



УДК 543:537.228.1:547.551

## Сорбция легколетучих соединений винограда на тонких пленках сорбентов различной природы

Кучменко Т.А., Лисицкая Р.П.

*ГОУ ВПО «Воронежская государственная технологическая академия», Воронеж*

Поступила в редакцию 20.04.2009 г.

### Аннотация

Изучена сорбция паров сложной смеси органических соединений различных классов (органические кислоты и их эфиры, спирты и лактоны, альдегиды, кетоны, углеводороды, терпены) на пленках – модификаторах электродов пьезокварцевого резонатора. В качестве матрицы, генерирующей аромат, выбран виноград, модификаторы электродов – пленки традиционных газохроматографических сорбентов и специфических реагентов. На основании кинетических и количественных параметров сорбционного взаимодействия в системах с легколетучими веществами винограда разработан способ оценки качества виноградного и виноградно-яблочного сока по аромату. Оптимизированы условия анализа сока с применением массива масс-чувствительных сенсоров. Визуализация аналитического сигнала массива сенсоров в виде масс-ароматограмм позволяет быстро сопоставлять результаты, находить сходства и различия в поведении сорбционных систем и оценить качество тестируемых проб.

**Ключевые слова:** масс-чувствительные сенсоры, сорбция, легколетучие соединения винограда, анализ по аромату

The absorption of vapors of the complex mixture of the organic compounds of different classes (organic acids and their ethers, alcohols and lactone, aldehydes, ketones, hydrocarbons, terpenes) on the films - the modifiers of the electrodes of piezoelectric quartz crystal resonator is studied. As the matrix, which generates aroma, it is selected grapes, modifiers of electrodes - film of traditional gas-chromatographic sorbents and specific reagents. On the basis the kinetic and quantitative parameters of sorption interaction in the systems with the highly volatile substances of grapes is developed the method of evaluating the quality of grape and grape- apple juice according to the aroma. The conditions for the analysis of juice with the application of a massif of mass- sensitive sensors are optimized. The visualization of the analytical signal of the massif of the sensors in the form of masses-aromatogramm makes it possible to rapidly compare results, to find similarities and differences in the behavior of sorption systems and to estimate the quality of the tests.

**Key words:** mass- sensitive sensors, absorption, the highly volatile connections of grapes, analysis of the arom

### Введение

Изучение сорбционных равновесий комплекса легколетучих соединений пищевых продуктов на границе раздела фаз газ – тонкая пленка сорбента, создание высокоселективных и емких модификаторов электродов пьезокварцевого резонатора

(ПКР) служат основой для разработки тест-способов оценки качества продуктов питания по одному из основных показателей – аромату.

Для суммарного определения соединений, формирующих аромат пищевого продукта, в методе пьезокварцевого микровзвешивания применяют массивы сенсоров, характеризующихся перекрестной чувствительностью к компонентам газовой фазы. Принципиальная возможность суммарного детектирования многокомпонентных газовых смесей зависит от правильного выбора модификаторов (сорбционных фаз) электродов ПКР.

Запах фруктов образуется из комплексного смешения множества летучих веществ. Аромат виноградного сока сложен, зависит от присутствия эфирных масел (метилантранилат – до 3,8 мг/кг), в которых идентифицированы органические кислоты (уксусная, масляная, валериановая, глиоксалева, лауриновая), эфиры уксусной, капроновой, каприловой, каприновой кислот, спирты и лактоны (этанол, бутанол, н-гексанол, изогексанол, гептанол, октанол, 2-фенилэтанол, ацетилметилкарбинол, фуранеол), альдегиды (2-гексеналь, бутаналь, ацетоксибутаналь, уксусный и муравьиный альдегиды), углеводороды (пентан, изопентан, 3-метилпентан, гексан, метилциклогексан, о- и п-этилтолуол, мирцен, лимонен и др.), терпены (линалоол, гераниол,  $\beta$ -ионон,  $\alpha$ -терпинеол, нерол) [1]. В состав виноградного сока входят около 330 летучих ароматобразующих соединений. Химический состав многих сортов винограда включает более 80 углеводов, до 50 кислот, более 30 спиртов, 23 альдегида, 18 кетонов, более 10 эфиров, более 10 терпеноидов.

Сложность анализа запахов объясняется многими факторами, в частности: пределом обнаружения и селективностью современных методов анализа, зависимостью состава от неконтролируемых внешних факторов (температуры, качества почвы, климатических условий, сорта культуры).

Сенсорометрический анализ с применением масс-чувствительных пьезовесов решает задачу количественной оценки органолептических показателей, например, запаха, которая позволяет установить аутентичность и качество пищевых продуктов [2–6].

Цель исследования – изучение сорбционных равновесий легколетучих соединений аромата винограда на границе раздела фаз газ – тонкая пленка сорбента и создание массива масс-чувствительных сенсоров, позволяющих различать натуральный и искусственный аромат винограда.

## Эксперимент

Изучена сорбция комплекса летучих соединений виноградного сока в статических условиях на пленках сорбентов – модификаторов Ag-электродов ПКР АТ-среза с собственной частотой колебаний 9–10 МГц (ОАО «Пьезо, Москва»). На электроды ПКР нанесены сорбенты, избирательно реагирующие с ароматобразующими компонентами равновесной газовой фазы (РГФ) над соком. В результате взаимодействия легколетучих компонентов с пленками сорбентов изменяется частота колебаний сенсоров (ПКР с пленкой сорбента). Массив сенсоров является измерительным элементом анализатора газов «МАГ-1» (ООО «СенТех»). Выходной сигнал (частота колебаний кварцевых пластин) массива сенсоров регистрировали и обрабатывали электронно-вычислительным комплексом, включающим микропроцессоры, компьютер и программу обработки данных.

Электроды ПКР модифицировали равномерным нанесением микрошприцем растворов сорбентов (концентрация 2,5–10 мг/см<sup>3</sup>) с последующим статическим испарением свободных растворителей в сушильном шкафу или эксикаторе над слоем осушителя. Оптимальный диапазон термической стабильности сорбентов 40–50 °С, время термической обработки 20–30 мин. Полноту удаления растворителя подтверждали постоянством частоты колебания сенсора  $F_{пл}$ .

Модификаторы электродов ПКР выбирали по критерию чувствительности на основе сформированного банка данных (методы пьезокварцевого микровзвешивания, экстракционного концентрирования, газовой хроматографии) [7–10]. В качестве модификаторов электродов изучены полимерные фазы, различающиеся полярностью, а также специфические сорбенты: полиэтиленгликоль ПЭГ-2000 (ПЭГ-2000), полиэтиленгликолядипинат (ПЭГА), поливинилпирролидон (ПВП), триоктилфосфиноксид (ТОФО), апиэзон L (ApL), апиэзон N (ApN), тритон X-100 (ТХ-100), полистирол (ПС), пчелиный воск (ПчВ), пчелиный клей (ПчК), краун-эфир – дициклогексан-18-краун-6 (КрЭ) [6]. Оптимизировали массу наносимой пленки-модификатора [11, 12], которая составляет 9–12 мкг.

Сок в бюксе выдерживали 10–15 мин, после установления равновесия между газовой и жидкой фазами через полиуретановую мембрану отбирали шприцем оптимальный объем РГФ (5 см<sup>3</sup>). Пробу быстро инжесктировали в ячейку детектирования измерительной системы. Одновременно фиксировали частоту колебаний всех сенсоров в массиве ( $\Delta F_c$ ) в виде выходной кривой с дискретностью точек опроса в 5 с (программное обеспечение «МАГ СОФТ» ООО «Квадро Софт», ООО «Сенсорные технологии»). Аналитическим сигналом анализатора газов «МАГ-1» является многомерная матрица откликов сенсоров, визуализированная в виде временной «лепестковой» диаграммы – масс-ароматограмма.

Сопоставление масс-ароматограмм РГФ исследуемых проб со стандартами проводили с применением компьютерной программы (язык программирования Turbo Pascal на платформе NET 2.0 и базы данных MS SQL Server, ООО «Квадро Софт»). В качестве критерия идентичности аромата проб виноградного или виноградно-яблочного сока выбрана степень соответствия аналитических сигналов массива сенсоров, полученных для стандартных и анализируемых проб при одном режиме функционирования измеряемого комплекса. Оценка соответствия стандарту принимается при совпадении аналитических сигналов более чем на 80 %; «соответствует условно» – при совпадении 65–80%; «не соответствует» - менее 65 %.

В качестве матрицы, генерирующей аромат винограда, выбраны: натуральный свежеприготовленный сок винограда столовых сортов «Кишмиш» – стандарт 1, «Кардинал» – стандарт 2, красного винограда «Молдова» (стандарт 3), натуральный виноградно-яблочный сок (розовый виноград) в объемном соотношении 70:30 (стандарт 4); искусственный ароматизатор «Виноград», ООО «Теско Пак», Украина (стандарт 5); соки и нектары российских производителей категорий: 100 % восстановленный осветленный виноградный сок (пробы 1, 2); 100 % восстановленный виноградно-яблочный сок (пробы 3, 4); виноградный нектар (красный виноград) – проба 5; виноградно-яблочные нектары с содержанием сока до 50 % (пробы 6–8).

## Обсуждение результатов

**Выбор оптимальных пленок-модификаторов.** Химический состав виноградного сока сложен, представлен веществами различной природы и

полярности (углеводороды, спирты, альдегиды, эфиры, кислоты, терпены и др.). Задача распознавания и сравнения состава многокомпонентной смеси веществ решается с применением массива сенсоров, модифицированных, по меньшей мере 6-тью пленками сорбентов различных групп полярности.

Большая часть компонентов аромата относится к полярным соединениям, поэтому нами изучены сенсоры на основе полярных (ПЭГ-2000, ПЭГА, ПВП, ТХ-100, АрL, АрN), а также специфических сорбентов (ТОФО, КрЭ). Малополярные вещества удерживаются неполярными сорбентами (ПС, ПчВ). Прополис по природе и химическому составу нельзя отнести к какой-либо группе сорбентов. Однако, учитывая общность химического состава и происхождения с ПчВ, а также наличие в прополисе аминокислот, белков, углеводов, других соединений и элементов, позволяет охарактеризовать этот сорбент как промежуточный между малополярными и среднеполярными [11].

Вода оказывает наибольшее мешающее влияние на сигнал масс-чувствительных сенсоров. Выбор оптимальных пленок-модификаторов обусловлен высокой сорбционной способностью некоторых из них (ПЭГ-2000, ПЭГА, ТХ-100) по отношению к парам воды. Пленки на основе данных соединений, сорбируя воду, практически не восстанавливаются, десорбцию необходимо проводить в сушильном шкафу в течение 15–20 мин [6]. Пленки на основе апиезонов L и N нестабильны, претерпевают таутомерные изменения. Выбраны оптимальные пленки-модификаторы электродов ПКР для определения незначительных изменений состава аромата виноградного сока – ТОФО, ПчВ, ПчК, ПВП, и КрЭ, имеющие стабильный и воспроизводимый сигнал; время полной сорбции легколетучих компонентов аромата не превышает 30 с, десорбции – 120 с.

***Кинетические и количественные параметры сорбции легколетучих соединений винограда.*** Информативной характеристикой функционирования сенсора в многокомпонентных газовых смесях является хроночастотограмма, которая фиксирует отклик масс-чувствительных сенсоров во времени и позволяет оценить избирательность, скорость и эффективность взаимодействия компонентов в сорбционной системе.

Закрытая ячейка с инжекторным вводом пробы сорбатов относится к интегральным детектирующим устройствам, однако, как показывают многочисленные исследования, доминирующее влияние на форму хроночастотограммы сенсоров оказывает природа пленки-модификатора и сорбатов. Полученные хроночастотограммы (рис. 1, а) сорбции легколетучих соединений столового красного винограда «Молдова» позволяют выделить некоторые особенности. Сорбционные процессы на пленках-модификаторах протекают с большой скоростью, время максимальной сорбции  $\tau_{\max}$  составляет 10–15 с, в системе не наблюдается самопроизвольной десорбции. Наиболее чувствительны к терпеноидам, алифатическим ( $C_3$ – $C_8$ ) и ароматическим спиртам (бензиловому и 2-фенилэтиловому) и их эфирам, а также сложным эфирам уксусной, капроновой, каприловой кислот пленки на основе ТОФО, ПВП и КрЭ [1]. Кроме указанных соединений в состав ароматобразующих компонентов столовых и технических сортов винограда входят углеводороды, которые избирательно сорбируются пленками на основе ТОФО.

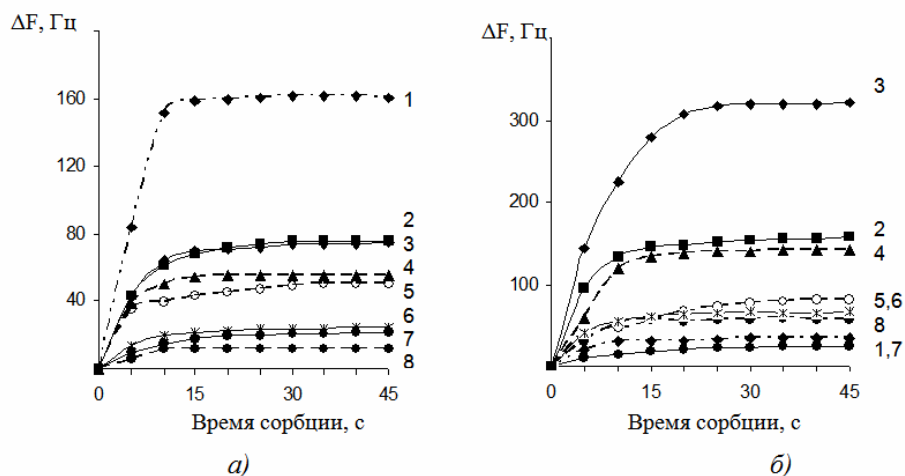


Рис. 1. Хроночастотограммы сенсоров на основе смесей ТОФО и ПС (1), КрЭ (2), ПВП (3), ТОФО и ПчК (4), ПчК (5), Ар L (6), ПчВ (7) и Ар N (8) в аромате натурального виноградного сока сортов «Молдова» (а) и «Кишмиш» (б)

Хроночастотограммы сенсоров при сорбции легколетучих соединений аромата белого винограда сорта «Кишмиш» (рис. 1, б) отличаются высокой эффективностью процессов на большинстве пленок сорбентов, что говорит о другом качественном и количественном составе ароматобразующих соединений в равновесной газовой фазе. Большинство сортов столового винограда «Кишмиш» являются гибридами сорта Мускат и других сортов винограда [13]. Легким мускатным ароматом характеризуется и сорт столового винограда «Кардинал». Аромат мускатных сортов определяется присутствием терпеновых спиртов (линалоол, гераниол, нерол,  $\alpha$ -терпинеол), алифатических ( $C_6-C_9$ ) и ароматических спиртов (бензиловый и 2-фенилэтанол) и их эфиров [1], заметно усиливающих аромат винограда. Пленки на основе ПВП, а также ТОФО с ПС и КрЭ наиболее чувствительны к аромату данного виноградного сока. Пленки на основе ПчК и ПчВ характеризуются минимальной чувствительностью к легколетучим соединениям сока. Сорбция длится более 60 с на всех пленках-модификаторах.

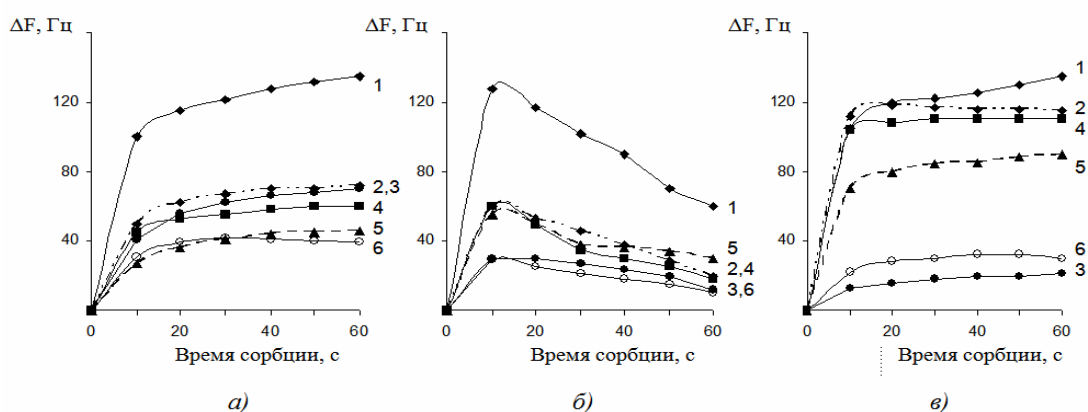


Рис. 2. Хроночастотограммы сенсоров на основе ПВП (1), ТОФО и ПС (2), ПчВ (3), КрЭ (4), ТОФО и ПчК (5), ПчК (6) в аромате натурального винограда Кардинал (а), виноградно-яблочного сока (б) и искусственного ароматизатора «Виноград» (в).

На основании кинетических и количественных параметров сорбционного взаимодействия в системах со сложными смесями легколетучих веществ винограда рекомендованы 6 сорбентов различной полярности и структуры для модифицирования электродов ПКР и формирования массива сенсоров с целью идентификации натурального аромата винограда.

Кинетика сорбции летучих соединений аромата винограда на выбранных пленках сорбентов, показывает существенное различие качественных и количественных параметров сорбции соединений, определяющих натуральный (рис. 2, *а*) и искусственный (рис. 2, *в*) аромат винограда, в парах смешанного виноградно-яблочного аромата наблюдается самопроизвольная десорбция (рис. 2, *б*).

**Анализ аромата виноградного сока** предполагает несколько критериев оптимизации условий функционирования массива сенсоров, в том числе количество откликов каждого сенсора и их расположение в суммарной матрице сигналов.

Визуализация аналитического сигнала массива сенсоров в виде масс-ароматограмм позволяет быстро сопоставлять результаты, находить сходства и различия в поведении сорбционных систем. Оценена метрологическая надежность суммарного аналитического сигнала газоанализатора в смеси легколетучих веществ аромата винограда. Установлено, что погрешность воспроизводимости масс-ароматограммы не превышает 8 %.

В качестве проб-стандартов выбраны свежеприготовленный виноградный сок разных сортов, виноградно-яблочный сок и искусственный ароматизатор «Виноград». Полученные масс-ароматограммы приняты за стандарты для распознавания натурального и искусственного аромата (рис. 3).

Масс-ароматограмма РФФ винограда сорта «Кишмиш» отличается от масс-ароматограмм РФФ других сортов столового винограда большими значениями аналитического сигнала массива сенсоров и, как следствие, более широкими «лепестками» в тимплете (рис. 3, *а*). Масс-ароматограммы столового красного винограда «Кардинал» и белого «Кишмиш» (рис. 3, *б*) имеют общую геометрию. Различие наблюдается в количественном соотношении терпеноидных соединений, органических кислот, спиртов и эфиров: мускатный аромат винограда «Кишмиш» выражен в два раза интенсивнее, чем аромат винограда «Кардинал». Аромат винограда столового сорта «Молдова» отличается от аромата «Кардинала» и «Кишмиш» по качественному составу (предположительно, большое содержание кислородсодержащих углеводов).

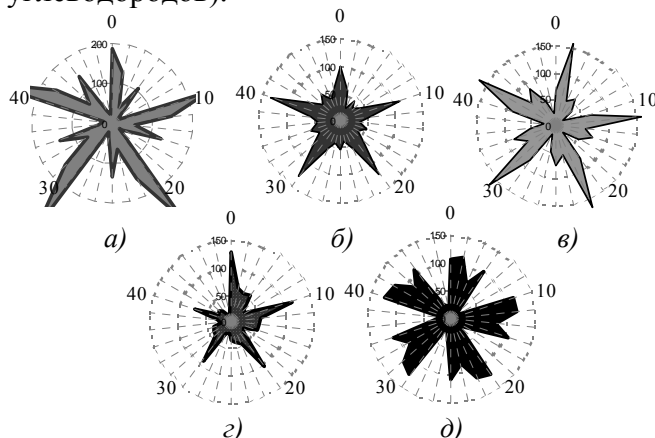


Рис. 3. Масс-ароматограммы проб-стандартов: виноград «Кишмиш» (*а*), виноград «Кардинал» (*б*), виноград «Молдова» (*в*), виноградно-яблочный сок (виноград «Кардинал») (*г*), искусственный ароматизатор «Виноград» (*д*)

Правильный выбор набора сенсоров и алгоритмов регистрации и формирования суммарного аналитического сигнала позволил установить тонкие отличия в аромате сока различных сортов винограда.

Масс-ароматограмма РГФ искусственного ароматизатора «Виноград» имеет иную геометрию (рис. 3, д). Это свидетельствует о присутствии в РГФ ароматизатора веществ, нехарактерных для природного концентрата ароматобразующих компонентов.

В идентичных условиях проведено тестирование различных образцов виноградного и виноградно-яблочного сока и нектара, приобретенных в розничной сети, с применением анализатора газов «МАГ-1». Масс-ароматограммы РГФ анализируемых проб представлены на рис. 4.

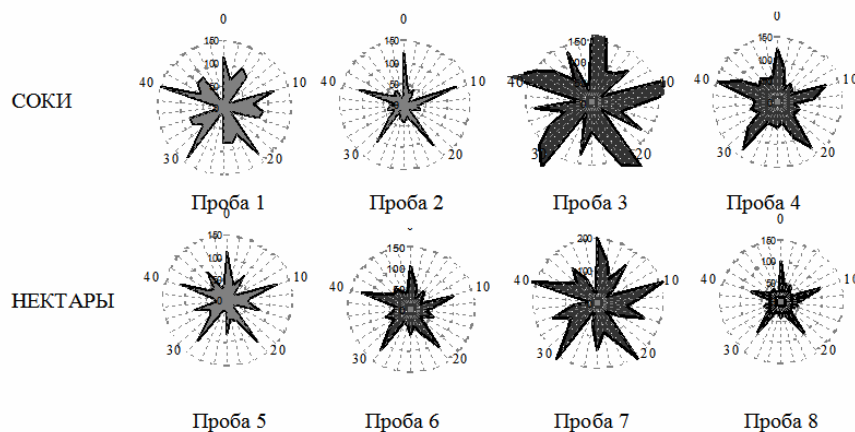


Рис. 4. Масс-ароматограммы образцов 100 % восстановленного виноградного (пробы 1, 2), виноградно-яблочного (пробы 3, 4) сока и виноградного (проба 5) и виноградно-яблочного (пробы 6–8) нектара

Полученные результаты позволяют сделать выводы:

1. Сорбция летучих соединений винограда на пленках сорбентов сформированного массива сенсоров протекает интегрально. Однако кинетические и количественные параметры сорбции на отдельных сорбентах позволяют различить аромат искусственного и натурального комплекса ароматобразующих веществ винограда.

2. При анализе проб 100 %-го восстановленного виноградно-яблочного сока и виноградно-яблочного нектара можно выделить, по меньшей мере, 2 образца (пробы 3 и 7), содержащих искусственный ароматизатор. В данных пробах присутствуют вещества, которых нет в исходном сырье, либо ароматобразующие соединения присутствуют в концентрациях, нехарактерных для подлинного виноградного сока. Вероятно, при производстве сока для усиления аромата натурального продукта добавлен ароматизатор «Виноград».

3. Масс-ароматограммы проб 2, 5 и 8 позволяют говорить об отсутствии фальсификации введением ароматизатора и соответствии натуральному виноградному соку, изготовленного преимущественно из сортов красного винограда (соответствие стандарту 2, б).

4. Для производства виноградного сока фальсификация продукта добавлением искусственного ароматизатора менее характерна, чем при изготовлении смешанных соков и нектаров. Очевидно, основным сырьем в производстве смешанных соков является яблочный концентрат, а восстановление виноградного аромата производится введением искусственных ароматизаторов.

Результаты анализа представлены в таблице.

Таблица. Результаты анализа сока и нектара на основе винограда

Проба	Результаты анализа		
	№ пробы	Соответствие стандарту «виноградный сок» или «виноградно-яблочный сок»	Соответствие стандарту «искусственный ароматизатор»
На основе винограда	1	± (соответствует условно)	±
	2	соответствует стандарту	не соответствует
	5	соответствует стандарту	не соответствует
На основе винограда и яблока	3	не соответствует	<b>соответствует</b>
	4	соответствует	не соответствует
	6	± (соответствует условно)	±
	7	не соответствует	<b>соответствует</b>
	8	соответствует	не соответствует

### Заключение

Изучена кинетика сорбции легколетучих соединений винограда на границе раздела фаз газ – тонкая пленка сорбента. Оптимизированы условия функционирования массива сенсоров на основе пленочных модификаторов электродов ПКР. Установлены некоторые закономерности сорбции комплекса легколетучих соединений, определяющих натуральный и искусственный аромат винограда.

На основе полученных данных разработан тест-способ оценки качества виноградного сока и нектара по аромату с целью установления грубой фальсификации путем добавления искусственных ароматизаторов с применением анализатора газов «МАГ-1». Предлагаемый подход к объективной оценке аромата соков и напитков может быть рекомендован разработчикам новых видов продукции, для контроля технологических процессов, ассортиментной идентификации продуктов, соответствия их принятым нормам.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «СТАРТ-05».*

### Список литературы

1. Родопуло А. Ароматобразующие вещества винограда и виноградного сока // Виноделие и виноградарство. 1987. № 4. С. 53–55.
2. Cao Zh, Xu D., Jiang Jian-Hui. Mimicking the ol factory system by a thickness-shear-mode acoustic sensor array // Anal. Chim. Acta. 1997. V. 335, № 1–2. P. 117–125.
3. Власов Ю.Г., Ермоленко Ю.Е., Легин А.В. и др. Мультисенсорные системы для анализа технологических растворов // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54, № 5. С. 542–546.
4. Легин А.В., Рудницкая А.М., Макарычев-Михайлов С.М. Мультисенсорные системы типа «электронный язык» для контроля качества фруктовых соков и напитков // Сенсор. 2002. № 1. С. 2–4.



5. Коренман Я.И., Кучменко Т.А. Подходы к анализу пищевых продуктов. Разработка масс-чувствительных сенсоров // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46, № 4. С. 34–42.
6. Кучменко Т.А., Лисицкая Р.П., Коренман Я.И. и др. Применение пьезосенсоров для анализа апельсинового сока // Сенсор. 2004. № 1. С. 46–52.
7. Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. М.: Мир, 1987. 264 с.
8. Кучменко Т.А. Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. технол. акад., 2001. 280 с.
9. Торгов В.Г., Дроздова М.К., Николаева И.В. и др. Алифатические Р- и N-оксиды как эффективные экстрагенты для концентрирования фенола // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 6. С. 618–623.
10. Коренман Я.И., Лисицкая Р.П., Калач А.В. Экстракционное концентрирование оксидами триоктиламина и триоктилфосфина при определении дигидроксибензолов // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 5. С. 474–478.
11. Кучменко Т.А. Метод пьезокварцевого микровзвешивания в газовом органическом анализе. Дис...д-ра. хим. наук. Воронеж, 2003. 473 с.
12. Кучменко Т.А., Лисицкая Р.П. Микровзвешивание паров анилина на пленках алкилоксидов в статических условиях // Сенсор. 2002. № 3. С. 35–40.
13. Трошин Л.П., Радчевский П.П., Мисливский А.И. Сорты винограда юга России. Краснодар: РИЦ «Вольные мастера», 2001. 192 с.

---

**Кучменко Татьяна Анатольевна** – д.х.н., профессор, зав. кафедрой аналитической химии ГОУВПО «ВГТА», Воронеж, тел.: (4732) 55-07-62

**Лисицкая Раиса Павловна** – к.т.н., доц. кафедры аналитической химии ГОУ ВПО «ВГТА», Воронеж, тел. (4732) 55-07-62

**Kuchmenko Tatyana A.** – doctor of chemistry, professor, head of analytical chemistry department of Voronezh state technological academy, Voronezh, e-mail: [tak@vgta.vrn.ru](mailto:tak@vgta.vrn.ru)

**Lisitskaya Raisa P.** – candidate in technical sciences, the docent of analytical chemistry department of Voronezh state technological academy, Voronezh, e-mail: [lisitskaya.raisa@mail.ru](mailto:lisitskaya.raisa@mail.ru)