

УДК 543.68:663.916

ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ ФОРМИРОВАНИЯ АРОМАТА ШОКОЛАДНОЙ ГЛАЗУРИ

© 2024 г. Т. А. Кучменко^{a,*}, Р. П. Лисицкая^b

^aВоронежский государственный университет инженерных технологий
просп. Революции, 19, Воронеж, 394000, Россия

^bВоенно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина
ул. Старых Большевиков, 54а, Воронеж, 394064, Россия

*E-mail: tak1907@mail.ru

Поступила в редакцию 25.03.2024 г.

После доработки 25.05.2024 г.

Принята к публикации 27.05.2024 г.

Показана возможность контроля динамики формирования аромата шоколадной глазури при коншировании с применением системы искусственного обоняния на основе “электронного носа” с модифицированными полимерами газовыми пьезосенсорами. Образцы отбирали на реальном производстве и осуществляли их обязательный контроль по стандартным свойствам по ходу технологического процесса конширования шоколадной глазури. Оцифровку и объективный контроль процесса развития и созревания аромата шоколадной глазури проводили по матрице данных (регистрируемым и расчетным сигналам) массива пьезосенсоров. Предварительно оптимизирован массив сенсоров, отклики которых коррелируют с отдельными физико-химическими показателями качества полуфабрикатов и готовых изделий. Проведена корреляция результатов сенсорометрического анализа и физико-химических показателей качества кондитерской глазури. Выбраны информативные сенсоры, отклики которых позволяют выполнять экспресс-оценку стандартных характеристик — влажности (по сигналу сенсора на основе краун-эфира со степенью корреляции Пирсона $R = 0.91$), кислотности (по сигналам сенсора на основе Твин-40 со степенью корреляции Пирсона $R = 0.90–0.91$). Наиболее ценную информацию дает контроль уменьшения содержания нелетучих соединений — общего содержания сахаров при коншировании по сигналам сенсора на основе Тритона X-100 (со степенью корреляции Пирсона $R = 0.89$). В качестве критерия воспроизводимости качественного и количественного состава предложена новая цифровая характеристика аромата — набор параметров бинарной чувствительности сенсоров “электронного носа”, а также разработан новый способ хемометрической обработки наборов данных для объектов анализа. Показана возможность внедрения в производство “электронного носа” для технологического контроля соблюдения и оптимизации рецептур, процесса конширования шоколадной глазури по физико-химическим показателям и цифровой характеристики наиболее нестабильного свойства — аромата, объективной и воспроизводимой оценки качества кондитерских изделий.

Ключевые слова: анализ, контроль производства, “электронный нос”, химические пьезосенсоры, оцифровка аромата, конширование глазури, кондитерские изделия.

DOI: 10.31857/S0044450224110118, EDN: swjwbk

Объективизацию и повышение качества изделий на современном этапе развития промышленных производств связывают с возможностью замены сенсорных систем человека машинными (имитационными). Среди всех пищевых продуктов наиболее ароматозависимыми являются кондитерские изделия, которые должны быть стабильно узнаваемыми,

гармоничными и мягко воздействующими на сенсорные ощущения человека с возбуждением положительных эмоций. Аромат кондитерских шоколадных изделий формируется множеством индивидуальных химических соединений, которые создают органолептический образ продукта, узнаваемый потребителями. При этом одни ароматические вещества образуются

непосредственно в технологическом процессе (на стадиях термической обработки, конширования), другие вносятся в изделие с основными сырьевыми компонентами (какао-порошок, какао-масло, молоко, сахар, орехи и др.). Среди летучих веществ, составляющих аромат шоколада, нет компонентов с отчетливым аутентичным ему запахом, так как аромат этого продукта формируется из большого числа веществ, относящихся к разным классам органических соединений [1, 2]. Специфические для шоколада вкус и аромат зависят от природных особенностей различных сортов какао-бобов, степени их ферментации и от технологии их переработки, которая в большей или меньшей степени способствует образованию ароматических веществ, улучшению вкуса готового изделия. Какао содержит в своем составе более 600 ароматических соединений, из которых 46 являются специфическими для аромата какао и не входят в состав других пищевых продуктов. Основные соединения, взаимодействие которых приводит к образованию аромата шоколада, названы предшественниками аромата. Это восстанавливающие (редуцирующие) сахара, аминокислоты, фенольные соединения. Наиболее важными веществами, влияющими на вкусовые и ароматические свойства какао-бобов и шоколада, являются эфирное масло, полифенольные соединения, теобромин и кофеин, а также некоторые продукты распада белковых веществ; дополняют основной аромат диацетил, уксусный альдегид, этиловый спирт, уксусная, пропионовая и масляная кислоты. Фенольные соединения, в том числе и катехины, играют значительную роль в создании вкусовых и ароматических свойств шоколада. Важную роль в формировании аромата шоколада играют три стадии переработки какао-бобов [3]: ферментация, термическая обработка какао-бобов на предприятиях и конширование — конечный процесс обработки шоколадной массы, в результате которого окончательно формируется специфический вкус и аромат.

Актуальным направлением развития методов и средств технологического контроля кондитерского производства является разработка новых средств и способов, которые способствуют оптимизации особенно длительных процессов, предотвращению брака, повышению качества выпускаемой продукции, малозатратных и применяемых в режиме “на месте”, “в точке”. Одним из таких решений на современных производствах может быть внедрение универсального алгоритма оцифровки состава смесей летучих соединений — интегрального, наиболее динамично изменяющегося показателя состояния готового изделия и прибора для его измерения.

Для объективной качественно-количественной оценки летучей фракции аромата

шоколадных изделий и кондитерских масс в процессе производства по методологии искусственного обоняния на основе приборов “электронный нос” предложено применение массива химических пьезосенсоров с разновеликими избирательностью и чувствительностью к отдельным летучим веществам аромата.

Химические сенсоры и их массивы (мультисенсорные или полисенсорные) после предварительного обучения по набору тест-соединений — маркеров, отражающих изменения изделия в процессе конкретного цикла, — широко применяют для оценки качества пищевых продуктов [4–6], в том числе кондитерских изделий [7, 8], пищевого сырья [9–11], контроля технологических процессов кондитерского производства [11, 12].

Цель настоящего исследования — оценка возможности применения системы искусственного обоняния на основе “пьезоэлектронного носа” для контроля формирования аромата шоколадной глазури при коншировании и разработки нового подхода к определению основных физико-химических показателей полуфабрикатов на производстве по цифровой характеристике летучей фракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная часть работы является продолжением исследования [12].

Объекты исследования — пробы шоколадной глазури, в состав которой входят сахарная пудра, какао-порошок, заменитель какао-масла (кокосовое или пальмоядровое масло), ароматизатор “Ванилин”, соевый фосфатидный концентрат (лецитин) [1, 13, 14].

Методы стандартного исследования. Для определения показателей качества глазури в контрольных точках конширования применяли химические и физико-химические методы анализа: рефрактометрию (массовая доля влаги и сухих веществ (%) по ГОСТ 5900-2014 [15]), феррицианидный и поляриметрический методы (содержание редуцирующих веществ и общее содержание сахара (%) по ГОСТ 5903-89 [16]), протолитометрию (титруемая кислотность (K , град) и кислотное число (K , %) по ГОСТ 5898-87 [17]), микрометрический метод (оценка дисперсности массы d , мкм) [18].

Схема технологического процесса. Смешивание рецептурных компонентов происходит в универсальных турбоконшмашинах Macintyre фирмы Ladco (Великобритания), которые служат одновременно смесителем, измельчителем рецептурных компонентов и коншем. В них температура массы достигает 60°C. Общая продолжительность процесса 10–12 ч. Через 7–8 ч конширования, когда дисперсность массы достигает

35 мкм, добавляют лецитин. За 30 мин до завершения процесса в полученную массу добавляют ванилин и другие ароматизаторы.

Процесс конширования разделили на временные промежутки, в каждом из которых отбирали пробы массой 10–15 г. Контрольные точки при коншировании (время, ч) для проведения сенсорометрического и физико-химического анализа выбрали произвольно для объективной оценки динамики изменения физико-химических показателей и формирования аромата кондитерской глазури: через 2.0, 3.5, 5.0, 6.5, 8.0, 9.5 ч от начала процесса.

Сенсорный анализ аромата. Из средней пробы навеску шоколадной глазури массой 3.0–4.0 г помещали в стеклянный маркированный бюкс с притертой полиуретановой крышкой. После насыщения газовой фазы парами продукта отбирали индивидуальным шприцем постоянный объем равновесной газовой фазы (РГФ) 3 см³, пробу инжестировали в закрытую ячейку детектирования. Отклик массива сенсоров регистрировали с шагом 5 с в течение 120 с и обрабатывали с применением программного обеспечения на анализаторе газов МАГ-8 (ООО “Сенсорика – Новые Технологии”, Россия).

Основой детектирующего устройства “электронный нос” является массив химических сенсоров, сформированный из шести пьезокварцевых резонаторов с собственной частотой колебаний $F_0 = 10.0$ МГц, на серебряные электроды которых нанесены тонкие пленки сорбентов: полиэтиленгликоль адипината (ПЭГА), триоктилфосфиноксида (ТОФО), Тритона X-100 (ТХ-100), пчелиного клея (ПчК), дициклогексан-18-краун-6 (18К6) и полиоксиэтилен-(21)-сорбитолмоноолеата, Твин-40 (Tween) массой 10–15 мкг.

Массив химических сенсоров адаптирован к аромату кондитерских полуфабрикатов (шоколадной глазури, кондитерских начинок) [12]. Модификаторы подбирали с учетом природы основных летучих соединений, изменяющихся в ходе определенной технологической стадии (кислоты, спирты, альдегиды, ароматические соединения).

Суммарный сигнал массива получали по интегральному алгоритму обработки сигналов шести сенсоров в виде “визуальных отпечатков” – зависимости изменения частоты колебания сенсора в каждый момент времени относительно базовой частоты от времени измерения: $\Delta F_i = f(\tau, c)$. “Визуальные отпечатки” максимумов строили по максимальным изменениям частот сенсоров в РГФ образцов за время измерения. Они позволяют установить схожесть состава аромата над анализируемыми образцами. Алгоритм считывания сигналов и формирования “визуальных отпечатков”, а также количество

сенсоров в массиве оптимизировали для достижения максимального различия “визуальных отпечатков” для проб-стандартов сырья кондитерского производства (выбраны технологами).

В качестве критериев оценки различия в аромате анализируемых проб выбирали качественные и количественные характеристики откликов массива сенсоров [10]. Качественная характеристика – форма “визуального отпечатка” сигналов сенсоров с характерными распределениями по радиальным осям откликов каждого сенсора в определенный момент времени измерения. Количественная характеристика сигналов пьезокварцевого “электронного носа” – суммарная площадь построенного по сигналам всех сенсоров за полное время измерения “визуального отпечатка” (S , Гц·с), являющаяся оценкой общей интенсивности аромата, пропорциональной концентрации летучих веществ. Все применяемые параметры и аналитические сигналы оценивали на статическую надежность ($n = 4–5$, $P = 0.95$).

Для восстановления свойств химические сенсоры регенерировали в сушильном шкафу при рабочей температуре $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 2–5 мин или продували ячейку детектирования в течение 5–7 мин осушенным воздухом. Модифицированные полимераами сенсоры отличаются высокой устойчивостью пленок без обновления и ухудшения их сорбционных характеристик (возможно проведение 100–150 циклов сорбции/десорбции), потеря пленки по массе после 100 циклов сорбции не превышает 0.5%.

Эксперимент проводили на кондитерской фабрике “Богатырь” (Зеленоград) в производственной лаборатории под контролем технологов. При этом не ставили задачу усложнения алгоритма анализа современными хеометрическими методами обработки данных, учитывали важность обеспечения простоты и экспрессности анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При изготовлении шоколада конширование является самым длительным процессом, в результате которого завершаются все химические реакции между сырьевыми компонентами шоколадной массы и достигаются оптимальные вязкость, дисперсность, формируются специфический вкус, аромат и цвет шоколадного изделия [14, 18].

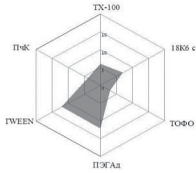
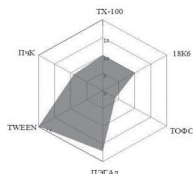
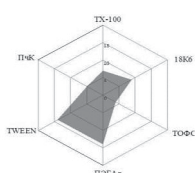
Основная задача исследования – обеспечить достоверные и воспроизводимые результаты оценки качественного и количественного состава аромата шоколадной массы, детектируемого массивом химических сенсоров, с целью объективной оценки стабильности и длительности процесса конширования, а также

воспроизводимости органолептических свойств готовых кондитерских изделий.

Экспериментально изучили влияние продолжительности конширования на формирование аромата кондитерской глазури и изменение физико-химических показателей. Установили, что в процессе конширования изменяется качественный и количественный состав РГФ образцов глазури, что свидетельствует о протекании различных физико-химических процессов. В табл. 1 приведены результаты сенсорометрического анализа РГФ глазури в отдельных контрольных точках.

Суммарное содержание летучих соединений в РГФ над пробами шоколадной массы увеличивается в течение первых 6–7 ч, происходит окисление фенольных соединений, накопление кислот, альдегидов, азотсодержащих соединений и влаги. Далее (после 8 ч конширования) происходит разложение ряда соединений (рис. 1), меняются свойства полуфабриката; на этом этапе вводится ароматизатор. При этом резко изменяется состав именно РГФ, которая обогащается компонентами ароматизатора ванилина. В РГФ уменьшается содержание нативных летучих соединений. И так как сенсоры в массиве подобраны для контроля именно этих соединений, после введения в массу ароматизатора сигналы

Таблица 1. Интегральное взвешивание аромата кондитерской глазури при коншировании ($n = 3$, $P = 0.95$)

Время конширования, ч	Сенсорометрические характеристики	
	“визуальный отпечаток” максимальных откликов массива сенсоров	площадь “визуального отпечатка”, S , Гц·с
2.0		5406 ± 30
6.5		8780 ± 50
9.5		5760 ± 25

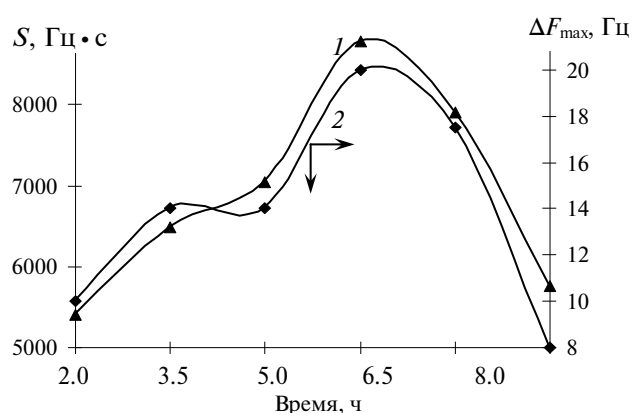


Рис. 1. Скорость изменения полного аромата кондитерской глазури: площади “визуального отпечатка” сигналов массива сенсоров (1), максимальных откликов сенсора на основе пчелиного клея (2).

сенсоров резко уменьшаются и, как следствие, уменьшаются площади интегрального аналитического сигнала массива – “визуального отпечатка” сигналов сенсоров. По сигналам отдельных сенсоров можно более подробно проследить изменение содержания отдельных соединений или их близких по свойствам групп. Так, содержание влаги и спиртов, контролируемое сенсором с пленкой 18K6, повышается в интервале времени 3.5–6.5 ч, что обусловлено интенсивной механической обработкой и физико-химическими процессами, а затем их содержание снижается (рис. 2). Это вызвано конструктивными особенностями турбоконшмашины, вентилирование в которой удаляет влагу из смеси вместе с летучими веществами. Отклики сенсора коррелируют с содержанием влаги в кондитерской глазури, оцениваемой рефрактометрически, с величиной параметра корреляции Пирсона 0.910.

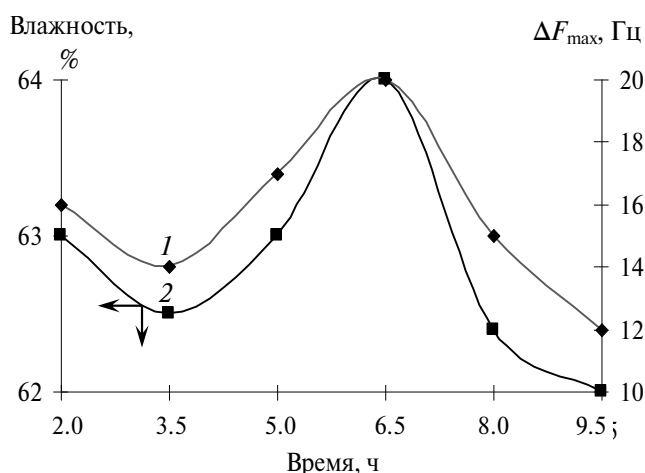


Рис. 2. Изменение аналитических сигналов сенсора на основе дициклогексан-18-краун-6 (1) и влажности кондитерской глазури (2) при коншировании.

Феррицианидным и поляриметрическим методами анализа установили, что количество редуцирующих веществ и общего сахара интенсивно снижается после 5 ч конширования вследствие протекания реакции меланоидинообразования. Скорость и глубина меланоидинообразования зависят от состава взаимодействующих продуктов, соотношения отдельных компонентов, pH среды, температуры, влажности. Образующиеся в реакции термической деградации сахаров и аминокислот и далее при формировании меланоидинов карбонилсодержащие соединения (фурфурол, оксиметилфурфурол, ацетальдегид, изовалериановый альдегид, диацетил и др.) принимают участие в формировании аромата и вкуса готовых изделий [19–21]. Суммарное количество карбонильных соединений фиксируется сенсором с пленкой сорбента TX-100 (рис. 3), отклики которого коррелируют с показателями содержания общего сахара в глазури (поляриметрический метод) с коэффициентом Пирсона $R = 0.890$.

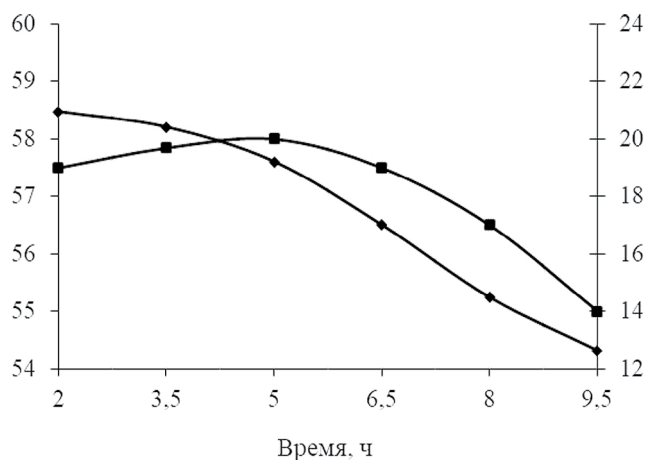


Рис. 3. Изменение общего содержания сахаров (CX, %) (1) и максимальных откликов сенсора на основе Тритона X-100 (2) в процессе конширования кондитерской глазури.

Сахара при коншировании влияют на скорость и полноту полифенольного окисления в ряду превращений [22, 23] (схема 1):

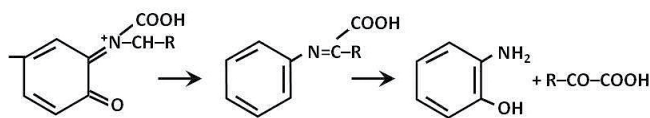


Схема 1. Полифенольное окисление с образованием кетокислот.

В результате перегруппировки и диссоциации из аминокислот образуются так называемые вкусовые вещества — кетокислоты, которые регистрируются преимущественно сенсором на основе Tween. Изменение и абсолютные отклики данного сенсора коррелирует с титруемой кислотностью кондитерской глазури (K , град), значения которой увеличиваются до 6.5 ч, что вызвано процессом перехода связанной уксусной кислоты в шоколадной массе в свободную, а затем снижаются (рис. 4). Параметр корреляции Пирсона R для прогноза кислотности по отклику сенсора на основе Tween равен 0.914.

Так как все сенсоры в массиве “электронного носа” характеризуются перекрестной избирательностью к разным летучим соединениям в РГФ, нельзя говорить об оценке абсолютной корреляции между сигналами отдельных сенсоров и стандартными показателями качества. Однако, учитывая приоритетную реакцию сенсоров на отдельные группы веществ и невысокую селективность отдельных физико-химических методов (рефрактометрия, волюмометрия), оценка линейной связи между двумя переменными является корректной и высокие значения параметров Пирсона подтверждают правильность применяемых подходов, интерпретации результатов и вызывающих их процессов.

В соответствии с полным банком данных “электронного носа” и результатами физико-химического эксперимента установили набор химических сенсоров, отклики которых отражают изменение основных физико-химических показателей качества шоколадной глазури: содержание сухих веществ (влажность) — отклики сенсора на основе 18К6, общее содержание сахара и редуцирующих сахаров — отклики сенсора на основе TX-100, титруемая кислотность — отклики сенсора на основе Tween. В то же время на сенсорах выбранного массива сорбируются

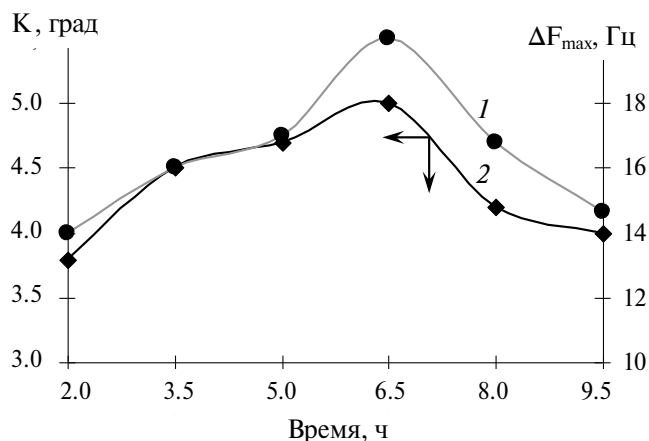


Рис. 4. Изменение аналитических сигналов сенсора на основе Твин-40 (1) и кислотности кондитерской глазури (2) при коншировании.

и другие ароматические соединения над шоколадной массой, поэтому результаты определения физико-химических показателей качества кондитерской глазури, оценки содержания летучих соединений “электронным носом” позволяют сделать вывод о том, что накопление всех нативных ароматических веществ глазури происходит в течение 6.5 ч обработки. Однако рекомендовать это время для конширования в качестве достаточного и сократить данную технологическую стадию нельзя. Все рассмотренные характеристики не отражают еще один важный показатель — дисперсность массы.

Степень дисперсности шоколадных полуфабрикатов является важным показателем качества готовых изделий. От гранулометрического состава зависят реологические характеристики кондитерских масс (эффективная вязкость, пластическая вязкость, текучесть), вкусовые свойства шоколада, а также расход наиболее дорогостоящего рецептурного компонента — какао-масла и добавок поверхностно-активных веществ для снижения вязкости шоколадной массы при сохранении ее качества [24].

Микроскопическим методом контролировали динамику степени дисперсности глазури (d , мкм). Ниже представлено изменение дисперсности кондитерской глазури при коншировании ($n = 3$, $P = 0.95$):

Время, ч	2.0	3.5	5.0	6.5	8.0	9.5
d , мкм	55.0 ± 0.3	48.0 ± 0.3	40.0 ± 0.3	35.3 ± 0.2	31.5 ± 0.2	30.0 ± 0.2

Полученные результаты дают оперативную информацию, которая необходима для регулирования технологического процесса. Оптимальное значение дисперсности шоколадной глазури 30 мкм [1, 18] достигается за 9.5 ч конширования. Это время может быть рекомендовано для завершения процесса приготовления полуфабриката, что позволяет сократить производственный процесс на 1.5 ч и получить шоколадную глазурь хорошего качества.

Сочетание двух быстрых и простых методов анализа — оценки протекания конширования по откликам “электронного носа” и микроскопического метода контроля дисперсности массы позволяет получить полную информацию о правильности направления процесса и существенно сократить временные и другие затраты на внутренний контроль. При этом гарантировано завершение формирования важнейшего потребительского свойства шоколадной глазури — аромата.

Дополнительно по сигналам массива сенсоров можно оценить постоянство интегрального свойства качественно-количественного состава

смеси летучих соединений полуфабрикатов, сырья как на входе в конш, так и на выходе из него. Для оценки постоянства состава смеси летучих соединений готовой шоколадной массы предлагается набор расчетных показателей “электронного носа” как интегральный цифровой показатель (характеристика) аромата (по аналогии с подходом “отпечатков пальцев”). По физико-химическому смыслу расчетные показатели $A(i/j)$ являются характеристиками бинарной чувствительности сенсоров к смеси соединений и рассчитываются как отношение аналитических сигналов двух сенсоров: $A(i/j) = \Delta F_{\max}(i) / \Delta F_{\max}(j)$, где i и j — номера сенсоров в массиве. Ранее [25, 26] неоднократно показано, что минимальные значения этих параметров являются качественными характеристиками отдельных соединений или классов в газовых смесях в методе пьезокварцевого микровзвешивания. Весь набор расчетных параметров идентичен любой двумерной аналитической характеристике смеси соединений (спектры, хроматограммы). Для рассматриваемого массива сенсоров таких параметров 6. Они рассчитаны по максимальным сигналам сенсоров с покрытиями соответственно: 1 — ПчК/18К6; 2 — ПчК/ТХ100; 3 — ПчК/Tween; 4 — 18К6/ТХ-100; 5 — 18К6/Tween; 6 — ТХ-100/Tween.

Спектры бинарной чувствительности сенсоров к компонентам РФГ над шоколадной массой различаются существенно, статистически значимо и отражают изменение состава проб от времени конширования. Значимое изменение параметров и уменьшение идентичности их наборов отражает изменение состава РФГ над пробой (рис. 5, 6).

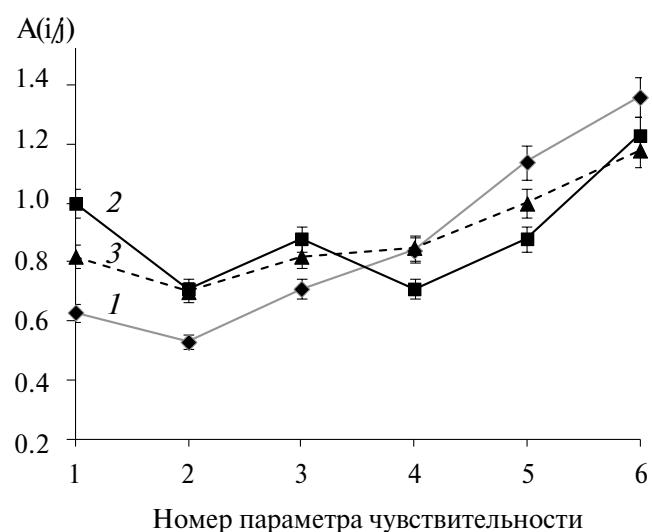


Рис. 5. Спектры бинарной чувствительности массива сенсоров к летучим соединениям шоколадной массы через 2 (1), 3.5 (2) и 5 ч (3) конширования.

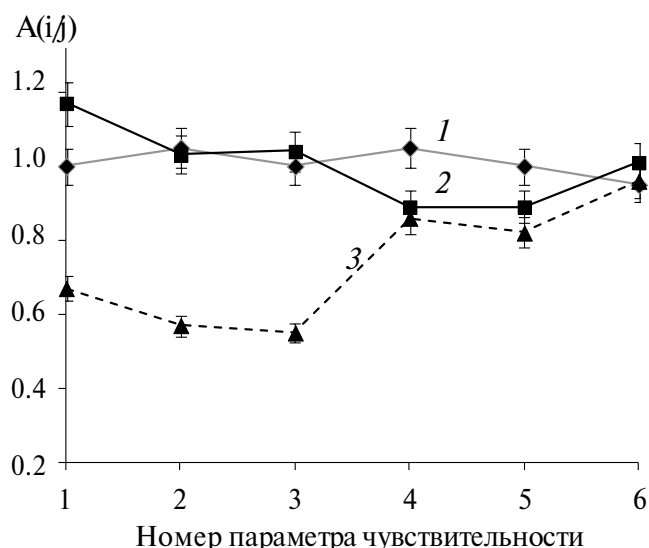


Рис. 6. Спектры бинарной чувствительности массива сенсоров к летучим соединениям шоколадной массы через 6.5 (1), 8.0 (2) и 9.5 ч (3) конширования.

Наиболее резкие изменения состава РГФ над шоколадной массой при коншировании происходят в первые 3–4 ч (рис. 5, линии 1, 2), но не в первые 6–7 ч, как принято считать по стандартным физико-химическим свойствам. Так, за первые 3 ч состав РГФ качественно и количественно изменяется на 80%, далее изменения происходят стабильно на 40–50%. Однако эти изменения в большей степени количественные, чем качественные. В интервале 6–8 ч конширования изменения аромата минимальны (рис. 6, линии 1, 2). Следующее резкое изменение аромата происходит после добавления ароматизаторов, что принципиально меняет спектр (рис. 6, линия 3).

Для оценки качества и постоянства аромата готовой после конширования массы предложено оценивать идентичность круговой диаграммы параметров $A(i/j)$ в основных точках контроля. Можно выделить несколько опорных показателей бинарной чувствительности, которые в готовом изделии отражают содержание в смеси нативных компонентов и ароматизаторов (рис. 7). Параметры 1, 2, 3 отражают вклад и изменения в аромат готовой массы добавок (ванилина). Их численные значения с допуском ± 0.02 ед. определяют изменения в аромате конкретными добавками. При этом параметры 4, 5, 6 отражают смесь формирующих аромат компонентов, образующуюся при коншировании. Именно эти показатели изменяются существенно в течение 2–6.5 ч конширования, а далее остаются постоянными в пределах допустимой вариации.

Фигуры спектров бинарной чувствительности для полуфабриката на заключительной

стадии конширования можно считать цифровыми “отпечатками пальцев” летучих соединений аромата, они могут служить для оценки его воспроизводимости от партии к партии, при замене сырья и добавок. Недостатком предлагаемого подхода является определенная субъективность в оценке идентичности и близости как параметров, так и их наборов.

Предложен новый способ многомерной обработки данных Coloristic для сопоставления набора различных данных, полученных по результатам пьезокварцевого микровзвешивания РГФ над любым образцом. Основы способа изложены в работе [27]. Кратко сущность нового способа хеометрики заключается в том, что внутри выборки сравниваемых образцов и для определенного набора сенсоров расчетным параметрам $A(i/j)$ в зависимости от их численных значений присваивают определенный цвет со стандартными координатами в системе RGB или другими (например, HEX). Для этого применяли ранее обоснованные границы цветового кода [27], которые зависят от метрологических характеристик параметров бинарной чувствительности $A(i/j)$, определяемых природой модификатора на сенсорах и величиной параметра. Далее суммировали цветовые метки всех параметров набора для каждого образца в любом открытом ресурсе визуальной колеровки (например, <https://get-color.ru/>), получали цветовой суммарный код и соответствующую ему цветовую метку координат, характеризующие именно объект и выделяемую им смесь летучих соединений. Для применяемого в данном исследовании набора сенсоров с полимерными хроматографическими фазами и проб, отобранных при коншировании, таблица цветового кодирования составлена для различающих пробы и статистически надежных параметров $A(i/j)$ (табл. 2), которые несколько отличаются от выбранных ранее. Установлено, что даже с учетом

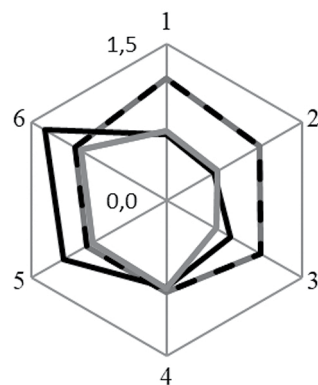


Рис. 7. Диаграмма параметров бинарной чувствительности через 2 (1), 8 (2) и 9.5 ч (3) конширования. По кругу – параметры чувствительности $A(i/j)$.

Таблица 2. Результат цветового кодирования набора параметров бинарной чувствительности массива сенсоров для образцов шоколадной глазури в разное время конширования

Время, ч	Параметр $A(i/j)$						Суммарный цвет	HEX	R	G	B
	ПчК/ 18K6	ПчК/ TX100	ПчК/ ПЭГА	ПчК/ Tween	18K6/ Tween	TX100/ ПЭГА					
2								#A57062	165	112	98
3.5								#BE554E	190	85	78
5								#AB644E	171	100	78
6.5								#C8424E	200	66	78
8								#B11F4E	177	31	78
9.5								#838462	131	132	98

неравномерно изменяющихся границ численных значений параметров суммарный цветовой код проб значительно изменяется для точек 8 и 9.5 ч, при этом для последнего контролируемого времени изменения максимальные, цветовые координаты существенно отличаются от других точек. Такое ранжирование набора расчетных параметров для сенсоров в РФ над пробами в полной мере соответствует достигаемым технологическим критериям шоколадной глазури. Предлагаемый новый способ ранжирования набора данных позволил с достаточной точностью классифицировать образцы сложного химического состава и может характеризоваться признаками универсальности в дополнение к изложенным ранее примерам для других проб и массивов.

С применением системы искусственного обоняния на основе анализатора газов с модифицированными полимерами пьезосенсорами изучена динамика формирования аромата шоколадной глазури при коншировании. Установлена возможность сокращения производственного процесса конширования шоколадной глазури с 11 до 9.5 ч с сохранением хороших показателей качества шоколадных изделий (глазури). Выбраны химические сенсоры, сигналы которых тесно связаны с конкретными физико-химическими показателями качества полуфабриката.

Предложена новая цифровая характеристика аромата — набор параметров бинарной чувствительности сенсоров “электронного носа” — для оценки воспроизводимости качественного и количественного состава глазури. Идентичность цифровых характеристик проб для разного времени технологического цикла можно считать количественным критерием для оценки степени завершения процесса.

На сложном многокомпонентном объекте анализа, тестируемом ограниченным набором сенсоров в массиве, показана возможность быстрого и простого авторского способа хеометрики для матриц данных “электронного носа” — Coloristic.

Показана возможность внедрения анализатора газов “электронный нос” для аналитического контроля физико-химических показателей кондитерской глазури по аромату, соблюдения и оптимизации рецептур, объективной оценки качества кондитерских изделий. Анализ системами искусственного обоняния осуществляется в режиме реального времени, что расширяет возможности и сокращает время, необходимое для принятия технологического решения. Предлагаемый подход позволяет не только заменить дегустатора при оценке наиболее привлекательного для потребителя свойства — аромата, но и оцифровать его, что повышает воспроизводимость этого показателя от партии к партии, обеспечивает единство измерений, а значит, и конкурентоспособность кондитерских изделий конкретных производителей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Воронежского государственного университета инженерных технологий.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубченко А.В. Технология кондитерского производства. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 1999. 432 с.

2. Борисенко А.В., Алексеева Ю.И., Климова С.А. Шоколад – гармония вкуса и аромата // Кондитерское производство. 2003. № 3. С. 20.
3. Маркитанов И.Б. Эффективность и качество шоколадного производства. СПб: Агентство “РДК-принт”, 2002. 176 с.
4. Власов Ю.Г., Ермоленко Ю.Е., Легина А.В., Рудницкая А.М., Колодников В.В. Химические сенсоры и их системы // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 9. С. 900. (Vlasov Y.G., Ermolenko Y.E., Legin A.V., Rudnitskaya A.M., Kolodnikov V.V. Chemical sensors and their systems // J. Anal. Chem. 2010. V. 65. № 9. P. 890.)
5. Minunni M., Tombelli S., Mariotti E., Mascini M. Biosensors as new analytical tool for detection of Genetically Modified Organisms (GMOs) // Fresenius J. Anal. Chem. 2001. V. 369. № 7/8. P. 589.
6. Wongchoosuk C., Wisitsoraat A., Tuantranont A., Kerdcharoen T. Portable electronic nose based on carbon nanotube SnO₂ gas sensors and its application for detection of methanol contamination in whiskeys // Sens. Actuators B. 2010. V. 147. № 2. P. 392.
7. Кучменко Т.А., Лисицкая Р.П., Боброва О.С. Применение мультисенсорного анализатора газов для изучения изменения аромата агаровой матрицы с натуральными ингредиентами // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 2. С. 198. (Kuchmenko T.A., Lisitskaya R.P., Bobrova O.S. Using a multi-sensor gas analyzer for investigation the change in the aroma of an agar matrix with natural ingredients // J. Anal. Chem. 2010. V. 65. № 2. P. 195.)
8. Кучменко Т.А., Лисицкая Р.П., Хоперская М.А., Стрельникова Ю.И., Коблякова О.С. Контроль содержания пищевых ароматизаторов в кондитерских массах с применением сорбционных сенсоров газов // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 4. С. 399.
9. Кучменко Т.А., Босикова Ю.Н., Кульнева Н.Г., Бираро Г.Э., Астапова Е.Н.. Способ экспертизы сахара. Патент РФ № 2678770. Заявка № 2017139269 от 13.11.2017, опубл. 01.02.2019.
10. Кучменко Т.А. Объективная оценка запаха: химические пьезосенсоры в анализе пищевых объектов // Контроль качества продукции. 2019. № 2. С. 53.
11. Кучменко Т.А., Лисицкая Р.П., Хоперская М.А., Стрельникова Ю.И. Новый способ контроля аромата при оптимизации рецептур шоколадных кондитерских изделий // Кондитерское производство. 2011. № 4. С. 18.
12. Кучменко Т.А., Лисицкая Р.П. Применение химических сенсоров в технологическом контроле: формирование аромата кондитерских масс // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 7. С. 648. (Kuchmenko T. A., Lisitskaya R. P. Using chemical sensors in process control: Formation of confectionery mass aroma // J. Anal. Chem. 2021. V. 76. № 7. P. 881.)
13. Магомедов Г.О., Олейникова А.Я., Плотникова И.В., Лобосова Л.А. Функциональные пищевые ингредиенты и добавки в производстве кондитерских изделий. СПб: ГИОРД, 2015. 440 с.
14. О’Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение: Пер. с англ. СПб: Профессия, 2007. 752 с.
15. ГОСТ 5900-2014. Изделия кондитерские. Методы определения влаги и сухих веществ: Межгосударственный стандарт. М.: Стандартинформ, 2019. 10 с.
16. ГОСТ 5903-89. Изделия кондитерские. Методы определения сахара: Межгосударственный стандарт. М.: Стандартинформ, 2012. 24 с.
17. ГОСТ 5898-87. Изделия кондитерские. Методы определения кислотности и щелочности: Межгосударственный стандарт. М.: Стандартинформ, 2012. 9 с.
18. Олейникова А.Я., Магомедов Г.О., Мирошникова Т.Н. Практикум по технологии кондитерских изделий. СПб: ГИОРД, 2005. 480 с.
19. Хачатурян Э.Е., Гвасалия Т.С., Якименко Т.П. Двести составляющих реакции меланоидинообразования // Современная наука и инновации. 2014. № 4. С. 22.
20. van Boekel M.A.J.S. Formation of flavour compounds in the Maillard reaction // Biotechnol. Adv. 2006. V. 24. № 2. P. 230.
21. Ikan R. The Maillard Reaction. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1996. 228 p.
22. Солуянова А.А., Ямашев Т.А., Решетник О.А. Условия образования меланоидинов при производстве сиропов // Вестник технологического университета. 2014. Т. 17. С. 273.
23. Lund M.N., Ray C.A. Control of Maillard reactions in foods: Strategies and chemical mechanisms // J. Agric. Food Chem. 2017. V. 65. № 23. P. 4537.
24. Черных И.А., Красина И.Б., Калманович С.А., Красин П.С. Регулирование реологических свойств шоколадных полуфабрикатов // Фундаментальные исследования. 2015. № 2. Ч. 17. С. 3738.
25. Лисицкая Р.П., Кучменко Т.А. Способ определения искусственных ароматизаторов в спиртосодержащих растворах. Патент РФ № 2706438 С1. Заявка № 2018140148 от 14.11.2018, опубл. 19.11.2019.
26. Кучменко Т.А., Лисицкая Р.П., Шуба А.А. Информативность анализатора газов “электронный нос” для оценки качества вина // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 4. С. 373.
27. Кучменко Т.А., Умарханов Р.У., Звягина О.В. Разработка множественных аналитических меток для летучих органических соединений по результатам сорбции на квантовых точках CdS в хитозане без и с модификацией родамином 6Ж // Аналитика и контроль. 2023. Т. 27. № 37. С. 129.

USE OF CHEMICAL SENSORS IN TECHNOLOGICAL CONTROL OF THE FORMATION OF THE FLAVOR OF CHOCOLATE GLAZE

T. A. Kuchmenko^{a,*}, R. P. Lisitskaya^b

^a Voronezh State University of Engineering Technologies,
Voronezh, Russia

^b Zhukovsky and Gagarin Air Force Academy,
Voronezh, Russia

*E-mail: tak1907@mail.ru

Abstract. The possibility of controlling the dynamics of the formation of the aroma of chocolate glaze during concoction using an artificial sense of smell system based on an “electronic nose” with modified polymers with gas piezosensors is shown. Samples were taken in real production and their mandatory control was carried out according to standard properties during the technological process of concocting chocolate glaze. Digitization and objective control of the process of development and maturation of the chocolate glaze flavor was carried out using a data matrix (recorded and calculated signals) of an array of piezosensors. An array of sensors has been pre-optimized, the responses of which correlate with individual physico-chemical indicators of the quality of semi-finished products and finished products. The correlation of the results of sensorometric analysis and physico-chemical indicators of the quality of confectionery glaze was carried out. Informative sensors have been selected, the responses of which allow rapid assessment of standard characteristics – humidity (based on the signal of a sensor based on crown ether with a Pearson correlation degree of $R = 0.91$), acidity (based on the signals of a sensor based on Twin-40 with a Pearson correlation degree of $R = 0.90–0.91$). The most valuable information is provided by monitoring the decrease in the content of non-volatile compounds – the total sugar content when conching using signals from a Triton X-100 sensor (with a Pearson correlation degree of $R = 0.89$). As a criterion for reproducibility of qualitative and quantitative composition, a new digital characteristic of the fragrance is proposed – a set of parameters of the binary sensitivity of the sensors of the “electronic nose”, and a new method of chemometric processing of data sets for objects of analysis has been developed. The possibility of introducing an “electronic nose” into production for technological control of compliance and optimization of formulations, the process of concocting chocolate glaze according to physico-chemical parameters and digital characteristics of the most unstable property – flavor, objective and reproducible assessment of the quality of confectionery products is shown.

Keywords: analysis, production control, “electronic nose”, chemical piezosensors, flavor digitization, glaze concoction, confectionery.