



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 99109

(13) U

(51) МПК

G01N 33/10 (2006.01)

A23L 1/31 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2014 07717**

(22) Дата подання заявки: **09.07.2014**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **25.05.2015**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **25.05.2015, Бюл.№ 10**

(72) Винахідник(и):

**Арсеньєва Лариса Юріївна (UA),
Калініченко Ася Олександрівна (UA),
Іванов Сергій Віталійович (UA),
Кучменко Тетяна Анатоліївна (UA)**

(73) Власник(и):

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ,
вул. Володимирська, 68, м. Київ-33, 01601
(UA)**

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ СОЄВИХ ПРОДУКТІВ В ВАРЕНИХ КОВБАСАХ

(57) Реферат:

Спосіб визначення вмісту соєвих продуктів в варених ковбасах включає формування матриці сенсорів, відбір проби, підготовку рівноважної газової фази, введення газової фази в комірку детектування приладу з методологією "п'єзоелектронний ніс" і реєстрацію аналітичних сигналів сенсорів. Формують матрицю з трьох сенсорів на базі п'єзокварцових резонаторів, електроди яких модифіковані нанесенням на їх поверхню плівок полярних хроматографічних сорбентів: тритон X-100 (TX-100) з масою покриття 20...25 мкг, поліетиленгліколь ПЕГ 2000 (ПЕГ-2000) та поліетиленгліколь фталат (ПЕГ фталат) з масою кожного покриття 10...15 мкг, відбирають дві середні проби, одну пробу аналізують в день взяття на експертизу товару, другу - на п'ятий день зберігання при температурі 0...6 °С, попередньо підігрівши до 18...22 °С, як аналітичну інформацію використовують максимальні сигнали коливань сенсорів.

UA 99109 U

Корисна модель належить до м'ясної промисловості, а саме до фізико-хімічних методів аналізу варених ковбасних виробів, і призначена для визначення вмісту соєвих продуктів варених ковбасах.

Відомий спосіб визначення масової частки рослинного (соєвого) білка методом електрофорезу, який включає теплову денатурацію та екстракцію білків із м'ясних фаршів, які є сумішшю тваринних і рослинних білків, з подальшим електрофоретичним розділенням екстрагованих білкових фракцій в поліакриламідному гелі. Масова частка соєвих білків в суміші визначається за сумою площ піків, які відповідають на денситограмі білковим зонам з молекулярною масою 65000-75000, яка пропорційна вмісту соєвої добавки в м'ясі та м'ясних продуктах [Мясо и мясные продукты. Определение массовой доли растительного (соєвого) белка методом электрофореза: ГОСТ Р 53220-2008. - [Введен 2008-12-25]. - М.: СТАНДАРТИНФОРМ, 2009. - 8 с].

Недоліком цього способу є довготривалість аналізу, використання реактивів в великих обсягах, багатостадійність аналізу (підготовка проби та реактивів, проведення екстракції, приготування сумішей для градувального графіка, побудова градувального графіка, проведення декількох етапів випробувань).

Найбільш близьким аналогом є спосіб встановлення раннього псування м'яса та м'ясних виробів, порушення технології виробництва і рецептури, який включає формування матриці з восьми сенсорів з покриттями: ацетонів розчини поліетиленглікольсукцинату, поліетиленгліколю ПЕГ 2000, триоктилфосфіноксиду, октилполіетоксифенолу, поліоксіетилен (20)-сорбітан-моноолеату, дициклогексан-18-краун-6 в толуолі; родамін 6Ж в етанолі, вуглецеві нанотрубки в хлороформі; відбір проби масою 3 г, підготовку рівноважної газової фази, для цього пробу поміщають в скляний бюкс об'ємом 40 см³, герметично закривають поліуретановою кришкою і витримують протягом 30 хв., відбір проби рівноважної газової фази, введення її в комірку, реєстрацію і обробку аналітичних сигналів, формування сигналів в кінетичні "візуальні відбитки" для стандартних і досліджуваних проб, складання висновку про псування м'ясних виробів, або порушення рецептури через додавання надмірної кількості прянощів за зміною площі "візуального відбитка" запаху [Патент РФ №2452948, МПК G01N 33/12 (2006/01), G01N 27/12 (2006/01). Способ установления ранней порчи мяса и мясных изделий, нарушения технологии производства и рецептуры / Кучменко Т.А., Погребная Д.А; заявитель патентообладатель Воронеж, госуд. ун-т инженерных технологий - № 2010145391/15, заявл. 08.11.2010, опубл. 10.06.2012. Бюл. № 16].

Недоліком цього способу є неможливість виявлення та визначення вмісту соєвих продуктів в варених ковбасах за зміною площі "візуального відбитка" запаху на даному масиві сенсорів.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробки способу визначення вмісту соєвих продуктів в варених ковбасах шляхом підбору масиву сенсорів для приладу типу "п'єзоелектронний ніс", умов проведення аналізу, математичної обробки сигналів сенсорів і складання висновку про вміст соєвих продуктів в варених ковбасах за зміною вкладу сигналів сенсорів за два вимірювання.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі визначення вмісту соєвих продуктів в варених ковбасах, який включає формування матриці сенсорів, відбір проби, підготовку рівноважної газової фази, введення газової фази в комірку детектування приладу з методологією "п'єзоелектронний ніс" і реєстрацію аналітичних сигналів сенсорів, згідно з корисною моделлю, формують матрицю з трьох сенсорів на базі п'єзокварцових резонаторів, електроди яких модифіковані нанесенням на їх поверхню плівок полярних хроматографічних сорбентів: тритон X-100 (TX-100) з масою покриття 20...25 мкг, поліетиленгліколь ПЕГ 2000 (ПЕГ-2000) та поліетиленгліколь фталат (ПЕГ фталат) з масою кожного покриття 10...15 мкг, відбирають дві середні проби, одну пробу аналізують в день взяття на експертизу товару, другу - на п'ятий день зберігання при температурі 0...6 °С, попередньо підігрівши до 18...22 °С, як аналітичну інформацію використовують максимальні сигнали коливань сенсорів за 60 с вимірювання (ΔF_i^{\max}), за якими розраховують вклад сигналу кожного сенсора в сумарний аналітичний сигнал масиву сенсорів ($\sum_3^1 \Delta F_i^{\max}$) для двох вимірювань за формулою:

$$W_i = \frac{\Delta F_i^{\max}}{\sum_3^1 \Delta F_i^{\max}} * 100,$$

де W_i - вклад сигналу і-ого сенсора, % мас, і - маркування сенсорів в масиві (TX-100, ПЕГ-2000, ПЕГ фталат), 3 - число сенсорів в масиві, після чого розраховують зміну вкладу сигналу кожного сенсора за два вимірювання (ΔW_i):

$$\Delta W_i = \frac{W_{i1д} - W_{i5д}}{W_{i1д}} * 100,$$

де ΔW_i - зміна вкладу сигналу і-ого сенсора за два вимірювання, % мас,

$W_{i1д}$ - вклад сигналу і-ого сенсора за перший день вимірювання, % мас,

$W_{i5д}$ - вклад сигналу і-ого сенсора за п'ятий день вимірювання, % мас, проводять

5 порівняння трьох отриманих значень зі сталими співвідношеннями зміни вкладу сигналу трьох сенсорів: при значеннях $\Delta W_{TX-100}=35...40\%$, $\Delta W_{ПЕГ-2000}=15...20\%$ та $\Delta W_{ПЕГ\text{ фталат}}=-20...-15\%$ варені ковбаси не містять в своєму складі соєві продукти, при $\Delta W_{TX-100}=25...30\%$, $\Delta W_{ПЕГ-2000}=-3...3\%$ та $\Delta W_{ПЕГ\text{ фталат}}=-3...3\%$ варені ковбаси містять в своєму складі 5...10 % соєвих продуктів, при $\Delta W_{TX-100}=-25...-20\%$, $\Delta W_{ПЕГ-2000}=-3...3\%$ та $\Delta W_{ПЕГ\text{ фталат}}=25...35\%$ - в складі варених ковбас 11...20 % соєвих продуктів, при $\Delta W_{TX-100}=-15...-10\%$, $\Delta W_{ПЕГ-2000}=-3...3\%$ та $\Delta W_{ПЕГ\text{ фталат}}=25...35\%$ - в складі варених ковбас 21...30 % соєвих продуктів, при $\Delta W_{TX-100}=-8...-2\%$, $\Delta W_{ПЕГ-2000}=-3...3\%$ та $\Delta W_{ПЕГ\text{ фталат}}=7...13\%$ - варені ковбаси містять в своєму складі 31...50 % соєвих продуктів.

15 Причинно-наслідковий зв'язок між сукупністю ознак, що заявляються, та технічним результатом полягає в наступному.

Використання трьох сенсорів на базі п'єзокварцових резонаторів, електроди яких модифіковані нанесенням на їх поверхню плівок сорбентів тритон X-100 з масою покриття 20...25 мкг, поліетиленгліколь ПЕГ 2000 та поліетиленгліколь фталат з масою кожного покриття 10...15 мкг дозволить істотно спростити стадію детектування шляхом заміни восьми сенсорів на три, селективних та чутливих до газів-маркерів м'ясних та соєвих продуктів, знизити економічні витрати на масив сенсорів в 2,7 рази, при використанні маси покриття сенсора нижче вставленого діапазону оптимальної маси для кожного полімерного модифікатора знижується чутливість п'єзокварцового мікрозважування, при використанні маси покриття сенсора вище встановленого діапазону результати можуть бути не зафіксовані із-за зриву автоколювання кварцових пластин сенсорів. Проведення аналізу в день взяття на експертизу товару та на п'ятий день зберігання при температурі 0...6 °C дозволяє виявити статистично значущі зміни якісного та кількісного складу газової фази над вареними ковбасами, математична обробка отриманих сигналів сенсорів за два вимірювання дозволяє надійно зробити висновок про вміст соєвих продуктів в варених ковбасах в діапазоні 5...50 % заміни м'ясної сировини.

30 Спосіб визначення вмісту соєвих продуктів в варених ковбасах здійснюється таким чином.

Формують матрицю з трьох сенсорів на базі п'єзокварцових резонаторів з базовою частотою колювання 9...10 МГц. Для модифікації електродів використовують ацетонові розчини тритон X-100 з масою покриття 20...25 мкг, поліетиленгліколь ПЕГ 2000 та поліетиленгліколь фталат з масою кожного покриття 10...15 мкг. Тонкі плівки сорбентів формують нанесенням їх розчинів мікрошприцом на тензочутливу область п'єзокварцових резонаторів. Надлишок розчинника видаляють в сушильній шафі протягом 15...20 хв. при температурі 35...40 °C. Матриця з трьох сенсорів закріплюється в кришку комірки детектування. Відбирають дві середні проби зразка, взятого для аналізу, масою по 3 г, які поміщають в скляні бюкси об'ємом 40 см³, які герметично закривають поліамідними кришками, одну пробу аналізують в день взяття на експертизу товару, другу - на п'ятий день зберігання при температурі 0...6 °C, попередньо підігрівши до 18...22 °C, кожену пробу витримують 20...30 хв. до встановлення рівноважної газової фази, відбирають індивідуальним шприцом 3 см³ газової фази і вводять її в комірку детектування приладу з методологією "п'єзоелектронний ніс", як аналітичну інформацію використовують максимальні сигнали колювань сенсорів за 60 с вимірювання (ΔF_i^{\max}), за якими розраховують вклад сигналу кожного сенсора в сумарний аналітичний сигнал масиву сенсорів ($\sum_3^1 \Delta F_i^{\max}$) Для двох вимірювань за формулою:

$$W_i = \frac{\Delta F_i^{\max}}{\sum_3^1 \Delta F_i^{\max}} * 100,$$

де W_i - вклад сигналу і-ого сенсора, % мас, і - маркування сенсорів в масиві (TX-100, ПЕГ-2000, ПЕГ фталат), 3 - число сенсорів в масиві, після чого розраховують зміну вкладу сигналу кожного сенсора за два вимірювання (ΔW_i):

$$\Delta W_i = \frac{W_{i1д} - W_{i5д}}{W_{i1д}} * 100,$$

де ΔW_i - зміна вкладу сигналу i-ого сенсора за два вимірювання, % мас,

$W_{i1д}$ - вклад сигналу i-ого сенсора за перший день вимірювання, % мас,

$W_{i5д}$ - вклад сигналу i-ого сенсора за п'ятий день вимірювання, % мас, проводять

- 5 порівняння трьох отриманих значень зі сталими співвідношеннями зміни вкладу сигналу трьох сенсорів: при значеннях $\Delta W_{ТХ-100}=35...40\%$, $\Delta W_{ПЕГ-2000}=15...20\%$ та $\Delta W_{ПЕГ\text{ фталат}}=-20...-15\%$ варені ковбаси не містять в своєму складі соєві продукти, при $\Delta W_{ТХ-100}=25...30\%$, $\Delta W_{ПЕГ-2000}=-3...3\%$ та $\Delta W_{ПЕГ\text{ фталат}}=-3...3\%$ варені ковбаси містять в своєму складі 5...10 % соєвих продуктів, при $\Delta W_{ТХ-100}=-25...-20\%$, $\Delta W_{ПЕГ-2000}=-3...3\%$ та $\Delta W_{ПЕГ\text{ фталат}}=25...35\%$ - в складі варених ковбас 11...20 % соєвих продуктів, при $\Delta W_{ТХ-100}=-15...-10\%$, $\Delta W_{ПЕГ-2000}=-3...3\%$ та $\Delta W_{ПЕГ\text{ фталат}}=25...35\%$ - в складі варених ковбас 21...30 % соєвих продуктів, при $\Delta W_{ТХ-100}=-8...-2\%$, $\Delta W_{ПЕГ-2000}=-3...3\%$ та $\Delta W_{ПЕГ\text{ фталат}}=7...13\%$ - варені ковбаси містять в своєму складі 31...50 % соєвих продуктів.

- 15 Приклади виконання способу визначення вмісту соєвих продуктів в варених ковбасах наведені в табл.

Таблиця

№ п/п прикладу	Параметри способу			Висновок
	$\Delta W_{ТХ-100}$, % мас.	$\Delta W_{ПЕГ-2000}$, % мас.	$\Delta W_{ПЕГ\text{ фталат}}$, % мас.	
1. Варена ковбаса "Лікарська" вищого сорту	37,4	15,6	-16,6	Розраховані значення зміни вкладу сигналів сенсорів входять в граничні значення сталого співвідношення зміни вкладу сигналів для трьох сенсорів, за якими варена ковбаса не містить в своєму складі соєвих продуктів.
2. Варена ковбаса "Молочна" першого сорту (10 % соєвих продуктів)	30,0	-1,9	-0,5	Розраховані значення зміни вкладу сигналів сенсорів входять в граничні значення сталого співвідношення зміни вкладу сигналів для трьох сенсорів, за якими варена ковбаса містить в своєму складі 5...10 % соєвих продуктів.
3. Варена ковбаса "Київська субпродуктова" третього сорту (20 % соєвих продуктів)	-24,5	-1,5	25,2	Розраховані значення зміни вкладу сигналів сенсорів входять в граничні значення сталого співвідношення зміни вкладу сигналів для трьох сенсорів, за якими варена ковбаса містить в своєму складі 11...20 % соєвих продуктів.
4. Варена ковбаса із 30 % соєвих продуктів	-14,8	1,6	34,4	Аналізували ковбасу, виготовлену із 30 % заміною м'ясної сировини соєвим ізолятом. Розраховані значення зміни вкладу сигналів сенсорів входять в граничні значення сталого співвідношення зміни вкладу сигналів для трьох сенсорів, за якими ковбаса містить в своєму складі 21...30 % соєвих продуктів.
5. Варена ковбаса із 60 % соєвих продуктів	-2,0	2,5	3,1	Аналізували ковбасу, виготовлену із 60 % заміною м'ясної сировини соєвим ізолятом. Розраховані значення зміни вкладу сигналів сенсорів не входять в граничні значення сталого співвідношення зміни вкладу сигналів для трьох сенсорів.

Спосіб визначення вмісту соєвих продуктів в варених ковбасах за прикладами 1-4 вкладається в діапазони ознак корисної моделі, що заявляється. Приклад 5 виходить за межі

технічного рішення. У випадку використання інших покриттів сенсорів, маси покриттів вище або нижче встановленого діапазону та недотриманні умов проведення аналізу спосіб здійснити буде неможливо.

- 5 Таким чином, спосіб визначення вмісту соєвих продуктів в варених ковбасах, що заявляється, дозволить спростити стадію детектування, знизити економічні затрати, надійно визначити вміст соєвих продуктів в варених ковбасах під час ідентифікації продукції в лабораторіях, що дозволить уникнути асортиментної та кваліметричної фальсифікації товару та захистити права споживачів.

10

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- Спосіб визначення вмісту соєвих продуктів в варених ковбасах, який включає формування матриці сенсорів, відбір проби, підготовку рівноважної газової фази, введення газової фази в комірку детектування приладу з методологією "п'єзоелектронний ніс" і реєстрацію аналітичних сигналів сенсорів, який **відрізняється** тим, що формують матрицю з трьох сенсорів на базі п'єзокварцових резонаторів, електроди яких модифіковані нанесенням на їх поверхню плівок полярних хроматографічних сорбентів: тритон X-100 (TX-100) з масою покриття 20...25 мкг, поліетиленгліколь ПЕГ 2000 (ПЕГ-2000) та поліетиленгліколь фталат (ПЕГ фталат) з масою кожного покриття 10...15 мкг, відбирають дві середні проби, одну пробу аналізують в день взяття на експертизу товару, другу - на п'ятий день зберігання при температурі 0...6 °С, попередньо підігрівши до 18...22 °С, як аналітичну інформацію використовують максимальні сигнали коливань сенсорів за 60 с вимірювання (ΔF_i^{\max}), за якими розраховують вклад сигналу кожного сенсора в сумарний аналітичний сигнал масиву сенсорів ($\sum_3^1 \Delta F_i^{\max}$) для двох вимірювань за формулою:

$$25 \quad W_i = \frac{\Delta F_i^{\max}}{\sum_3^1 \Delta F_i^{\max}} * 100,$$

де W_i - вклад сигналу i-ого сенсора, % мас, i - маркування сенсорів в масиві (TX-100, ПЕГ-2000, ПЕГ фталат), 3 - число сенсорів в масиві, після чого розраховують зміну вкладу сигналу кожного сенсора за два вимірювання (ΔW_i):

$$\Delta W_i = \frac{W_{i1д} - W_{i5д}}{W_{i1д}} * 100,$$

- 30 де ΔW_i - зміна вкладу сигналу i-ого сенсора за два вимірювання, % мас.,

$W_{i1д}$ - вклад сигналу i-ого сенсора за перший день вимірювання, % мас.,

$W_{i5д}$ - вклад сигналу i-ого сенсора за п'ятий день вимірювання, % мас.,

- проводять порівняння трьох отриманих значень зі сталими співвідношеннями зміни вкладу сигналу трьох сенсорів: при значеннях $\Delta W_{TX-100}=35...40$ %, $\Delta W_{ПЕГ-2000}=15...20$ % та $\Delta W_{ПЕГ \text{ фталат}}=20...15$ % варені ковбаси не містять в своєму складі соєві продукти, при $\Delta W_{TX-100}=25...30$ %, $\Delta W_{ПЕГ-2000}=-3...3$ % та $\Delta W_{ПЕГ \text{ фталат}}=-3...3$ % варені ковбаси містять в своєму складі 5...10 % соєвих продуктів, при $\Delta W_{TX-100}=-25...-20$ %, $\Delta W_{ПЕГ-2000}=-3...3$ % та $\Delta W_{ПЕГ \text{ фталат}}=25...35$ % - в складі варених ковбас 11...20 % соєвих продуктів, при $\Delta W_{TX-100}=-15...-10$ %, $\Delta W_{ПЕГ-2000}=-3...3$ % та $\Delta W_{ПЕГ \text{ фталат}}=25...35$ % - в складі варених ковбас 21...30 % соєвих продуктів, при $\Delta W_{TX-100}=-8...-2$ %, $\Delta W_{ПЕГ-2000}=-3...3$ % та $\Delta W_{ПЕГ \text{ фталат}}=7...13$ % - варені ковбаси містять в своєму складі 31...50 % соєвих продуктів.

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601