

Коренман Я.И., Горохов А.А.*, Мельникова Е.И., Нифталиев С.И., Боева С.Е.,
Селиванова А.А., Богданова Е.В., Андреева Т.Н.

Воронежская государственная технологическая академия,

*Оренбургский государственный университет

ПРИМЕНЕНИЕ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ТВОРОЖНОЙ СЫВОРОТКИ И УЛЬТРАФИЛЬТРАТА

Разработка и широкое применение экспрессных, легковыполнимых и экономически целесообразных способов и средств анализа пищевых продуктов – актуальная аналитическая задача химии пищи [1]. В связи с этим в последние десятилетия в анализе ароматов пищевых продуктов и напитков возрастающее применение находят сенсоры на основе различных преобразователей и сенсорные системы [2], характеризующиеся низкими пределами обнаружения, воспроизводимостью и надежностью результатов, компактностью, быстротой получения аналитического сигнала, не требующие специальной подготовки персонала [3 – 5]. Такие устройства предназначены для экспрессной идентификации отдельных компонентов сложных газовых сред с целью их классификации по качественным признакам (сорт, вкус, свежесть, аромат, доброкачественность) и применяются для экологического контроля, анализа качества продуктов (в т. ч. для установления фактов фальсификации, обнаружения вредодействующих веществ) в медицине, парфюмерии [6]. При идентификации запаха пищевого продукта с целью установления его принадлежности к определенной группе, особенностей и потребительских свойств, уровня качества и безопасности с применением мультисенсорной системы оценивают интегральные (обобщенные) показатели [1, 7].

Одним из источников информации о качестве пищевых продуктов являются ароматобразующие вещества, в отдельности или в различных сочетаниях даже в незначительных количествах формирующие характерный запах анализируемого продукта.

Ароматобразующие вещества формируют специфический запах творожной сыворотки, затрудняющий ее применение в производстве пищевых продуктов. Предварительно методом газовой хроматографии ус-

тановили качественный и количественный состав основных ароматобразующих компонентов творожной сыворотки. Условия хроматографирования: газовый хроматограф «Цвет-500»; детектор пламенно-ионизационный; капиллярная колонка SCOT длиной 60 м; температуры детектора 250 °С, инжектора 200 °С, колонки от 60 до 150 °С (программирование); скорость воздуха 300 см³/мин, газ-носителя (гелий) и водорода 30 см³/мин.

В газовой фазе сыворотки идентифицированы масляная, миристиновая, миристолевая, пальмитиновая, стеариновая, олеиновая кислоты, этанол, бутанол-1, бутанол-2, ацетон, метилэтилкетон, ацетальдегид, этилацетат. Для количественного определения идентифицированных компонентов применяли метод внутренней нормировки [8, 9].

Присутствие в творожной сыворотке масляной кислоты при определенных концентрациях вызывает формирование прогорклого запаха; миристиновая, миристолевая, пальмитиновая, стеариновая и олеиновая кислоты обуславливают затхлый вяжущий запах; ацетальдегид – резкий специфический запах; ацетон и метилэтилкетон – сладкий силосный; этанол – сладкий ванильный; бутанол-1 и бутанол-2 – сладкий эфирный; этилацетат – фруктовый эфирный запах [10].

Наибольшим содержанием в ряду жирных кислот характеризуется масляная кислота, среди ароматобразующих веществ других классов – ацет-альдегид и этилацетат [8, 9]. Эти соединения отличаются наиболее низкими пороговыми концентрациями среди идентифицированных ароматобразующих веществ творожной сыворотки [10]. Полученные данные позволяют предположить, что наибольшее влияние на формирование специфического сывороточного запаха оказывают масляная кислота, ацетальдегид и этилацетат.

Сенсорометрический анализ паров равновесных газовых фаз легколетучих ароматобразующих веществ проводили в статических условиях с инжекторным вводом пробы в мультисенсорную ячейку детектирования. Идентифицированные высшие жирные кислоты (миристиновая, миристолевая, пальмитиновая, стеариновая, олеиновая) характеризуются молекулярными массами 228,3 – 284,5, низким давлением насыщенных паров при 20 °С порядка $1,70 \cdot 10^{-6}$ – $1,72 \cdot 10^{-5}$, нелетучестью, поэтому для их определения метод пьезокварцевого микровзвешивания неприменим.

Мультисенсорная экспериментальная установка для газового анализа в статическом инжекторном режиме включала следующие составные части:

- насос откачки воздуха для приведения сенсоров в рабочее состояние;
- систему осушки лабораторного воздуха;
- мультисенсорную ячейку детектирования с 9 масс-метрическими пьезорезонансными сенсорами;
- генераторы колебаний;
- 9-канальный цифровой измерительный комплекс (частотомер), подключенный к компьютеру через последовательный интерфейс RS-232 C;
- персональный компьютер со специализированным программным обеспечением.

Конструкционное исполнение мультисенсорной ячейки детектирования описано нами ранее [11].

Пьезокварцевые резонаторы АТ-среза с собственной частотой колебаний 8 – 10 МГц модифицировали равномерным нанесением микрошприцем тонкой пленки раствора сорбентов на Al-электроды с последующим удалением растворителя в сушильном шкафу.

В качестве модификаторов электродов пьезокварцевого резонатора применяли тонкие пленки 15 сорбентов различной природы и полярности: полиэтиленгликоль-2000 и его эфиры (адипинат ПЭГА, сукцинат ПЭГС, себацинат ПЭГСб, фталат ПЭГФ), тритон X-100 (ТХ-100), β-аланин, тетрабензоатпентаэритрит (ТБПЭ), апиэзон-Л, полистирол (ПС), сквалан, tween-40, бис(2-цианэтиловый) эфир, поливинилпирролидон

(ПВП), дициклогексан-18-краун-6 (ДЦГ-18-К-6). Растворители сорбентов – хлороформ, этанол, ацетон.

Массу пленки модификатора ($m_{пл}$, мкг) рассчитывали по уравнению Зауэрбрея [5]:

$$m_{пл} = \frac{\Delta F_{пл} \cdot S}{K_f \cdot F_0^2},$$

где $\Delta F_{пл}$ ($F_0 - F_{пл}$) – изменение частоты колебаний пьезорезонатора при нанесении пленки, Гц; F_0 – собственная частота колебаний кварца, Гц; K_f – градуировочная константа пьезорезонатора (при н.у. $K_f = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$); S – площадь электродов резонатора (0,2 см²).

Для каждой системы равновесная газовая фаза ароматобразующего вещества – тонкая пленка сорбента оптимизированы массы пленок модификаторов, обеспечивающие значимый аналитический сигнал и минимальную погрешность измерений. Оптимальный интервал масс пленок 10 – 20 мкг. Формирование большей по массе пленки модификатора искажает результаты вследствие затухания колебаний объемной акустической волны в пленке сорбента [12].

Перед измерениями проверяли стабильность работы сенсоров. Показатель стабилизации – сдвиг частоты колебаний в течение 1 мин, не превышающий 5 Гц. Затем в мультисенсорную ячейку шприцем инжестировали определенный объем равновесной газовой фазы. Частоту колебаний пьезосенсоров фиксировали с промежутком 1 с цифровым измерительным комплексом и выводили на дисплей монитора. После измерения ячейку детектирования и пленочные покрытия регенерировали продувкой системы осушенным лабораторным воздухом.

Аналитический сигнал пьезоэлектрического масс-чувствительного сенсора с пленочным покрытием на электродах зависит от сродства сорбата и сорбента, определяемого их природой, массы пленки, температуры сорбции, индивидуальных параметров колебательной системы (резонансная частота колебаний кварца, площадь электродов). В идентичных условиях получены аналитические сигналы пьезосенсоров при их экспонировании в парах равновесных газовых фаз ароматобразующих веществ. Условия сорбции: температура в ячейке детектирования

20 ± 1 °С, масса пленки сорбента на электродах $m_{nl} = 15 \pm 5$ мкг, объем вводимой пробы 2 см³, концентрация ароматобразующих веществ 10 мг/м³.

Оценена мольная чувствительность пьезосенсоров (S_m , Гц•м³/моль) [5] на основе тонких пленок 15 модификаторов по отношению к 8 идентифицированным ароматобразующим веществам. Для визуализации полученных результатов построены гистограммы мольной чувствительности некоторых модификаторов к индивидуальным компонентам (рис. 1).

Пьезосенсоры на основе тонких пленок модификаторов характеризуются перекрестной чувствительностью к парам ароматобразующих веществ. Высокие аналитические сигналы и максимальная мольная чувствительность при экспонировании модифицированных пьезокварцевых резонаторов в парах равновесной газовой фазы масляной кислоты характерны для β -аланина; в парах ацетальдегида – для tween-40; этилацетата, ацетона и метил-этилкетона – для ПЭГСб; эта-

нола – для ТХ-100; бутанола-1 и бутанола-2 – для ПЭГСб. Кроме того, значительное сорбционное сродство к этилацетату и изученным кетонам проявляют пленки ПЭГФ, ТБПЭ, масляной кислоте – ПЭГ-2000, ТХ-100, ацетальдегиду – β -аланин, ТХ-100, ПВП, спиртам – ТХ-100, ПЭГ-2000, ПЭГСб.

Оценены метрологические параметры сорбции паров равновесных газовых фаз ароматобразующих веществ на пленках модификаторов при оптимальных массах пленок. Надежная воспроизводимость аналитических сигналов сенсоров при их экспонировании в парах ароматобразующих веществ характерна для всех изученных систем анализ – пленка модификатора (погрешность определения 2 – 10%). Исключение составляют пьезосенсоры, модифицированные растворами сквалана, бис(2-цианэтилового) эфира и ПЭГФ, погрешность определения при их экспонировании в парах индивидуальных компонентов более 15%.

Оценен дрейф нулевого сигнала модифицированного пьезокварцевого резонатора

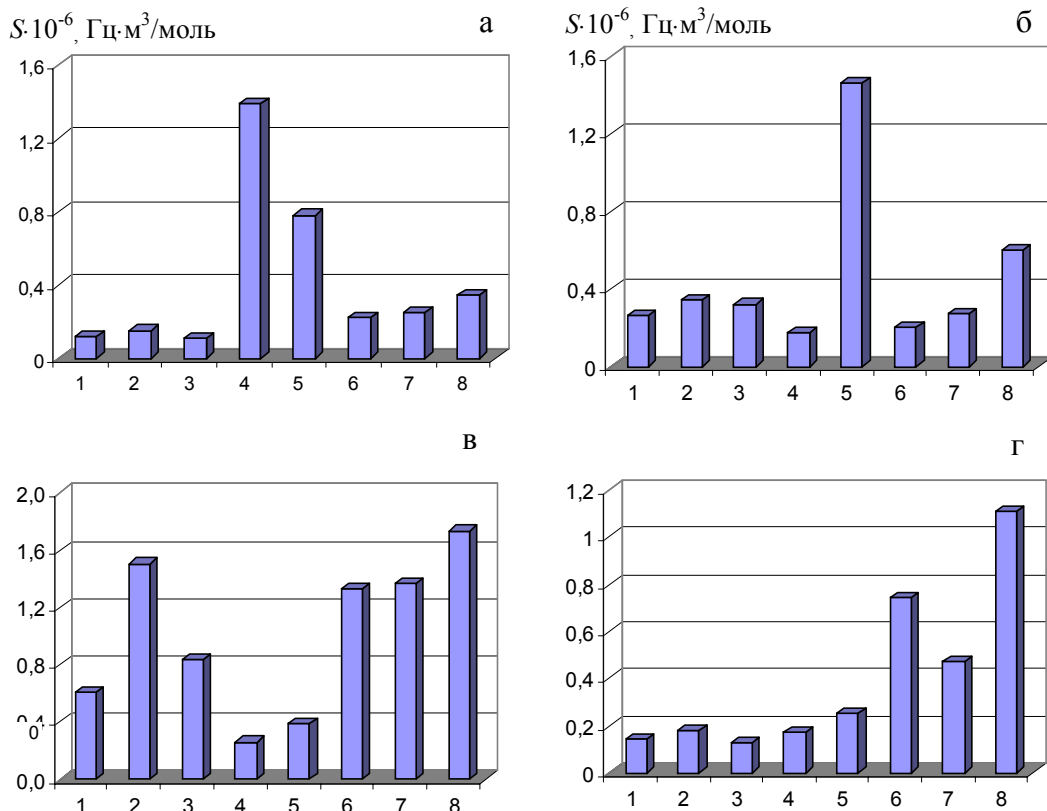


Рисунок 1. Гистограммы мольной чувствительности β -аланина (а), tween-40 (б), ПЭГСб (в), ТБПЭ (г) к парам этанола [1], бутанола-1 [2], бутанола-2 [3], масляной кислоты [4], ацетальдегида [5], ацетона [6], метилэтилкетона [7], этилацетата [8].

при хранении и эксплуатации. Значительные изменения массы модификатора приводят к большому дрейфу нулевого сигнала пьезосенсора и невозможности его многократного применения.

Матрицу пьезосенсоров для оценки качества творожной сыворотки и ее ультрафильтрата формировали на основании максимальной чувствительности модифицированных пьезокварцевых резонаторов по отношению к аромат-образующим веществам творожной сыворотки, стабильности нулевого сигнала и воспроизводимости откликов сенсоров во времени. В качестве модификаторов электродов пьезокварцевых резонаторов применяли ПЭГ-2000 и его эфиры (ПЭГСб, ПЭГА, ПЭГС), tween-40, ТБПЭ, ТХ-100, апиэзон-Л, а также β -аланин.

В стеклянный бюкс с притертой пробкой и полиуретановой мембраной помещали 2 см³ творожной сыворотки или ее ультрафильтрата, плотно закрывали бюкс, выдерживали 3 – 5 мин при комнатной температуре. Через мембрану шприцем отбирали равновесную газовую фазу объемом 2 см³ и инжектировали в ячейку детектирования.

Сигналы датчиков мультисенсорной системы группируются в общий (интегральный) выходной сигнал, который формирует узнаваемый «визуальный образ» запаха. Для расчета площадей «визуальных образов» нами разработано специализированное программное обеспечение; язык программирования Object Pascal с применением системы визуального проектирования Delphi 7 фир-

мы Borland. Программа позволяет автоматизировать анализ интегрального выходного сигнала датчиков мультисенсорной экспериментальной установки, визуализировать полученные результаты, как в определенный момент времени, так и в динамике изменения, а также вести базы данных (БД) ранее обработанных результатов: система управления БД (СУБД) MS Access 2000, структурированный язык запросов SQL и объектная модель доступа к данным ADO.

В идентичных условиях ($20 \pm 3^\circ \text{C}$) получены «визуальные образы» аромата творожной сыворотки (рис. 2а) и ее ультрафильтрата (рис 2б) через 2 ч после выработки.

Форма «визуального образа» творожной сыворотки и ультрафильтрата идентичны, но различаются по площади: площадь «визуального образа» творожной сыворотки 1787,91 у.е.; ультрафильтрата – 869 у.е. Это свидетельствует о том, что запах ультрафильтрата менее интенсивен и слабее выражен по сравнению с запахом творожной сыворотки.

При хранении творожной сыворотки и ее ультрафильтрата содержание и процентное соотношение ароматобразующих соединений изменяется, что существенно влияет на площадь «визуального образа». На основании зависимости между площадью «визуального образа» творожной сыворотки и ультрафильтрата и продолжительностью хранения продуктов возможен вывод о сроках хранения продуктов (рис. 3).

Увеличение площади «визуального образа» свидетельствует об изменениях, про-

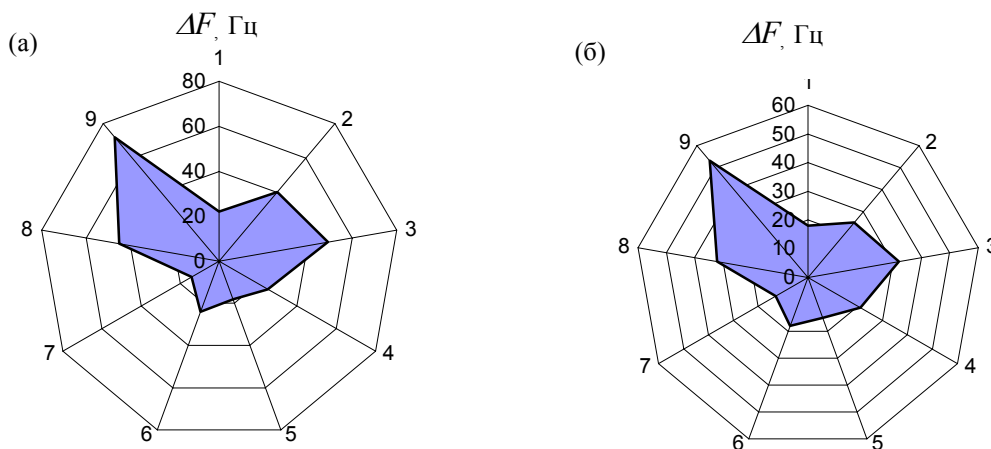


Рисунок 2. «Визуальные образы» аромата творожной сыворотки (а) и ее ультрафильтрата (б) через 2 ч после выработки

исходящих в газовой фазе творожной сыворотки и ультрафильтрата, связанных с повышением содержания ароматобразующих веществ и изменением их процентного соотношения при хранении.

Для творожной сыворотки и ее ультрафильтрата характерны аналогичные зависимости площади «визуального образа» аромата от продолжительности хранения: возрастание площади «визуального образа» в течение трех суток для творожной сыворотки и пяти суток для ультрафильтрата соответственно. После установленных сроков хранения площадь «визуального образа» практически не изменяется, продукт не пригоден к употреблению.

Результаты мультисенсорного анализа многокомпонентной парогазовой смеси ароматобразующих анализируемых продуктов коррелируют с данными микробиологических исследований, а также с результатами изменения физико-химических показателей при хранении.

С применением мультисенсорной системы на основе 9 масс-метрических пьезосенсоров установлены следующие сроки хранения при 6 ± 2 °С: творожной сыворотки – 3 суток, ультрафильтрата – до 6 суток.

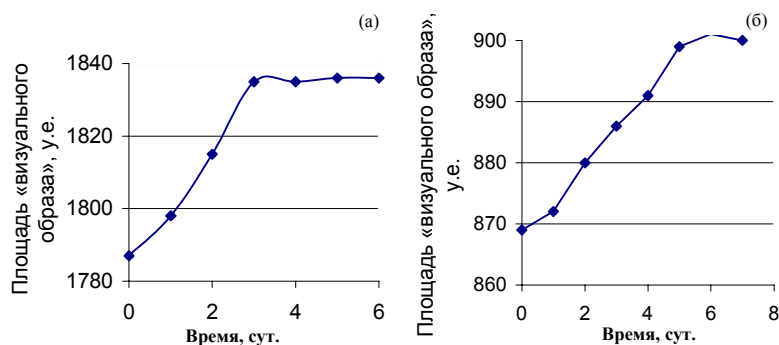


Рисунок 3. Зависимость площади «визуального образа» аромата творожной сыворотки (а) и ее ультрафильтрата (б) от продолжительности хранения

Для прогнозирования показателей качества творожной сыворотки (титруемая и активная кислотность, общая микробиологическая обсемененность, показатель преломления) нами применена мультисенсорная система на основе 9 модифицированных пьезокварцевых резонаторов в сочетании с компьютерной обработкой сигналов массива сенсоров методом искусственных нейронных сетей.

Работа по прогнозированию показателей качества творожной сыворотки включает: получение аналитических сигналов массива сенсоров при их одновременном экспонировании в многокомпонентной парогазовой смеси ароматобразующих веществ творожной сыворотки; обучение нейронной сети; проверку полученной модели по тестовой выборке.

Список использованной литературы:

1. Золотов Ю.А. Определение интегральных показателей как задача аналитической химии // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, №7. – С. 677.
2. Легин А.В., Рудницкая А.М., Селезнев Б.Л., Власов Ю.Г. Применение мультисенсорной системы типа «электронный язык» для распознавания (классификации) минеральной воды, кофе и прохладительных напитков // Сенсор. – 2002. – №1. – С. 8 – 15.
3. Легин А.В., Рудницкая А.М., Макарычев-Михайлов С.М., Горячева О.Е., Власов Ю.Г. Мультисенсорные системы типа «электронный язык» для контроля качества фруктовых соков и напитков // Сенсор. – 2004. – №7. – С. 51 – 56.
4. Коренман Я.И., Кучменко Т.А. Подходы к анализу пищевых продуктов. Разработка масс-чувствительных сенсоров // Рос. хим. журнал. – 2002. Т. 46, №4. – С. 34 – 41.
5. Кучменко Т.А. Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. технол. акад. – 2001. – 280 с.
6. Strike D.J., Meijerink M.G., Koudelka-Nep H.M. Electronic noses. A mini-review // Fres. J. Anal. Chem. – 1999. – V. 364, №6. – P. 499 – 505.
7. Каттрал Р.В. Химические сенсоры. – М.: Научный мир, 2000. – 144 с.
8. Коренман Я.И., Мельникова Е.И., Нифталиев С.И., Дубовской И.И., Светолунова С.Е. Определение летучих жирных кислот в творожной сыворотке // Молочная промышленность. – 2005. – №12. – С. 46 – 47.
9. Коренман Я.И., Мельникова Е.И., Чубирко М.И., Нифталиев С.И., Светолунова С.Е. Газохроматографический и микрогравиметрический анализ ароматобразующих компонентов молочной сыворотки // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2004. – Т. 47, №10. – С. 140 – 142.
10. Шидловская В.П. Органолептические свойства молока и молочных продуктов. – М.: Колос, 2002. – 280 с.
11. Коренман Я.И., Мельникова Е.И., Нифталиев С.И., Светолунова С.Е. Мультисенсорная система в анализе ароматобразующих компонентов творожной сыворотки // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2006. – Т. 49, №5 – С. 35 – 37.
12. Коренман Я.И., Кочетова Ж.Ю., Кучменко Т.А. Сенсорометрический анализ газовых выбросов предприятий основного органического синтеза // Журн. прикл. химии. – 2002. – Т. 75, №11. – С. 1869 – 1872.