накапливать и сохранять банк результатов. Несмотря на распространение, более чем в 80 странах мира, еще не решена в системе проблема сопоставимости между результатами, полученными этими системами, и стандартными физико-химическими показателями (по требованиям ГОСТ). Ранжирование проб по результатам такого анализа с применением хемометрических алгоритмов не всегда соотносится с нормируемыми показателями качества и дегустационной оценкой. Широкое внедрение в практику лабораторий коммерческих приборов «электронный нос» ограничено из-за недостаточной информированности потребителя по аналитическим характеристикам измерительных элементов (сенсоров) и сложности расшифровки результатов.

В то же время популярность и востребованность этих приборов растет, так как их применение позволяет проводить экспресс-анализ пищевых систем с сокращением числа высококвалифицированных дегустаторов и возможностью минимизировать субъективность их оценки, увеличить производительность ранжирования проб в рутинном анализе.

Необходимость установления корреляции аналитической информации приборов «электронный нос» и оценки дегустаторов, отдельных откликов сенсоров и стандартными физико-химическими показателями определяет актуальность исследования.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» по теме: «Разработка интегрированных систем с искусственным интеллектом для комплексного экспресс-анализа объектов окружающей среды, пищевых продуктов, непищевых материалов» г/к № П2264, ФЦП «Инновации России», подпрограммы «У.М.Н.И.К» по теме: «Разработка системы прогнозной оценки и контроля качества мясопродуктов в ходе их производства с применением «интеллектуальных» анализаторов» г/к №8765p/11225 от 14.01.2011 г. и №10495p/16871 от 08.06.2012 г., при поддержке Областного комитета общества по защите прав потребителей (г. Воронеж).

Цель работы – обоснование общей методологии инструментальной оценки запаха пищевых систем и разработка способов оценки качества по результатам детектирования массивом химических пьезосенсоров основных классов легколетучих органических соединений в равновесной газовой фазе над ними.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- обоснование возможности получения и применения информации о присутствии/содержании ограниченного числа ЛЛОС* для оценки качества пищевых систем из растительного и животного сырья (спирты, кислоты, кетоны, сложные эфиры, амины, вода), содержащихся в РГФ над ними.

- Разработка универсального массива пьезосенсоров для сканирования состава РГФ над пищевыми системами из растительного и животного сырья.

- Установление корреляции показаний отдельных измерительных элементов и всего массива химических сенсоров с основными физико-химическими показателями качества пищевых продуктов (кислотность, содержание влаги, азотсодержащих соединений) и отдельными дегустационными оценками (интенсивность аромата, наличие постороннего запаха добавок, свежесть), оценка метрологической надежности измерений.

- Применение новых критериев и различных алгоритмов обработки сигналов массива пьезосенсоров, полученных за одно измерение, для получения аналитической информации о состоянии образца.

- Разработка способов анализа пищевых систем различной природы универсальным массивом пьезосенсоров с возможностью получения расширенной аналитической информации за одно измерение.

Научная новизна:

- Обоснована возможность оценки качества, состояния пищевых систем из растительного и животного сырья по результатам детектирования в РГФ над ними тест-веществ – спиртов, кислот, кетонов, сложных эфиров, аминов и воды с применением массива пьезосенсоров.

* **Принятые обозначения и сокращения:** РГФ – равновесная газовая фаза над анализируемой пробой, ЛЛОС – легколетучее органическое соединение, ПКМ – пьезокварцевое микровзвешивание, ПКР – пьезокварцевый резонатор, F_0 – базовая частота колебаний кварцевой пластины ПКР, Гц; ΔF_i – изменение частоты колебаний сенсора при сорбции вещества момент времени i , Гц; ΔF_{max} – максимальное изменение частоты колебаний сенсора при сорбции вещества, Гц; c – массовая концентрация органических веществ в ячейке детектирования, г/м³; $m_{пл}$ – масса пленки сорбента, мкг; $V_{РГФ}$ – объем равновесной газовой фазы над объектом исследования, необходимый для проведения анализа, см³; $m_{пр}$ – масса пробы, необходимая для проведения анализа, г; $S_{«В.О.»}$ – площадь «визуального отпечатка», Гц·с (многоканальный анализатор газов «МАГ-8»), Ом² (мультисенсорная система «VOCmeter»); $S_{i«В.О.»}$ – интегральный показатель микровзвешивания для отдельного i -того пьезосенсора, Гц·с; S_i – коэффициент селективности i -того пьезосенсора; $A(i/j)$ – параметр эффективности сорбции паров на сенсорах i и j соответственно; B – общее содержание влаги, % масс.; ВСС – водосвязывающая способность, % масс. ККТ – критическая контрольная точка производства, МГК – метод главных компонент, ПЛС-ДА – дискриминантный анализ с помощью проекции на латентные структуры.

- Разработан алгоритм идентификации состава газовых смесей паров ацетона, этанола и этилацетата с применением расчетных параметров эффективности сорбции $A(i/j)$ с применением ПЛС-ДА.

- Предложены новые критерии и разработаны различные подходы к обработке данных массива пьезосенсоров для получения расширенной аналитической информации за одно измерение. Установлена корреляционная зависимость аналитической информации многоканального анализатора газов «МАГ-8» с дегустационной оценкой пищевых систем из растительного и животного сырья и шкалой ранжирования их по качеству.

Практическая значимость:

- Разработаны алгоритм анализа различных пищевых систем с применением универсального массива пьезосенсоров на анализаторе газов «МАГ-8» и способ идентификации отдельных классов ЛЛОС (спирты, кислоты, кетоны, сложные эфиры) в РФ над пищевыми продуктами для прогнозирования влияния растительных препаратов на запах готовых изделий при моделировании новых продуктов с применением ПЛС-ДА и МГК.

- Разработан и апробирован комплекс способов экспресс-оценки состояния пищевых продуктов различной природы (молоко питьевое пастеризованное, колбаса вареная «Докторская» в.с., мясные полуфабрикаты с заменой мясного сырья растительными компонентами, копченая и свежемороженая рыба (семга, телapia, пангасиус, скумбрия), пастильные и мучные кондитерские изделия, хлеб и хлебобулочные продукты, семена рапса с применением предложенного массива пьезосенсоров и подходов по обработке его аналитической информации.

На защиту выносятся:

- Результаты обоснования применения информации о присутствии/содержании ограниченного числа ЛЛОС для оценки качества белковых пищевых систем из растительного и животного сырья (спирты, кислоты, кетоны, сложные эфиры, амины, вода).

- Результаты обоснования подхода к формированию массива пьезосенсоров для определения состояния пищевых продуктов (систем) различного происхождения и с разным содержанием воды.

- Оценка информативности и адекватности откликов многоканального анализатора газов «МАГ-8» и коммерческого «электронного носа» «VOC-meter» результатам газовой хроматографии на примере результатов анализа легколетучей фракции запаха сырья и полуфабрикатов мясных продуктов.

- Корреляция аналитических сигналов измерительных элементов универсального массива пьезосенсоров анализатора газов «МАГ-8» и стандартных физико-химических показателей (титруемая кислотность К, град., содержание влаги, %) на примере хлебобулочных изделий.

- Результаты применения методов хемометрики (ПЛС-ДА, МГК) для обработки регистрируемых и расчетных параметров пьезокварцевого микровзвешивания смесей паров массивом пьезосенсоров для идентификации газов-маркеров состояния пищевых продуктов для прогнозирования влияния растительных препаратов на запах готовых изделий.

- Результаты апробации комплекса способов экспресс-оценки состояния пищевых продуктов различной природы с применением массива пьезосенсоров (молоко питьевое пастеризованное, колбаса вареная «Докторская» в.с., мясные полуфабрикаты с заменой мясного сырья растительными компонентами, копченая и свежемороженая рыба (семга, телapia, пангасиус, скумбрия), пастильные и мучные кондитерские изделия, хлеб и хлебобулочные продукты, семена рапса).

Структура и объем диссертации представлена введением, 4 главами, выводами, списком цитируемой литературы (349 ист.) и приложением (материалы Роспатента, акты апробации). Работа изложена на 232 стр. машинописного текста, содержит 51 рис., 41 табл.

Публикации. Основные положения и результаты диссертационной работы изложены в 22-х статьях, в том числе 6 из них опубликованы в журналах из списка ВАК, тезисах 27-ми материалов докладов, 2-х патентах.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на 20-ти конференциях различного уровня, в том числе: Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования» (Курск, 2009, 2011), Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у ХХІ столітті» (Киев, 2008-2013), III Всероссийской конференции с международным участием «Аналитика России» (Краснодар, 2009), Международной конференции молодых ученых «Пищевые технологии и биотехнологии» (Казань, 2010, 2012), Международной межвузовской конференции «Современные методы аналитического контроля качества и безопасности продовольственного сырья и продуктов питания» (Москва, 2010, 2012), Международной конференции «Экстракция органических соединений» (Воронеж, 2010), EHEDG «1st Hygienic Engineering and Design Conference for Food Factories» (Санкт-Петербург, 2010), Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ – 2011, 2012» (Москва), Всероссийской конференции студентов и аспирантов с международным участием «Химия в современном мире», «Менделеев» (Санкт-Петербург, 2011, 2012), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), III Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2011), Международной научно-практической конференции «Биотехнологические системы в производстве пищевого сырья и продуктов: инновационный потенциал и перспективы развития» (Воронеж, 2011), Международной конференции «Инновационное развитие пищевой, легкой промышленности и индустрии гостеприимства» (Алматы, 2013), ежегодных отчетных конференциях ВГУИТ (2009 -2013).

Личный вклад автора состоял в постановке и выполнении эксперимента, активном участии в интерпретации результатов, написании статей, заявок на изобретения, подготовке докладов и выступлении на конференциях, широкой апробации разработанных способов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цели и задачи, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы.

В **1-ой главе** представлен обзор проблем деятельности современных лабораторий различного уровня, связанных с экспресс-анализом пищевых продуктов; измерением и оценкой наиболее неопределенных показателей качества – органолептических; существующих решений приоритетных задач анализа пищевых систем, в частности по объективизации сенсорной оценки; применения современных методов и основных тенденций их развития: хроматографических, с применением химических, биосенсоров для оценки интегральных показателей («электронные носы», «электронные языки»); сравниваются их возможности, достоинства и недостатки.

Во **2-й главе** представлены **характеристики объектов исследования**, которые выбраны, в соответствии с решаемыми задачами:

1) для подбора эффективных модификаторов сенсоров и оптимальных условий детектирования паров тест-веществ состояния пищевых систем в смесях на уровне микроконцентраций *индивидуальные соединения* (алифатические спирты (C_2-C_5) нормального и изомерного строения, карбоновые кислоты (C_2-C_4), сложные эфиры (алкилацетаты (C_2-C_5), метилпропионат, кетоны (метилэтилкетон, диметилкетон)), *их смеси* (трехкомпонентные – ацетон, этилацетат, этанол в различных соотношениях), *РГФ над функциональными добавками и модельными пищевыми системами, готовыми промышленными изделиями.*

2) Для апробации общей методологии детектирования паров тест-веществ в РГФ выбраны пищевые системы, выработанные с применением методов биотехнологии из животного (мясные, молочные продукты, рыба), растительного (семена рапса, хлебобулочные, кондитерские изделия) сырья.

Характеристика модификаторов электродов ПКР. Для изучения сорбции паров тест-веществ выбраны стандартные хроматографические и другие фазы: поливинилпирролидон, ПВП; дициклогексан-18-краун-6, ДЦГ-18-К-6; полиоксиэтилен сорбитан-моноолеат, Tween-40; прополис, ПчК; динонилфталат, ДНФ; октилполиэтоксифенол (тритон X-100) ТХ-100; полиэтиленгликоль 2000, ПЭГ-2000 и его эфиры – сукцинат, ПЭГСк; адипинат, ПЭГА; себацинат, ПЭГСб; фталат, ПЭГФ квалификации «ч.д.хр».

Сорбцию паров индивидуальных тест-веществ и их смесей, РГФ над сырьем и полуфабрикатами колбасных изделий, готовыми изделиями ис-

следовали в статических условиях с инъекцией паров в ячейку детектирования анализатора газов «МАГ-8» (Воронеж). В программном обеспечении «МАГ-Soft» фиксировали частоты колебаний сенсоров (F_i , Гц), относительные их изменения (ΔF_i , Гц) во времени с шагом 1 с в виде хроночастотограмм, а также аналитические сигналы (ΔF_{\max} , Гц), проводили статистическую обработку. Аналитический сигнал мультисенсорной системы: сигналы отдельных сенсоров ΔF_{\max} , Гц, «визуальные отпечатки» максимумов – строятся по максимальным сигналам всех пьезосенсоров в матрице, кинетические «визуальные отпечатки» и их площадь ($S_{«B.O.»}$, Гц·с).

Сорбцию сырья и полуфабрикатов вареной колбасы «Московская» проводили на мультисенсорной системе «VOCmeter» («AppliedSensor», ФРГ) при фронтальном вводе пробы с помощью автоматической системы отбора и подготовки проб в поток газа-носителя (гелий). Аналитическая информация системы «VOCmeter» – матрица откликов 4-х металлоксидных (k , Ом⁻¹) и 8-ми пьезосенсоров (ΔF_{\max} , Гц), «визуальные отпечатки» максимальных откликов и их площадь ($S_{«B.O.»}$, Ом⁻²).

Для проверки достоверности полученных результатов параллельно пробы специй исследовали на газовом хроматографе «Цвет-800» (НПО «Химавтоматика», Москва).

Дополнительно для оценки цветности проб молока применяли метод компьютерной цветометрии и модель *RGB*.

Для всех пищевых продуктов определяли стандартные показатели качества: содержание влаги, жира, белка, сахарозы, титруемую кислотность, сухой обезжиренный молочный остаток, плотность, пористость и проводили органолептическую оценку (запах, вкуса) в соответствии с требованиями ГОСТ (Р 52196, Р 52090, 6441, 24901, 21, 51355, 26983, 14121, 24557).

Для обработки многомерного массива данных, применяли кластерный анализ, МГК, ПЛС-ДА в пакете программ “The Unscrambler 10.0.0”.

В 3-ей главе приводится обоснование применения массива пьезосенсоров для оценки состава и состояния пищевых систем.

Новые подходы по расширению информативности данных электронного носа «МАГ-8». Подбор набора измерительных элементов для решения задач идентификации осуществляли, оценивая селективность пьезосенсоров (S_i) со всеми выбранными покрытиями при микровзвешивании паров тест-соединений в присутствии воды. Выбор тест-соединений проведен, исходя из многочисленных литературных данных по запаху пищевых продуктов, его изменению при хранении, в технологическом процессе.

Для пьезосенсоров с покрытиями TX100, 18K6, ПДЭГС и Tween-40 величины коэффициентов селективности к изученным ЛЛОВ близки между собой, значимо влияние воды (универсальные). Для пьезосенсоров с пленками ПЭГ-2000, ПЭГА и ПЭГФ характерны низкая чувствительность к анализатам и малоразличимые коэффициенты селективности к отдельным клас-

сам тест-соединений. Коэффициенты селективности для пьезосенсора с пленкой ДНФ значимы для кетонов, сложных эфиров.

Для анализа смесей паров тест-веществ выбраны 6 пьезосенсоров в массиве с пленками ТХ100, 18К6, ПДЭГС и Tween – для оценки суммарного содержания алифатических кислот, кетонов, спиртов C₂-C₄ нормального и изомерного строения, этилацетата, метилпропионата; ДНФ – для детектирования кетонов, алкилацетатов; прополиса – для детектирования кетонов, метилпропионата.

Повысить информативность результатов измерений выбранного массива пьезосенсоров позволяют параметры эффективности сорбции паров – $A^0(i/j)$, рассчитываемые как отношение максимальных откликов отдельных пьезосенсоров в парах индивидуальных тест-соединений.

Установлено, что наиболее информативными являются параметры $A^0(\text{ДНФ}/18\text{К}6)$ и $A^0(\text{ТХ}100/\text{ДНФ})$, что объясняется более выраженной к сложным эфирам (алкилацетаты) селективностью пьезосенсора с пленкой ДНФ, по сравнению с другими покрытиями. По сочетанию значений ΔF_i и параметров $A^0(i/j)$ возможно получить в первом приближении качественную информацию о составе смеси. Т.е., не только максимальные отклики 5-ти сенсоров (ΔF_i , Гц), но и параметры $A^0(i/j)$ должны входить в итоговую матрицу результатов микровзвешивания, так как несут аналитическую информацию о природе сорбатов.

Сорбция и идентификация компонентов модельных тройных газовых смесей. Оценивали возможность применения предложенных параметров $A^0(i/j)$, рассчитанных по результатам микровзвешивания паров индивидуальных легколетучих органических соединений, для установления качественного состава при детектировании их трехкомпонентных газовых смесей одинакового качественного и разного количественного состава (этилацетат, ацетон, этанол). Для решения идентификационной задачи применяли несколько расчетных и экспериментальных параметров $A(i/j)$, в том числе: $A^0(i/j)$ – параметр эффективности сорбции индивидуальных паров, рассчитанный по результатам сорбции тест-соединений; $A^\Sigma(i/j)$ – параметр, рассчитанный по экспериментальным данным при сорбции модельных трехкомпонентных газовых смесей. Расчетные параметры учитывают аддитивный характер сорбции смесей паров.

Результаты сравнения теоретически рассчитанных и экспериментально полученных параметров для изученных смесей позволяют утверждать, что взаимодействие в сорбционных системах не подчиняется закону аддитивной сорбции из-за выраженной избирательности сорбции паров сложных эфиров и кислот покрытиями ДНФ и Tween соответственно. На более универсальных покрытиях для всех изученных смесей в большей степени определяют сорбцию и, значит отклик сенсора, пары ацетона, этанола, в меньшей степени – этилацетата.

Такой характер сорбции не согласуется со значениями чувствительности (S_i) для индивидуальных соединений и с теорией аддитивности пьезокварцевого микровзвешивания для смесей, что осложняет прогнозирование откликов пьезосенсоров при анализе реальных смесей.

Установлено, что для всех изученных смесей экспериментальные значения параметров $A^Z(i/j)$ соответствуют выбранным интервалам значений параметров $A^0(i/j)$ для индивидуальных тест-соединений, входящих в смесь. Это подтверждает прогнозирующие свойства выбранного параметра, но, тем не менее, не позволяет установить конкретный состав изученных смесей только по его значениям.

Хемометрические методы обработки данных для идентификации компонентов в модельных газовых смесях. Проверку идентификационной способности предлагаемых параметров $A^0(i/j)$ с помощью кластерного анализа проводили по трехкомпонентным смесям.

Для решения задач идентификации применен метод ПЛС-ДА с предварительным обучением по выборке тест-соединений. На первом этапе матрицу входных данных для построения регрессионной модели формировали из аналитических сигналов массива пьезосенсоров (ΔF_i , Гц). В смесях с большим содержанием ацетона ($\omega > 0,80$ об) идентифицирован только ацетон, а этилацетат и этанол имеют низкие кодированные значения. Завышенные кодированные значения по отношению ко всем базовым веществам для всех смесей установлены для метилэтилкетона и метилпропионата (0,31–0,42). Это связано с влиянием на параметры микровзвешивания ацетона, этилацетата, ближайших гомологов и изомеров. Погрешность прогнозирующих свойств модели составляет 30 %. Для уточнения модели, ее прогнозирующих свойств в матрицу входных данных для каждого соединения добавили все рассчитанные параметры $A^0(i/j)$ (табл. 1).

Таблица 1 – Кодированные значения для идентификации состава модельных смесей методом ПЛС-ДА

Детектируемые соединения	Соотношение содержания компонентов в смеси этилацетат-ацетон-этанол, объем. доли ω					
	0,17:0,81:0,02		0,10:0,85:0,05		0,05:0,94:0,01	
Выходные параметры	ΔF_i	$\Delta F_i, A^0(i/j)$	ΔF_i	$\Delta F_i, A^0(i/j)$	ΔF_i	$\Delta F_i, A^0(i/j)$
Ацетон	0,59	0,90	0,71	1,02	0,68	1,04
Метилэтилкетон	0,37	0,08	0,38	0,12	0,42	0,18
Этилацетат	0,43	0,82	0,45	1,05	0,50	1,02
Бутилацетат	-0,15	-0,46	-0,16	-0,44	-0,19	-0,36
Метилпропионат	0,34	0,24	0,35	0,26	0,38	0,24
Этанол	0,20	0,56	0,19	0,72	0,21	0,79
Пропанол-1	0,06	0,07	0,06	0,13	0,06	0,15
Масляная кислота	-0,20	-0,78	-0,21	-0,89	-0,25	-0,97

В рамках новой модели установлено, что все смеси содержат ацетон и этилацетат, а этанол не идентифицирован в смеси с содержанием его $\omega =$

0,80 % об. возможно из-за значительного влияния на его сорбционные параметры других компонентов смеси. Погрешность прогноза с использованием данной модели составляет не более 20 %.

Регрессионная модель, полученная по всем параметрам микровзвешивания (абсолютным ΔF_i , Гц и относительным $A^0(i/j)$), является более полной и позволяет по банку данных ПКМ паров легколетучих соединений оценить качественный состав реальных смесей.

Оценена информативность откликов системы «МАГ-8» и адекватности результатам коммерческого электронного носа «VOCmeter» на примере детектирования РГФ над пробами специй «Чеснок», «Перец черный молотый» и комплексных ароматобразующих добавок «Аромат мясной», «Аромат копчения» с результатами газовой хроматографии.

Установлено, что при исследовании РГФ над пробами специй в системе «VOCmeter» и на анализаторе газов «МАГ-8» геометрия «визуальных отпечатков» максимальных откликов мало отличается для изученных проб, меняется только показатель интенсивности аромата – площадь «визуального отпечатка» ($S_{\text{в.о.}}$, Ом²) (рис. 1-а, табл. 2).

Наименьшая площадь «визуального отпечатка», а значит и содержание легколетучих веществ в РГФ (выраженность аромата), детектируемых выбранным массивом пьезосенсоров, характерно для пробы «Аромат мясной», а наибольшая – для пробы «Чеснок» (рис. 1).

Геометрия «визуальных отпечатков» максимальных откликов двух анализаторов газов не позволяет дифференцировать пробы.

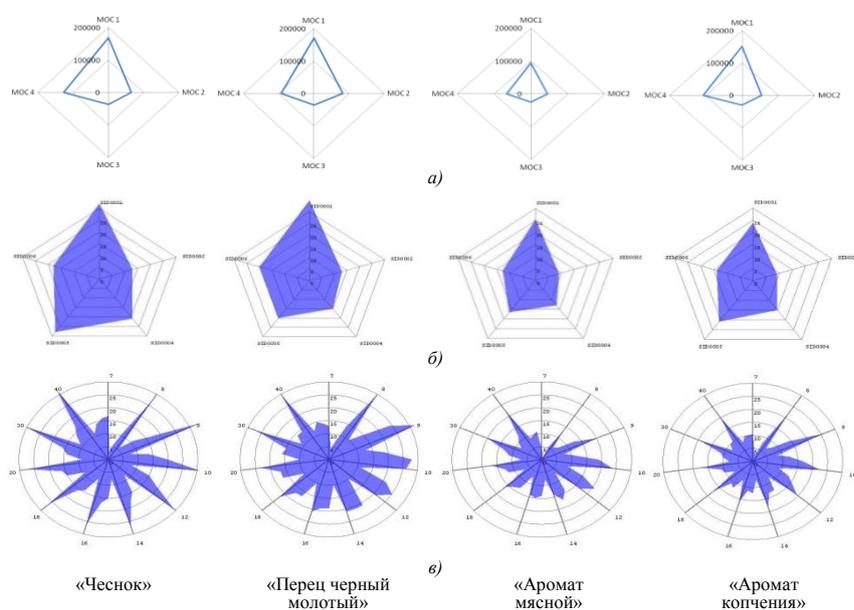


Рис. 1. Аналитические сигналы массива сенсоров приборов «VOCmeter» (а) и «МАГ-8» (б, в) в РГФ над специями в виде максимальных (а, б) и кинетических «визуальных отпечатков» (в) откликов.

В то же время, геометрическая форма кинетических «визуальных отпечатков» сигналов измерительных применяемого прибора «МАГ-8» позволяет распределить пробы ароматобразующих добавок на группы: 1-я группа –

проба специи «Чеснок», 2-я – пробы натуральной специи «Перец черный молотый» и 3-я - комплексных функциональных добавок «Аромат мясной», «Аромат копчения», что более информативно, чем результаты, полученные на анализаторе «VOCmeter» (рис. 1-в).

Таблица 2 – Результаты анализа РГФ над ароматобразующими добавками сенсорометрическим и газохроматографическим методами (n = 3, P = 0,95)

Объект исследования	Площадь поверхности пиков на хроматограмме, $S_{\text{пов}}$, ед ²	Аналитические сигналы	
		системы «VOCmeter»	анализатора газов «МАГ-8»
		$\sum S \cdot 10^{-7}$, Ом ⁻²	$\sum S$, Гц·с
«Чеснок»	7,5	1961±100	5340±210
«Черный перец молотый»	5,5	1706±85	4996±200
«Аромат мясной»	4,3	662±33	3530±140
«Аромат копчения»	4,8	1462±73	3800±150

Для проверки правильности и оценки информативности двух систем «электронный нос» проведено газохроматографическое исследование состава РГФ над пробами водных растворов специй «Чеснок» (рис. 2-а) и «Перец черный молотый», «Аромат мясной» и «Аромат копчения», для которых в выбранных условиях хроматографии получены идентичные хроматограммы (рис. 2-б). Такие данные не полностью согласуются с результатами пьезокварцевого микровзвешивания на анализаторе газов «МАГ-8». Это связано с тем, что в качестве неподвижной фазы применяли универсальный сорбент Carbowax 20, который не позволяет оценить детально различия в составе исследуемых образцов.

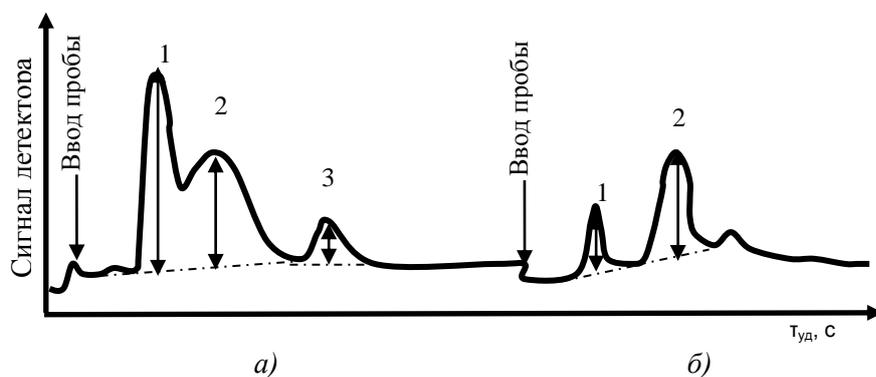


Рис. 2. Хроматограммы водных растворов специй: «Чеснок» (а), «Черный перец молотый», «Аромат мясной», «Аромат копчения» (б) (1-3 – номера пиков с идентичными временами удерживания)

Ранжирование проб на три группы по результатам пьезокварцевого микровзвешивания достигается применением 8-ми разнохарактерных покрытий электродов ПКР.

Для РГФ над водными растворами специи «Чеснок» характерно большее содержание легколетучих веществ, оцениваемое по площади поверхности пиков на хроматограммах (табл. 2, $S_{\text{пов}}$, ед²), чем для других проб. Качественный состав РГФ для изученных проб различен, что согласуется с результатами, полученными на анализаторах с химическими сенсорами по

геометрическим параметрам «визуальных отпечатков» (табл. 2).

Оценили информативность и сопоставимость с результатами газовой хроматографии интегрального аналитического сигнала «электронного носа» - площади «визуального отпечатка». Установлено, что площадь «визуального отпечатка» $\sum S$, Гц·с, рассчитанная по результатам детектирования РФФ над пробами специй на многоканальном анализаторе газов «МАГ-8», в большей степени отражает количественное содержание ЛЛОС в РФФ над пробой. Коэффициент аппроксимации выходных параметров анализатора «МАГ-8» ($R^2 = 0,80$) больше, по сравнению с «VOCmeter» ($R^2 = 0,68$).

Для оценки информативности результатов обоих «электронных носов» выбрано и сопоставлено несколько регистрируемых и рассчитываемых сигналов: абсолютные – проводимость k (Ом⁻¹), изменение частоты колебаний ПКР (ΔF_i , Гц); интегральные – суммарная площадь «визуального отпечатка» ($\sum S_{\langle В.О. \rangle}$, Ом⁻²; $\sum S_{\langle В.О. \rangle}$, Гц·с), интегральный показатель микровзвешивания для отдельного пьезосенсора ($S_{i\langle В.О. \rangle}$, Гц·с), прямо пропорциональный общей массе аналитов, сорбирующихся на каком-либо модификаторе. Для оценки правильности интерпретации результатов измерений на приборах «электронный нос» оценивали степень корреляции их с количественными параметрами газовой хроматографии: высота пика ($h_{\text{пика}}$, ед); сумма высот пиков ($\sum h_{\text{пика}}$, ед); площадь пика, соответствующая содержанию целевого компонента ($S_{\text{пика}}$, ед²); сумма площадей всех пиков ($\sum S_{\text{пика}}$, ед²). По физическому смыслу идентичными являются: ΔF_{max} и $h_{\text{пика}}$; $S_{i\langle В.О. \rangle}$ и $S_{\text{пика}}$; $\sum S_{\langle В.О. \rangle}$ и $\sum S_{\text{пика}}$.

Наиболее правильным и идентичным результатам газовой хроматографии будет трактовка результатов детектирования РФФ над специями мультисенсорной системой «VOCmeter» по интегральному показателю аромата - $\sum S_{\langle В.О. \rangle}$, Ом⁻² и $S_{\text{пика}}$ ($R^2 = 0,77$) (табл. 3). Для анализатора «МАГ-8» наиболее информативными являются: площадь полного «визуального отпечатка» $\sum S$, Гц·с, и максимальные отклики единичных сенсоров – ΔF_{max} , Гц.

Таблица 3 – Оценка степени корреляции результатов анализа РФФ сенсорометрическим и газохроматографическим методами

Система	Характеристики измерительных элементов	Количественные критерии		R^2
		«В.О.»	Хроматограмма	
Мультисенсорная система «VOCmeter»	Массив сенсоров	$\sum S$, Ом ⁻²	$S_{\text{пика}}$, мм ²	0,77
Многоканальный анализатор газов «МАГ-8»	ТХ-100	$S_{\text{ТХ100}}$, Гц·с	$S_{\text{пика}}$, мм ²	0,90
	ПЭГ2000	ΔF_{max} , Гц	$S_{\text{пика}}$, мм ²	0,91
	ПЭГФ	ΔF_{max} , Гц	$h_{\text{пика}}$, мм	0,85
		ΔF_{max} , Гц	$S_{\text{пика}}$, мм ²	0,98
		$S_{\text{ПЭГФт}}$, Гц·с	$S_{\text{пика}}$, мм ²	0,94
Массив сенсоров	$\sum S$, Гц·с	$\sum S_{\text{пика}}$, мм ²	0,90	

Результаты детектирования РФФ над специями, полученные с применением многоканального анализатора газов «МАГ-8» более достоверны, так как максимальный коэффициент достоверности аппроксимации результатов

откликов пьезосенсора с каждым из покрытий превосходит значение R^2 для самого информативного параметра системы «VOCmeter» ($\sum S, \text{Ом}^{-2}$) (табл. 3).

Изучение состава РГФ над мясными системами, обогащенными функциональным ингредиентом влагосвязывающего действия (соевый изолят).

Полисахариды соевого изолята уплотняют структуру мясных систем, связывают легколетучие органические компоненты и свободную влагу, что приводит к изменению состава РГФ, способствуют повышению общей влаги и влагосвязывающей способности, ВСС,%, модельных фаршей на 9 % и 7 % соответственно, относительно показателей для исходной мясной системы. Однако, по результатам анализа с применением мультисенсорной системы «VOCmeter», интегральный показатель содержания легколетучих соединений в пробах увеличивается в 3,5 раза (табл. 4).

Таблица 4 – Результаты исследования влияния функциональных компонентов на состав РГФ над модельными мясными системами (n = 3, P = 0,95)

Объект исследования	Результаты испытания модельных мясных систем			
	Общее содержание влаги В, % масс.	ВСС к общей влаге, %	Показатели системы «VOCmeter»	Показатели анализатора «МАГ-8»
			$S_{\text{фиг}} \cdot 10^{-3}, \text{Ом}^{-2}$	$S_{\text{фиг}}, \text{Гц} \cdot \text{с}$
Исходная мясная система	65,6	60,7	481±30	2900±110
Мясная система, обогащенная ФП	74,1	67,8	1700±90	2170±90

Результаты, полученные на многоканальном анализаторе газов «МАГ8» и мультисенсорной системе «VOCmeter» согласуются. Анализатора газов «МАГ-8» оценивает уменьшение свободной влаги и других легколетучих соединений в РГФ, вследствие связывания их растительным препаратом. Увеличение содержания влаги и ЛЛОС в образце, которое установлено по результатам микровзвешивания системой «VOCmeter», происходит из-за гидратации растительного препарата свободной влагой, которую вносят для увеличения массы продукта, вследствие принудительного термостатирования пробы.

Однако применение анализатора газов «МАГ-8» более предпочтительно, так как предполагает более простую подготовку пробы (без длительного термостатирования).

Для разработки способов анализа различных пищевых систем с применением предложенного массива пьезосенсоров на многоканальном анализаторе газов «МАГ-8», оценивали адекватность результатов пьезокварцевого микровзвешивания результатам стандартных испытаний, которые регламентируют нормативные документы, и дополнительно изучили достаточность результатов анализа газовой фазы с применением «электронного носа» для частичной или полной замены каких-либо методик определения одного или нескольких показателей качества в несколько этапов.

Оценивали надежность работы пьезосенсоров с селективными покрытиями при помощи контрольных карт Шухарта. Ранее установлено, что пьезосенсоры с покрытиями ПВП и Tween в большей степени коррелируют со значениями показателей влажности и кислотности соответственно, поэтому стабильность оценивали по откликам сенсоров в парах РГФ над дистиллированной водой и раствором уксусной кислоты с концентрацией 0,5 % об ($n=30$). Так как распределение значений откликов пьезосенсоров подчиняется нормальному, то для оценки стабильности работы измерительных элементов использовали контрольные карты Шухарта среднего (\bar{X}) и размахов (R) откликов пьезосенсоров. Контрольные границы (верхняя UCL, нижняя LCL) для построения карты средних размахов определяли по формулам с учетом справочных величин (табл.5).

Таблица 5 – Значения контрольных границ для карт средних значений и их размахов

Пьезосенсор на основе ПВП	Пьезосенсор на основе Tween
<i>Контрольные границы для \bar{X}-карты:</i>	
$UCL = 26 + 1,023 \cdot 5,7 = 31,81$	$UCL = 15,8 + 1,023 \cdot 3,5 = 19,33$
$LCL = 26 - 1,023 \cdot 5,7 = 20,15$	$LCL = 15,8 - 1,023 \cdot 3,5 = 12,77$
<i>Контрольные границы для R-карты:</i>	
$UCL = 2,575 \cdot 5,7 = 14,68$	$UCL = 2,575 \cdot 3,5 = 9,01$
$LCL = 0 \cdot 5,7 = 0$	$LCL = 0 \cdot 3,5 = 0$

Анализ контрольных карт показал, что пьезосенсоры с пленками ПВП и Tween при микровзвешивании паров воды и уксусной кислоты работают стабильно. Погрешность измерения на выбранном массиве пьезосенсоров не превышает 5 %.

Проанализировано влияние наиболее значимых факторов эксперимента на значения откликов сигналов пьезосенсоров путем построения математической модели и определены оптимальные условия проведения измерения. В качестве факторов, влияющих на сигналы пьезосенсоров, выбраны: 1) температура образца, °С; 2), 3) - массы пленок ПВП и Tween, мкг. Установлено, что наибольшее влияние на отклики пьезосенсоров оказывают масса пленок ПВП и Tween.

На примере изделия хлебобулочного производства плюшки «Московская» оценивали корреляцию показаний «электронного носа» «МАГ-8» со стандартными физико-химическими показателями: «титруемая кислотность, град», «массовая доля влаги, %», $n = 40$ (рис. 3).

По результатам анализа проб плюшки «Московская» установлено, что отклики пьезосенсора с пленкой ПВП коррелируют с полученными стандартным способом (гравиметрия) значениями показателя влажности (рис. 3-а), а отклики пьезосенсора на основе Tween коррелируют с полученными стандартным титриметрическим способом значениями показателя кислотности (рис. 3-б) в большей степени, чем отклики других пьезосенсоров.

Установлено, что отклики пьезосенсора на основе ПВП, превышающие 30 ± 1 Гц, на основе Tween, превышающие 20 ± 1 Гц (с учетом погрешности измерения прибора и отбора пробы) свидетельствуют о завышенных физико-химических показателях влажности и титруемой кислотности плюшки «Московская» соответственно.

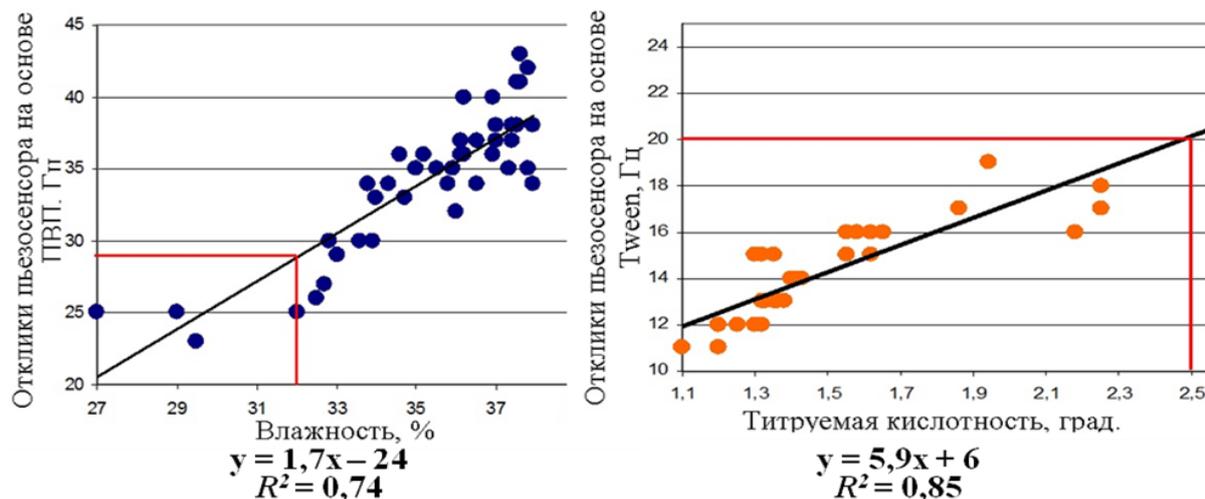


Рис. 3. Зависимость откликов пьезосенсора на основе ПВП от значений показателя влажности (а), пьезосенсора на основе Tween от значений показателя кислотности (б)

Сенсоры с селективными покрытиями позволяют получать результаты, которые коррелируют со стандартными показателями качества (титруемая кислотность, влажность) и позволяют существенно сократить затраты на проведение анализа большого количества проб.

Установлено, что многоканальный анализатор газов «МАГ-8» может быть применен для оценки качества и состояния широкого набора пищевого сырья и готовых изделий, что позволило сформулировать общую методологию анализа пищевых продуктов.

В 4й главе представлена структура алгоритма формирования массива пьезосенсоров для объективизации дегустационной оценки и решения других задач анализа (определение свежести, содержания специй и искусственных ароматизаторов, оценка идентичности и соблюдения технологии производства, разработка новых рецептов) пищевых продуктов из растительного и животного сырья по составу РГФ над ними с помощью анализатора газов «МАГ-8». Для необходимости повышения степени дифференцирования при определении легколетучих органических соединений варьировали состав массива пьезосенсоров для групп пищевых продуктов по содержанию влаги в пробах: «высокое» (вода, молоко, алкогольная продукция), «среднее» (йогурты, творог, колбасные изделия, хлеб), «низкое» (кондитерские изделия, специи, сахар, крупы, чай, кофе). Для каждой группы испытываемой продукции возможно применение одного набора сенсоров, в том числе с полярными покрытиями, но разной гидрофильности. Так для группы проб с

«низким» содержанием влаги применяли наиболее гидрофильные модификаторы ПКР (ПВП, Tween, прополис), в тоже время для оценки содержания спиртов, альдегидов в РФФ на фоне высокой влажности (группа с высокой влажностью) применяли сенсоры с менее гидрофильными покрытиями (ПЭГ-2000, ТОФО, ПЭГА, ПЭГФ).

Правильность данного алгоритма доказана путем разработки и широкой апробации способов оценки состояния и качества различных пищевых систем (табл. 6). Общим для всех способов является:

1) *условия подготовки проб*: режим термостатирования 30 мин при 20 ± 2 °С; 2) *аналитическая форма* объекта исследования – нативная (измельчение для проб в твердом состоянии); 3) *производительность анализа* – 4 пробы/час при кратности воспроизведения $n=3$, 6 проб/час при $n=2$.

Рассмотрим более подробно несколько разработанных способов.

4.1 Оценка состояния и качества молока питьевого пастеризованного. Разработан способ оценки состояния и качества молока питьевого пастеризованного (жирность 3,2 % масс.). Качество проб 8-ми производителей и одной пробы, выбранной в качестве контрольной («стандарт-молоко») оценивали по стандартным физико-химическим и дегустационным показателям. Дополнительно проводили цветометрическое определение яркости и относительной белизны проб. Установлено, что для проб с не истекшим сроком годности отсутствует корреляция между площадью «визуального отпечатка», то есть общим содержанием легколетучих веществ, детектируемых массивом пьезосенсоров, и уровнем относительного «старения».

Такие вариации могут быть связаны с изменениями качества сырья, рецептуры или технологии производства. Для проб без признаков порчи и хранящихся с соблюдением режима, коэффициент достоверности аппроксимации при определении корреляции дегустационной оценки вкуса и запаха и площади «визуального отпечатка» – $R^2=0,97$ (рис. 4).

Несмотря на то, что все стандартные физико-химические показатели для исследуемых проб соответствуют норме, по дегустационной оценке, содержанию летучих соединений и величине относительной белизны все пробы распределили на три группы (рис. 4).

По сочетанию двух показателей (площадь «визуального отпечатка» и относительная белизна) достоверно определяется принадлежность проб к одной группе. Если, несмотря на соответствие физико-химических показателей требованиям стандарта, проба характеризуется заниженным значением относительной белизны и оскудненным запахом, то это связано с нарушением технологии производства, фальсификацией продукции. Завышенные значения этих двух показателей отражают начальные процессы порчи молока (прокисание и денатурация белков).

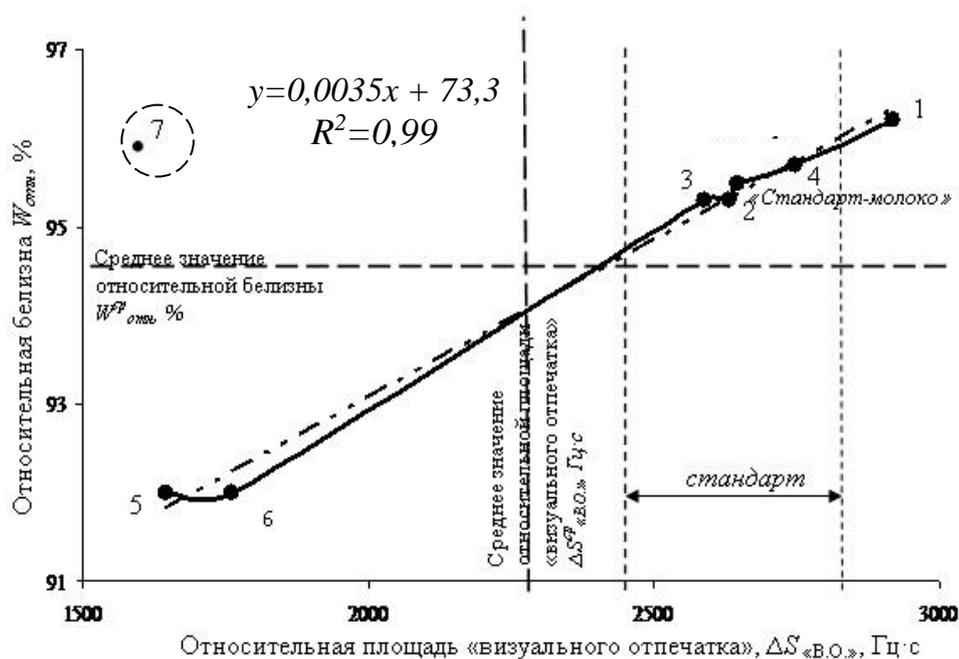


Рис. 4. Корреляция относительной белизны ($W_{отн}, \%$) и площади «визуального отпечатка» ($\Delta S_{«В.О.»}, Гц \cdot с$), для проб молока. Рядом с точками указаны номера проб.

Способ может применяться в лабораториях предприятий для оценки воспроизводимости аромата готового продукта от партии к партии, установления посторонних запахов при входном контроле сырья; в лабораториях технического контроля – для установления начальной стадии порчи, заменяет дегустационную оценку при анализе большого количества проб.

4.2 Способ оценки состояния вареных колбасных изделий с применением метода главных компонент для обработки многомерных данных анализатора газов «МАГ-8» разработан и апробирован на примере проб колбасы вареной «Докторская» в.с., представленной 11-тью производителями. По результатам испытаний выделяются три группы проб, объединенные по идентичности технологии производства (рис. 5).

Профиль аромата проб I-й группы формируют свойства мясной, копченый, специи, запах «свойственный данному виду продукта, с ароматом пряностей», для них характерны минимальные значения площади «визуальных отпечатков» сигналов информативных сенсоров, и содержание летучих веществ (легколетучих кислот, несвязанной влаги) в РГФ над пробами. Стандартные физико-химические показатели для этих проб соответствуют требованиям ГОСТ.

Пробы II-й группы характеризуются завышенным содержанием легколетучих веществ в РГФ. Их запах в большей мере характеризуется свойствами копченый, специи, появляется «посторонний» и «другой», содержание влаги находится на границе допустимой нормы.

Таблица 6 – Обзор разработанных способов анализа пищевых продуктов с применением универсального массива пьезосенсоров и анализатора газов «МАГ-8»

Наименование способа Объекты апробации	Общая характеристика способа	Дополнительная аналитическая информация за 1 измерение	Методы контроля правильности
1	2	3	4
<p>Способ оценки влияния растительных препаратов на запах готовых мясных продуктов</p> <p>Мясные полуфабрикаты с введением растительных препаратов, различно влияющих на свойства.</p>	<p><i>Условия подготовки проб:</i> масса пробы $m_{пр} = 5$ г, $V_{ргф} = 3$ см³, время детектирования 120 с. <i>Аналитическая информация массива сенсоров:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - «Визуальные отпечатки» максимальных откликов массива пьезосенсоров. - Площадь «визуальных отпечатков» $S_{«в.о.»}$, Гц·с.* - Идентификационные параметры $A(18K6/ПЭГ2000)$, $A(TX100/18K6)$. 	<p>Возможность оценки направления изменения запаха готовых продуктов при введении растительных препаратов.</p> <p>Соответствие с дегустационным анализом – <i>полное</i>.</p>	<p>Дегустационная оценка (ГОСТ 9959-91).**</p>
<p>Способ оценки качества рыбы</p> <p>Свежемороженая и холодного копчения нескольких видов: семга, пангасиус, телapia, скумбрия, мойва</p>	<p><i>Условия подготовки проб:</i> масса пробы $m_{пр} = 5$ г, $V_{ргф} = 3$ см³, время детектирования 120 с. <i>Аналитическая информация массива сенсоров:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Матрица максимальных откликов пьезосенсоров ΔF_{max}, Гц с покрытиями ПДЭГС, Alc-Sn, БКЗ, МУНТ/AZt. - Кинетические «визуальные отпечатки» откликов массива пьезосенсоров. - Площадь «визуального отпечатка» $S_{«в.о.»}$, Гц·с. 	<p>Возможность оценки накопления азотсодержащих соединения в различных анатомических участках пробы.</p> <p>Соответствие с дегустационным анализом – <i>полное</i>.</p>	<p>Дегустационная оценка запаха и свежести.</p>
<p>Способ установления начальной стадии порчи семян рапса</p> <p>Семена рапса с различной продолжительностью хранения.</p>	<p><i>Условия подготовки проб:</i> масса пробы $m_{пр} = 3$ г, $V_{ргф} = 3$ см³, время измерения 60 с. <i>Аналитическая информация массива сенсоров:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - «Визуальные отпечатки» максимальных откликов массива пьезосенсоров. - Площадь «визуальных отпечатков» $S_{«в.о.»}$, Гц·с. 	<p>Возможность установления степени порчи, разработка рекомендаций по термовлажностным режимам хранения.</p>	<p>Титриметрический метод определения кислотного числа масла в семенах рапса.</p>

1	2	3	4
<p>Способ оценки качества кондитерских изделий</p> <p>Пастильные и мучные кондитерские изделия (зефир бело-розовый, печенье «Юбилейное»)</p>	<p><i>Условия подготовки проб:</i> масса пробы $m_{пр} = 10$ г, $V_{РГФ} = 3$ см³, время детектирования 120 с.</p> <p><i>Аналитическая информация массива сенсоров:</i></p> <p>- Площадь «визуальных отпечатков» S_{«в.о.»}, Гц·с.</p>	<p>Возможность оценки содержания искусственных ароматизаторов, накопления органических соединений – маркеров порчи (алифатические кислоты, спирты) в процессе хранения.</p>	<p>Дегустационная оценка запаха.</p> <p>Гравиметрический метод определения массовой доли влаги, титриметрический метод определения кислотности.</p>
<p>Способ оценки качества хлебобулочных изделий</p> <p>«Хлеб Дарницкий» (ГОСТ 26983-86), «Батончик к чаю» (ГОСТ 14121-69), плюшка Московская ГОСТ 24557-89</p>	<p><i>Условия подготовки проб:</i> масса пробы $m_{пр} = 10$ г, $V_{РГФ} = 3$ см³, время детектирования 60 с.</p> <p><i>Аналитическая информация массива сенсоров:</i></p> <p>- Матрица максимальных откликов пьезосенсоров ΔF_{max}, Гц с покрытиями ПВП, Tween.</p> <p>- Кинетические «визуальные отпечатки» максимальных откликов массива пьезосенсоров.</p> <p>- Площадь «визуальных отпечатков» S_{«в.о.»}, Гц·с.</p>	<p>Возможность оценки содержания отдельных классов летучих органических соединений, продуктов брожения, влияющих на дегустационную оценку (летучие кислоты, сложные эфиры, ароматические соединения, спирты, альдегиды);</p> <p>Оценка изменения аромата при введении функциональных добавок.</p> <p>Ранжирование на группы по запаху.</p> <p>Оценка идентичности технологии производства.</p>	<p>Дегустационная оценка запаха.</p> <p>Гравиметрический метод определения массовой доли влаги.</p> <p>Титриметрический метод определения кислотности.</p> <p>Гравиметрический метод определения массовой доли жира.</p> <p>Титриметрический метод определения массовой доли сахара.</p>
<p>Способ оценки состояния и качества молока питьевого пастеризованного (молоко питьевое пастеризованное с жирностью 3,2 % масс. ГОСТ Р 52090-2003).</p> <p>Способ оценки состояния вареных колбасных изделий (колбаса вареная «Докторская» в.с., ГОСТ Р 52196-2003).</p> <p style="text-align: center;">Описание способов приведено в тексте автореферата.</p>			

* - выделена аналитическая информация многоканального анализатора газов «МАГ-8», которая коррелирует с результатами стандартных методов испытаний.

** - выделены стандартные методы анализа, которые можно заменить информацией, полученной на выбранном массиве пьезосенсоров за 1 измерение.

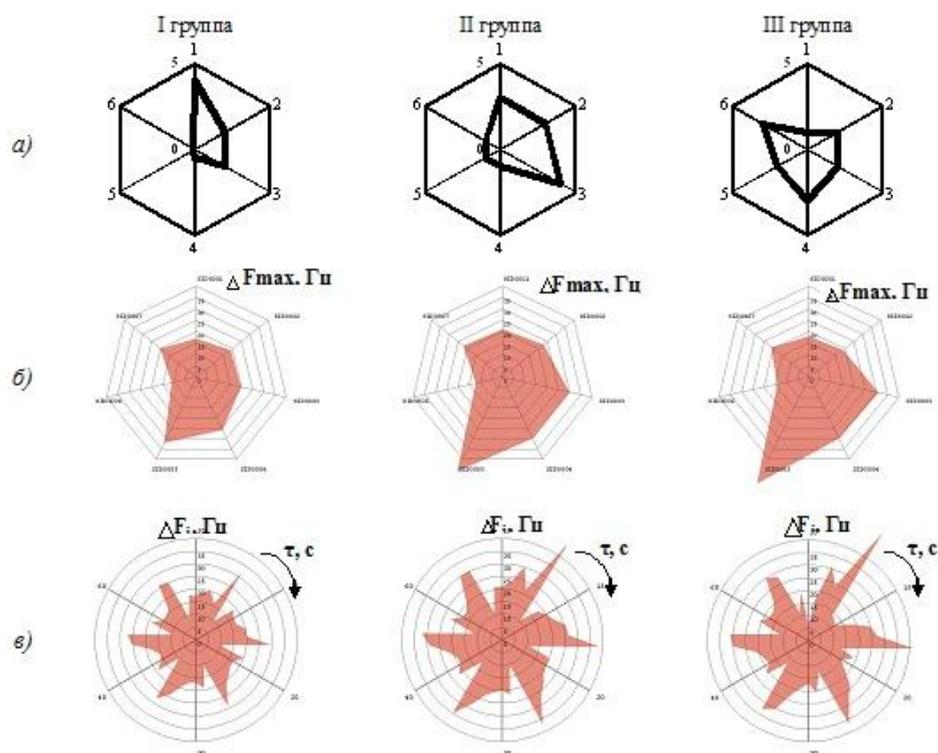


Рис. 5. Типичные сенсорграммы дегустаторов (а), «визуальные отпечатки» максимальных откликов (б) пьезосенсоров анализатора «МАГ-8» и кинетические (в) в РФФ над пробами вареной колбасы «Докторская». По круговой оси сенсорграмм отложены значения свойств запаха: 1 – мясной, 2 – копченый, 3 – специи, 4 – кислый, 5 – другой, 6 – посторонний.

В III-ю группу объединены пробы с существенно завышенным содержанием влаги, летучих кислот. Запах проб дегустаторы описывают как «посторонний, другой», снижается выраженность свойства «мясной», который характеризует запах как «свойственный данному виду продукта» (рис. 5-а). В сочетании с высоким содержанием в РФФ несвязанной влаги это может быть связано с эксудативным пороком PSE или многократным размораживанием и замораживанием мясного сырья.

Все способы прошли апробацию в рамках Смотров качества и безопасности колбасных изделий (2009 г.), рыбы (2011 г.) совместно с кафедрами пищевой биотехнологии и переработки животного и рыбного сырья, молока (2010, 2011 г.г.) технологии молока и молочных продуктов, хлеба и хлебобулочных изделий (2010, 2011 гг.), кондитерских изделий (2012 г.) технологии хлебопекарного, макаронного и кондитерского производств (2012 г.) ВГУИТ по заказу Общества по защите прав потребителей (г. Воронеж).

ВЫВОДЫ

- Обоснована возможность оценки качества пищевых систем по результатам детектирования спиртов, кислот, кетонов, сложных эфиров, аминов (тест-вещества) в РФФ над ними. Сформирован и оптимизирован по эксплуатационным свойствам универсальный массив пьезосенсоров из 8-ми

измерительных элементов для решения различных задач анализа пищевых белковых продуктов из растительного, животного сырья с высоким и низким содержанием влаги на основе универсальных и селективных пленок для повышения избирательности детектирования тест-веществ на основе чувствительности, селективности микровзвешивания, кинетических особенностей сорбции модельных смесей.

- Показана удовлетворительная сходимость результатов двух анализаторов с методологией «электронный нос» и газовой хроматографии при анализе пищевых продуктов и сырья. Установлено, что выходные данные применяемого анализатора газов «МАГ-8» на основе предложенного массива пьезосенсоров (отклики отдельных пьезосенсоров и площадь «визуального отпечатка») в большей степени согласуются с результатами газовой хроматографии, чем коммерческого «электронного носа» «VOCmeter».

- Установлена и обоснована устойчивая корреляционная зависимость между аналитическими сигналами универсального массива пьезосенсоров и основными стандартными физико-химическими показателями для оценки качества пищевых систем: аналитические сигналы сенсоров с пленкой поливинилпирролидона (ПВП) $\Delta F_{max}(ПВП)$, Гц, и содержанием влаги, %; с пленкой Tween-40 ($\Delta F_{max}(Tween-40)$, Гц) и титруемой кислотностью (K , град) на примере хлебобулочных изделий; аналитический сигнал сенсора с пленкой полидиэтиленгликоль сукцината ($\Delta F_{max}(ПДЭГС)$, Гц) и наличием алкиламинов, определяющих свежесть белковых систем, на примере свежемороженой рыбы; площадь суммарного аналитического сигнала пьезосенсоров – «визуального отпечатка» ($S_{«В.О.»}$, Гц·с) и интенсивности (выраженности) запаха, определяющих, в том числе, потребительскую оценку дегустаторов (интенсивность аромата, наличие постороннего запаха добавок, порча); по особенностям геометрии многопараметрического аналитического сигнала анализатора газов «МАГ-8» («визуальный отпечаток» сигналов сенсоров) - с наличием, содержанием искусственных усилителей запаха.

- Предложены новые идентификационные критерии $A(i/j)$ и методы хемометрики (ПЛС-ДА, МГК) для обработки регистрируемых и расчетных параметров пьезокварцевого микровзвешивания смесей паров массивом пьезосенсоров для прогнозирования влияния растительных препаратов на запах готовых изделий путем идентификации газов-маркеров состояния пищевых продуктов.

- Установлены корреляционные зависимости аналитической информации используемого анализатора газов «МАГ-8» с некоторыми показателями дегустационной оценки: площади «визуального отпечатка» и интенсивно-

сти запаха, аналитического сигнала пьезосенсора с покрытием ТОФО и интенсивностью аромата копчения, ПЭГА – кислым запахом для мясных продуктов.

• Разработан и апробирован комплекс способов экспресс-оценки состояния с применением предложенного массива пьезосенсоров пищевых продуктов различной природы (молоко питьевое пастеризованное, колбаса вареная «Докторская» в.с., мясные полуфабрикаты с заменой мясного сырья растительными компонентами, копченая и свежемороженая рыба (семга, телapia, пангасиус, скумбрия), пастильные и мучные кондитерские изделия, хлеб и хлебобулочные продукты, семена рапса).

Основное содержание диссертации изложено в статьях:

1. Погребная (Порядина), Д.А. Прогнозирование и контроль качества продуктов из сырья животного происхождения с применением «интеллектуальных» анализаторов [Текст] / Д.А. Погребная, Т.А. Кучменко // XI Международная конференция молодых ученых «Пищевые технологии и биотехнологии», Казань, 2010, Часть 2, С. 211-213.
2. Антипова, Л.В. Применение анализаторов газов с искусственным интеллектом на основе пьезосенсоров для оценки качества мясных продуктов [Текст] / Л.В. Антипова, Т.А. Кучменко, Д.А. Погребная (Порядина) // Мясной ряд. – 2010. - № 2 (40), - С. 32-34.
3. Погребная (Порядина), Д.А. Разработка общих подходов унифицирования массива пьезосенсоров системы «электронный нос» для анализа белковых систем [Текст] / Д.А. Погребная, Т.А. Кучменко // Сборник трудов II Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования», Курск, 2011. Т.1, С. 179-183.
4. Погребная (Порядина), Д.А. Объективизация органолептики запаха рыбы и рыбопродуктов с использованием химических сенсоров [Текст] / Д.А. Погребная, Р.У. Умарханов, Е.В. Бердникова, Д.Л. Совени, Т.А. Кучменко, Л.В. Антипова // Материалы Международной научно-практической конференции «Биотехнологические системы в производстве пищевого сырья и продуктов: инновационный потенциал и перспективы развития», Воронеж, 2011. С. 519-521.
5. Кучменко, Т.А. Сравнительная оценка возможностей интегрального и дифференциального анализаторов газа типа «электронный нос» для исследования мясных продуктов [Текст] / Т.А. Кучменко, Д.А. Погребная (Порядина) // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15. - № 3. – С. 313-323.
6. Кучменко, Т.А. Возможности статического «электронного носа» на основе пьезовесов в анализе мясных продуктов [Текст] / Т.А. Кучменко, Д.А. Погребная (Порядина) // Die Fleischwirtschaft – Россия, 2011. – № 2/2011. – С. 58-60.
7. Шуба, А. А. Оценка качества и воспроизводимости технологии производства вареных колбасных изделий по результатам обработки данных массива газовых сенсоров методом главных компонент [Текст] / А. А. Шуба, Т. А. Кучменко, Д. А. Порядина (Погребная) // Сборник материалов III Международной межвузовской конференции «Современные методы аналитического контроля качества и безопасности продовольственного сырья и продуктов питания». Москва, 2012. С. 139 – 144.
8. Кучменко, Т.А. Определение искусственных ароматизаторов в кондитерских изделиях с применением газоанализатора с методологией «электронный нос» [Текст] / Т.А. Кучменко, Д.А. Порядина (Погребная) // Там же, 2012. С. 154 – 158.
9. Кучменко, Т.А. «Электронный нос» для анализа молока [Текст] / Т.А. Кучменко, Д.А. Погребная (Порядина) // Молочная промышленность, 2012. – № 8. – С. 52-54.
10. Кучменко, Т.А. Новые инструментальные методы оценки органолептических показателей молока [Текст] / Т.А. Кучменко, Д.А. Погребная (Порядина), В.В. Хрипушин // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16. - № 3. – С. 289-298.

11. Кучменко, Т.А. Применение методов PLS-DA и МГК для решения задач идентификации легколетучих органических соединений в газовых смесях по параметрам пьезокварцевого микро-взвешивания [Текст] / Т.А. Кучменко, Д.А. Погребная (Порядина), А.А. Шуба // Ж. аналит. химии, 2013. – Т. 68. – № 7. – С. 717-727.

12. Кучменко, Т.А. Аналитические приборы нового поколения для интегральной оценки запаха пищевых продуктов и динамики его изменения [Текст] / Т.А. Кучменко, Р.У. Умарханов, Д.А. Порядина (Погребная) // Материалы Международной конференции «Инновационное развитие пищевой, легкой промышленности и индустрии гостеприимства». – Алматы: АТУ, 2013. – С. 10-13.

в 2 патентах на изобретения:

14. Пат. № 2452948 Россия, МПК G 01 N 33/12, 27/12. Способ установления ранней порчи мяса и мясных изделий, нарушения технологии производства и рецептуры / Кучменко Т.А., Погребная (Порядина) Д.А. - № 2010145391/15; Заявл. 08.11.2010; опубл. 10.06.2012. Бюл. № 16, 2012.

15. Пат. 2466528 Россия, МПК⁷ А 01 F 25/04, А 01 G 7/00. Способ установления ранней порчи семян рапса / Шенцова Е.С., Кучменко Т.А., Лесных А.С., Бритиков Д.А., Умарханов Р.У., Погребная (Порядина) Д.А. - № 2011120513; Заявл. 20.05.11; Опубл. 20.11.12, Бюл. № 6, 2012.

а также доложены и представлены в 27 тезисах докладов и 14 статьях в сборниках конференций.

Соискатель благодарит за консультации, помощь на разных этапах выполнения работы Шуба А.А., Умарханова Р.У., Лисицкую Р.П., Никулину А.В., [Фокина В.Н.], Шогенова Ю.Х., Чернуха И.С., Кузнецову Т.Г., Нафикову Н.Г., Черемушкину И.В., Складаревского Д.В., Хрипушина В.В., Ильину Н.М., Гребенщикова А.В., Пономареву Е.И., Шенцову Е.С.

Подписано в печать .03.14 г. Формат 60×84 1/16

Усл. печ. л. 1,25. Тираж 150 экз., Заказ №

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

Отдел полиграфии ФГБОУ ВПО «ВГУИТ»

Адрес университета и отдела полиграфии: 394036 Воронеж, пр. Революции, 19.