

УДК 641.1/4:658.562

Подходы к анализу пищевых продуктов. Разработка масс-чувствительных сенсоров

Я. И. Коренман, Т. А. Кучменко

ЯКОВ ИЗРАИЛЬЕВИЧ КОРЕНМАН — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Воронежской государственной технологической академии. Председатель Воронежского отделения РХО им. Д. И. Менделеева. Заслуженный деятель науки и техники РФ, почетный доктор Белградского (Югославия) и Канзасского (США) университетов, соросовский профессор. Область научных интересов: теория экстракции органических соединений, создание новых методов концентрирования и определения микроколичеств ароматических соединений в объектах окружающей среды и пищевых продуктах.

ТАТЬЯНА АНАТОЛЬЕВНА КУЧМЕНКО — кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии Воронежской государственной технологической академии, соросовский доцент. Область научных интересов: теория и практика определения органических соединений в объектах окружающей среды и пищевых продуктах.

394000 Воронеж, просп. Революции, 19, Воронежская государственная технологическая академия,
E-mail korenman@vgta.vrn.ru, tak@vgta.vrn.ru

Можно выделить по меньшей мере два уровня необходимой информированности человека о содержащихся в нем или иных соединениях в воздухе, воде, пище, объектах быта — степень безопасности (соответствие санитарно-эпидемиологическим нормативам) и качество (соответствие государственным стандартам). Второй критерий в большей степени распространяется на пищевые продукты.

Контроль качества пищевых продуктов — одна из составляющих проблемы здорового питания, обеспечивающего не только проживание, но порой и выживание потребителя пищевых продуктов. Не секрет, что значительное расширение ассортимента продуктов питания на потребительском рынке не обходится без стремления выпускать под видом известных товарных марок явные подделки или продукцию заведомо заниженного качества [1]. В связи с этим особую актуальность приобретает идентификация пищевых продуктов, которая включает ряд процедур по установлению их соответствия образцам (стандартам) или описанию.

Фальсификация пищевых продуктов устанавливается по признакам, параметрам и показателям, необходимым и достаточным для подтверждения соответствия стандарту. Количество идентифицируемых показателей зависит от вида продукции. Например, для определения отдельных компонентов в плодах и овощах контролю подлежат 30 органолептических, физико-химических и микробиологических показателей [2].

Органолептические показатели традиционно используются в контроле пищевых продуктов. Оценка органолептических показателей осуществляется органами обоняния и вкуса. Практически для всех пищевых продуктов в ГОСТах предусмотрены такие показатели, как вкус и запах, соответствие которым устанавливается качественно, например: «вкус и запах, свойственные

для данного наименования продукта, без посторонних примесей». Большую ценность органолептические показатели приобретают при дополнении качественной информации количественной оценкой, получаемой с помощью аналитических методов. Вместе с тем, степень достоверности органолептических показателей для ассортиментной идентификации зачастую невысока и именно они чаще всего становятся объектами фальсификации.

Физико-химические показатели оценивают собственные (идентифицирующие ассортиментную принадлежность продукции) и несвойственные (характерные для средств фальсификации) признаки.

В свете решения задач идентификации и установления факта фальсификации пищевых продуктов особое значение приобретает разработка экспресс-методик, основанных, например, на качественных химических реакциях [1].

В последние десятилетия в аналитической практике успешно развивается направление по созданию сенсорных устройств, характеризующихся селективностью, низкими пределами обнаружения, компактностью, надежностью и простотой эксплуатации. Разработка и широкое распространение экспресс- и тест-способов анализа позволяют скорректировать не только некоторые природоохранные, но и социальные проблемы, связанные с получением информации о состоянии воды и воздуха в местах жизнедеятельности человека [3, 4], а также о качестве потребляемой им пищи.

Для создания сенсорных устройств, предназначенных для анализа пищевых продуктов, широко используется принцип обнаружения ароматобразующих веществ.

Таблица 1

Ароматобразующие вещества, идентифицированные в пищевых продуктах [5–7]

Продукты	Ароматобразующие вещества, количество (шт.)								
	общее количество	углеводороды	гетероциклы	карбонильные соединения	спирты и фенолы	кислоты и лактоны	эфирь	серосодержащие	другие
Земляника	256	31	5	47	40	36	94	3	—
Цитрусовые	322	49	—	31	35	10	29	—	3
Помидоры	193	12	3	51	26	10	6	4	1
Земляные орехи обжаренные	317	29	69	40	19	3	8	8	11
Кофе	483	50	26	146	56	21	33	21	47
Какао-продукты	317	31	39	37	23	28	35	9	19
Коньяк	128	—	—	12	27	13	76	—	—
Пиво	183	6	2	20	44	30	61	9	1
Вино	354	—	—	—	—	—	—	—	—
Виски	249	—	—	—	—	—	—	—	—
Чай	315	—	—	—	—	—	—	—	—
Хлеб	211	3	21	70	23	32	17	9	2
Мясо птицы	189	35	12	54	23	7	3	20	35

Аромат — один из основных показателей качества пищевого продукта, формируется с участием многих летучих веществ, при этом каждое из них или группа близких по химической природе соединений могут не иметь аромата, типичного для данного продукта (табл. 1). Анализ аромата осложнен тем, что его составляют в основном легколетучие вещества с относительной молекулярной массой менее 300. Дополнительные трудности возникают при установлении влияния отдельных компонентов запаха на качество того или иного продукта.

Количество ароматобразующих веществ, идентифицированных в пищевых продуктах, за последние годы значительно расширилось. Их обнаружение и идентификация является непрерывным процессом и ограничивается лишь пределами обнаружения современных методов анализа и приборов.

Сопоставить отдельные ароматобразующие вещества в данном продукте по их количеству и вкусовой эффективности невозможно, что затрудняет оценку практического значения каждого из них для образования аромата продукта. Можно сделать только предположения об определяющей роли того или иного компонента. Так, можно предположить, что серосодержащие соединения, в значительных количествах присутствующие в кофе, имеют большое значение для данного продукта, или что гетероциклические соединения (пирозин, пиррол, производные фурана), обнаруженные в кофе, какао, хлебе и обжаренных орехах, имеют принципиальное значение при формировании аромата этих продуктов. Однако объективно доказать такие предположения пока не представляется возможным.

В связи с затронутым вопросом о взаимном влиянии компонентов на формирование аромата отметим и тот факт, что многие простые по строению ароматобразующие вещества обнаружены в большинстве пищевых продуктов. К ним относятся, например, спирты $C_2—C_6$, ацетальдегид, гексаналь, ацетон, этилацетат, уксусная кислота. Во всех пищевых продуктах, проанализированных на содержание ароматобразующих компонентов, обнаружены на-

сыщенные жирные кислоты $C_2—C_{18}$ с четным числом C -атомов [5].

Определение летучих веществ в пищевых продуктах осложняют компоненты, оказывающие сильное физиологическое действие, которые влияют на аромат, но не участвуют в его формировании.

Разработку надежных способов анализа и идентификации ароматных композиций затрудняет также отсутствие общепринятой теории обоняния (табл. 2). Согласно одной из теорий, ощущение запаха объясня-

Таблица 2

«Обонятельные» модели и теории [8]

Свойства пахучих молекул в основе «обонятельных» моделей и теорий	Авторы и год создания модели
Мольный объем	Mullins, 1955, Amore, 1962, Laffort, 1965
Поперечное сечение молекулы	Davis, 1957
Геометрия молекулы	Timmerman, 1954 Beets, 1964 Amore, 1965
Профиль, образуемый функциональной группой молекулы	Beets, 1961
Природа функциональной группы	Многие авторы
Дипольный момент молекулы	Muller, 1936
Спектральные характеристики	Dyson, 1937 – 1954 Wright, 1954 – 1965
Электронодонорные, акцепторные взаимодействия	Amore, 1962, Dravnieks, 1965
Давление насыщенного пара	Mullins, 1955
Свободная энергия растворимости	Многие авторы
«Прокол» мембраны	Davies, Taylor, 1954
Биохимические свойства (взаимодействие с ферментами)	Lauffer, 1959 Rosano, 1966

ется как результат соприкосновения летучего вещества с окончаниями обонятельных нервов-рецепторов. Эта теория исходит из положения о различных характеристических частотах колебаний молекул, в том числе низкочастотных. На основании этого положения для характеристики органолептических свойств продуктов предложено создать базу спектров поглощения ароматобразующих веществ в инфракрасной области. По мнению других исследователей восприятие запаха связано с мгновенной химической реакцией пахучего вещества с большим количеством рецепторов. Полагают, что запах молекулы определяется ее формой, молекулярной массой и природой функциональных групп. Однако попытки объяснить механизм восприятия запаха химическим строением молекул, их реакционной способностью, формой, электрическими и магнитными свойствами остаются безуспешными.

Состав летучих веществ, определяющих аромат пищевых продуктов, изучают химическими и хроматографическими методами (табл. 3), при этом в рамках существующих методик анализ ведется с различной полнотой расшифровки качественного и количественного состава ароматных композиций. Химические методы обеспечивают определение характерных устойчивых ароматных компонентов. Микроколичества неустойчивых и легколетучих ароматобразующих соединений определить классическими методами не удастся [16]. Наиболее плодотворным подходом для разработки объективных методов установления качества пищевых продуктов и создания искусственных ароматизаторов является оценка аромата продуктов по общей сумме или сумме отдельных групп летучих веществ. Качественные и количественные определения всех компонентов запаха можно осуществить комбинированными физико-химическими методами (спектрофотометрия, масс-спектрометрия, ЯМР, газовая и жидкостная хроматография).

Попытки воспроизведения основных функций органа обоняния человека с применением физико-химических методов и электронных устройств предпринимались многими исследователями. Основными ограничениями в действии предложенных моделей органа обоняния являются низкая селективность и

сложность аппаратного решения. В конце 1980-х годов была разработана схема одновременной обработки аналитических сигналов от группы неселективных сенсоров. Возможность реализации такого технического решения основана в первую очередь на опережающем развитии средств вычислительной техники, обеспечивающем обработку многопараметрической информации в режиме *on line*. При мультисенсорном подходе можно получать с известной точностью информацию как о составе, так и о концентрации отдельных составляющих многокомпонентных смесей. Итогом этих исследований стал новый тип искусственных аналитических систем — «электронный нос» («E-nose»), такое название в настоящее время является общепринятым [8].

«Электронный нос» — это анализатор паров на основе матрицы разнородных (неравнозначных) сенсоров, имитирующий работу органа обоняния человека [17, 18]. Система обеспечивает получение узнаваемого образа специфической смеси паров (пахучих веществ), которая может содержать сотни различных химических соединений. Основа «электронного носа» — сенсорная матрица состоит из газовых сенсоров, которые подбираются по их химическому родству к отдельным компонентам анализируемой смеси газов и паров. Естественно, газовые сенсоры должны быть технологичными в изготовлении, надежными в работе и обеспечивать мониторинг анализируемых объектов в течение длительного времени. Современным микроэлектронным технологиям вполне доступно изготовление таких устройств.

Каждый сенсор в матрице первичных приемников обладает различными парциальными чувствительностями к анализируемым запахам и имеет свой специфический профиль откликов в ответ на тестируемые запахи. Результирующая картина откликов всех сенсоров достаточно сложная, идентификация и описание запаха в понятной для человека общепринятой терминологии возможны только с применением современных электронных вычислительных средств [8].

По аппаратному исполнению «электронный нос» — комплексная система, состоящая из трех функциональных узлов, работающих в режиме периодического

Таблица 3

Примеры идентификации запахов пищевых продуктов

Объекты анализа	Метод анализа	Принцип определения	Ссылка
Хлеб	Химический	Реакция на углеводы и белки с использованием специфических реагентов	[9]
Рыба	Химический, хроматографический	Окисление жиров рыбы и анализ динамики изменения ароматограмм	[10]
Сыр	Химический, хроматографический	Окисление жировой фракции сыра и анализ динамики изменения ароматограмм	[6], [11]
Кофе	Хроматографический	Фракционирование на сефадексе С-25	[12]
Пиво, шампанское	Хроматографический	Разделение на фракции и анализ состава по хроматограммам	[7]
Яблоки, бананы	Хроматографический	То же	[13], [14]
Мясо (говядина, свинина)	Хроматографический	То же	[15]

восприятия пахучих проб: системы пробоотбора и пробоподготовки, матрицы (линейки) сенсоров с заданными свойствами и блока процессорной обработки сигналов матрицы сенсоров. Анализируемая проба через входной патрубок поступает в термостатируемое кюветное отделение с установленной в нем матрицей сенсоров. Сенсоры экспонируются в парах веществ, обуславливающих запах, при этом пары воздействуют на поверхность сенсора, либо проникают в объем пленочного покрытия сенсора (для модификации поверхность сенсоров покрывают пленкой из хемосорбирующих полимеров), в результате формируется суммарный отклик системы. В течение измерительного интервала времени отклик сенсорной матрицы анализируется и передается на процессорный модуль. Для перехода к следующему измерительному циклу через систему пропускают промывочный агент (например, пары этилового спирта) с целью удаления пахучего вещества с поверхности или из объема активной части материала сенсора, затем в ячейку подают газ-носитель, и таким образом достигается полная регенерация системы и подготовка прибора к новому измерительному циклу [8, 18].

В результате последовательного опроса каждого сенсора получается гистограмма откликов всех детекторов. Отклики неравнозначны, иногда множество сенсоров реагирует на одно и то же вещество, т. е. происходит наложение сигналов. Новые возможности увеличения чувствительности дает реализация принципа распределения паров вещества, тестируемого сенсорной матрицей, между отдельными сенсорами (предварительное разделение анализируемой смеси). Так появилось новое поколение приборов типа «электронный нос на базе скоростной газовой хроматографии» [18].

К настоящему времени разработаны сенсоры с различными принципами функционирования, измеряемой величиной может быть проводимость, прирост массы, характеристики поверхностных акустических волн, оптические параметры и др. Каждая группа сенсоров имеет свои достоинства и ограничения, поэтому в равной степени они широко применяются в мультисенсорных системах типа «электронный нос».

Нерешенными до конца остаются проблемы дрейфа сигналов во времени и нелинейности откликов датчиков в системе «электронный нос» [19]. Что касается чувствительности современных сенсоров, то она вполне обеспечивает надежный контроль качества многих пищевых продуктов. Использование в датчиках полупроводников из оксидов металлов, проводящих полимеров, различных осцилляторов обеспечивает снижение предела обнаружения органических соединений до уровня ppb. Такой подход реализован при сочетании высокочувствительных трансдьюсеров с электронным и хемометрическим обеспечением в системах «электронный нос», предназначенных для анализа многокомпонентных газовых смесей различного происхождения (табл. 4) [20].

Отметим, что по аналогии с системами «электронный нос» в последнее время активно развиваются исследования по созданию мультисенсорных систем «электронный язык» [21, 22]. Эти системы предназначаются для тестирования апельсиновых, яблочных со-

ков и напитков, распознавания минеральных вод, кофе и др.

Систематические исследования по применению масс-чувствительных датчиков (пьезокварцевые резонаторы с пленочными покрытиями на электродах) в парофазном анализе проводятся на кафедре аналитической химии Воронежской государственной технологической академии. Отдельное направление составляет разработка новых способов тест-анализа пищевых продуктов с применением единичных датчиков и матрицы нескольких датчиков. Проиллюстрируем общие методические подходы к созданию сенсорных устройств на примере детектирования качества кофе и коньяка — продуктов, наиболее подверженных фальсификации.

В последние годы наметилась устойчивая тенденция к увеличению нецентрализованных закупок кофе коммерческими структурами. На российский рынок все чаще попадает некачественный кофе, возрос объем фальсифицированной кофейной продукции отечественного производства [34]. Подделка может осуществляться, например, путем замены натурального кофе его зерновыми или иными суррогатами, либо искусственными, например, пластмассовыми или другими, окрашенными в кофейный цвет компонентами. Такие грубые приемы применяются в основном для реализации кофе непосредственно покупателю.

В табл. 5 приведены примеры фальсификации натурального кофе и способы ее обнаружения. Основными критериями органолептической проверки продукта являются окраска и строение зерен, а также аромат. Отсутствие специфического кофейного аромата с большой вероятностью указывает на подделку. В то же время следует иметь в виду, что современные ароматизаторы способны придать характерный для кофе аромат и тем самым ввести в заблуждение нетренированного дегустатора, так что проблема установления фальсификации кофе достаточно сложна.

Для придания товарного вида сухие кофейные бобы (зерна) подвергают ферментации, сушке и обжариванию при 180–200 °С в течение 25–30 мин в специальных аппаратах [34]. Именно при обжаривании образуются вещества, придающие характерный аромат и вкус зернам, молотому кофе и напитку. В состав, обуславливающий запах жареного кофе (кофеоль), входят около 70 легколетучих и окисляющихся на воздухе ароматических соединений [35].

К часто фальсифицируемым напиткам относится также коньяк. В процессе созревания коньячных спиртов осуществляются процессы окислительно-восстановительные, эфиобразование и испарения через поры древесины бочек [36]. В результате получается продукт, резко отличающийся от других крепких спиртных напитков высоким содержанием микропримесей (этилацетат, спирты C₁–C₄, изопентиловые спирты).

Наиболее полный и достоверный анализ подлинности коньяков обеспечивают методы газовой и жидкостной хроматографии, а также другие инструментальные методы с использованием компьютерных систем и банков данных. Такие определения требуют дорогостоящего оборудования и высококвалифицированного обслуживающего персонала, что ограничивает широкое применение этих аналитических систем в серийных анализах на пищевых предприятиях.

Примеры применения систем «электронный нос» в анализе пищевых и других продуктов

Объекты анализа	Задачи анализа	Методика получения информации	Измерительная система	Ссылка
Какао, шоколад	Контроль качества сырого материала (зерна какао), промежуточных продуктов, оптимизация состава новых шоколадных продуктов с какао	Обработка данных с применением многопараметрических статистических методов	Сенсорная матричная система	[23]
Китайский плод Schisandrae fructus, лекарственные вещества на его основе	Детектирование яблочной, лимонной и винной кислот (предел обнаружения 0,036; 0,065 и 0,040 мкг/мл)	Ионная хроматография с детектированием ОАВ-сенсором*	Детектор ОАВ-типа	[24]
Ароматические соединения в парфюмерной промышленности	Дифференциация по летучести	Обработка данных с применением искусственных нейронных сетей	«Электронный нос»	[25]
Душистые специи – корица, черный и красный перец, тимода, мускатный орех	Классификация и идентификация по основному компоненту запаха	Распознавание образцов по алгоритму искусственных нейронных сетей	Система из 9 промышленных сенсоров на основе SnO ₂	[26]
Крахмал	Оценка качества по уровням: «соответствует принятому; не соответствует принятому; не соответствует не принятому»	Оптимизация различия трех уровней качества с применением разных матриц	Матричная система датчиков	[27]
Упаковочная бумага	Определение остаточных растворителей, веществ, используемых для покрытий, чернил в пробе малой массы	Обработка данных методами многовариантного анализа (линейная статистика) и нелинейных нейронных сетей	«Электронный нос» FOX 4000 с 18 сенсорами (оксиды металлов); распознает на потоке неизвестные образцы с правильностью 98 %	[28]
Кофе, сырые и обжаренные зерна	Определение летучих компонентов	Избирательная сорбция компонентов на пленочных покрытиях, программа многовариантной обработки откликов отдельных сенсоров	«Электронный нос»	[29]
Пищевые масла	Оценка качества	Обработка данных и идентификация образцов методами анализа основного компонента и дискриминационных функций	«Электронный нос» FOX 3000. Хорошая корреляция данных, полученных с применением сенсорной системы, газовой хроматографии и дегустации	[30]
Яблоки, бананы, апельсины	Распознавание кетонов, альдегидов, сложных эфиров	Использование сенсоров, модифицированных пленками жидких сорбентов	Матрица из 12 пьезоэлектрических акустических сенсоров с покрытиями со сдвигом по толщине	[31]
Пищевой уксус, спиртные напитки, кофе	Детектирование этилацетата, этанола	Качественная и количественная оценка сигналов	«Электронный нос» FOX 4000	[32], [33]

* Детектор и сенсор на основе пьезоэлектрического кварцевого резонатора объемных акустических волн.

Таблица 5

Средства и способы обнаружения фальсификации натурального кофе [36]

Сорта кофе	Средства и способы подделки	Способы обнаружения
Кофе в зернах, необжаренный и жареный	Искусственные подделки (глиняные, керамические, пластмассовые, крахмальные), имитирующие внешний вид и цвет. Обработка поверхности зерен маслом для придания глянцевоности.	Проверка вида зерен в разрезе, растирание в ступке, интенсивное перемешивание с водой. Оценка по аромату обжаренных зерен, размалывание и оценка вкуса и аромата. Оценка по запаху. Растирание зерен ладонями (остается налет масла).
Кофе молотый натуральный (без добавок)	Частичная или полная замена кофе цикорием.	Оценка по окраске при растворении в воде.
с добавлением цикория	Частичная или полная замена кофе зерносодержащими компонентами, желудями.	Проверка кофейной гущи на наличие крахмального клейстера. Определение кофеина, микроскопирование тканей.

Таблица 6

Химический состав кофейного аромата и селективность сорбентов

Компоненты равновесного пара кофе	Класс полярности по Эвеллу	Рекомендуемые сорбенты	Селективность сорбентов	
			группа полярности	константа Мак-Рейнольдса
N-содержащие вещества, например, пиридин	II, III	ПЭГ-2000	A	641
		Динонилфталат	B	159
		Тритон X-100	B	362
S-содержащие вещества: диметилсульфид, сероводород, сероуглерод, метилсульфид, тиофен, фуран, метилфураны, фурфурол	IV	Динонилтерефталат	B	
		Полистирол	Г	
Эфиры: метилформиат, метилацетат, этилацетат	Ш	ПЭГ-2000	A	-
		Динонилфталат	B	-
Альдегиды: этаналь, пропаналь, бутаналь, 2-метилпропаналь, 3-метилбутаналь, n-пентаналь, 2-метилбутаналь	Ш	ПЭГ-2000	A	-
		Поливинилпирролидон	A	
		Динонилфталат	B	
		Тритон X-100	B	
2-Метил-1,3-бутадиен, пентадиены	IV	Полистирол	Г	-
		прополис	B, Г	24
Кетоны: ацетон, бутанон	III	ПЭГ-2000	A	453
		Поливинилпирролидон	B	147
		Динонилфталат	B	268
		Тритон X-100		
Кислоты: угольная, муравьиная, уксусная, пропионовая	II	ПЭГ-2000	A	639
		Поливинилпирролидон	A	-
		Динонилфталат	B	183
		Тритон X-100	Г	158
		Прополис	B, Г	110
Дикетоны: диацетил, ацетилпропионил	Ш	ПЭГ-2000	A	-
		Поливинилпирролидон	A	666
		Динонилфталат	B	231
		Тритон X-100	Г	402
Спирты: метанол, этанол, 2-метил-1-бутанол	II	ПЭГ-2000	A	639
		Динонилфталат	B	183
		Тритон X-100	B	399
		Метилсиликоновое масло	Г	158

Курсивом выделены вещества-стандарты для оценки селективности фаз к группе родственных соединений.

Для разработки сенсорного прибора, предназначенного для контроля качества кофе и коньяка, нами был выбран метод пьезокварцевого микровзвешивания. Одно из очевидных преимуществ этого метода состоит в простоте и доступности оборудования. В качестве рабочего элемента для экспериментальной установки был использован пьезокварцевый резонатор с пленочным покрытием на электродах. Избирательность и чувствительность такого устройства варьируются путем подбора пленочного покрытия – сорбента. Применительно к анализу сложных многокомпонентных смесей, к каковым относятся кофе и коньяк, нельзя однозначно подобрать универсальный и высокоселективный сорбент для модификации электродов пьезорезонатора. Задача распознавания ароматной композиции кофе и обнаружения легколетучих микропримесей в коньяке может быть решена с применением матрицы датчиков, содержащих не менее четырех рецепторных пленок сорбентов, относящихся к разным группам полярности — А, Б, В и Г.

Всесторонний анализ с использованием банка данных по параметрам сорбции основных классов органических соединений дал позитивную оценку возможности создания матрицы датчиков на основе пьезокварцевых резонаторов для определения веществ, вызывающих кофейный и коньячный ароматы [37—40]. Работа по созданию методики анализа и сенсорного устройства включала исследования, целями и задачами которых были:

- разработка приемов пробоподготовки и отбора равновесной газовой фазы (кофе) или легколетучих микропримесей (коньяк);
- оценка комплементарности рецепторов различной природы по отношению к компонентам аромата;
- оптимизация условий функционирования индивидуальных датчиков;
- моделирование и создание матрицы датчиков;
- разработка алгоритмов формирования суммарного отклика детектора;

- обработка результатов анализа;
- принятие решения о качестве тестируемого продукта.

На первом этапе на основании анализа информации о химическом составе веществ, формирующих кофейный и коньячный ароматы, был проведен выбор сорбентов для избирательной сорбции их основных компонентов (табл. 6).

Большая часть ароматобразующих веществ кофе относится к II и III классам полярности (систематизация Эвелла), поэтому в качестве матрицы были исследованы полярные сорбенты: группы А — полиэтиленгликоль ПЭГ-2000, поливинилпирролидон, группы Б — Тритон X-100, полиэтиленгликоль адипинат и группы В — динонилфталат, метилсиликоновое масло. Малополярные соединения IV и V классов в основном удерживаются сорбентами группы Г, в качестве таких сорбентов были использованы полистирол и прополис. Отметим, что прополис по природе и химическому составу нельзя однозначно отнести к какой-либо группе сорбентов. Однако, учитывая общность с пчелиным воском по химическому составу (на 30 %) и происхождению, а также наличие аминокислот, белков, углеводов, можно условно считать прополис промежуточным между сорбентами групп В и Г. Для повышения селективности определения фенольных составляющих аромата электроды модифицировали 4-аминоантипирином, не являющимся хроматографической фазой, но применяемым в аналитической практике в качестве высокочувствительного фотометрического реагента на фенол.

На рис.1 представлена схема процесса детектирования качества пищевых продуктов с применением пьезосорбционного матричного сенсора. Стационарной матрицей служит система с инжекторным вводом равновесной газовой фазы (кофе) или жидкой пробы (коньяк).

Информативной характеристикой функционирования датчика в одно- и многокомпонентных газовых смесях является хроночастотограмма (рис. 2), которая фиксирует отклик масс-чувствительных сенсоров во

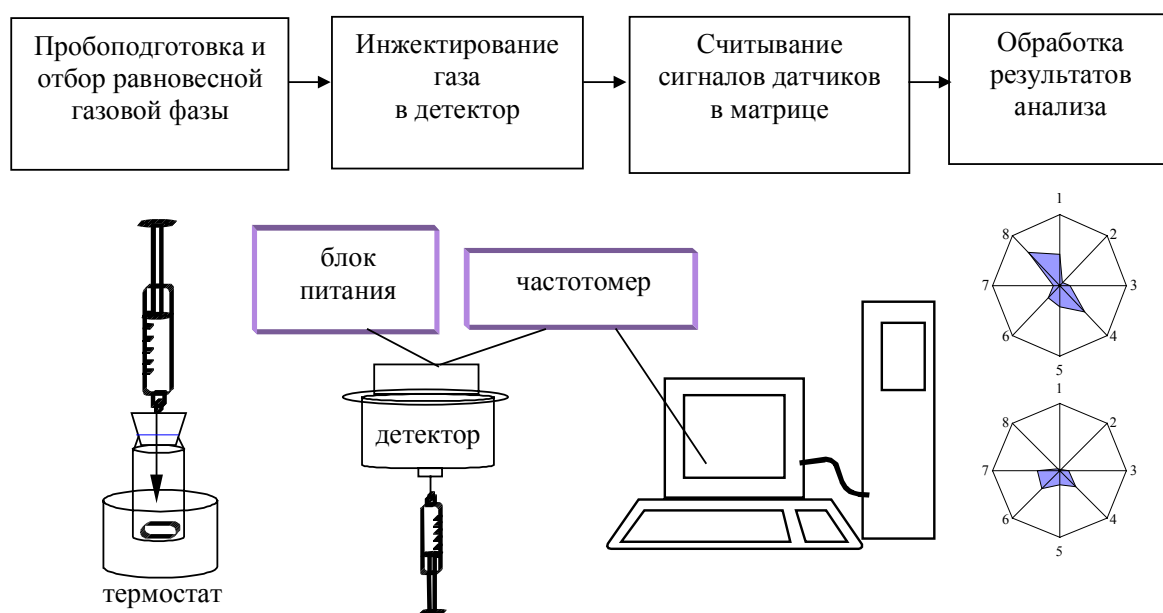


Рис. 1. Схема тестирования проб с применением пьезосорбционного матричного детектора

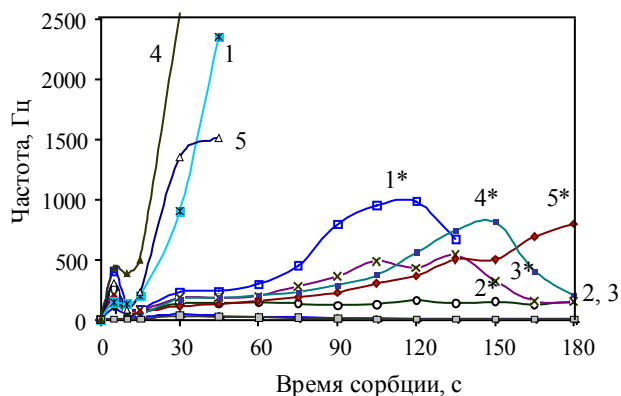


Рис. 2. Хроночастотограммы стандартных смесей микропримесей в крепких спиртных напитках на пленках динонилфталата (1–5) и ПЭГ-2000 (1*–5*):

1, 1*, 3, 3*, 4, 4*, 5, 5* — коньяки, соответственно 1-, 3-, 4- и 5-летней выдержки; 2, 2* — водка

времени $\Delta F^c = f(t)$ при экспонировании датчиков на основе рецепторов различной природы в парах анализируемых продуктов. Хроночастотограмма позволяет оценить избирательность, скорость и эффективность взаимодействия в системе.

В качестве критериев селективности анализа были использованы такие параметры, как время максимального отклика датчика, удельная сорбционная емкость, чувствительность, выраженная в $\text{Гц} \cdot \text{дм}^3/\text{моль}$, измеряемые при экспонировании пьезодатчиков в парах анализируемого продукта. За удельную сорбционную емкость принимали условную величину — отношение изменений частот колебаний резонатора при сорбции вещества в парах и при нанесении пленки:

$$a_{\text{уд}} = \frac{\Delta F^c}{\Delta F^{\text{ПЛ}}} = \frac{(F^c - F^{\text{ПЛ}})}{(F^0 - F^{\text{ПЛ}})}$$

где F^0 , $F^{\text{ПЛ}}$ — абсолютная частота колебаний резонатора без пленки и с пленкой сорбента, соответственно, Гц; F^c — частота колебаний резонатора (с пленкой) при сорбции вещества, Гц.

Приведем основные результаты проведенной работы. С увеличением массы пленки на электродах пьезокварцевого резонатора от 0 до 15 мкг для всех изученных сорбентов закономерно возрастают аналитический сигнал датчика и сорбционная емкость пленки. При этом для сорбентов групп полярности А, Б и В изменение площади сорбирующей поверхности при увеличении массы пленки приводит к существенному возрастанию количественных параметров взаимодействия. В случае средне- и малополярных сорбентов (полистирол, прополис) влияние массы пленки на чувствительность датчика к парам ароматобразующих веществ кофе и леголетучим микропримесям коньяка незначительно. Дальнейший прирост массы пленки (до 15 – 30 мкг) практически не изменяет сорбционную емкость пленок большинства изученных сорбентов. Установлено, что для высоковязких фаз (ПЭГ-2000, динонилфталат, метилсиликоновое масло) характерно уменьшение аналитического сигнала сенсора, вызываемое не снижением массы сорбата, а затуханием колебаний объемной акустической волны в пленке. Оптимальная мас-

са пленок для всех изученных сорбентов составляет 8–20 мкг.

При значениях массы пленки наиболее активных сорбентов (4-аминоантипирин, поливинилпирролидон, динонилфталат), выходящих за пределы оптимальных значений, возникают существенные погрешности анализа, что затрудняет принятие решения о качестве продукта. Возможны два варианта устранения ошибок: 1) дополнительная стандартизация «образа» аромата кофе, взятого в качестве эталона в реальных условиях эксперимента; 2) подстройка программы обработки сигналов по градуировочным уравнениям $\Delta F = f(m_{\text{ПЛ}})$ для каждого сорбента.

При экспонировании сенсоров в кофейных парах значительный дрейф нулевой частоты колебаний пьезокерамического резонатора характерен для пленок из динонилфталата и 4-аминоантипирина. После регенерации масса пленки динонилфталата уменьшается вследствие частичного разрушения рецепторного слоя. Масса пленки 4-аминоантипирина после десорбции возрастает, что свидетельствует о необратимом взаимодействии компонентов пробы с рецептором. Наиболее резкие изменения нулевого сигнала наблюдаются при инъекции в детектор паров нового образца, количественные параметры сорбции фиксированного образца воспроизводятся с удовлетворительной точностью.

На основании предварительной оценки селективности и чувствительности пленок-рецепторов и стабильности нулевого сигнала в качестве матрицы датчиков для тестирования коньячного аромата рекомендованы ПЭГ-2000, полиэтиленгликоль адипинат, Тритон X-100, прополис, динонилфталат, полистирол. Кинетические и количественные параметры сорбции отдельных микропримесей коньячного аромата и их модельных смесей на пленках-рецепторах позволили разработать схему расположения датчиков в матрице и временной порядок считывания их сигналов при инъектировании в детектор пробы. Исследованы коньяки производства различных заводов, сроков выдержки и марок.

При разработке способа тестирования проб кофе помимо паров ароматобразующих веществ, характерных для кофе, анализу подвергали равновесную газовую фазу водного раствора сахара, какао, шоколада, чая, водки, рома, вина. На основании анализа проб кофе по стандартным методикам, проведенного в аккредитованной лаборатории по анализу и сертификации пищевых продуктов (Технологическая академия, Воронеж), выбраны образцы-стандарты (рис. 3). «Ароматограммы» паров этих и тестируемых проб, построенные по величинам аналитического сигнала и сорбционной емкости, положили начало формированию банка данных. Путем сопоставления «ароматограмм» тестируемых продуктов и стандартов можно получать первую оценку качества (уровень возможной фальсификации).

Полученные результаты свидетельствуют об универсальности рекомендуемого подхода к формированию матрицы масс-чувствительных сенсоров для парофазного анализа. К настоящему времени освоено тестирование проб пряностей и специй, ароматных масел и искусственных ароматизаторов, орехов. Разрабатываются сенсорометрические способы контроля степени обжарки зерен какао-бобов, орехов, кофе, определяющей вкусовые качества готовых к реализации продуктов и напитков на их основе.

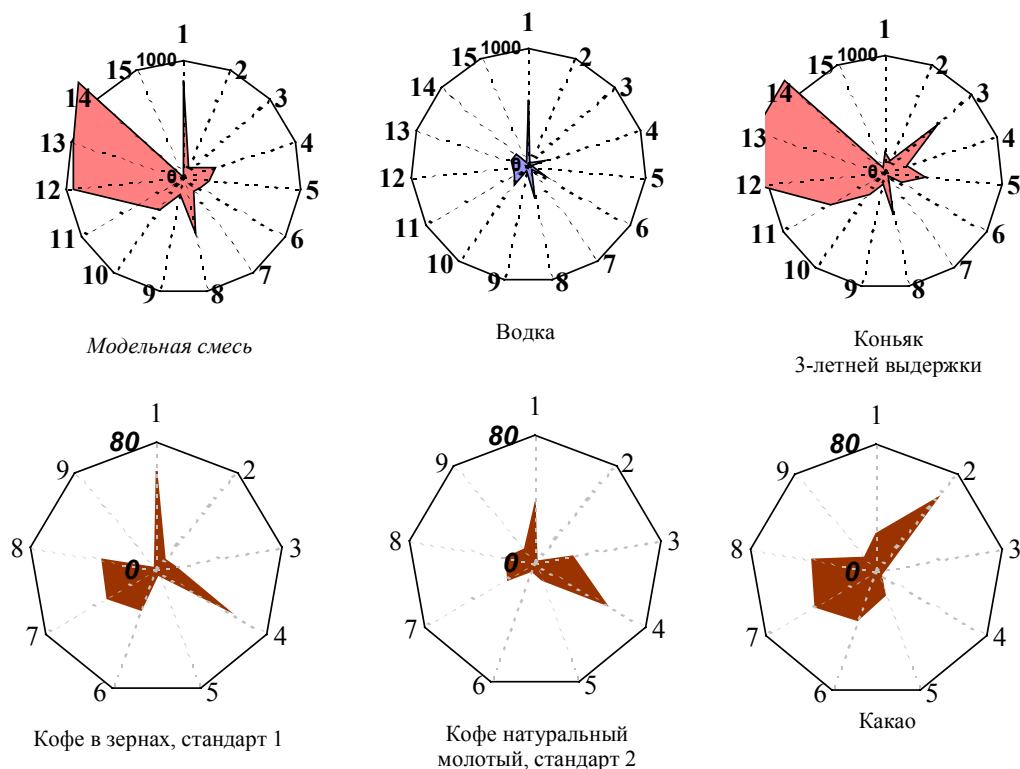


Рис. 3. «Ароматограммы» крепких спиртных напитков, кофе и какао, полученные по сигналам в шестисенсорной матрице.

Над осью по кругу указаны номера фиксированных откликов ΔF° пьезодатчиков в матрице

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаева М.А. Партнеры и конкуренты, 2000, №4, с. 23.
2. ГОСТ Р 51293-99 "Идентификация продукции. Общие положения". М.: Изд-во стандартов, 1999, 4 с.
3. Золотов Ю.А. Ж. аналит. химии, 1997, т. 52, № 10, с. 1013.
4. Золотов Ю.А. Вестник РАН, 1997, т. 67, №6, с. 508—513.
5. Pome M. Аромат хлеба. М.: Пищевая пром-ть, 1978, 238 с.
6. Маббит Л., Зелинская М. Образование аромата в сыре чеддар. М.: Издательство, 1958, 177 с.
7. Родопуло А.К. Виноградарство и виноделие СССР, 1964, № 1, с. 276—280.
8. Craven M.A., Gardner J.W., Bartlett P.N. TRAC: Trends Anal. Chem., 1996, v. 15, №9, p. 486—493.
9. Smith D.E., Coffman J.R. Anal. Chem., 1960, v. 32, №8, p. 1733.
10. Stansby M.E. Food Technol., 1962, v. 1, p. 28—31.
11. Jones N.R. Proc. Flavour Chemistry Symposium. N.J.: Camden, 1961, p. 61.
12. Streuli H. Chimia, 1962, v. 16, № 8, p. 371—376.
13. Hultin H.O., Proctor B.E. Food Technol., 1962, v. 1, p. 162—165.
14. Nel N.R. Food Indust. South Africa, 1960, v. 37, p. 37—41.
15. Hedin P.A., Kurts G.W., Koch R.B. Food Sci, 1961, v. 2, p. 212.
16. Мохначев И.Г., Кузьмин М.П. Летучие вещества пищевых продуктов. М.: Пищевая пром-ть, 1966, 193 с.
17. Gardner J., Bartlett P. Electronic Noses: Principles and Applications Oxford University Press, 1998.
18. Nagle H.T., Schiffman S., Gutierrez-Osuna R. IEEE Spectrum, 1998, №9, p. 22—33.
19. Muenchmeyer W., Walte A. PITTCON'99, Orlando, 1999, p. 1650.
20. Кучменко Т.А. Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии. Воронеж: изд. Воронеж. гос. технол. акад., 2001, 280 с.
21. Легин А.В., Рудницкая А.М., Макарычев-Михайлов С.М., Горячева О.Е., Власов Ю.Г. Сенсор, 2002, № 1, с. 2—7.
22. Легин А.В., Рудницкая А.М., Селезнев Б.Л., Власов Ю.Г. Там же, 2002, № 1, с. 8—15.
23. Dutheil O., Quezel-Crazas P., Benincasa V. PITTCON'99, Orlando, 1999, p. 1660.
24. Yang Xiaorong, Chen Po, Nie Lihene, Yao Shouzhao Anal. Sci., 1998, v. 14, № 2, p. 413—415.
25. Dubreuil B., Garrigues S., Talon T. PITTCON'99, Orlando, 1999, p. 1377.
26. Brezmes J., Ferreras B., e.a. Anal. Chim. Acta, 1997, v. 348, p. 503.
27. Quezel-Crasaz P., Luciani J. P., Mignard N., Dauneau P. PITTCON'99, Orlando, 1999, p. 1664.
28. Lucas Q., Chauvet J. F., Benincasa V. PITTCON'98, New Orleans, 1998, p. 443.
29. Патент США № 5465608, 1995.
30. Tan Tza Tsung, Loubet F., Bazzo S., Hewitt-Jones J. D. PITTCON'98, New Orleans, 1998, p. 443.
31. Cao Zhong, Xu Dan, Jiang Jian-Hui Anal. Chim. Acta, 1997, v. 335, № 1—2, p. 117—125.
32. Lucas Q., Guerin Y., Benincasa V. PITTCON'97, Atlanta, 1997, p. 613.
33. Lo Su-Chin PITTCON'97, Atlanta, 1997, p. 70.
34. Нахмедов Ф.Г. Технология кофепродуктов. М.: Легкая и пищевая пром-ть, 1984, 184 с.
35. Чаховский И.А. Культура питания. Минск: Белорусская энциклопедия, 1993, 416 с.
36. Шепелев А.Ф., Мхитарьян К.Р. Товароведение и экспертиза вкусовых и алкогольных товаров. Ростов-на-Дону: "МарТ", 2001, 208 с.
37. Патент РФ, № 2098805.
38. Кучменко Т.А., Коренман Я.И. и др. Ж. аналит. химии, 1999, т. 54, №2, с. 178—182.
39. Кучменко Т.А., Семенякина Н.В., Коренман Я.И. Ж. прикл. химии, 1999, т. 72, № 8, с. 1285—1292.
40. Кучменко Т.А., Страшилина Н.Ю., Аристов И.В., Коренман Я.И., Раякович Л., Антонович Д. Ж. аналит. химии, 2000, т. 55, №9, с. 991—997.