

УДК 597.554

ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ОХЛАЖДЕННЫХ ГИДРОБИОНТОВ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ХРАНЕНИИ

Куцова А.Е., Шахов С.В., Рудыка Е.А., Косинская К.Ж.-Ф.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж,
e-mail: gruzdov90100@mail.ru

Статья посвящена оценке качества и безопасности рыбы и рыбной продукции. Решение задачи снабжения населения продуктами питания на основе рыбы и морепродуктов вносит важный вклад в обеспечение продовольственной безопасности России. Изучены научно-обоснованные подходы к оценке качества рыбного сырья, в связи с участвовавшими случаями фальсификации импортного рыбного сырья особое значение приобретают научно обоснованные подходы к оценке качества рыбного сырья, его технологической пригодности, обеспечении высоких потребительских оценок и разработки системы контроля качества сырья и выпускаемой продукции. Для оценки качества продукции очень удобным, быстрым и простым является органолептический (сенсорный) метод. По результатам предварительных испытаний было установлено минимально достаточное число сенсоров в матрице и подобраны модификаторы их электродов для установления первых признаков порчи. Использование мультисенсорной системы «Пьезоэлектронный нос» для оценки качества и безопасности рыбы и рыбной продукции позволяет быстро и точно обнаружить признаки ранней порчи рыбы, рыбных изделий. По форме фигуры «визуального отпечатка» максимальных откликов всех сенсоров в массиве возможно быстро и точно установить различия в химическом составе равновесной газовой фазы над пробами.

Ключевые слова: рыбное сырье, стандарт, отклонение, электронный нос

EXPRESS ASSESSMENT OF THE QUALITY OF CHILLED AQUATIC ORGANISMS DURING LONG-TERM STORAGE

Shakhov S.V., Kutsova A.E., Rudyka E.A., Kosinskaya K.Z.-F.

Voronezh state University of engineering technologies, Voronezh, e-mail: gruzdov90100@mail.ru

The article is devoted to assessing the quality and safety of fish and fish products. Solving the problem of supplying the population with food products based on fish and seafood makes an important contribution to ensuring Russia's food security. Scientifically based approaches to assessing the quality of fish raw materials are studied. In connection with the increasing incidence of falsification of imported fish raw materials, scientifically based approaches to assessing the quality of fish raw materials, their technological suitability, ensuring high consumer assessments and developing a quality control system for raw materials and products are of particular importance. To assess the quality of products is very convenient, quick and simple is organoleptic (sensory) method. According to the results of preliminary tests, the minimum sufficient number of sensors in the matrix was established and modifiers of their electrodes were selected to establish the first signs of damage. Using the e-nose multisensor system to assess the quality and safety of fish and fish products allows you to quickly and accurately detect signs of early spoilage of fish and fish products. According to the shape of the "visual imprint" figure of the maximum responses of all sensors in the array, it is possible to quickly and accurately determine the differences in the chemical composition of the equilibrium gas phase above the samples.

Keywords: fish raw materials, the standard deviation, the e-nose

Рыба и морепродукты являются важнейшими компонентами пищи человека поскольку представляют собой доступные источники белков, жиров, минеральных веществ, а также содержат такие физиологически важные элементы, как калий, кальций, магний, железо, фосфор и комплекс витаминов, необходимых для организма человека.

Один из главных факторов безопасного потребления рыбы – объективная оценка степени ее пригодности, в основе которой лежат как органолептические, так и физико-химические методы. Органолептический метод использует сенсорные рецепторы человека для оценки вкуса, запаха и цвета продукта. Он требует наличия высококвалифицированных дегустаторов и носит достаточно субъективный характер.

При использовании физико-химических методов необходимы: достаточное количество времени, дорогостоящее оборудование и химические реактивы, работа опытных специалистов [1–3]. В связи с этим особую актуальность приобретает создание портативных приборов для оперативного определения (экспресс – контроля) степени пригодности рыбы к употреблению в пищу и при этом доступных для потребителя.

В целях оценки качества и безопасности рыбы и рыбной продукции предлагается использовать мультисенсорную систему «электронный нос», которая способна объективно и непрерывно оценивать свежесть и качество или идентифицировать рыбные продукты [4–6].

Для исследования нами была выбрана форель озерная, выловленная в Павловском

рыбхозе Воронежской области в осенний период лова.

Для проведения испытаний было определено несколько точек контроля:

Проба 1 – филе форели свежее (нулевая точка);

Проба 2 – филе, хранение в холодильнике при 4°C (4 суток);

Проба 3 – филе, хранение в холодильнике при 4°C (14 суток).

Для оценки качества гидробионтов использовали мультисенсорную систему «Пьезоэлектронный нос», матрицу которого формировали из 8 пьезорезонаторов, электроды которых предварительно модифицировали пленками сорбентов, для чего растворы полиэтиленгликольадипината, поливинилпирролидона, пчелиного воска, эфира 18–краун-6, родамина 6Ж, апиэтонаN, пчелиного клея с Fe³⁺, тритона X-100 наносили на тензочувствительную область пьезокварцевых резонаторов так, чтобы масса пленок после сушки составляла 10 – 15 мкг, отклики отдельных сенсоров фиксировали в течение 60 с и формировали в виде суммарного сигнала в кинетический «визуальный отпечаток», который сопоставляли в программном обеспечении прибора с «визуальным отпечатком» для стандарта, сравнивали площади и форму фигур, при относительном различии их менее 20 % делали вывод об идентичности состава анализируемой пробы и соответствующего стандарта, при различии более 20 % считали различия в составе проб значимыми из-за нарушения технологии изготовления или протекания порчи.

При подготовке к анализу средние пробы массой 10,0 г помещали в стерильный стеклянный пробоотборник, выдерживали при комнатной температуре 20±1°C в герметичном сосуде с полимерной мягкой мембраной. Отбирали индивидуальным шприцем 3 см³ равновесной газовой фазы (не затрагивая образец) и вводили в ячейку детектирования. Проба характеризовалась высоким содержанием легколетучих веществ в равновесной газовой фазе (РГФ) без нагревания (температура воздуха в лаборатории (20±1) °C, фон массива сенсоров от 30 до 50 Гц·с).

Для модификации электродов пьезокварцевых резонаторов АТ-среза с базовой частотой колебаний 10 МГц применяли этанольные растворы полиэтиленгликольадипината (ПЭГА), поливинилпирролидона (ПВП), родамина 6Ж (R-6G), пчелиного клея с Fe³⁺ (ПчКсFe³⁺).

По результатам предварительных испытаний было установлено минимальное достаточное число сенсоров в матрице (4) и подобраны модификаторы их электродов для установления первых признаков порчи (появление азот-, серосодержащих легколетучих соединений, кислот). Тонкие пленки сорбентов формировали нанесением микрошприцем их растворов на тензочувствительную область пьезокварцевых резонаторов. При выборе покрытий электродов учитывали необходимость определения веществ, свидетельствующих как о ранней порче изделий, так и определяющих аромат свежего изделия. Избыток растворителя удаляли в сушильном шкафу в течение 15–20 мин при температуре не выше 40 °C.

Пробы равновесной газовой фазы исследуемых образцов, объемом 2 см³ поочередно вводили шприцем в закрытую ячейку детектирования через входной патрубок.

При диффузии легколетучих веществ в околосенсорное пространство ячейки детектирования и их адсорбции на пленке изменялась частота колебаний сенсора, отклик которого регистрировался микропроцессором и передавался на компьютер.

Регенерация сенсора (полное восстановление начальной частоты колебаний) производилась осушенным лабораторным воздухом, подающимся в ячейку с помощью компрессора в течение 10 – 30 с. Для установления различий в составе и содержании легколетучих соединений в равновесной газовой фазе над образцами филе форели при хранении в холодильной камере при +4 °C, сравним величины максимальных откликов сенсоров в массе и площади «визуального отпечатка» максимумов откликов (табл. 1).

Интенсивность запаха проб мяса рыбы в процессе хранения с нулевого по 14-й дни хранения изменяется с различной скоростью (рис. 1).

Таблица 1

Средние отклики сенсоров (±1, Гц) и площадь «визуального отпечатка» сигналов сенсоров в РГФ над пробами (S_Σ ± 30, Гц·с)

Пробы	S1 – ПВП	S2 – ПчК	S3 – 18К6	S4 – БК3	S5 – ПЭКсК	S6 – ПЭГ 2000	S7 – Tween	S8 – ТОФО	S _Σ , Гц·с
Проба 1	20	7	15	7	13	10	19	11	420
Проба 2	20	5	12	5	14	9	18	6	285
Проба 3	17	7	15	6	14	10	20	11	405

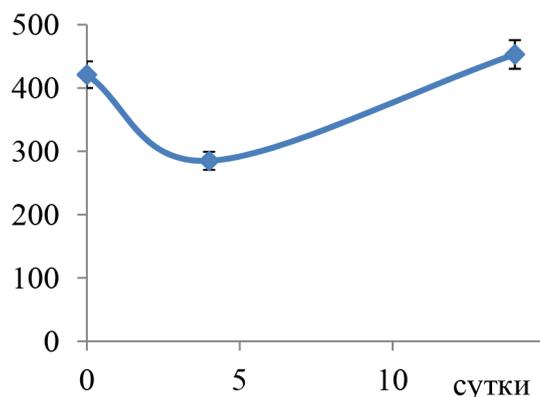
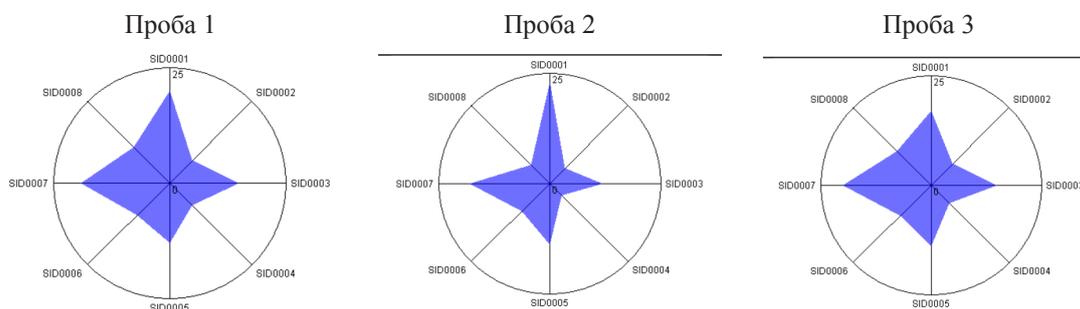


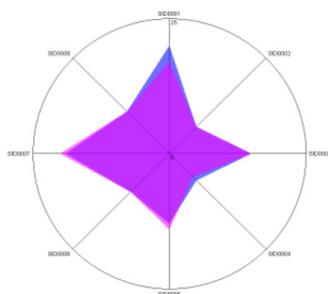
Рис. 1. Изменение интегрального количественного показателя ($S_{\Sigma, \sigma}$, Гц) с в разных точках контроля для проб мяса рыбы при хранении в холодильной камере

В первые трое суток хранения наблюдается выветривание запаха рыбы за счет естественных процессов старения мяса. Далее происходит накопление летучих соединений за счет процессов порчи. Но к 14 суткам хранения не установлено критичности таких изменений по величине

обобщенного показателя – площади «визуальных отпечатков». Потому что ее величину могут определять разные по природе соединения. Более детальную информацию можно получить, сопоставляя количественные и качественные характеристики (рис. 2, табл. 2 и 3).



Филе. Сравнение 1-я точка контроля (синий) и 3-я (розовый) общая площадь (фиолетовый)



Площадь «визуального отпечатка»:	
базовое измерение	420,73
сравниваемое измерение	404,82
Абсолютная разность площадей:	15,91
Относительная разность площадей:	3,78%

Рис. 2. «Визуальные отпечатки» максимальных сигналов сенсоров в РФФ над пробами филе форели. По осям указаны: по круговой оси – номера сенсоров в массиве; по вертикали – максимальные отклики сенсоров в определенный момент времени измерения (ΔF_{max} , Гц).

Проследить изменения в количественном составе запаха проб можно по относительному содержанию основных классов легколетучих соединений, оцененному методом нормировки (табл. 2).

К 14 суткам хранения уменьшается в пробе свободная влага; растёт содержание кетонов, серосодержащих соединений, стабильна доля кислот. Т.е. на 4 сутки фиксируются первые признаки прокисания, а к 14 суткам

Таблица 2

Относительное содержание компонентов в пробах, $\omega (\pm 2)$ % масс.

Пробы	S1 – ПВП	S2 – ПчК	S3 – 18к6	S4 – БКЗ	S5 – ПЭКск	S6 – ПЭГ2000	S7 – Tween	S8 – ТОФО
	Влага свободная	Кетоны, спирты	Кислоты, спирты, кетоны	амины	Амины, другие	спирты	кислоты	Аромат, S
Проба 1	19,6	6,9	14,7	6,9	12,7	9,8	18,6	10,8
Проба 2	22,5*	5,6	13,5	5,6	15,7	10,1	20,2	6,7
Проба 3	17,0	7,0	15,0	6,0	14,0	10,0	20,0	11,0

* выделены параметры, значимо отличающиеся от исходной точки контроля.

В разных точках контроля для проб отмечается различная степень отклонения от исходного состояния. На 4 сутки хранения состав количественно изменился на 70% от исходного, а к 14 суткам – на 50%. Так на 4-е сутки уменьшается содержание кетонов, спиртов, а увеличивается содержание свободной воды, кислот, аминов. Увеличение содержания этих веществ меньше, чем уменьшение, поэтому по общему показателю микровзвешивания фиксируется уменьшение доли летучих соединений.

добавляется деструкция белков, окисление жира.

Проследить изменения в качественном составе РГФ над пробами и появление/исчезновение соединений легколетучей фракции позволяет параметр $A_{i/j}$, показывающий постоянство соотношения концентраций отдельных классов легколетучих соединений в РГФ (табл. 3).

Установлены изменения качественного состава как на 4, так и на 14-е сутки хранения.

Таблица 3

Соотношение сигналов нескольких сенсоров в матрице для тестируемых проб ($\pm 0,02$)

Дата контроля	Пчк/ПВП	Твин/ПВП	ТОФО/ПВП	Твин/ПЭГ-2000	БКЗ/Твин	ДЦГ18К6/ПЭГ-2000	БКЗ/18к6	БКЗ/ПЭГСк	ПЭГСк/ТОФО
№ сенсоров	2/1	7/1	8/1	7/6	4/7	3/6	4/3	4/5	5/8
Проба 1	0,35	0,95	0,55	1,90	0,37	1,50	0,47	0,54	1,18
Проба 2	0,25*	0,90	0,30	2,00	0,28	1,33	0,42	0,36	2,33
Проба 3	0,41	1,18	0,65	2,00	0,30	1,50	0,40	0,43	1,27

* выделены значения для проб, статистически надежно отличающиеся от стандарта.

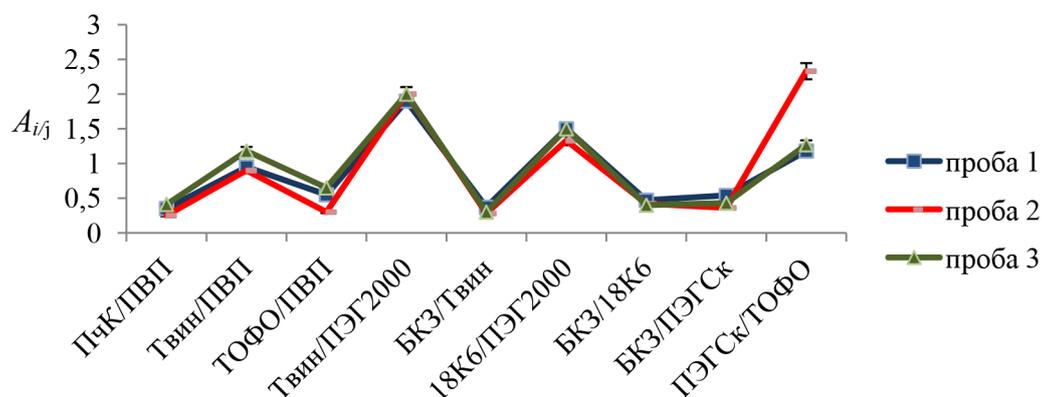


Рис. 3. Спектры качественных параметров для проб мяса в разных точках контроля

Формы спектров идентификационных параметров (рис. 3) для всех точек мониторинга над состоянием филе тождественны друг другу, и не критично отличаются. Изменения в запахе на 4-е сутки могут быть не зафиксированы даже опытными дегустаторами, потому что отражают, прежде всего, уменьшение интенсивности запаха. При этом повышение содержания новых соединений слишком мало. Для 14 суток хранения изменения состава заметны, но на фоне подсыхания рыбы фиксируются менее критично и могут оцениваться органолептически, также по критериям не значительного ухудшения состояния.

Таким образом, использование мультисенсорной системы «Пьезоэлектронный нос» для оценки качества и безопасности гидробионтов позволяет:

– быстро и точно обнаружить легколетучие азот-, серосодержащие соединения, образующиеся в результате порчи рыбы, рыбных изделий за счет применения различных комбинаций восьми разнородных пленок сорбентов;

– установить присутствие новых или изменение концентрации легколетучих соединений, вследствие изменения технологии

изготовления, условий хранения и качества вводимых ароматформирующих добавок;

– повысить экспрессность определения – время анализа не превышает 15–20 минут;

– исключить субъективность в оценке результатов измерения, сохранять протокол измерений и принятия решения.

Список литературы

1. Казакова Е.С. Сенсорный анализ продовольственных товаров. – Кинель: РИЦ СГСХА, 2012. – 120 с.
2. Алтухова Е.В., Калач Е.В., Дворянинова О.П. Инструментальная оценка качества рыбного сырья // Международный журнал экспериментального образования. – 2011. – № 8. – С. 326–327.
3. Ghasemi-Varnamkhasti M., Mohtasebi S.S., Siadat M. Biomimetic-based odour and taste sensing systems to food quality and safety characterization. An overview on basic principles and recent achievements // Journal of food Engineering. – 2010. – P. 337 – 387.
4. Parkes G., Young J.A., Walmsley S.F. et al. Behind the signs – a global review of fish sustainability information schemes // Reviews in Fisheries Science. – 2010. – P. 344–356.
5. Перешивкина Е.Ю. Экспресс-контроль качества рыбных продуктов / Е.Ю. Перешивкина, О.П. Дворянинова, Е.В. Калач, А.В. Соколов // Международный студенческий научный вестник. – 2015. – № 3 (часть 3). – С. 342.
6. Дворянинова О.П., Калач Е.В., Соколов А.В. // Международный студенческий научный вестник. – 2015. – № 3–3. – С. 342.