

УДК [664.95:597.552.3]:543.27.08

Применение "электронного носа" для оценки легколетучих соединений полуфабрикатов мелкой рыбы

Ю. В. Аллоярова

Мурманский арктический университет, г. Мурманск, Россия;
e-mail: alloyarovayuv@mstu.edu.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3924-5887>

Информация о статье

Поступила
в редакцию
07.08.2023;

получена
после доработки
10.11.2023;

принята к публикации
20.11.2023

Ключевые слова:

"электронный нос",
мойва,
копчение,
копильный гель,
дымовоздушная
среда

Реферат

Производство консервов является одним из динамично развивающихся сегментов рыбной отрасли. Инструментальная оценка состава легколетучих фракций (ароматов) копченых полуфабрикатов мойвы, направляемых на производство консервов, проводилась с применением анализатора запахов МАГ-8 в равновесной газовой фазе над образцами. Для надежного установления различий в составе легколетучих соединений применен метод предварительного концентрирования компонентов в пробоотборнике. После насыщения свободного пространства над пробой сигналы при нагрузке сенсоров равновесной газовой фазой возрастали от 2,5 до 3 раз. Однако принципиальных отличий в характере влияния разных способов обработки полуфабрикатов мойвы не установлено. При нативных (естественных) условиях формирования запаха проб мойвы и предварительном концентрировании их в равновесной газовой фазе качественный и количественный составы запаха различаются, но сохраняется тенденция большего содержания соединений в образце, обработанном копильным гелем, по сравнению с мороженой мойвой и образцом, обработанным дымовоздушной смесью. Для насыщенных паров установлено, что по 3 параметрам (вкладам в сорбцию сенсоров 1, 3, 8) пробы, обработанные дымовоздушной смесью и копильным гелем, обладают сходным составом (в отличие от мороженой мойвы). Сенсоры 5, 6 и 7 не различают запах всех проб, т. е. реагируют на летучие соединения мойвы. Сенсор 4 отражает близость показателей влажности мороженой мойвы и мойвы, обработанной копильным гелем. В результате корреляционного анализа установлены соответствия полученных химических проб, в том числе большее влияние на состав легколетучих фракций (аромата) при использовании дымовоздушной смеси по сравнению с применением копильного геля.

Для цитирования

Аллоярова Ю. В. Применение "электронного носа" для оценки легколетучих соединений полуфабрикатов мелкой рыбы. Вестник МГТУ. 2023. Т. 26, № 4. С. 489–502. DOI: <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2023-26-4-489-502>.

Application of the "electronic nose" for evaluating volatile compounds of semi-finished small fish

Yuliya V. Alloyarova

Murmansk Arctic University, Murmansk, Russia;
e-mail: alloyarovayuv@mstu.edu.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3924-5887>

Article info

Received
07.08.2023;

received
in revised
10.11.2023;

accepted
20.11.2023

Key words:

"electronic nose",
capelin,
smoking,
smoking gel,
smoke-air ambient

Abstract

The production of canned food is one of the dynamically developing segments of the fishing industry. An instrumental assessment of the composition of highly volatile fractions (aromas) of smoked semi-finished capelin products sent for the production of canned food has been carried out using a MAG 8 odor analyzer in the equilibrium gas phase above the samples. To reliably establish differences in the composition of highly volatile compounds, the method of preliminary concentration of components in a sampler has been used. After saturation of the free space above the sample, the signals increased from 2.5 to 3 times when the sensors were loaded with the equilibrium gas phase. However, no fundamental differences in the nature of the influence of different methods of processing semi-finished capelin products have been established. Under native (natural) conditions for the formation of the odor of capelin samples and their preliminary concentration in the equilibrium gas phase, the qualitative and quantitative compositions of the odor differ, but the tendency remains for a higher content of compounds in the sample treated with smoke gel compared to frozen capelin and the sample treated with a smoke-air mixture. For saturated vapors, it has been established that according to 3 parameters (contributions to the sorption of sensors 1, 3, 8), samples treated with a smoke-air mixture and smoke gel have a similar composition (unlike frozen capelin). Sensors 5, 6 and 7 do not distinguish the smell of all samples, i.e. they react to volatile compounds of capelin. Sensor 4 reflects the proximity of the moisture indicators of frozen capelin and capelin treated with smoking gel. As a result of the correlation analysis, the correspondence of the obtained chemical samples has been established, including a greater influence on the composition of highly volatile fractions (aroma) when using a smoke-air mixture compared to using a smoking gel.

For citation

Alloyarova, Y. V. 2023. Application of the "electronic nose" for evaluating volatile compounds of semi-finished small fish. *Vestnik of MSTU*, 26(4), pp. 489–502. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2023-26-4-489-502>.

Введение

Импортозамещение значимых видов продукции рыбохозяйственного комплекса и усиление продовольственной безопасности являются целями развития агропромышленного и рыбохозяйственного комплексов Российской Федерации (Стратегия развития агропромышленного и рыбохозяйственного комплексов РФ на период до 2030 г.¹). По данным Росстата, производство рыбной продукции за первые пять месяцев 2023 г. составило 1,8 млн т (на 5,5 % выше уровня 2022 г.)². Использование в пищевом рационе рыбной продукции способствует поддержанию здоровья и повышению продолжительности жизни населения, что подтверждается рядом исследований (Byrd et al., 2022). Доля рыбы и рыбопродуктов в РФ в 2016–2021 гг. в среднем на потребителя составляла 22 кг, из них 2,2 кг – рыбные консервы (данные за 2021 г.)³.

Для продления срока хранения или улучшения органолептических свойств рыбы применяется несколько технологий ее обработки. Консервы типа "Рыба копченая в масле" неуклонно пользуются спросом у населения (Аллюрова, 2020). Копчение – древняя технология обработки рыбы, широко используемая в рыбной промышленности. Процесс копчения придает продуктам привлекательный цвет и уникальный аромат, которые зависят не только от разнообразия летучих ароматических соединений, но и от их относительного количества (Du et al., 2021; Tümerkan, 2022). В древесном дыму идентифицировано до 1 100 химических соединений (из них более 400 летучих). Фенольные соединения признаны веществами, формирующими ароматические характеристики копченых продуктов. Альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, спирты, сложные эфиры и многие другие компоненты древесного дыма вносят свой вклад в вариации дымного аромата (Yin et al., 2021). Коптильная жидкость применяется в качестве пищевой добавки и представляет собой более безопасную альтернативу традиционному процессу копчения (Xin et al., 2021a). Жидкий дым, сконденсированный из древесного дыма, используется в качестве пищевого ингредиента для улучшения сохранности, ароматизации и окраски обработанных пищевых продуктов (Xin et al., 2021b). Жидкий дым позволяет сформировать специфический ароматический букет копченой рыбы – один из отличительных признаков данного продукта, и потребители при выборе ориентируются преимущественно на него. Аромат (состав легколетучих соединений), вкус, цвет, структурно-механические свойства образуют общую совокупность органолептических факторов копченых продуктов.

Сенсорная оценка традиционно используется для определения характеристик аромата пищевых продуктов и выполняется группой опытных дегустаторов. Данный вид оценки является традиционным и незаменимым, но у него есть ограничения, заключающиеся в том, что этот метод продолжителен по времени, при его применении значительную роль играют физиологические и психологические особенности дегустаторов (Tian et al., 2018; Головкова и др. 2021).

Анализ исключительных возможностей обонятельных рецепторов носа в обнаружении, распознавании и различении сложных смесей химических веществ, наряду с быстрым прогрессом в понимании того, как работает обонятельная система человека, стимулировал разработку электронных аналогов этой биологической системы. Отклики отдельных датчиков запаха, объединенные в массив, где каждый датчик обладает несколько иной избирательностью отклика и чувствительностью к запахам, при объединении с помощью подходящих математических методов могут предоставлять информацию для различения многих запахов образца. "Электронный нос" – система анализа летучих веществ, основанная на летучих компонентах образцов, которая имитирует обонятельную систему человека и использует газовые датчики для построения кривых отклика в ходе быстрого определения состава летучих веществ. "Электронный нос" часто применяют для исследования запахов, чтобы компенсировать необъективное суждение сенсорной оценки (Huang et al., 2019; Tan et al., 2020).

В настоящее время технология "электронного носа" широко используется для оценки качества пищевой продукции благодаря ее многочисленным преимуществам по сравнению с традиционными методами и технологиями обнаружения, которые могут не подходить для онлайн-контроля качества пищевых продуктов (Козырев и др., 2021; Кучменко и др., 2021a, 2021б, 2021в; Barea-Ramos et al., 2023; Wang et al., 2023).

Целью данного исследования являлась инструментальная оценка изменений профилей ароматов полуфабрикатов мойвы, приготовленных с использованием дымовоздушной среды (ДВС) и коптильного геля (КГ), в сравнении с мороженой мойвой.

¹ Стратегия развития агропромышленного и рыбохозяйственного комплексов Российской Федерации на период до 2030 г. URL: <https://docs.cntd.ru/document/351735594?marker=656010> (дата обращения: 30.07.2023).

² Российская рыбная отрасль работает стабильно и позволяет наращивать объемы производства рыбной продукции: за пять месяцев произведено на 5,5 % больше – 1,8 млн т. URL: <https://fish.gov.ru/news/2023/07/05/rossijskaya-rybnaaya-otrasl-rabotaet-stabilno-i-pozvolyaet-narashivat-obemy-proizvodstva-rybnoj-produkczi-za-pyat-mesyacev-proizvedeno-na-55-bolshe-18-mln-tonn/> (дата обращения: 30.07.2023).

³ Потребление продуктов питания в домашних хозяйствах в 2021 г. по итогам выборочного обследования бюджетов домашних хозяйств. URL: https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/Potreb_prod_pitan-2021.pdf (дата обращения: 30.07.2023).

Материалы и методы

В качестве объектов исследования использовались:

– мойва *Mallotus villosus* мороженая баренцевоморская; срок хранения 3,5–4 месяца; не ниже первого сорта в соответствии с ГОСТ 32366 "Рыба мороженая. Технические условия"⁴ и ТР ЕАЭС 040/2016 "О безопасности рыбы и рыбной продукции"⁵;

– изготовленный полуфабрикат мойвы холодного копчения (параметры копчения: температура ДВС 26–28 °С; скорость движения ДВС 1,5–2,5 м/с);

– полуфабрикат из мойвы, приготовленный с применением КГ.

Полуфабрикаты изготовлены из мороженого сырья. Полуфабрикат холодного копчения приготовлен в условиях и с помощью технологического оборудования учебно-экспериментального цеха Мурманского арктического университета. КГ произведен с применением следующих компонентов: крахмал картофельный (ГОСТ 53876-2010⁶); коптильная жидкость AntonioSilver (ТУ 2455-001-00471633-03⁷, разработка Мурманского государственного технического университета).

"Электронный нос" – устройство, способное идентифицировать отдельные и сложные газы, состоящее из нескольких газовых датчиков с перекрывающимися свойствами и соответствующим методом классификации образов. Состав легколетучей фракции (аромата) исследовался в НИЛ ООО "Сенсорика – новые технологии" (г. Воронеж) с применением экспериментального анализатора запахов МАГ-8 ("электронный нос", Россия) в равновесной газовой фазе (РГФ) над образцами.

В ходе анализа составов легколетучей фракции (ароматов) полуфабрикатов копченой мойвы, приготовленных по разным рецептурам и технологиям, использовались:

образец 1 – мойва мороженая без обработки, сырье (контрольный образец);

образец 2 – мойва, приготовленная с использованием КГ;

образец 3 – мойва, приготовленная с применением ДВС.

Методика исследования

Состав аромата оценивался в НИЛ ООО "Сенсорика – новые технологии" с помощью экспериментального анализатора запахов МАГ-8 (рис. 1, а). Режим анализатора при исследовании – фронтальная загрузка/подача аналитов из образца в околосенсорное пространство (frontal analyte input).

Профили летучих веществ были охарактеризованы с помощью "электронного носа", который содержал десять различных датчиков на основе оксидов металлов (МОП). В измерительном массиве использовались восемь сенсоров – пьезокварцевых резонаторов типа объемных акустических волн (ОАВ) с разнохарактерными наноструктурированными сорбентами на электродах из набора Living system (Kuchmenko, 2017; Кучменко, 2015). Частота колебаний ОАВ составляла 14,0 МГц. Выбор сенсоров произведен с учетом обеспечения селективности в отношении различных классов летучих соединений (табл. 1) (Kuchmenko, 2017; Kuchmenko et al., 2014; Кучменко и др., 2014, 2021а, 2021б, 2021в).

Таблица 1. Свойства сенсоров анализатора запахов МАГ-8
Table 1. Properties of the odor analyzer MAG 8 sensors

| Номер сенсора | Название сенсора | Чувствительность к веществам | | | | | | |
|---------------|---|------------------------------|--------|---------|-------|-------|----------------------|---------------|
| | | Спирты | Кетоны | Кислоты | Арены | Амины | Органические кислоты | Сложные эфиры |
| 1 и 8 | Карбоксилированные углеродные нанотрубки (МУНТ _{-соон}) | х* | х | х | х | – | – | – |
| 2 и 7 | Нитрат оксида циркония Zr | х | – | – | – | х | х | – |
| 3 | Дициклогексан-18-Краун-6 (ДЦГ18К6) | х | х | – | – | – | – | х |
| 4 и 5 | Биогидроксиапатит (ГА) | х | х | х | х | х | – | – |
| 6 | Полиэтиленгликоль сукцинат (ПЭГск) | – | – | – | – | х | – | – |

Примечание. *Буквой "х" обозначается хорошая чувствительность к указанным веществам.

⁴ ГОСТ 32366-2013. Рыба мороженая. Технические условия. М. : Стандартинформ, 2014. 24 с.

⁵ ТР ЕАЭС 040/2016. О безопасности рыбы и рыбной продукции : Технический регламент Евразийского экономического союза № 162 : [принят Решением Совета Евразийской экономической комиссии от 18 октября 2016 г.]. URL: <http://www.eurasiancommission.org/ru/act/tehnreg/deptexreg/tr/Documents/%D0%A2%D0%A0%20%D0%95%D0%90%D0%AD%D0%A1%20040-2016.pdf> (дата обращения: 05.11.2023).

⁶ ГОСТ Р 53876–2010. Крахмал картофельный. Технические условия. М. : Стандартинформ, 2011. 12 с.

⁷ ТУ 2455-001-00471633–03. Жидкость коптильная "AntonioSilver". Технические условия / Иваней А. А. Никонова А. С. // Технологии пищевых производств : каталог науч.-техн. разработок / Мурман. гос. техн. ун-т. Мурманск, 2016. С. 12. URL: http://www.mstu.edu.ru/science/results/files/tpp_2016.pdf (дата обращения: 13.12.2023).

Подготовка проб к анализу

Варианты представленных для испытаний проб массой 10 г и с температурой 20 °С укладывали в пробоотборники и выдерживали 20 мин для формирования над образцами насыщенной РГФ.

В период активного измерения в течение 80 с базовая линия сенсоров в массиве без нагрузки в ячейке детектирования оставалась стабильной (колебания не более ± 1 Гц) (рис. 1, б).

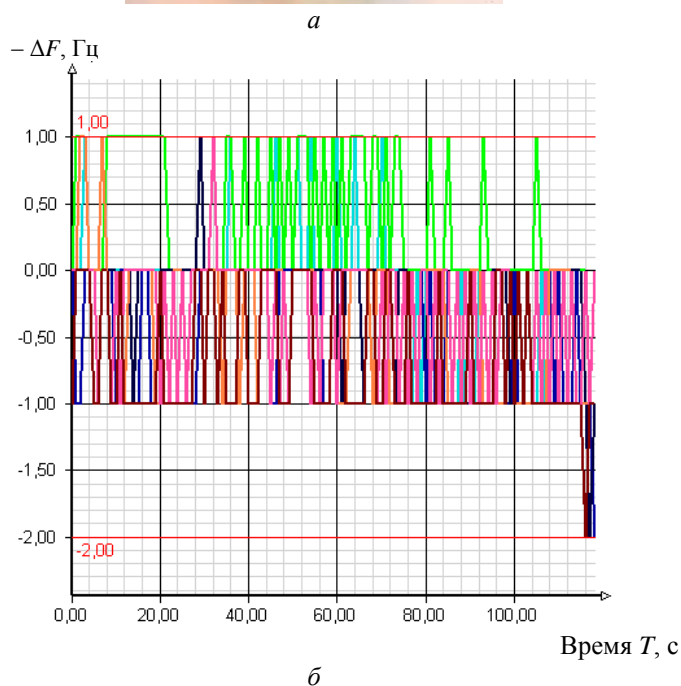
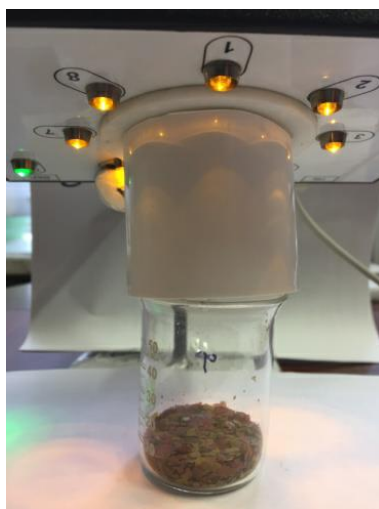


Рис. 1. Фронтальное исследование образца с помощью анализатора газов МАГ-8 (а);
полученные хроночастотограммы сенсоров (б)

Fig. 1. Frontal study of the sample on the MAG 8 gas analyzer (а);
the obtained chronoperiodograms of the sensors (б)

Режим измерения

Фронтальное исследование аналитов осуществлялось в течение 200 с и включало следующие периоды:
0–80 с – сенсоры расположены над образцами, легколетучие фракции (аромат) поступают в околосенсорное пространство фронтально;

81–200 с – десорбция образцов от сенсоров с открытой ячейкой детектирования.

При повторных экспериментах воспроизводимость измерений для сенсора 1 (наименьшая чувствительность) составила 3–5 %, а для сенсора 8 (наибольшая чувствительность) – не более 10 %.

В качестве результатов исследования анализатор запахов МАГ-8 создает выходную кривую пьезосенсора (хроночастотограмму), на которой выводится динамика значений частоты колебаний сенсоров и продолжительности работы сенсоров (рис. 2). Хроночастотограммы в дальнейшем используются для анализа.

Суммарный аналитический сигнал получается при использовании алгоритма интегральной обработки сигналов сенсоров и представляется в виде "визуального отпечатка" – графика максимальных сигналов. В целях определения состава легколетучих фракций (аромата) использовали наибольшие отклики восьми сенсоров – полные "визуальные отпечатки" максимумов, которые соответствовали максимальным откликам сенсоров в РФГ за первый период испытаний. Полученные результаты позволяют установить соответствие между составами легколетучих фракций (ароматов) исследуемых вариантов образцов (*Kuchmenko, 2017*). Установленное программное обеспечение также позволяет производить автоматический расчет площадей под полученными кривыми.

Для проведения анализа данных использовались характеристики:

1) качественные:

– сопоставление полученного "визуального отпечатка" и набора "визуальных отпечатков", находящихся в базе данных соединений;

– идентификация отдельных соединений или типов веществ, находящихся в смеси, с использованием метрик A_{ij} , полученных от сенсоров при проведении исследования (*Kuchmenko et al., 2014*);

2) количественные:

– площадь фигуры "визуального отпечатка" S_{Σ} , Гц·с, позволяющая определить интенсивность легколетучих фракций (аромата), их концентрацию, а также содержание воды;

– значения максимумов показаний сенсоров с наиболее активной или специфической пленками сорбентов ΔF_{\max} , Гц, применяемая для оценки содержания отдельных классов органических соединений в РФГ методом нормировки (*Kuchmenko, 2017*).

Отклики сенсоров зафиксированы, обработаны и сопоставлены с использованием программного обеспечения (ПО) анализатора MAG Soft.

Методика получения и обработки результатов

Для выбранных точек каждого образца снимали показания сенсоров в РФГ, эксперименты проводили в двукратной повторности.

По полученным в результате сенсорной оценки хроночастотограммам определяли количественные показатели: площади "визуальных отпечатков" и максимальные значения откликов. Экспериментальные данные представлены на рис. 2.

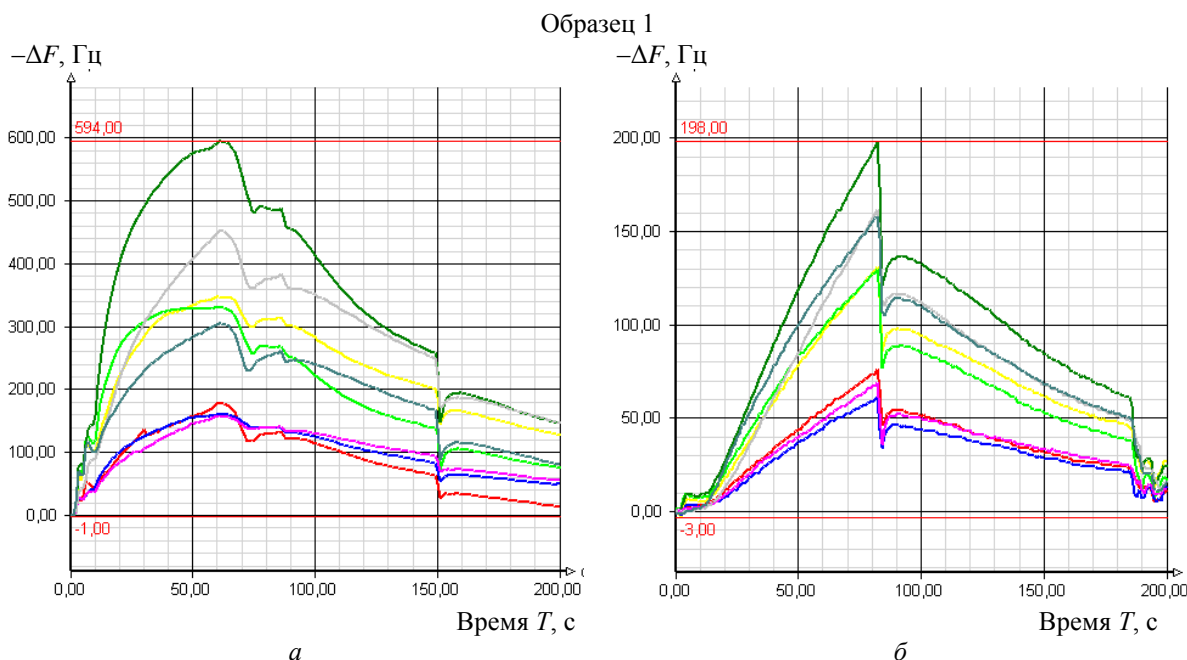


Рис. 2. Хроночастотограммы сенсоров массива при измерении запаха проб мойвы в режимах предварительного насыщения в пробоотборнике с применением фронтального ввода паров и без насыщения (естественное состояние пробы):

a – вариант 1 (насыщенные пары); *б* – вариант 1 (разбавленное нативное состояние);

Fig. 2. Chronoperiodograms of array sensors when measuring the smell of capelin samples in the pre-saturation mode in the sampler and frontal vapor injection and without saturation (natural state of the sample):

a – option 1 (saturated vapors); *б* – option 1 (diluted native state); *в* – option 2 (saturated vapor);

г – option 2 (dilute native state)

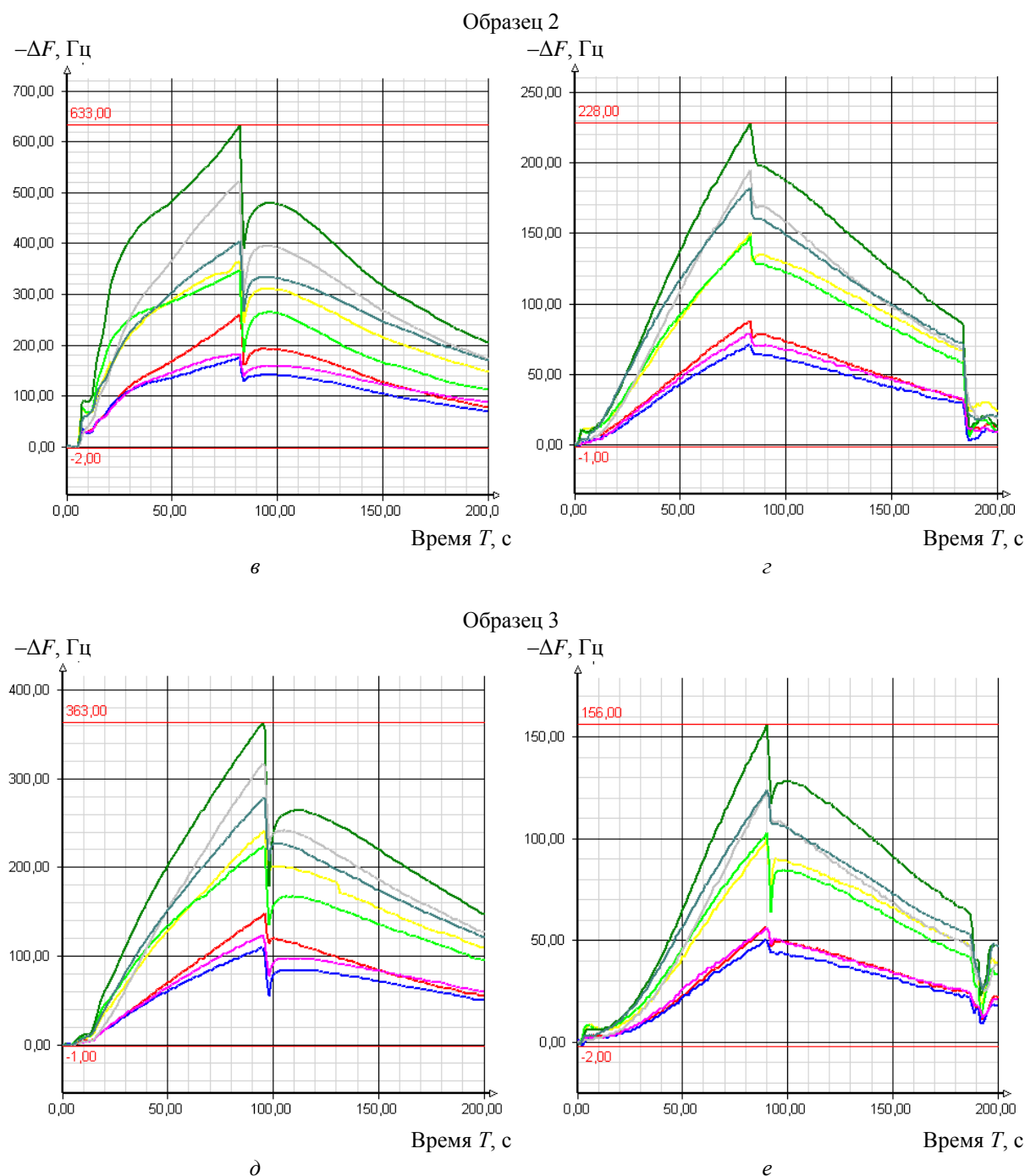


Рис. 2 (продолжение). Хроночастотограммы сенсоров массива при измерении запаха проб мойвы в режимах предварительного насыщения в пробоотборнике с применением фронтального ввода паров и без насыщения (естественное состояние пробы):
 в – вариант 2 (насыщенные пары); г – вариант 2 (разбавленное нативное состояние)
 д – вариант 3 (насыщенные пары); е – вариант 3 (разбавленное нативное состояние)
 Fig. 2 (continued). Chronoperiodograms of array sensors when measuring the smell of capelin samples in the pre-saturation mode in the sampler and frontal vapor injection and without saturation (natural state of the sample): д – option 3 (saturated vapor); е – option 3 (dilute native state)

С помощью встроенной программы производили фиксацию сигналов от набора сенсоров, формировали "визуальный отпечаток".

В ходе сопоставления составов легколетучих фракций (ароматов) исследованных образцов применяли метод наложения следов летучих веществ ("визуальных отпечатков" максимальных сигналов сенсоров). Далее методом нормировки определяли параметры для сравнения проб: A_{ij} и массовую долю отдельных

групп соединений ω , мас.%, по вкладу в суммарный показатель сигналов отдельных сенсоров (*Kuchmenko, 2017*).

При соответствии качественного и количественного состава образцов эти показатели в пределах допустимой вариации должны быть близкими. А при изменении состава легколетучих фракций (аромата) наблюдается расхождение одного или нескольких качественных показателей, например спектра качественного состава (параметры A_{ij}).

В ходе исследования произведено графическое изображение спектров качественного состава рассматриваемых образцов по показателям A_{ij} , изучена динамика их изменения с последующей проверкой корреляции полученных матриц параметров A_{ij} .

Используемые в ходе анализа экспериментальные данные статистически надежны, грубые промахи и неоднородность исключены.

Последующий корреляционный и регрессионный анализ полученной информации проводился с помощью интернет-приложения "Корреляционно-регрессионный анализ"⁸.

Результаты и обсуждение

Установление отличий в составах легколетучих фракций

В целях нахождения достоверных отличий в составах легколетучих фракций (ароматах) исследуемых образцов использовали способ, включающий подготовительную концентрацию компонентов в пробоотборнике. Сигналы сенсоров после насыщения РГФ легколетучими фракциями анализируемых образцов возрастают до 2,5–3 раз (табл. 1). Вместе с тем существенного влияния способов обработки мойвы на изменение характера состава легколетучих фракций образцов не установлено. В образце мойвы, обработанной с использованием КГ, значительно повышается содержание легколетучих фракций, в том числе воды. В образце мойвы, приготовленной с ДВС, заметно изменяется химический состав запаха.

Анализатор запахов МАГ-8 определяет значения максимальных и минимальных откликов работающих в ходе эксперимента сенсоров, а также площадь "визуального отпечатка", полученную при нанесении экстремальных значений на график (табл. 2). Поэтому для оценки изменений в качественном и количественном составе легколетучих соединений проб мойвы, поступающих из тушки в РГФ и околосенсорное пространство, сравним первичную информацию – величины откликов выбранных сенсоров в массиве и величины количественного интегрального сигнала "электронного носа" – площади "визуального отпечатка" минимальных откликов (табл. 1).

Таблица 2. Средние отклики сенсоров и площадь круговой диаграммы сигналов сенсоров
Table 2. Average responses of sensors and the circle diagram area of sensor signals

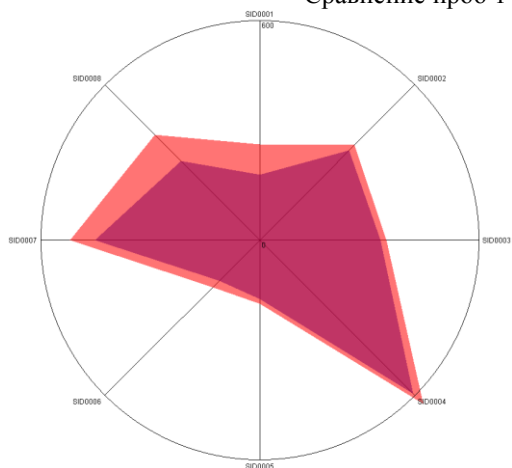
| Номер сенсора | Насыщенные пары | | | Разбавленные пары | | |
|-------------------------|-----------------|---------|---------|-------------------|--------|--------|
| | Мойва | | | Мойва | | |
| | мороженая | с КГ | с ДВС | мороженая | с КГ | с ДВС |
| 1 | 178 | 261 | 148 | 76 | 88 | 56 |
| 2 | 347 | 336 | 242 | 131 | 150 | 100 |
| 3 | 331 | 347 | 223 | 130 | 148 | 103 |
| 4 | 594 | 633 | 363 | 198 | 228 | 156 |
| 5 | 161 | 175 | 109 | 61 | 71 | 50 |
| 6 | 158 | 182 | 124 | 69 | 79 | 56 |
| 7 | 452 | 520 | 317 | 162 | 195 | 123 |
| 8 | 305 | 405 | 278 | 158 | 182 | 124 |
| $S\Sigma_{\max}$, Гц·с | 194 354 | 325 468 | 104 281 | 21 450 | 53 996 | 17 122 |

Таким образом, для естественных условий формирования комплекса легколетучих фракций (аромата) образцов мойвы и в случае их первоначальной концентрации в РГФ качественный и количественный составы запаха незначительно отличаются. Вместе с тем общий характер отличий представляется следующим: количественное содержание исследуемых веществ в образцах 1 и 3 меньше, чем в образце 2.

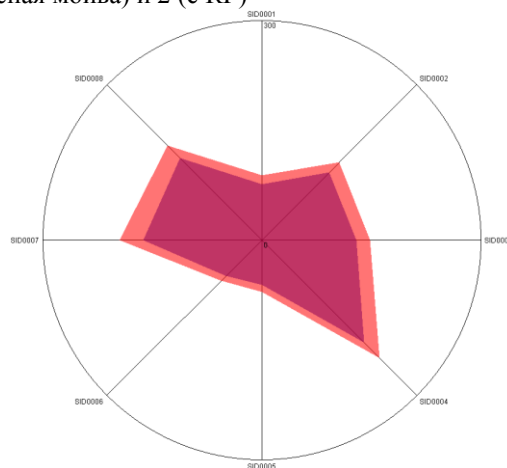
При рассмотрении полученных от сенсоров диаграмм "визуального отпечатка" подтверждаются различия в химическом составе равновесно-газовой фазы над всеми исследованными образцами. Количественное сравнение интенсивности ароматов исследованных образцов представлено на рис. 3.

⁸ Корреляционно-регрессионный анализ // Медицинская статистика. URL: <https://medstatistic.ru/calculators/calccorrelation.html> (дата обращения: 04.07.2023).

Сравнение проб 1 (мороженая мойва) и 2 (с КГ)

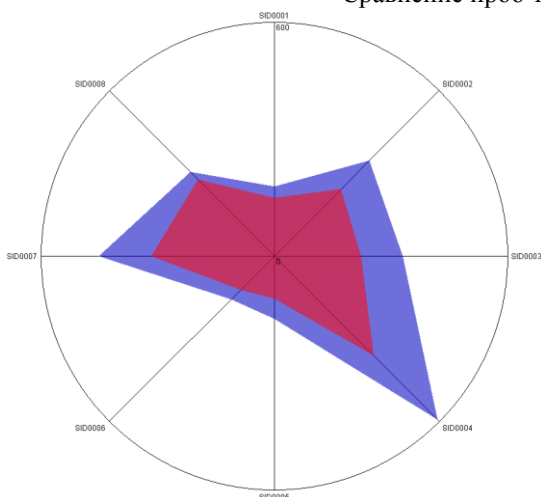


Насыщенные равновесные фазы
 Площадь: базовый образец: 267 949,3;
 сравниваемое измерение: 352 050,4.
 Расхождение площадей 84 101,2.
 Относительное расхождение 31,4 %

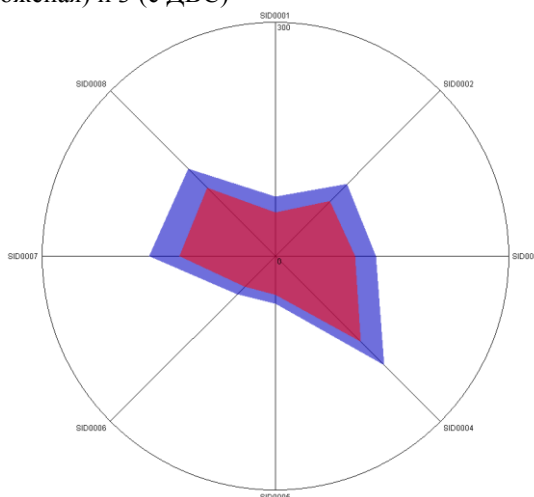


Нативные условия
 Площадь: базовое измерение 41 646,8;
 сравниваемое измерение 55 809,1.
 Расхождение площадей 14 162,3.
 Относительное расхождение 34,0 %

Сравнение проб 1 (мороженая) и 3 (с ДВС)

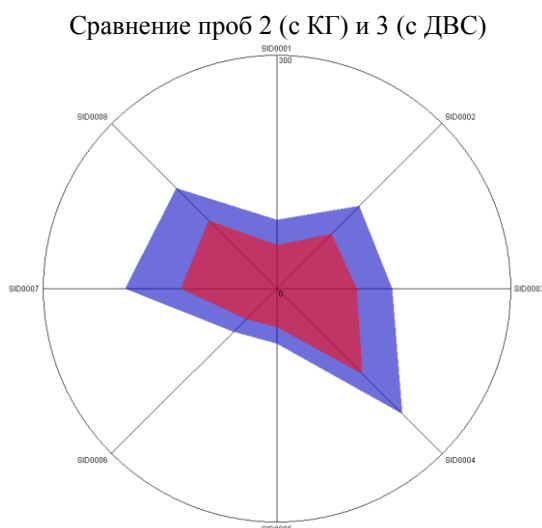


Насыщенные равновесные фазы
 Площадь: базовое измерение 267 949,3;
 сравниваемое измерение 138 731,5.
 Расхождение площадей 129 217,8.
 Относительное расхождение 48,2 %



Нативные условия
 Площадь: базовое измерение 41 646,8;
 сравниваемое измерение 25 332,8.
 Расхождение площадей 16 314,0.
 Относительное расхождение 39,2 %

Рис. 3. Диаграммы "визуальных отпечатков" сигналов сенсоров в РГФ над пробами и статистика сравнения. По круговой оси указаны номера сенсоров в массиве, по вертикальной – максимальные отклики сенсоров за время измерения (ΔF_{\max} , Гц)
 Fig. 3. "Visual prints" of the sensor signals in the equilibrium gas phase above the samples. Along the axes are indicated: along the circular – the numbers of sensors in the array, along the vertical – the maximum responses of the sensors during the measurement (ΔF_{\max} , Hz)



Нативные условия
 Площадь: базовое измерение 55 809,1;
 сравниваемое измерение 25 332,8.
 Расхождение площадей 30476,3.
 Относительное расхождение 54,6 %

Рис. 3 (продолжение). Диаграммы "визуальных отпечатков" сигналов сенсоров в РГФ над пробами и статистика сравнения. По круговой оси указаны номера сенсоров в массиве, по вертикальной – максимальные отклики сенсоров за время измерения (ΔF_{\max} , Гц)

Fig. 3 (continued). "Visual prints" of the sensor signals in the equilibrium gas phase above the samples. Along the axes are indicated: along the circular – the numbers of sensors in the array, along the vertical – the maximum responses of the sensors during the measurement (ΔF_{\max} , Hz)

Определение содержания отдельных групп веществ

Рассмотрим количественное содержание отдельных групп соединений в составе анализируемой смеси, выделяемых с помощью массива сенсоров, настроенного на определенные типы легколетучих фракций (табл. 3). Основным критерием нормировки являются максимальные отклики сенсоров, зарегистрированные в период проведения исследования.

Таблица 3. Относительное содержание компонентов в пробах ω ($\pm 0,5$), мас. %
 Table 3. Relative content of components in samples ω (± 0.5), % wt

| Номер сенсора | Насыщенные пары | | | Разбавленные пары | | |
|---------------|-----------------|------|-------|-------------------|------|-------|
| | Мойва | | | Мойва | | |
| | мороженая | с КГ | с ДВС | мороженая | с КГ | с ДВС |
| $\omega 1$ | 7,05 | 9,13 | 8,2 | 7,72 | 7,71 | 7,29 |
| $\omega 2$ | 13,7 | 11,8 | 13,4 | 13,3 | 13,1 | 13,0 |
| $\omega 3$ | 13,1 | 12,1 | 12,4 | 13,2 | 13 | 13,4 |
| $\omega 4$ | 23,5 | 22,1 | 20,1 | 20,1 | 20 | 20,3 |
| $\omega 5$ | 6,4 | 6,1 | 6,0 | 6,2 | 6,2 | 6,5 |
| $\omega 6$ | 6,25 | 6,37 | 6,87 | 7,0 | 6,9 | 7,3 |
| $\omega 7$ | 17,9 | 18,2 | 17,6 | 16,5 | 17,1 | 16,0 |
| $\omega 8$ | 12,1 | 14,2 | 15,4 | 16,0 | 16,0 | 16,2 |

При условии насыщенных паров образцы 2 и 3 имеют более близкие между собой значения трех параметров – вкладов в сорбцию сенсоров 1, 3 и 8 – по сравнению с образцом 1. Показания сенсоров 5, 6 и 7 свидетельствуют об одинаковом составе легколетучих фракций исследуемых образцов. По результатам работы сенсора 4 можно судить о близких значениях влажности образцов 1 и 2. Показатели образцов, которые выдерживались на воздухе, характеризуются значительно меньшими различиями, однако общий характер дифференциации образцов сохраняется для данных, полученных с помощью сенсора 7.

В табл. 4 представлены идентифицированные в пробах легколетучие вещества – типичные вещества, по которым предварительно "обучался" массив сенсоров.

Таблица 4. Вещества с высокой вероятностью присутствия в легколетучих фракциях образцов
 Table 4. Substances with a high probability of being present in the volatile fractions of samples

| Образец мойвы | Насыщенные пары | Разбавленные пары |
|----------------------|---|---|
| Мороженая | Ацетон, вода, гексанон, метиламин, метилпропанон, пентанол, триэтиламин, триметиламин | Амины простого и сложного строения, ацетон, бензальдиаль, вода, гексанон, кислоты, метиламин, метилпропанон, триэтиламин, пентанол, триметиламин |
| Приготовленная с КГ | Амины простого и сложного строения, бензальдиаль, вода, метиламин, пропандиаль, спирты, триэтиламин, триметиламин | 1,2-спирты, диэтиламин, диметилциклогексиламин, кетоны, кислоты, пиридинкарбальдегид, пропиламин |
| Приготовленная с ДВС | Молочная кислота, муравьиная кислота | Бензальдегид, бензальдиаль, гексанон, изопропанол, кислоты, метилбензальдегид, метил-О-этиламин, метил-О-пропиламин, циклогексиламин, циклопентиламин, этиламинол |

Отличия используемых маркеров объясняются различным содержанием указанных веществ в образцах и их перераспределением в процессе исследования в окружающую воздушную среду.

Изменения интегрального восприятия аромата исследуемых образцов целесообразно оценить с помощью матриц параметров A_{ij} , которые показывают динамику изменения соотношений концентраций отдельных типов легколетучих веществ. Показатели A_{ij} отражают неизменность/схожесть ароматов исследуемых образцов.

В случае различия показателей сигналов сенсоров можно сделать вывод о том, что концентрации отдельных групп веществ в РФФ исследуемых образцов также различаются. Например, отличие показателя на 40 % и более свидетельствует о существенных различиях качественного состава присутствующих типов веществ в ароматах образцов.

Для нахождения различия в качественном составе легколетучих фракций в ходе исследований были определены 28 расчетных параметров A (рис. 4).

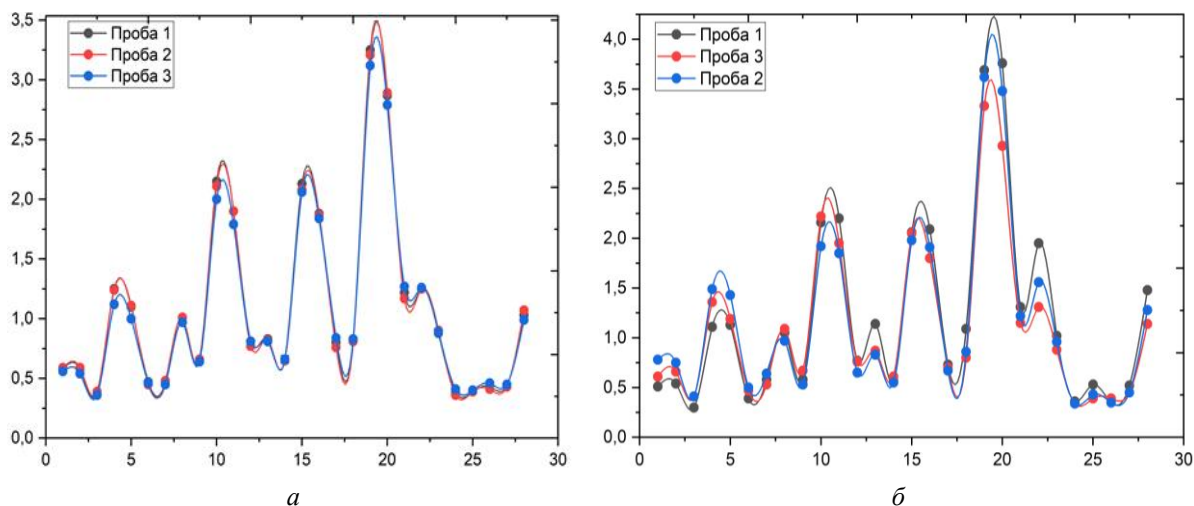


Рис. 4. Спектры параметров стабильности качественного состава легколетучих фракций ароматов исследуемых образцов в разбавленном (а) и в насыщенном (б) состоянии

Fig. 4. Spectra of the stability parameters of the qualitative composition of the volatile fractions of the studied samples' aromas, in the diluted (а) and the saturated (б) state

Для разбавленного (естественного) фона ароматов образцов (без концентрирования) определена наибольшая степень идентичности химического состава легколетучих фракций между контрольным образцом и образцом мойвы, приготовленной с применением КГ. В большей степени оттенки запаха проявляются при концентрировании компонентов в РФФ. При таком подходе все пробы значительно отличаются по химическому составу. Для количественной оценки степени подобия химического состава РФФ над пробами мойвы проведем корреляционно-регрессионный попарный анализ матриц A (табл. 5).

Таблица 5. Корреляционно-регрессионный анализ матриц *A*
Table 5. Correlation-regression analysis of matrices *A*

| Показатель | Сравнение проб 1, 2 | Сравнение проб 1–3 | Сравнение проб 2, 3 |
|--|---|---|---|
| Коэффициент корреляции r | 0,980 | 0,976 | 0,984 |
| Связь между исследуемыми признаками | Прямая | | |
| Теснота (сила) связи по шкале Чеддока | Высокая | | |
| Число степеней свободы f | 26,0 | | |
| t -критерий Стьюдента | 25,417 | 22,774 | 28,220 |
| Критическое значение t -критерия Стьюдента при данном числе степеней свободы | 2,056 | | |
| Уравнение парной линейной регрессии | $y = 0,06619 + 0,89978x$ | $y = 0,11673 + 0,81836x$ | $y = 0,06840 + 0,89925x$ |
| Коэффициент детерминации r^2 | 0,961 (факторный признак x определяет 96,1 % дисперсии зависимого признака y) | 0,952 (факторный признак x определяет 95,2 % дисперсии зависимого признака y) | 0,968 (факторный признак x определяет 96,8 % дисперсии зависимого признака y) |
| Средняя ошибка аппроксимации (характеризует адекватность регрессионной модели) | 13,5 % | 13,0 % | 9,8 % |

При сравнении трех исследуемых проб установлено, что $t_{\text{набл}} > t_{\text{крит}}$, а зависимость признаков статистически значима ($p = 0,000000$).

Корреляционный анализ показывает, что химические составы проб 2 и 3 коррелируют в максимальной степени. Незначительно изменяет состав легколетучей фракции мойвы ДВС, а КГ – в меньшей степени.

Заключение

В результате данного исследования были сопоставлены составы легколетучих фракций копченых полуфабрикатов мойвы, обработанных коптильным гелем и дымовоздушной смесью, направляемых на производство консервов.

После насыщения свободного пространства над пробами сигналы при нагрузке сенсоров равновесной газовой фазой возрастают до 3 раз. Однако принципиальных отличий в характере влияния разных способов обработки полуфабрикатов мойвы не установлено.

Для естественных условий формирования запаха проб мойвы и при предварительном концентрировании их в равновесной газовой фазе качественный и количественный составы ароматов отличаются. Содержание соединений в образце, обработанном коптильным гелем, больше, чем в мороженой мойве и образце, обработанном дымовоздушной смесью. Для насыщенных паров установлено, что по трем параметрам (вкладам в сорбцию сенсоров 1, 3 и 8) составы проб, обработанных дымовоздушной смесью и коптильным гелем, ближе между собой, чем к составу мороженой мойвы. Сенсоры 5, 6 и 7 не различают запах всех рассматриваемых проб, а значит, реагируют на летучие соединения мойвы. Сенсор 4 отражает схожесть показателей влажности мороженой мойвы и мойвы, обработанной коптильным гелем.

В результате проведенного корреляционного анализа определены соответствия полученных химических проб и установлено, что химические составы проб полуфабрикатов мойвы, обработанных дымовоздушной смесью и коптильным гелем, коррелируют в максимальной степени. Однако следует сделать вывод о том, что обработка дымовоздушной смесью полуфабрикатов мойвы в большей степени изменяет состав легколетучей фракции по сравнению с использованием коптильного геля.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

- Аллойрова Ю. В. Совершенствование технологии рыбных консервов из мойвы: расширение ассортимента, применение копильного геля, повышение качества : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.04. Мурманск, 2020. 212 с. EDN: ACUEUU.
- Головкова Д. О. Сенсорная аналитическая система "электронный нос" для анализа качества пищевых продуктов // Наука молодых – будущее России : сб. науч. ст. 6-й Междунар. науч. конф. перспективных разработок молодых ученых, Курск, 9–10 декабря 2021 г. Курск : Юго-Западный гос. ун-т, 2021. Т. 4. С. 153–155. EDN: DIFVUA.
- Козырев И. А., Батаева Д. С., Насонова В. В. Мультисенсорная система "электронный нос" для определения качества мясных продуктов в процессе хранения // Пищевые системы. 2021. Т. 4, № 3S. С. 142–147. DOI: <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2021-4-3s-142-147>. EDN: KZTNOT.
- Кучменко Т. А., Лисицкая Р. П. Применение химических сенсоров в технологическом контроле: формирование аромата кондитерских масс // Журнал аналитической химии. 2021в. Т. 76, № 7. С. 648–659. DOI: <https://doi.org/10.31857/s0044450221070070>. EDN: NXKKTF.
- Кучменко Т. А., Умарханов Р. У., Корнехо Т. Х. Изучение сорбционных свойств карбоксилированных углеродных нанотрубок на пьезомикровесах OAB-типа // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021б. Т. 21, № 3. С. 336–346. DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3467>. EDN: YZGYPT.
- Кучменко Т. А., Умарханов Р. У., Менжулина Д. А. Биогидроксипатит – новая фаза для селективного микровзвешивания паров органических соединений – маркеров воспаления в носовой слизи телят и человека. Сообщение 1. Сорбция в модельных системах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021а. Т. 21, № 2. С. 142–152. DOI: [10.17308/sorpchrom.2021.21/3348](https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3348). EDN: HDUKYU.
- Кучменко Т. А., Чернышева С. Е. Идентификация моноэтаноламина в воздухе с применением двух сенсоров на основе микрофазы фторида калия // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2015. № 4 (66). С. 135–139. EDN: VKDSVB.
- Кучменко Т. А., Шуба А. А., Тюркин И. А., Битюкова В. В. Оценка состояния биологических проб по составу равновесной газовой фазы с применением мультисенсорной системы // Журнал аналитической химии. 2014. Т. 69, № 5. С. 534–543. DOI: <https://doi.org/10.7868/s0044450214050077>. EDN: RYCGPZ.
- Barea-Ramos J. D., Santos J. P., Lozano J., Rodríguez M. J. [et al.]. Detection of aroma profile in Spanish rice paella during socarrat formation by electronic nose and sensory panel // Chemosensors. 2023. Vol. 11, Iss. 6. Article number: 342. DOI: <https://doi.org/10.3390/chemosensors11060342>.
- Byrd K. A., Shieh J., Mork S., Pincus L. [et al.]. Fish and fish-based products for nutrition and health in the first 1000 days: A systematic review of the evidence from low and middle-income countries // Advances in Nutrition. 2022. Vol. 13, Iss. 6. P. 2458–2487. DOI: <https://doi.org/10.1093/advances/nmac102>.
- Du H., Chen Q., Liu Q., Wang Y. [et al.]. Evaluation of flavor characteristics of bacon smoked with different woodchips by HS-SPME-GC-MS combined with an electronic tongue and electronic nose // Meat Science. 2021. Vol. 182. Article number: 108626. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2021.108626>.
- Huang X.-H., Qi L.-B., Fu B.-S., Chen Z.-H. [et al.]. Flavor formation in different production steps during the processing of cold-smoked Spanish mackerel // Food Chemistry. 2019. Vol. 286. P. 241–249. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.01.211>.
- Kuchmenko T. A., Umarkhanov R. U., Grazhulene S. S., Zaglyadova S. V. [et al.]. Microstructural investigations of sorption layers in mass-sensitive sensors for the detection of nitrogen-containing compounds // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2014. Vol. 8, Iss. 2. P. 312–320. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1027451014020372>.
- Kuchmenko T. A. Electronic nose based on nanoweights, expectation and reality // Pure and Applied Chemistry. 2017. Vol. 89, Iss. 10. P. 1587–1601. DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2016-1108>.
- Tan J., Xu J. Applications of electronic nose (e-nose) and electronic tongue (e-tongue) in food quality-related properties determination: A review // Artificial Intelligence in Agriculture. 2020. Vol. 4. P. 104–115. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aiaa.2020.06.003>.
- Tian H., Shen Y., Yu H., Chen C. Aroma features of honey measured by sensory evaluation, gas chromatography-mass spectrometry, and electronic nose // International Journal of Food Properties. 2018. Vol. 21, Iss. 1. P. 1755–1768. DOI: <https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1213744>.
- Tümerkan E. T. A. Investigations of the polycyclic aromatic hydrocarbon and elemental profile of smoked fish // Molecules. 2022. Vol. 27, Iss. 20. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27207015>.
- Wang R., Liang M., Zhang Z., Wu Y. [et al.]. Comparison of flavor profile relationship of soy sauce under different storage conditions // Foods. 2023. Vol. 12, Iss. 14. Article number: 2707. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods12142707>.
- Xin X., Bissett A., Wang J., Gan A. [et al.]. Production of liquid smoke using fluidised-bed fast pyrolysis and its application to green lipped mussel meat // Food Control. 2021а. Vol. 124. Article number: 107874. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.107874>.

- Xin X., Dell K., Udugama I. A., Young B. R. [et al.]. Transforming biomass pyrolysis technologies to produce liquid smoke food flavouring // *Journal of Cleaner Production*. 2021б. Vol. 294. Article number: 125368. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125368>.
- Yin X., Wen R., Sun F., Wang Y. [et al.]. Collaborative analysis on differences in volatile compounds of Harbin red sausages smoked with different types of woodchips based on gas chromatography – mass spectrometry combined with electronic nose // *LWT*. 2021. Vol. 143. Article number: 111144. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111144>.

References

- Alloyarova, Yu. V. 2020. Improving the technology of canned fish from capelin: Expanding the range, using smoking gel, improving quality. Ph.D. Thesis. Murmansk. EDN: ACUEUU. (In Russ.)
- Golovkova, D. O. 2021. Sensory analytical system "electronic nose" for food quality analysis. In coll. articles of the 6th International scientific conference of promising developments of young scientists *Science of the young – the future of Russia*, Kursk, Vol. 4, pp. 153–155. EDN: DIFVUA. (In Russ.)
- Kozyrev, I. A., Nasonova, V. V., Bataeva, D. S. 2021. Multisensor system "electronic nose" for determining the quality of meat products during storage. *Food Systems*, 4(3S), pp. 142–147. DOI: <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2021-4-3s-142-147>. EDN: KZTNOT. (In Russ.)
- Kuchmenko, T. A., Lisitskaya, R. P. 2021в. The use of chemical sensors in technological control: The formation of the aroma of confectionery masses. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 76(7), pp. 648–659. DOI: <https://doi.org/10.31857/s0044450221070070>. EDN: NXKKTf. (In Russ.)
- Kuchmenko, T. A., Umarchanov, R. U., Kornekho, T. Kh. 2021б. Studying the sorption properties of carboxylated carbon nanotubes on OAB-type piezomicrobalances. *Sorption and Chromatographic Processes*, 21(3), pp. 336–346. DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3467>. EDN: YZGYPT. (In Russ.)
- Kuchmenko, T. A., Umarchanov, R. U., Menzhulina, D. A. 2021а. Biohydroxyapatite is a new phase for selective microbalancing of vapors of organic compounds – markers of inflammation in the nasal mucus of calves and humans. Communication 1. Sorption in model systems. *Sorption and Chromatographic Processes*, 21(2), pp. 142–152. DOI: [10.17308/sorpchrom.2021.21/3348](https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3348). EDN: HDUKYU. (In Russ.)
- Kuchmenko, T. A., Chernysheva, S. E. 2015. Identification of monoethanolamine in the air using two sensors based on the microphase of potassium fluoride. *Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies*, 4(66), pp. 135–139. EDN: VKDSVB. (In Russ.)
- Kuchmenko, T. A., Shuba, A. A., Tyurkin, I. A., Bitukova, V. V. 2014. Evaluation of the state of biological samples by the composition of the equilibrium gas phase using a multisensor system. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 69(5), pp. 534–543. DOI: <https://doi.org/10.7868/s0044450214050077>. EDN: RYCGPZ. (In Russ.)
- Barea-Ramos, J. D., Santos, J. P., Lozano, J., Rodríguez, M. J. et al. 2023. Detection of aroma profile in Spanish rice paella during socarrat formation by electronic nose and sensory panel. *Chemosensors*, 11(6). Article number: 342. DOI: <https://doi.org/10.3390/chemosensors11060342>.
- Byrd, K. A., Shieh, J., Mork, S., Pincus, L. et al. 2022. Fish and fish-based products for nutrition and health in the first 1000 days: A systematic review of the evidence from low and middle-income countries. *Advances in Nutrition*, 13(6), pp. 2458–2487. DOI: <https://doi.org/10.1093/advances/nmac102>.
- Du, H., Chen, Q., Liu, Q., Wang, Y. et al. 2021. Evaluation of flavor characteristics of bacon smoked with different woodchips by HS-SPME-GC-MS combined with an electronic tongue and electronic nose. *Meat Science*, 182. Article number: 108626. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2021.108626>.
- Huang, X.-H., Qi, L.-B., Fu, B.-S., Chen, Z.-H. et al. 2019. Flavor formation in different production steps during the processing of cold-smoked Spanish mackerel. *Food Chemistry*, 286, pp. 241–249. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.01.211>.
- Kuchmenko, T. A., Umarchanov, R. U., Grazhulene, S. S., Zaglyadova, S. V. et al. 2014. Microstructural investigations of sorption layers in mass-sensitive sensors for the detection of nitrogen-containing compounds. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 8(2), pp. 312–320. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1027451014020372>.
- Kuchmenko, T. A. 2017. Electronic nose based on nanoweights, expectation and reality. *Pure and Applied Chemistry*, 89(10), pp. 1587–1601. DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2016-1108>.
- Tan, J., Xu, J. 2020. Applications of electronic nose (e-nose) and electronic tongue (e-tongue) in food quality-related properties determination: A review. *Artificial Intelligence in Agriculture*, 4, pp. 104–115. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aiia.2020.06.003>.
- Tian, H., Shen, Y., Yu, H., Chen, C. 2018. Aroma features of honey measured by sensory evaluation, gas chromatography-mass spectrometry, and electronic nose. *International Journal of Food Properties*, 21(1), pp. 1755–1768. DOI: <https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1213744>.

- Tümerkan, E. T. A. 2022. Investigations of the polycyclic aromatic hydrocarbon and elemental profile of smoked fish. *Molecules*, 27(20). DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27207015>.
- Wang, R., Liang, M., Zhang, Z., Wu, Y. et al. 2023. Comparison of flavor profile relationship of soy sauce under different storage conditions. *Foods*, 12(14). Article number: 2707. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods12142707>.
- Xin, X., Bissett, A., Wang, J., Gan, A. et al. 2021a. Production of liquid smoke using fluidised-bed fast pyrolysis and its application to green lipped mussel meat. *Food Control*, 124. Article number: 107874. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.107874>.
- Xin, X., Dell, K., Udugama, I. A., Young, B. R. et al. 2021b. Transforming biomass pyrolysis technologies to produce liquid smoke food flavouring. *Journal of Cleaner Production*, 294. Article number: 125368. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125368>.
- Yin, X., Wen, R., Sun, F., Wang, Y. et al. 2021. Collaborative analysis on differences in volatile compounds of Harbin red sausages smoked with different types of woodchips based on gas chromatography – mass spectrometry combined with electronic nose. *LWT*, 143. Article number: 111144. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111144>.

Сведения об авторах

Аллойрова Юлия Витальевна – ул. Спортивная, 13, г. Мурманск, Россия, 183010;
Мурманский арктический университет, канд. техн. наук, мл. науч. сотрудник;
e-mail: alloyarovayuv@mstu.edu.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3924-5887>

Yuliya V. Alloyarova – 13 Sportivnaya Str., Murmansk, Russia, 183010;
Murmansk Arctic University, Cand. Sci. (Engineering), Junior Research Scientist;
e-mail: alloyarovayuv@mstu.edu.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3924-5887>