ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 76, № 7, с. 648–659

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 543.68:663.916

ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ: ФОРМИРОВАНИЕ АРОМАТА КОНДИТЕРСКИХ МАСС

© 2021 г. Т. А. Кучменко[a], *, Р. П. Лисицкая[b]

[a] *Воронежский государственный университет инженерных технологий, факультет экологии и химической технологии просп. Революции, 19, Воронеж, 394000 Россия*

[b] *Военно-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 15.02.2021 г.
После доработки 23.02.2021 г.
Принята к публикации 24.02.2021 г.

Показана возможность применения массива химических сенсоров для контроля формирования аромата кондитерских масс при коншировании. Оценена корреляция результатов сенсорометрического анализа и физико-химических показателей качества кондитерских масс. Установлено, что массив химических сенсоров позволяет оценить интенсивность и смещение состава аромата в процессе конширования как важнейшей стадии производства, проводить экспресс-оценку стандартных показателей – кислотного числа лауринового заменителя какао-масла по сигналу сенсора с полиэтиленгликольадипинатом (степень корреляция Пирсона R = 0.94), кислотность кондитерских масс разной природы по сигналам сенсоров на основе краун-эфира и Твин-40 (R = 0.90–0.92). Наиболее ценным достижением является возможность контроля уменьшения содержания нелетучих соединений – общего содержания сахаров и редуцирующих сахаров при коншировании по сигналам двух сенсоров (R = 0.90–0.93). Кроме того, показана возможность внедрения анализатора газов "электронный нос" на основе сенсоров сорбционного типа в систему контроля кондитерского производства для определения физико-химических показателей и оцифровки самого нестабильного свойства – аромата, соблюдения и оптимизации рецептур, объективной и воспроизводимой оценки качества поступающего в переработку сырья и кондитерских изделий, а также воспроизводимости интегрального показателя (аромата) для разных партий готовых изделий.

Ключевые слова: анализ, контроль производства, химические сенсоры, "электронный нос", конширование кондитерских масс.

DOI: 10.31857/S0044450221070070

На современном этапе развития методов и средств технологического контроля в отдельных точках производства надежно и объективно регистрируются практически все важнейшие свойства, показатели сырья и полуфабрикатов, определяющие безопасность и качество готовых изделий. Остаются уязвимыми органолептические показатели, которые оцениваются специалистами. Часто эту функцию выполняют опытные технологи. Плохо обучаемым сенсорным чувством у человека является обоняние, определяющее лишь часть аромата в силу физиологических эволюционных особенностей органа и нестабильности свойств смеси легколетучих соединений. В связи с этим в современной пищевой промышленности все больше внимания уделяется решениям по объективизации и оцифровке органолептических показателей, которые являются приоритетными потребительскими свойствами готовых изделий. Для кондитерских производств и изделий объективизация и цифровая паспортизация аромата является серьезным шагом обеспечения единства измерений и высокого качества продуктов.

Одним из таких решений на современных производствах может быть внедрение универсального алгоритма и прибора для измерения и оценки аромата на основе химических сенсоров как альтернативе дорогостоящим и сложным в рутинном анализе хроматографическим методам.

Органолептический образ кондитерских изделий формирует множество индивидуальных химических соединений, которые создают, в том числе, аромат продукта. При этом одни ароматические вещества образуются в технологическом процессе (термическая обработка, конширование), другие вносятся с основными сырьевыми

компонентами (какао-порошок, какао-масло, молоко, сахар, орехи и др.). Среди летучих веществ, составляющих аромат кондитерских изделий, нет компонентов с отчетливым запахом шоколада, он формируется из большого числа веществ, относящихся к разным классам органических соединений [1, 2].

На вкусовые и ароматические свойства какао-бобов и шоколада влияют следующие наиболее важные вещества: полифенольные соединения, эфирное масло, теобромин, кофеин и некоторые продукты распада белковых веществ; этиловый спирт, уксусный альдегид, диацетил, уксусная, пропионовая и масляная кислоты дополняют основной аромат [3]. Существенную роль в формировании аромата шоколада играют три основные стадии переработки какао-бобов [4]: ферментация, термическая обработка, коншированиe – конечный процесс обработки шоколадной массы, в результате которого окончательно формируется специфический вкус и аромат.

При ферментации вследствие воздействия на белки протеолитических ферментов увеличивается концентрация аминокислот и усиливается их влияние на аромат шоколада. В процессе термической обработки какао-бобов изменяется качественный состав красящих веществ с образованием фурфурола и оксиметилфурфурола и далее – меланоидинов. При обжарке образуется летучий изовалерьяновый альдегид (продукт взаимодействия глюкозы и лейцина), который быстро окисляется в валерьяновую кислоту, являющуюся синергистом в развитии шоколадного аромата [3].

Аромат кондитерских изделий как их важнейшую характеристику необходимо контролировать в процессе его “созревания” или создания на производстве. Однако использовать дегустаторов на этом этапе нельзя в силу их уязвимости, утомляемости при рутинном анализе. Применение систем искусственного обоняния на производстве – это важная технологическая задача для создания стабильного аромата кондитерского изделия при коншировании в основных контрольных точках.

Для количественной оценки легколетучей фракции аромата шоколадных изделий предлагается применить массив сенсоров с разновеликой избирательностью и чувствительностью к веществам аромата шоколада с методологией “электронный нос”, который разработан как универсальный детектор, идентифицирующий и количественно определяющий разные типы запахов, отдельные легколетучие соединения. Сенсоры подбирают по их химическому сродству, модифицируют активными полимерами [5], наноматериалами. Суммарный аналитический сигнал формируют с применением интегрального алгоритма обработки сигналов нескольких сенсоров в виде “визуального отпечатка” – следа запаха.

Отдельные химические сенсоры и их массивы (мультисенсорные или полисенсорные) после предварительного обучения по набору тест-соединений (маркеры состояния) широко применяют для оценки качества кондитерских изделий [6, 7], контроля технологических процессов кондитерского производства [8, 9].

Цель настоящего исследования – оценить возможности анализатора газов “электронный нос” для контроля формирования аромата кондитерских масс при коншировании; разработки способа анализа кондитерских изделий с сильно выраженным ароматом при рутинном анализе; контроля основных физико-химических показателей кондитерских масс и самого нестабильного показателя – аромата; объективной оценки и оцифровки аромата для обеспечения воспроизводимости и единства измерений данного показателя качества кондитерских изделий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основой детектирующего устройства “электронный нос” является массив химических сенсоров, сформированный из шести пьезокварцевых резонаторов с собственной частотой колебаний F_0 = 10.0 МГц, на электроды которых нанесены тонкие пленки сорбентов: полиэтиленгликольадипината (**ПЭГА**), триоктилфосфиноксида (**ТОФО**), Тритона Х-100 (**ТХ-100**), пчелиного клея (**ПчК**), дициклогексан-18-краун-6 (**18К6**) и Твин-40 (**Tween**) массой 10–13 мкг. Ранее [5–7] неоднократно обоснован оптимальный диапазон масс полимерных модификаторов на электродах высокочастотных пьезовесов. Массив химических сенсоров адаптирован к аромату кондитерских полуфабрикатов (шоколадной глазури, кондитерских начинок). Модификаторы подобраны с учетом природы основных легколетучих соединений, изменяющихся в ходе определенной технологической стадии (кислоты, спирты, альдегиды, ароматические соединения).

Суммарный сигнал массива получен по интегральному алгоритму обработки сигналов шести сенсоров в виде “визуальных отпечатков” – зависимостей изменения частоты колебания сенсора в каждый момент времени относительно базовой частоты от времени измерения: $\Delta F_i = f(\tau, c)$. “Визуальные отпечатки” максимумов строятся по максимальным изменениям частот сенсоров в равновесной газовой фазе (**РГФ**) образцов за время измерения (не более 2 мин). Они позволяют установить схожесть состава аромата над анализируемыми образцами. Алгоритм считывания сигналов и формирования “визуальных отпечатков”, а также количество сенсоров в массиве оптимизированы для достижения максимального различия “визуальных отпечатков” для проб-

стандартов сырья кондитерского производства (выбраны технологами).

Выбранные на предварительных стадиях модификаторы электродов датчиков характеризуются высокой устойчивостью пленок без обновления (возможно проведение 100–150 циклов сорбции/десорбции), потеря пленки по массе после 100 циклов сорбции не превышает 0.5%. Воспроизводимость результатов измерений оценивали для наиболее информативных и активных пленок-модификаторов. В рекомендуемых условиях инжекции паров в закрытую ячейку детектирования погрешность измерения на выбранном массиве сенсоров не превышает 5%.

В качестве критериев оценки различия в аромате анализируемых проб и проб сравнения 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. Количественной характеристикой сигналов пьезокварцевого "электронного носа" является суммарная площадь построенного по сигналам всех сенсоров за полное время измерения "визуального отпечатка" (S, Гц · с), оценивающая общую интенсивность аромата, пропорциональная концентрации легколетучих веществ (**ЛЛВ**). Все применяемые параметры и аналитические сигналы оценивали на статическую надежность ($P = 0.95$, $n = 4–5$).

Для определения показателей качества сырья и кондитерских масс применяли химические и физико-химические методы анализа: рефрактометрию (массовая доля влаги и сухих веществ (%) по ГОСТ 5900-2014 [11]), феррицианидный и поляриметрический методы (содержание редуцирующих веществ и общее содержание сахара соответственно (%) по ГОСТ 5903-89 [12]), протолитометрию (титруемая кислотность (K, град) и кислотное число (K, %) по ГОСТ 5898-87 [13]).

Объектами исследования выбрали сырьевые компоненты (сахар-песок, какао-порошок, заменитель какао-масла (**ЗКМ**), сливки сухие), а также полуфабрикаты кондитерского производства: сливочную и ореховую кондитерские массы (начинки).

Сливочная начинка состоит из сахарной пудры, какао-порошка, сухих обезжиренных сливок, молочной сухой сыворотки, пальмоядрового масла, кокосового масла, сухого молока, лецитина. Ореховая начинка содержит сахарную пудру, какао-порошок, арахисовую массу, сухую молочную сыворотку, пальмоядровое масло, кокосовое масло, ванилин, лецитин. Содержание жира в начинках – 36.8%.

Смешивание рецептурных компонентов происходит в универсальных турбоконшмашинах "Macintyre" фирмы "Ladco" (Великобритания), которые служат одновременно смесителем, измельчителем рецептурных компонентов и коншем. Температура массы достигает 60°С. Общее время процесса 5–6 ч. За 30 мин до завершения процесса в полученную массу добавляют ванилин и ароматизаторы.

Весь процесс конширования разделили на временные промежутки, в каждом из которых отбирали пробы массой 10–15 г. Контрольные точки сенсорометрического и физико-химического анализа (ч) выбирали произвольно для объективной оценки динамики изменения физико-химических показателей и формирования аромата кондитерских масс:

для проб кондитерских масс: 1.5; 2.5; 3.5; 4.5; 5.5;

для проб сырьевых компонентов: 1.5; 3.0; 4.5; 6.0.

Из средней пробы навеску 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 РГФ (3 см^3), пробу инжектировали 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).

Эксперимент выполняли на кондитерской фабрике "Богатырь" (Зеленоград) под контролем технологов. При этом не ставилась задача утяжеления алгоритма анализа современными хемометрическими методами обработки данных, учитывали важность сохранения простоты анализа и обработки данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Конширование является наиболее длительным процессом при изготовлении шоколада, который завершает все реакции между составными компонентами шоколадной массы, способствующие созданию характерных вкусовых качеств шоколада и шоколадных изделий. При этом снижаются влажность, вязкость и титруемая кислотность массы. Основными факторами, обеспечивающими хорошее качество шоколада при коншировании, являются температура и продолжительность обработки, качество самой шоколадной массы.

Главная аналитическая задача исследования – обеспечение достоверных, воспроизводимых результатов оценки качественного и количественного состава части аромата кондитерских изделий, детектируемого набором сенсоров, для

обеспечения объективной оценки как воспроизводимости органолептических свойств готового продукта, так и сырья, а также стабильности процесса конширования. Так как аромат формируется очень сложным путем на всех стадиях производства из многих компонентов, необходимо исследовать связь между сигналами как отдельных сенсоров, проявляющих неравнозначную чувствительность и селективность к определяющим аромат и качество ЛЛВ, так и интегрального аналитического сигнала всего массива разнородных газовых сенсоров. Ранее неоднократно были доказаны стабильность характеристик сенсоров в закрытых ячейках детектирования и минимальный шум массива в условиях инжекции паров [7, 10, 14]. В настоящем сообщении особое внимание уделяется связи и адекватности сигналов, расчетной информации "электронного носа" и технологическим факторам, влияющим на стабильность состава целевого объекта исследования – легколетучей смеси соединений как части аромата.

Оценка вклада сырья в аромат полуфабрикатов шоколадного производства. Аромат шоколада формируется из большого числа веществ поступающего в переработку сырья, относящихся к разным классам органических соединений [15]. Основным сырьем для производства шоколадных изделий являются сахар-песок, какао-порошок и ЗКМ [16].

Изучили сорбцию ЛЛВ, образующих аромат сахара-песка, какао-порошка, ЗКМ и сухих сливок на тонких пленках химических сенсоров. Результаты, полученные при обработке данных анализатора газов "электронный нос", представлены в табл. 1.

Сахар-песок на 99.75% состоит из сахарозы. При термической обработке (60–70°С) происходит испарение влаги из сырья, что фиксируется в виде отклика сенсора с пленкой краун-эфира 18К6. При этой температуре происходит тепловая деградация сахара с образованием веществ, придающих различные оттенки вкусу и аромату (муравьиная, уксусная, молочная кислоты, формальдегид, ацетальдегид, глиоксаль), которые регистрируются откликами сенсоров с пленками ТХ-100, Tween, ПЭГА. Отклики массива сенсоров в РГФ над пробой сахара-песка имеют свой индивидуальный "визуальный отпечаток", суммарная площадь которого более значительна по сравнению с другими пробами сырья (табл. 1).

Сливки сухие состоят из большого количества белков, при их нагревании над РГФ накапливаются альдегиды, которые активно сорбируются полярной пленкой ТХ-100, органические легколетучие кислоты – специфическим сорбентом Tween, пары воды – гидрофильным сорбентом 18К6.

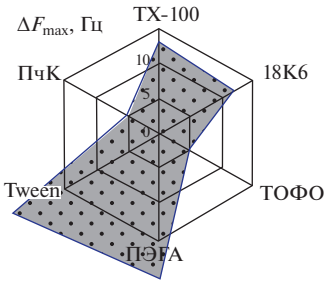
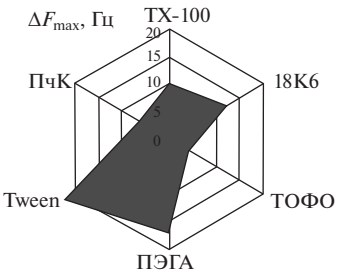
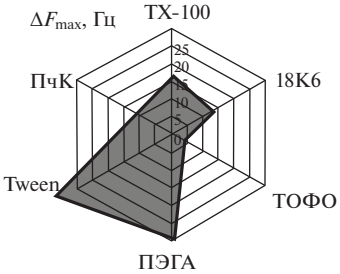
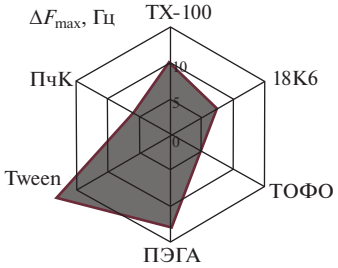
Лауриновые ЗКМ состоят из глицеридов (сложных эфиров глицерина и жирных кислот) и небольшой примеси сопутствующих веществ (фосфолипиды, воск, токоферолы, свободные жирные кислоты и др.) [17]. Окисление жиров – это непрерывный процесс, который сопровождается накоплением в жире продуктов окисления под действием неблагоприятных факторов, таких как повышенная температура, взаимодействие с кислородом воздуха, присутствие в жирах металлов и их солей, являющихся катализаторами окисления, и др. Это приводит к ухудшению органолептических свойств и невозможности применения данного жира в пищевых целях без специальной промышленной обработки. Предупреждение окисления жиров – это прежде всего контроль степени их окисления. Нормирование и контроль таких важных показателей, как кислотное, пероксидное, анизидиновое числа в исходном сырье и готовом продукте – гарант качества специализированного жира. Эти показатели характеризуют окислительные процессы, происходящие в жире.

Экспериментально изучены изменения ларинового ЗКМ, происходящие в течение длительной термической обработки при 60 ± 1°С. Жиры лауриновой группы (кокосовое, пальмоядровое масла) содержат до 80% низкомолекулярных жирных кислот с длиной углеродной цепи до C_{14} и 50% лауриновой кислоты, имеющей низкий вкусовой порог, следов которой достаточно для появления мыльного привкуса [18]. Под воздействием температуры происходит гидролиз триглицеридов с участием воды, при котором образуются сначала диглицериды, затем моноглицериды, а при полном гидролизе жира – жирные кислоты и глицерин.

Экспериментально установлено, что в процессе нагревания ЗКМ его кислотное число (K, %), характеризующее количество свободных жирных кислот, уменьшается в течение 7.5 ч, о чем свидетельствуют данные проведенного физико-химического анализа. Отклик наиболее эффективного к составу аромата ЗКМ сенсора на основе пленки Tween коррелирует с этими результатами и может составить альтернативу определению кислотности полуфабриката на стадии термообработки (рис. 1). Параметр корреляции Пирсона R для грубого прогноза кислотности по интегральному отклику сенсора с Tween равен 0.941.

Суммарные площади "визуальных отпечатков" откликов массива сенсоров в РГФ при нагревании в течение 4.5 ч уменьшаются, в интервале времени 4.5–7.5 ч не происходит накопление новых летучих веществ (рис. 1, кривая *2*). Можно предположить, что эта стадия инкубационного периода гидролиза жиров с накоплением первичных продуктов окисления – пероксидов и гидро-

Таблица 1. Некоторые сенсорометрические характеристики основных видов кондитерского сырья

Тип сырья	“Визуальный отпечаток” максимальных откликов массива сенсоров	Площадь “визуального отпечатка”, *S,* Гц · с
Сахар-песок		4440 ± 50
Какао-порошок		3100 ± 30
Заменитель какао-масла		4120 ± 30
Сливки сухие		2280 ± 25

пероксидов, которые далее резко изменяют сигнал отклика сенсора Tween. Эти изменения не регистрируются физико-химическим методом, но обнаруживаются чувствительными сенсорами анализатора газов “электронный нос”. Присутствием пероксидов обусловлено появление характерного неприятного вкуса и запаха в жирах.

Применяемый на производстве лауриновый ЗКМ в течение 9 ч нагревания при 60 ± 1°С неустойчив к гидролизу и прогорканию, хотя содержание ненасыщенных жирных кислот в нем низкое. При использовании такого жира в качестве исходного сырья неизбежны проблемы с таким важным показателем, как органолептическая характеристика продукта. Даже если готовый продукт получит высокую дегустационную оценку, то при хранении может отмечаться реверсия вкуса, т.е. возврат вкуса и запаха, характерного для недезодорированных масел. Поэтому на предприятии для предотвращения окислительных процессов ЗКМ необходимо строго контролировать температурные режимы хранения и сокращать продолжительность контакта жира с воздухом [19].

Какао-порошок – это высококалорийный продукт, содержащий белки, легкоплавкие жиры,

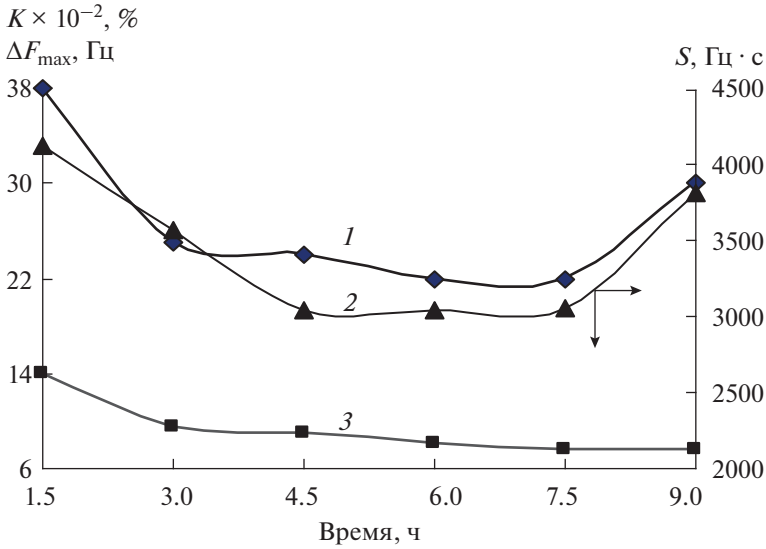


Рис. 1. Изменение аналитических сигналов сенсора на основе Tween (*1*), площади "визуального отпечатка" максимальных сигналов массива сенсоров (*2*) и кислотного числа лауринового заменителя какао-масла (*3*) при нагревании.

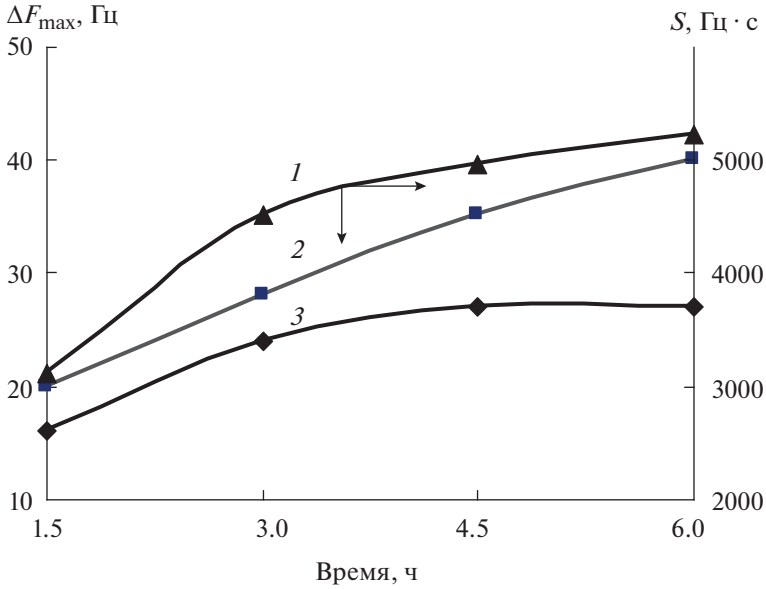
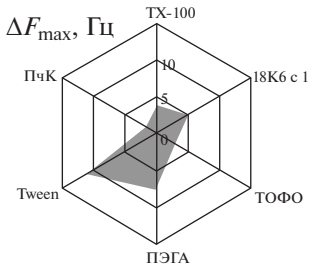
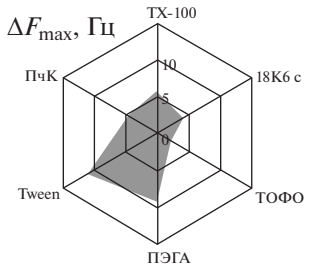
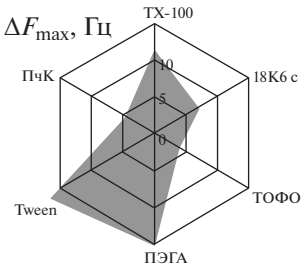
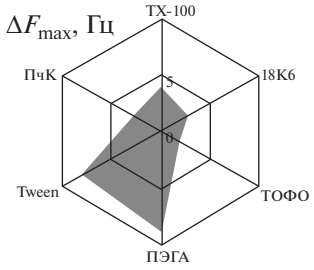
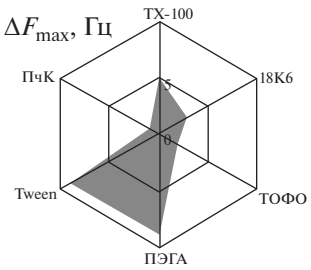
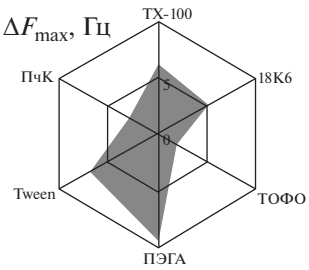


Рис. 2. Изменение площади "визуальных отпечатков" откликов массива сенсоров (*1*), максимальных откликов сенсоров с Tween (*2*) и полиэтиленгликольадипинатом (*3*) при термической обработке какао-порошка.

углеводы, щавелевую кислоту, пуриновые основания и другие соединения [20]. Изучено изменение состава ЛЛВ какао-порошка в течение 6 ч и установлено, что при нагревании происходит значительное обогащение РГФ легколетучими соединениями, о чем свидетельствует увеличение площади "визуальных отпечатков" (рис. 2, кривая *1*).

Содержащиеся в какао-порошке белковые вещества – источники аминокислот – при термической обработке в течение 3–6 ч распадаются до альдегидов, которые окисляются частично до кислот и сорбируются пленками Tween, ПЭГА (рис. 2). После 1.5 ч нагревания проб наблюдали накопление в РГФ ароматических углеводородов, эфиров, которые контролировали по увеличению отклика сенсора на основе ПЭГА, и летучих органических кислот – по отклику сенсора с пленкой Tween. При нагревании какао-порошка увеличивается доля веществ, участвующих в формировании аромата полуфабриката при коншировании.

Таблица 2. Интегральное взвешивание аромата кондитерских масс при коншировании

Кондитерская масса	Время конширования, ч		
	1.5	2.5	4.5
Сливочная	 (1180 ± 10)	 (1630 ± 10)	 (3500 ± 25)
Ореховая	 (1020 ± 10)	 (1340 ± 10)	 (1675 ± 15)

Примечание: в скобках приведены площади визуальных отпечатков, *S*, Гц·с.

Из полученных данных следует, что при приготовлении полуфабрикатов шоколадного производства наибольший вклад в общий аромат готового изделия вносят сахар-песок, ЗКМ, какао-порошок, сливки сухие. При этом выбранный массив сенсоров пригоден для контроля процессов для всех видов сырья.

Отдельные сенсоры электронного носа (на основе ПЭГА, Tween, ТХ-100, 18К6) позволяют выделить из смесей легколетучих соединений те вещества, которые определяют качество сырья, поэтому предложенный подход весьма перспективен для быстрого и несложного внутрипроизводственного контроля воспроизводимости качества сырья (не более 20 мин пробоподготовка и 5 мин измерение с производительностью 20 проб/ч).

Формирование аромата кондитерских масс в процессе конширования. В результате конширования кондитерских масс достигаются оптимальные вязкость, дисперсность, формируются специфический вкус, аромат и цвет готового изделия [14].

Вкусовое качество шоколадных изделий формирует не только шоколадная глазурь, но и начинки. На кондитерской фабрике “Богатырь” получают три вида кондитерских масс: сливочные, ореховые и шоколадные. Вместе с сухим молоком, сливками и орехами в кондитерские массы вносят дополнительно белковые вещества, молочный жир, липиды, крахмал, сахара, органические кислоты, ферменты и минеральные вещества [13].

В качестве объектов исследования для оценки аромата полуфабриката, влияющего на качество готового изделия, выбрали сливочную и ореховую массы. Изучали влияние продолжительности конширования на формирование аромата кондитерских масс и изменение их физико-химических показателей, которые оценивали в контрольных точках.

Установлено, что в процессе конширования изменяется качественный и количественный состав РГФ образцов, что свидетельствует о протекании различных физико-химических процессов. В табл. 2 приведены результаты сенсорометрического анализа РГФ кондитеских масс в отдельных контрольных точках.

Площадь “визуального отпечатка” сигналов массива сенсоров в аромате сливочной массы при коншировании динамично увеличивается (рис. 3), наиболее информативными являются при этом сигналы сенсоров с пленками Tween и ТХ-100. Химический состав и свойства белковых веществ, липидов сливочной массы существенно отличаются от таковых в кондитерской глазури. Так, например, в состав сливочной массы входит

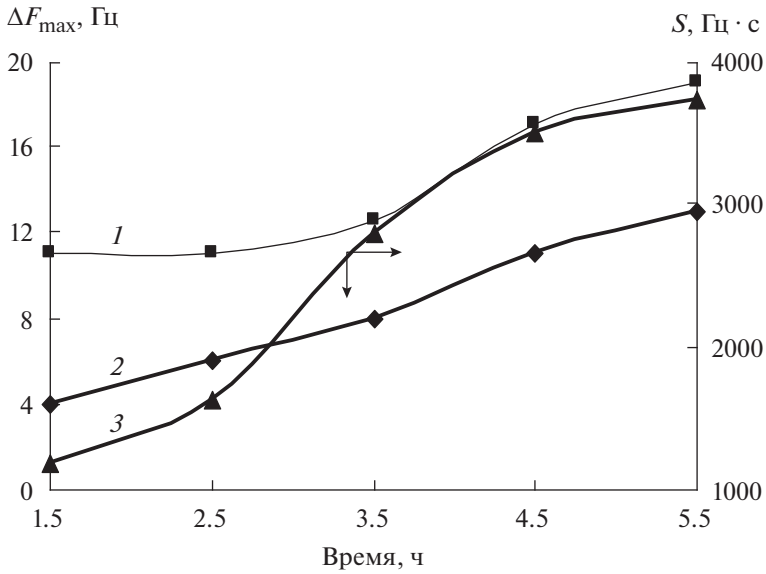


Рис. 3. Изменение максимальных откликов сенсоров на основе ТХ-100 (*1*), Tween (*2*) и площади "визуальных отпечатков" (*3*) в процессе конширования сливочной массы.

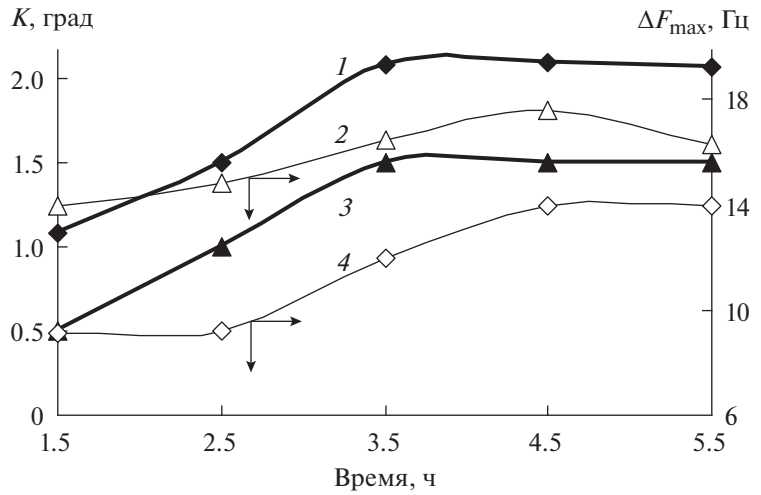


Рис. 4. Изменение кислотности (*1*, *3*) и откликов сенсоров на основе Tween (*2*) и краун-эфира (*4*) сливочной (*1*, *4*) и ореховой массы (*2*, *3*) при коншировании.

молочный жир, содержащий в значительном количестве ненасыщенные и низкомолекулярные жирные кислоты, накапливающиеся в РГФ и сорбирующиеся на пленке Tween. В сухом молоке в активной форме сохраняется фермент липаза, так как она инактивируется лишь при 80°С. При коншировании сливочной массы липаза катализирует окислительные процессы липидов молока, в результате образуются альдегиды, накопление которых регистрируется увеличением сигнала отклика сенсора с пленкой ТХ-100 (рис. 3).

Титруемая кислотность сливочной массы при коншировании увеличивается на первом этапе (рис. 4, кривая *1*), затем остается постоянной, при этом явно происходят химические процессы, о чем свидетельствует увеличение откликов сенсора с пленкой 18К6 (рис. 4, кривая *4*).

Установлено, что в ореховой массе кислоты сорбируются на пленке Tween в течение 4.5 ч (рис. 4, кривая *2*), затем происходит снижение их концентрации за счет работы вентилятора коншмашины. Изменения титруемой кислотности ореховой и сливочной масс идентичны. Параметр корреляции Пирсона на этой стадии производства для показателя кислотности кондитерских

Таблица 3. Общее содержание сахаров и редуцирующих веществ в сливочной и ореховой массах

Время коншированя, ч	Сливочная масса		Ореховая масса	
	общее содержание сахаров, %	концентрация редуцирующих сахаров, %	общее содержание сахаров, %	концентрация редуцирующих сахаров, %
1.5	77.60 ± 0.05	24.26 ± 0.03	65.96 ± 0.05	20.58 ± 0.04
2.5	73.72 ± 0.05	24.26 ± 0.03	65.96 ± 0.05	18.62 ± 0.03
3.5	69.84 ± 0.04	23.03 ± 0.05	58.20 ± 0.04	18.53 ± 0.03
4.5	65.96 ± 0.05	21.56 ± 0.04	54.32 ± 0.05	17.64 ± 0.04
5.5	63.72 ± 0.06	21.56 ± 0.04	50.44 ± 0.04	15.68 ± 0.05

масс и отклика единичного сенсора с Tween составляет 0.921.

Масло орехов содержит большое количество ненасыщенных кислот, в течение 4.5 ч перемешивания их содержание увеличивается, сенсор на основе ПЭГА дает максимальный отклик (табл. 2). Эти особенности химического состава кондитерских масс предопределяют физико-химические и биохимические процессы при коншировании.

Содержание редуцирующих веществ и общего сахара кондитерских масс в процессе коншированя уменьшается, что подтверждено феррицианидным и поляриметрическим методами (табл. 3). В сливочной массе содержание сахаров выше, чем в ореховой, что объясняется особенностью ее рецептуры, в состав которой входит значительное количество молочных продуктов – источников редуцирующего сахара лактозы. Следовательно, в кондитерских массах протекает взаимодействие аминокислот и восстанавливающих сахаров. В одной из важных промежуточных реакций меланоидинообразования – реакции Штрекера – окисление аминокислот сопровождается выделением CO_2 и образованием альдегидов. Также альдегиды образуются за счет окисления *цис*-двойных связей ненасыщенных жирных кислот, входящих в состав липидов арахисовой массы, и сорбируются на пленке ТХ-100 на начальном этапе (рис. 5). На следующих стадиях меланоидинообразования восстанавливающий сахар разлагается с образованием фурфурола и оксиметилфурфурола, фурановые кольца которых характеризуются ароматичностью. Они легко взаимодействуют с аминокислотами и образуют меланоидины. Эти изменения в течение 4.5 ч фиксируются показаниями сенсора на основе ПЭГА. Аналитические сигналы этих сенсоров коррелируют с показателями содержания общего и редуцирующих сахаров с коэффициентом Пирсона 0.900–0.921. В сливочной массе суммарное содержание легколетучих компонентов РГФ выше, чем в ореховой (рис. 6), что обусловлено различиями в их рецептурном составе, а следовательно, и физико-химическими процессами, протекающими при получении кондитерских полуфабрикатов.

По полному банку данных “электронного носа” и результатам эксперимента установлен набор химических сенсоров, оклики которых отражают основные физико-химические показатели качества кондитерских масс: общее содержание сахара и редуцирующих сахаров (ТХ-100, ПЭГА), титруемая кислотность (18К6, Tween), кислотное число (Tween). По химическому составу летучих соединений всех видов объектов контроля эти сенсоры достаточны и универсальны.

Формирование аромата кондитерских масс претерпевает значительное изменение, поэтому для стабилизации измерений этого свойства и повышения воспроизводимости результатов важно переведение запаха в цифровой формат.

В производственных условиях оценили воспроизводимость аромата кондитерских масс от партии к партии с интервалом в несколько дней с применением “электронного носа”. По результатам сенсорометрического анализа набора из 12 проб сливочной и ореховой масс в отсутствие пищевого ароматизатора и после его добавления в процессе коншированя для разных партий шоколадных конфет рассчитано относительное стандартное отклонение, которое принято за меру воспроизводимости. В табл. 4 приведены результаты оценки воспроизводимости, величина относительного стандартного отклонения интегрального взвешивания аромата не превышает 5%. При этом применение массива сенсоров экономически целесообразно, занимает мало времени – до 5 мин на каждый образец контроля с отсутствием смещения базовой линии за смену.

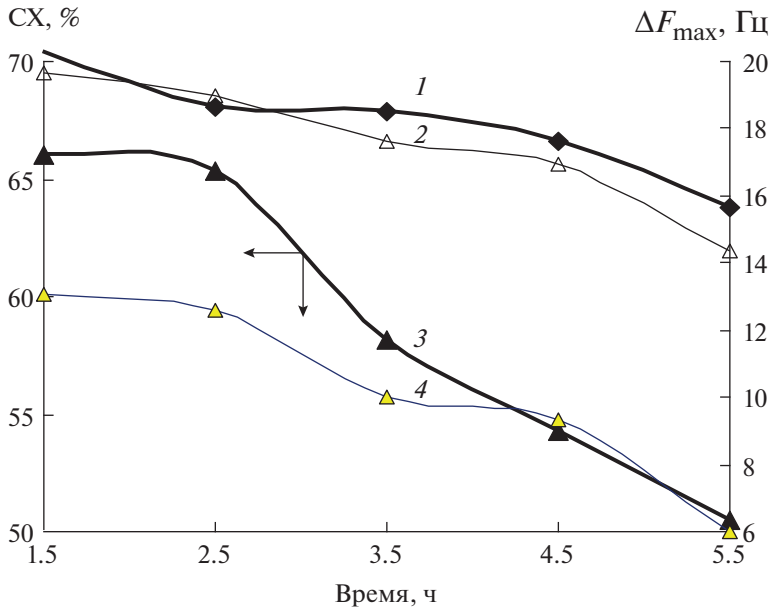


Рис. 5. Изменение содержания редуцирующих сахаров (*1*), общего сахара (*3*) в ореховой массе и максимальных откликов сенсоров на основе ТХ-100 (*2*) и полиэтиленгликольадипината (*4*) при коншировании.

* * *

Таким образом, с применением МАГ-8 с методологией электронного носа на основе полимер-модифицированных пьезовесов изучена динамика формирования аромата кондитерских начинок при коншировании. Выбраны оптимальные химические сенсоры, отвечающие за конкретные физико-химические показатели качества кондитерских масс, данные которых коррелируют с указанными показателями. Установлено, что из всех применяемых сырьевых компонентов наибольшее влияние на формирование состава легколетучей части веществ, детектируемых выбранным массивом электронного носа, оказывает какао-порошок, а в процессе конширования – сахар-песок, заменитель какао-масла, сухие сливки. В комплексных физико-химических процессах самый нестабильный показатель качества кондитерских масс – аромат – претерпевает существенное изменение. Впервые показана возможность внедрения анализатора газов “электронный нос” в систему контроля кондитерского производства для анализа физико-химических показателей по аромату, соблюдения и оптимизации рецептур, объективной оценки качества поступающего в переработку сырья и готовой про-

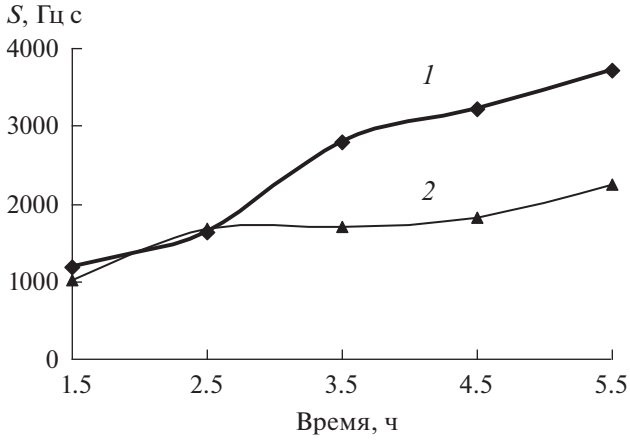


Рис. 6. Кинетика интегрального взвешивания массивом сенсоров аромата сливочной (*1*), ореховой (*2*) кондитерских масс.

Таблица 4. Воспроизводимость результатов интегрального взвешивания аромата кондитерских масс в производстве различных партий шоколадных конфет ($n = 4$, $P = 0.95$)

Партия кондитерских изделий	Время конширования, ч							
	сливочная масса				ореховая масса			
	4.5		5.0 (после добавления ароматизатора “Крем-молоко” R 7028)		4.5		5.0 (после добавления ароматизатора “Лесной орех” 620280)	
	S, Гц·с	s_r	S, Гц·с	s_r	S, Гц·с	s_r	S, Гц·с	s_r
№ 1	3010 ± 15	0.022	3660 ± 22	0.025	1800 ± 12	0.032	2230 ± 17	0.020
№ 2	3150 ± 23		3840 ± 30		1740 ± 15		2320 ± 15	
№ 3	3070 ± 20		3730 ± 25		1690 ± 10		2280 ± 15	

дукции. Анализ осуществляется в режиме реального времени, что расширяет возможности и сокращает время принятия технологического решения. Такой подход в производстве кондитерских изделий в настоящее время не используется в силу непомерной нагрузки на дегустаторов для решения задач рутинного анализа. Предлагаемый подход позволяет не только заменить дегустатора при оценке наиболее привлекательного для потребителя свойства – аромата, но и оцифровать его, что повысит воспроизводимость этого показателя от партии к партии, обеспечит единство измерений, а значит, и конкурентоспособность кондитерских изделий.

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. *Кафка Б.В., Харламова О.А.* Аромат шоколада и вещества, его обуславливающие. М: ЦНИИ ИТЭИПП, 1974. 29 с.
4. *Маркитанов И.Б.* Эффективность и качество шоколадного производства. СПб: Агентство “РДК-принт”, 2002. 176 с.
5. *Кучменко Т.А.* Метод пьезокварцевого микровзвешивания в газовом органическом анализе. Дис. ... докт. хим. наук. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2003. 473 с.
6. *Кучменко Т.А., Лисицкая Р.П., Суханов П.Т., Асанова Ю.А., Харитонова Л.А.* Контроль качества и безопасности пищевых продуктов, сырья: учеб. пособие. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., ООО “СенТех”, 2010. 116 с.
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 // Анилитика и контроль. 2012. Т. 16. № 4. С. 399.
9. *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.
10. *Кучменко Т.А.* Химические сенсоры на основе пьезокварцевых микровесов / Проблемы аналитической химии. Т. 14 / Под ред. Власова Ю.Г. 2011. С. 127.
11. ГОСТ 5900-2014. Изделия кондитерские. Методы определения влаги и сухих веществ. М.: Стандартинформ, 2019. 10 с.
12. ГОСТ 5903-89. Изделия кондитерские. Методы определения сахара. М.: Стандартинформ, 2012. 24 с.
13. ГОСТ 5898-87. Изделия кондитерские. Методы определения кислотности и щелочности. М.: Стандартинформ, 2012. 9 с.
14. *Кучменко Т.А., Шуба А.А., Кучменко Д.А., Умарханов Р.У.* Разработка способа оценки активности Helicobacter pylori по составу выдыхаемого воздуха с применением массива химических пьезосенсо-

ров // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 4. С. 368. (*Kuchmenko T.A., Shuba A.A., Kuchmenko D.A., Umarkhanov R.U.* Development of a method for assessing Helicobacter pylori activity based on exhaled air composition with the use of an array of piezoelectric chemical sensors // J. Anal. Chem. 2020. V. 75. № 4. P. 553.)

15. *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.

16. *Аннинкова Т.Д.* Истинный вкус шоколада // Кондитерское производство. 2002. № 3. С. 24.

17. *О'Брайен Р.* Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение: Пер. с англ. СПб: Профессия, 2007. 752 с.

18. *Мазалова Л.М.* Сенсорная оценка специализированных жиров // Кондитерское производство. 2007. № 6. С. 26.

19. *Мазалова Л.М.* Формула качественного заменителя масла какао: органолептика + термоустойчивость // Кондитерское производство. 2007. № 5. С. 12.

20. *Леонова И.Б.* Характеристика качества шоколада и какао-порошка по микробиологическим критериям. Дис. ... канд. наук. М.: Рос. эконом. акад. им. Г.В. Плеханова, 1993. 27 с.