

УДК 637.07

Доцент Н.Н. Попова

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра сервисных технологий,  
тел. (473) 255-37-72

профессор Т.А. Кучменко, студент А.Ю. Левченко

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра физической и аналитической химии,  
тел. (473) 255-07-62.

## **Изучение формирования запаха рыбных рубленых полуфабрикатов при обогащении их полиненасыщенными жирными кислотами с применением пьезосорбционного «электронного носа»**

Изучено влияние летучих соединений - источников полиненасыщенных жирных кислот различного происхождения, на формирование запаха рыбных рубленых полуфабрикатов с применением пьезосорбционного «электронного носа».

The influence of volatile compounds of polyunsaturated fatty acids sources of different origins on the odor formation of fish semis with the use of piezosorption "electronic nose" was studied.

*Ключевые слова:* «электронный нос», полиненасыщенные жирные кислоты, рыбные полуфабрикаты, запах, прогноз.

Аналитические возможности современных газовых, жидкостных хроматографов, масс-спектрометров позволяют получать достаточно полную, разнообразную информацию о качественном и количественном составе даже наиболее нестабильных объектов – пищевых систем. Однако такие исследования дорогостоящие, требуют больших затрат времени и не применяются, как правило, для рутинного анализа. Поэтому приоритетным направлением в аналитическом приборостроении становится разработка и применение более простых, экономически целесообразных и экспрессных газоанализаторов, например, таких как «электронный нос». В пищевой промышленности подобные приборы широко эксплуатируются не только для обнаружения фальсификатов или определения качества продуктов питания, но и для технологического контроля на различных этапах производства, а также для оптимизации ингредиентного состава или прогнозирования формирования запаха нового продукта при внесении в него различных добавок [1-4].

Предпосылки для создания продуктов питания не ограничиваются только расширением ассортимента, но и связаны, прежде всего, с недостаточным потреблением с пищей

несинтезируемых организмом человека компонентов. Для придания продуктам функциональных свойств применимо обогащение их на стадии производства эссенциальными веществами путем включения в традиционные рецептуры новых ингредиентов, в частности, содержащих полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК).

Полиненасыщенные жирные кислоты, представленные  $\omega$ -3 и  $\omega$ -6 кислотами, характеризуются широким спектром действия на различные системы организма: регулируют работу сердца и сосудов; служат источником энергии; являются строительным материалом клеток, в том числе, клеток мозга; участвуют в образовании гормонов и усиливают их действие; укрепляют иммунитет; предотвращают онкологические заболевания; влияют на многие другие процессы в организме [5-7].

Основные источники ПНЖК среди продуктов питания – это льняное, каноловое, соевое масло, семена льна, ядра грецких орехов, рыба и морепродукты, соевые бобы, тофу, темно-зеленые листовые овощи, пророщенная пшеница и др. В качестве обогащаемых продуктов выбраны, характеризующиеся высоким потребительским спросом, рыбные рубленые полуфабрикаты (котлеты). Готовый продукт практически не содержит  $\omega$ -3 и  $\omega$ -6 жирных кислот, поскольку при их изготовлении основным сырьем является рыба нежирных сортов.

Цель исследования – изучение влияния легколетучих соединений растительного и животного сырья, содержащего ПНЖК, на формирование запаха рыбных рубленых полуфабрикатов с применением пьезосорбционного «электронного носа».

Для достижения поставленной цели поэтапно оптимизировали условия оценки запаха источников ПНЖК, выбранных для обогащения ими рыбных рубленых полуфабрикатов; формировали селективные к основным легколетучим компонентам пленки газовых сенсоров; изучали сорбцию легколетучих соединений равновесной газовой фазы над тест-веществами, источниками ПНЖК, рыбными полуфабрикатами без добавок.

В качестве объектов исследования выбраны льняное масло, семена льна, грецкий орех, жир рыбий и мясо мяты - в качестве основного сырья.

Для оценки качественного и количественного состава равновесной газовой фазы над объектами исследования (РГФ<sub>о.и.</sub>) – компонентами сырья и готовыми изделиями – применяли пьезосорбционный электронный нос «МАГ-8», разработанный как универсальный газоанализатор, позволяющей качественно (по форме «визуального отпечатка») и количественно (по площади «визуального отпечатка») определять и характеризовать различные типы запахов по сигналам массива сенсоров.

Пьезоэлектрические сенсоры получали путем нанесения на электроды пьезокварцевых резонаторов (ПКР) пленок модификаторов, при выборе которых руководствовались составом равновесных газовых фаз над объектами исследования. Особый интерес представляют вещества-маркеры порчи, в том числе, кислоты, амины, альдегиды, кетоны. Модификаторы подбирали в зависимости от их сорбционного сродства к определяемым компонентам. Из стандартных хроматографических фаз выбраны: полиэтиленгликоль-2000 (ПЭГ 2000), поливинилпирролидон (ПВП), триоктилфосфиноксид (ТОФО), дициклогексан-18-краун-6 (ДЦГ-18-К-6), октилполиэтоксифенол (ТХ-100), динонилфталат (ДНФ). Также в качестве модификаторов выбраны химические соединения, не являющиеся хроматографическими фазами – бромтимоловый синий (БТС), пчелиный клей (ПчК).

Поскольку хроматографические критерии селективности сорбентов не всегда согласуются с результатами, полученными методом

пьезокварцевого микровзвешивания, то для всех изученных пленок оценивали массовую чувствительность сенсоров к легколетучим соединениям, формирующим запах исследуемых объектов ( $S_m$ , Гц·дм<sup>3</sup>/мг).

Выбор модификаторов электродов ПКР осуществляли, руководствуясь данными о составе легколетучих компонентов, формирующих запах объектов исследования. Так, грецкие орехи содержат эфирные масла, дубильные вещества, стероиды, фенолкарбоновые кислоты, кумарин [7]; рыбий жир и рыба – в незначительном количестве уксусную, масляную, валиериановую, каприновую кислоты, стероидные спирты, воду, а также азотистые производные: аммиак, триметиламин, бутиламин [8]; семена льна и льняное масло – органические кислоты, ацетон [9]. Помимо типовых компонентов учитывали наличие микропримесей – газомаркеров, которые несут важную аналитическую информацию. В качестве газомаркеров выбраны пары воды, бутанола, этанола, метилпропионата, этилацетата, ацетона, а также пары РГФ над растворами уксусной, масляной кислот с  $\omega = 0,002$  % об. и аммиака с  $\omega = 1$  % об.

Эффективность взаимодействия в системах «РГФ<sub>о.и.</sub> – пленка модификатора» оценивали по величине максимальных ( $\Delta F_{max}$ , Гц) откликов сенсоров; особенности кинетики взаимодействия – по виду хроночастотограмм ( $\Delta F_i = f(\tau, c)$ ).

Исследования проводили в идентичных условиях: продолжительность экспонирования сенсоров в РГФ<sub>о.и.</sub> – 40 с, режим фиксирования откликов сенсоров – равномерный с шагом 1 с.

Для изучения сорбции РГФ над источниками ПНЖК семена льна и грецкий орех измельчали, рыбу пропускали через мясорубку. Подготовленное сырье массой 1 г, льняное масло и рыбий жир объемом 1 см<sup>3</sup> переносили в стеклянные герметичные бюксы. Выдерживали их в течение 15 мин для насыщения газовой фазы легколетучими компонентами. Для каждого вещества готовили по аналогичной схеме три пробы. Применяли 2 режима пробоподготовки: термостатирование проб при  $20 \pm 2$  °С и  $40 \pm 2$  °С.

Отбор РГФ над образцами проводили методом дискретной газовой экстракции в объем 3 см<sup>3</sup>, используя для каждой пробы индивидуальный пробоотборник.

В идентичных условиях изучено взаимодействие компонентов РГФ над тест-

веществами с тонкими пленками модификаторов. Получены зависимости изменения откликов сенсоров во времени – хроночастотограммы (рисунок 1), иллюстрирующие развитие сорбционного процесса во времени  $\Delta F = f(\tau)$ . Такой вид хроночастотограмм свидетельствует о высокой скорости сорбции паров анализируемых соединений на пленках модификаторов, а также физическом взаимодействии между сорбатом и сорбентом на поверхности раздела двух фаз. При достижении максимального аналитического сигнала (через 5 – 15 с от момента ввода анализируемой пробы в ячейку детектирования) в системе начинается процесс самопроизвольной десорбции (рисунок 1, а) или наступает динамическое равновесие (рисунок 1, б). т.е. сорбция тест-веществ на пленках модификаторов носит различный характер.

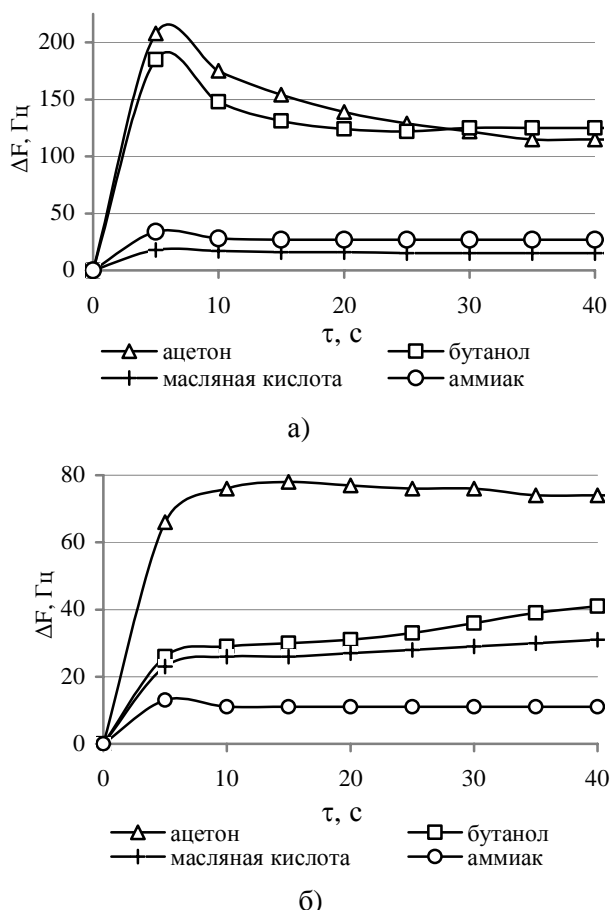


Рисунок 1– Хроночастотограммы откликов сенсоров с пленками ДЦГ-18-К-6 (а) и ТОФО (б) в парах тест-веществ

Специфичность модификаторов к тест-веществам оценивали по массовой чувствительности пьезосенсоров к каждому из веществ (таблица 1).

Т а б л и ц а 1

Массовая чувствительность некоторых сенсоров к парам тест-веществ ( $S_m$ , Гц·дм<sup>3</sup>/мг)

Тест-вещества	ДЦГ-18-К-6	ТХ-100	ПВП	ПЭГ 2000
Уксусная кислота	170	68,1	254,0	68,1
Муравьиная кислота	77,5	27,5	92,6	28,8
Вода	11,9	9,4	39,2	6,4
Этилацетат	4,3	2,4	3,9	3,6
Ацетон	0,3	0,4	0,4	0,3
Этанол	1,0	1,4	3,8	1,4
Бутанол	3,7	7,9	12,1	2,6
Аммиак	6,2	4,4	4,9	2,6

Установлено, что пленку ДЦГ-18-К-6 целесообразно применять для детектирования паров спиртов, кетонов, кислот. Их чувствительности различаются в сотни раз, что свидетельствует о селективности пленки к перечисленным группам соединений. Аналогично оценивали возможность детектирования тест веществ другими сенсорами. Так, по сигналу сенсора с пленкой ПчК детектируются ацетон и метилпропионат; с пленкой ТОФО – аммиак; с пленкой ПЭГ-2000 – этилацетат, ацетон, спирты; с пленкой БТС – этилацетат; с пленкой ДНФ – этанол, уксусная и масляная кислоты, метилпропионат, этилацетат, ацетон; с пленкой ПВП – этанол, масляная кислота, этилацетат и ацетон.

По результатам проведенных исследований в матрицу включены семь сенсоров. Аналитическим сигналом матрицы сенсоров является многомерный набор данных, представленный в виде «визуальных отпечатков», по которым можно сделать вывод о качественном и количественном содержании компонентов тест-веществ и их гомологов в легколетучей фракции РГФ над тестируемыми образцами.

Для объективной оценки влияния легколетучих компонентов РГФ над источниками ПНЖК на формирование запаха готовых рыбных полуфабрикатов исследовали динамику его изменения при нагревании. Установлено (рисунок 2), что геометрические формы «визуальных отпечатков» сигналов сенсоров в РГФ над холодными и горячими пробами подобны, а площадь фигур увеличивается, что отражает усиление интенсивности запаха вследствие обогащения РГФ легколетучими органическими соединениями.

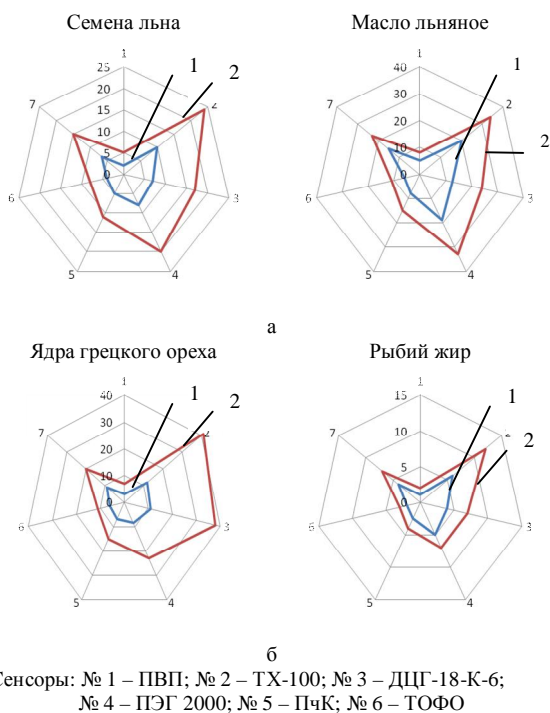


Рисунок 2 – «Визуальные отпечатки» максимальных сигналов сенсоров в парах РГФ над холодными (а) и горячими (б) пробами источников ПНЖК.

При сравнении «визуальных отпечатков» максимальных откликов сенсоров в РГФ над источниками ПНЖК установлено, что льняное масло холодное имеет более насыщенный запах, чем остальные холодные пробы (на 62-92 %), а горячее имеет более насыщенный запах, чем семена льна (на 55 %) и рыбий жир (на 92 %), но менее насыщенный, чем грецкий орех (на 2 %). Таким образом, добавки по степени влияния их на запах готового продукта можно расположить в ряд (по убыванию): ядра грецкого ореха > масло льняное > семена льна > рыбий жир. Для прогнозирования влияния собственного запаха источников ПНЖК на запах рыбных полуфабрикатов оценивали степень соответствия их «визуальных отпечатков» сигналам матрицы сенсоров над объектами сравнения – рыбными полуфабрикатами без добавок (рисунок 3).

По результатам сравнения «визуальных отпечатков», полученных при экспонировании сенсоров в парах РГФ над подогретыми пробами источников ПНЖК (рисунок 2) и рыбным рубленным полуфабрикатом, доведенным до кулинарной готовности – контролем (рисунок 3), можно спрогнозировать изменение запаха готовых изделий с добавками.

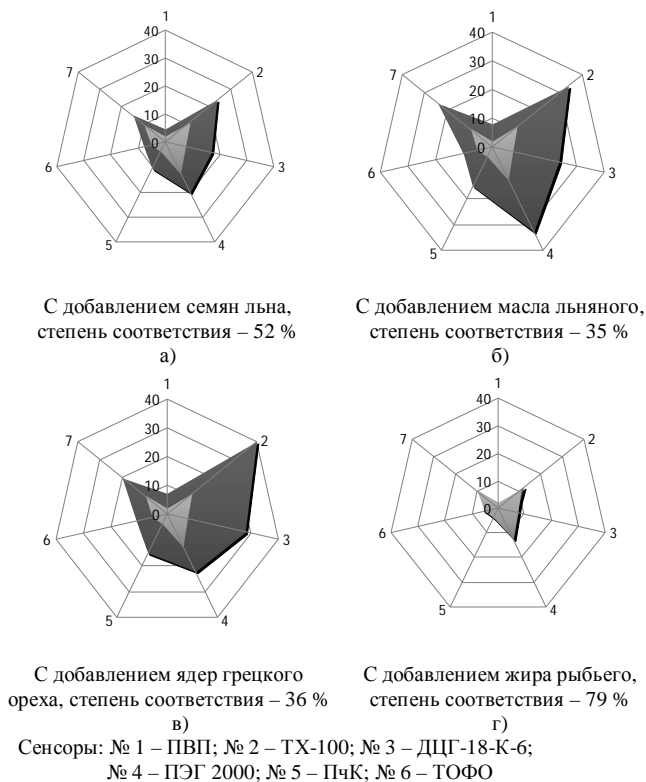


Рисунок 3 – «Визуальные отпечатки» максимальных откликов сенсоров в РГФ над пробой рыбного полуфабриката без добавки (светлая заливка фигуры) и добавками, содержащими ПНЖК (темная заливка фигуры).

Так, при введении в котлеты семян или масла льна геометрия «визуального отпечатка» сигналов сенсоров над готовым изделием изменяется по осям 3 и 5 (рисунок 3), которым соответствуют сигналы сенсоров с пленками ДЦГ-18-К-6 и ПчК. Возрастание максимальных откликов сигналов этих сенсоров указывает на увеличение в РГФ готового продукта таких соединений, как спирты, кетоны, сложные эфиры карбоновых кислот, что в свою очередь приведет к появлению несоответствующего для рыбных рубленных полуфабрикатов оттенка запаха. Сигналы сенсоров с пленками 2, 4, 7 также значительно увеличиваются, следовательно, помимо появления специфического запаха добавки, готовое изделие будет характеризоваться большей его интенсивностью за счет легколетучих кислот и азотсодержащих соединений. Применение в качестве функциональной добавки ядер грецкого ореха будет придавать рыбным полуфабрикатам запах свойственный вводимому продукту. Внесение в рыбные полуфабрикаты рыбьего жира практически не повлияет на запах готового продукта, что подтверждается идентичностью геометрии «визуальных отпечатков» откликов сенсоров,

полученных при их экспонировании в парах РФФ над контрольным образцом и изделием с добавлением рыбьего жира (рисунок 3).

В результате проведенных исследований установлено влияние легколетучих соединений растительного и животного сырья, на состав запаха рыбных рубленых полуфабрикатов, обогащенных полиненасыщенными жирными кислотами. Таким образом, применение пьезосорбционного «электронного носа» перспективно для прогнозирования запаха различных продуктов питания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Кучменко, Т.А. Газоанализатор «электронный нос» – альтернатива органолептических испытаний варено-копченых колбас [Текст] / Т.А. Кучменко, А.А. Зинченко // Мясная индустрия. - 2007. - № 5. - С. 30 – 33.

2 Кучменко, Т.А. Новый способ анализа йогуртов по аромату [Текст] / Т.А. Кучменко, Ю.А. Масленникова // Молочная промышленность. - 2007. - № 11. - С. 28 – 32.

3 Кучменко, Т.А. Инновационные решения в аналитическом контроле [Текст]: учебное пособие / Т.А. Кучменко. - Воронеж: ВГТА, ООО «СенТех», 2009. – 252 с.

4 Кучменко, Т.А. Метод пьезокварцевого микровзвешивания в газовом органическом анализе [Текст]: дисс. ... докт. хим. наук. / Т.А. Кучменко. - Саратов, 2003. – 475 с.

5 Доронин, А.Ф. Функциональное питание [Текст] / А.Ф. Доронин, Б.А. Шендеров. – М.: ГРАНТЬ, 2002. – 296 с.

6 Кацерикина, Н.В. Технология продуктов функционального питания [Текст]: учебное пособие / Н.В. Кацерикина. – Кемерово: КТИПП, 2004. – 146 с.

7 Сайт научно-исследовательского института лесной генетики и селекции ФГУП НИИЛГиС [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.niilgis.ru/orex-greczkij.html>. - Загл. с экрана.

8 Ржавская, Ф. М. Жиры рыб и морских млекопитающих [Текст] / Ф. М. Ржавская. – М.: Пищевая промышленность, 1976. – 469 с.

9 Белки, жиры, углеводы, витамины, минералы, антиоксиданты и другие соединения,

содержащиеся в растениях и животных. Рыбий жир. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://belki.com.ua/giri-rybii-gir.html>. - Загл. с экрана.

10 Кучменко, Т.А. Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии [Текст] / Т. А. Кучменко. – Воронеж: ВГТА, 2001. – 280 с.

#### REFERENCES

1 Kuchmenko, T.A. Gas analyzer "electronic nose" – an alternative to sensory tests boiled-smoked sausages [Text] / T.A. Kuchmenko, A.A. Zinchenko // Meat Industry. - 2007. - № 5. - P. 30 – 33.

2 Kuchmenko, T.A. A new analysis of the yoghurt by flavor [Text] / T.A. Kuchmenko, Y.A. Maslennikova // Dairy Industry. - 2007. - № 11. - P. 28 – 32.

3 Kuchmenko, T.A. Innovative solutions in analytical control [Text]: textbook / T.A. Kuchmenko. - Voronezh: VSTA, LLC "SenTeh", 2009. – 252 p.

4 Kuchmenko, T.A. The method of quartz crystal microbalance in the gas organic analysis [Text]: diss. ... ScD / T.A. Kuchmenko. - Saratov, 2003. – 475 p.

5 Doronin, A.F. Functional food [Text] / A.F. Doronin, B.A. Shenderov. – M.: GRANT, 2002. – 296 p.

6 Katsarikova, N.V. The technology of functional food [Text]: textbook / N.V. Katsarikova. – Kemerovo: KTIFI, 2004. – 146 p.

7 Website research institute of forest genetics and breeding of FSUE SRIFGS [Electronic resource]. – Access mode: <http://www.niilgis.ru/orex-greczkij.html>. – Title screen.

8 Rzhavskaya, F.M. Fats of fish and marine mammals [Text] / F.M. Rzhavskaya. – M.: Pishhevaya promyshlennost, 1976. – 469 p.

9 Proteins, fats, carbohydrates, vitamins, minerals, antioxidants, and other compounds contained in plants and animals. Fish oil. [Electronic resource]. – Access mode: <http://belki.com.ua/giri-rybii-gir.html>. -Title screen.

10 Kuchmenko, T.A. Application of the quartz crystal microbalance method in analytical chemistry [Text] / TA Kuchmenko. – Voronezh: VSTA, 2001. – 280 p.