

УДК 543.544.33

ПАССИВНАЯ СОРБЦИЯ АРОМАТИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ НА КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ И БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И СРАВНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОФИЛЕЙ БАНАНОВЫХ КОНФЕТ, СВЕЖИХ БАНАНОВ И АРОМАТИЗАТОРА “БАНАН”

© 2023 г. Е. С. Маркова^а, *, А. Н. Фурман^а, С. П. Шехтман^а, А. В. Пирогов^а,
М. В. Попик^а, О. А. Шпигун^а, А. А. Степашкин^б

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

^бНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”
Ленинский просп., 4, стр. 1, Москва, 119049 Россия

*e-mail: kate.s.markova@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 01.08.2022 г.

Принята к публикации 01.08.2022 г.

Отечественный композит на основе карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука применен для идентификации летучих веществ банана, ароматизатора “Банан” и сливочных жевательных конфет методом пассивной сорбции в сочетании с ГХ-МС с термодесорбцией. Показано, что данным методом возможно определение широкого круга соединений (эфиров карбоновых кислот, терпеноидов, альдегидов, ароматических углеводородов, алканов, гетероциклических соединений, фенолов, глицеридов, жирных кислот). Проведено сравнение полученных хроматографических профилей объектов. На хроматограмме ароматизатора “Банан” обнаружено пять пиков (из восьми), соответствующих соединениям, которые формируют аромат банана, а на хроматограмме конфет “Love is” со вкусом банана — три пика (из 21).

Ключевые слова: пассивные сорберы, монолитные сорбенты, карбид кремния, бутадиен-нитрильный каучук, газовая хроматография с термодесорбцией.

DOI: 10.31857/S0044450223010073, **EDN:** KKMNUB

Повышение качества и обеспечение безопасности продуктов питания является одной из важнейших задач в пищевой промышленности [1]. Кондитерская промышленность занимает особое место в пищевой индустрии — это одна из самых динамично развивающихся отраслей, занимающая в России четвертое место по объему готовой продукции [2]. Качество конфет оценивают по внешнему виду, форме, структуре, вкусу и запаху [3–5], однако стандартизованные требования к органолептическим показателям и методам контроля вкуса и аромата конфет не учитывают комплекс веществ, концентрации которых формируют аромат готовых изделий. Актуальность настоящей работы обусловлена необходимостью совершенствования методов и научных подходов в области товароведной оценки конфет и повышения их качества. Для более полной характеристики аромата рекомендуется в дополнение к органолептическому анализу проводить химиче-

ский анализ с целью получения информации о качественном составе запаха, т.е. получать комплексную оценку качества изделий.

Аромат кондитерским изделиям придает множество индивидуальных соединений — одни вещества образуются непосредственно в технологическом процессе, другие привносятся в изделие с основными сырьевыми компонентами [6]. Ароматизаторы используют для того, чтобы сделать кондитерские изделия еще более привлекательными по аромату [7]. Однако при введении избытка ароматизатора не только портится запах изделия, но и возникают сомнения по поводу качества и натуральности продукта. Кроме того, использование синтетических ароматизаторов может вызвать аллергическую реакцию [8].

Газовая хроматография (ГХ) в сочетании с масс-спектрометрией (МС) — мощный инструмент для определения пищевкусовых характеристик [9]. В качестве простого и воспроизводимого

метода подготовки проб для ГХ-МС-определения летучих соединений, обеспечивающего очень низкие пределы обнаружения, применяется термодесорбция (ТД). Объектом анализа является специальный материал, который используют для поглощения веществ из газовой фазы. Сорбция аналитов может осуществляться активно или пассивно, однако во втором случае не требуется никаких дополнительных устройств (например, насосов [10]).

В НИТУ “МИСиС” разработан новый монолит на основе карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука (БНК) [11], который ранее не применялся для решения аналитических задач. Он гидрофобен, химически устойчив в пределах pH 1–14 и имеет высокую максимальную рабочую температуру, что делает его пригодным для ТД-ГХ-МС-анализа.

Цель данной работы – применение пассивной сорбции соединений из банановых конфет “Love is”, свежих бананов и пищевого ароматизатора “Банан” (идентичного натуральному) с помощью нового композита и последующий анализ монолитов методом ТД-ГХ-МС. Полученные хроматограммы позволят составить перечень репрезентативных и характерных компонентов каждой пробы и провести их сравнение. Результаты данной работы помогут развитию совокупности методов пассивной сорбции при пробоподготовке и ТД-ГХ-МС для анализа при использовании новых отечественных сорбционных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Исследовали следующие объекты: конфеты “Love is” (TAYAS GIDA SAN.VE TIC. A.S, Турция, срок годности до 12.10.2022) со вкусом банана, свежие бананы (поставщик ООО “Фаворит”, страна происхождения Эквадор), ароматизатор “Банан” (Baker Flavors, Россия, срок годности до 01.01.2023). Для разбавления ароматизатора использовали силигакель (Silasorb 600 для ЖХ, 10 мкм, Чехия). Для пассивной сорбции соединений из исследуемых объектов использовали композит на основе карбида кремния и БНК. Он представляет собой серый стержень в форме прямоугольного параллелепипеда (4.5 см × 2 мм × 2 мм). Подробная схема его получения описана в патенте [11].

Оборудование. Термическую очистку сорбента перед анализом осуществляли в муфельной печи СНОЛ-6/10 (ВНИИЭТО, Россия). Точные навески взвешивали на весах Explorer Pro (Ohaus Corporation, США) с точностью до 0.0001 мг. Для проведения пассивной сорбции в закрытых сосудах для фиксации сорбента на определенной высоте использовали нитку из лавсана (НИТ-КА, Россия). Для качественного анализа проб исполь-

зовали хроматографическую систему 8890 GC System (Agilent, США), снабженную термостатом колонок, одноквадрупольным масс-селективным детектором 5977B (Agilent, США), турбомолекулярным насосом и термодесорбером Thermal Desorption Unit TDU 2 (Gerstel, Германия). Для разделения соединений использовали колонку HP-5MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). Сбор данных и обработку хроматограмм проводили с помощью программного обеспечения MassHunter Software на английском языке (Agilent, США). Для получения снимка поверхности сорбционного материала использовали полевой эмиссионный растровый электронный микроскоп JSM-6700F (JEOL, Япония).

Пробоподготовка монолитов. Перед анализом объектов монолиты подвергали термической обработке в течение 4 ч для удаления примесей с поверхности. Температуру для отжига устанавливали методом термогравиметрии: данный композитный материал можно без разложения и изменения свойств нагревать до 300°C. Пассивная сорбция осуществлялась путем подвешивания композита на нитке из лавсана над исследуемыми объектами на 48 ч. Пробоподготовка образцов проходила следующим образом: банан ($m = 27$ г) измельчали до состояния пюре, конфеты ($m = 29$ г) разрезали продольно на несколько частей, ароматизатор (1 капля) смешивали с силигакелем ($m = 0.5$ г) и гомогенизировали полученную смесь путем механического перемешивания. Схема эксперимента представлена на рис. 1. По истечении двух дней пассивной сорбции монолиты извлекали из закрытых сосудов и анализировали методом ТД-ГХ-МС. Условия хроматографического анализа идентичны для каждого образца: подвижная фаза – гелий, скорость потока подвижной фазы – 1 мл/мин, объем вводимой пробы – 1 мкл, задержка растворителя – 4 мин, деление потока 1 : 100, сорбент в лайнере – стекловата ($d = 2$ мм). Температурный профиль термодесорбера: начальная температура 50°C, нагрев со скоростью 120°C/мин до 250°C. Температурный профиль инжектора (охлаждаемой системы ввода): начальная температура 50°C, нагрев со скоростью 12°C/с до 250°C. Температурный профиль термостата хроматографической колонки: начальная температура 50°C, нагрев со скоростью 15°C/мин до 310°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью сканирующего электронного микроскопа получили изображение высокого разрешения поверхности SiC-монолита (рис. 2). Она состоит из частиц неправильной формы и не содержит пор. Площадь поверхности материала составляет 2 м²/г.

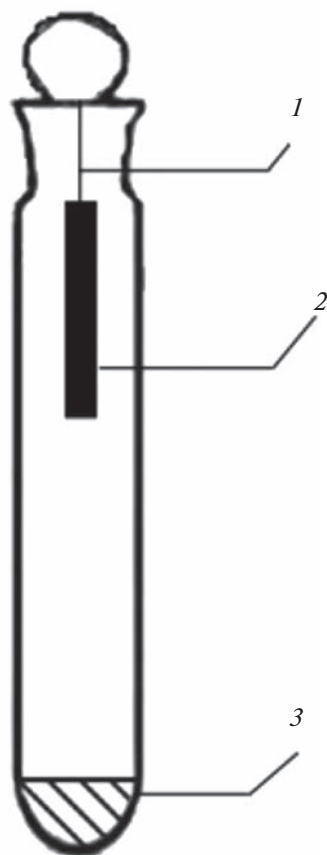


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности сорбента.

Анализ свежего банана. Результат хроматографического анализа представлен на рис. 3. С помощью библиотеки масс-спектров NIST удалось установить наиболее вероятную структуру соединений, соответствующих пикам на хроматограмме: 1 – гексиловый эфир уксусной кислоты (73.9%), 2 – гексиловый эфир масляной кислоты (61.1%), 3 – фталевая кислота (51.1%). Аромат банана, прежде всего, ассоциируется с содержанием 3-метилбутилового, бутилового, 2-пентилового, гексилового и 2-гептилового эфиров уксусной и масляной кислот, причем преобладающим является 3-метилбутиловый (изоамиловый) эфир [12, 13]. Считается, что содержание карбоновых кислот, таких как фталевая, вносит куда меньший вклад в ароматический профиль банана. Таким образом, каждое из идентифицированных соединений является характерным для исследуемого продукта, но не основным в формировании запаха. В таком случае либо используемый в работе сорбент селективно сорбирует фталевую кислоту и гексиловые эфиры уксусной и масляной кислот из сложной смеси, формирующей аромат, либо пики на хроматограмме соответствуют не индивидуальному веществу, а смесям. Второй вариант

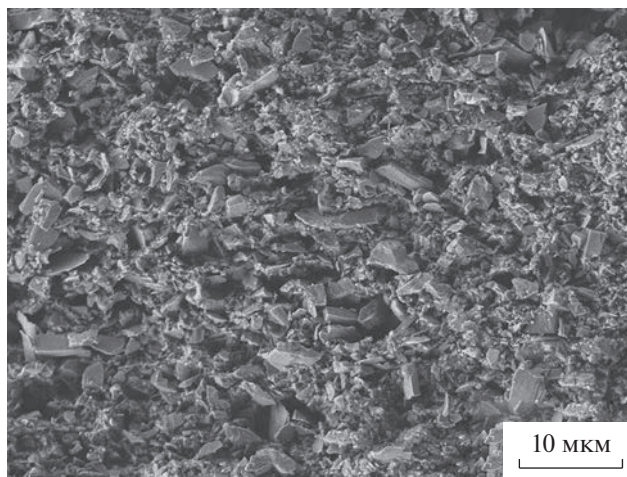


Рис. 2. Схема эксперимента: 1 – нитка из лавсана, 2 – монолит, 3 – объект анализа.

является более вероятным, поскольку структура соединений схожа.

Анализ ароматизатора “Банан”. На рис. 4 представлена хроматограмма (вариант полного ионного тока) исследуемого ароматизатора. По сравнению с хроматограммой свежего банана она содержит больше пиков, интенсивность которых также выше. Результат качественной обработки хроматограммы с использованием библиотеки масс-спектров представлен в табл. 1. Соединения 1–4 и 7 вносят существенный вклад в аромат свежего банана [12, 13], т.е. большинство веществ (пять из восьми) из полученного профиля ароматизатора характерны для натурального фрукта. В частности, наиболее интенсивный пик соответствует соединению, вносящему наибольший вклад в аромат банана.

Исследуемый ароматизатор идентичен натуральному, т.е. часть соединений в его составе являются натуральными компонентами. Гексиловые эфиры уксусной и масляной кислот – общие соединения как для хроматограммы натурального банана, так и для ароматизатора “Банан”. Пропионаты (пик 6) часто добавляют в различную выпечку и ароматизаторы для предотвращения появления плесени. Они считаются безопасными, поскольку пропионовую кислоту выделяют наши собственные желудочно-кишечные бактерии, расщепляя растительную клетчатку. Камфорсультам (пик 5) – производное камфора-10-сульфокислоты. Применяется в органическом синтезе как хиральный вспомогательный реагент в ряде реакций. Является синтетическим веществом. Диазибициклопентен (пик 8) – летучее органическое соединение (ЛОС), загрязняющее воздух городских поселений. На полученной хроматограмме этот пик имеет наименьшую интенсивность и, вероятнее всего, попал на сорбент не

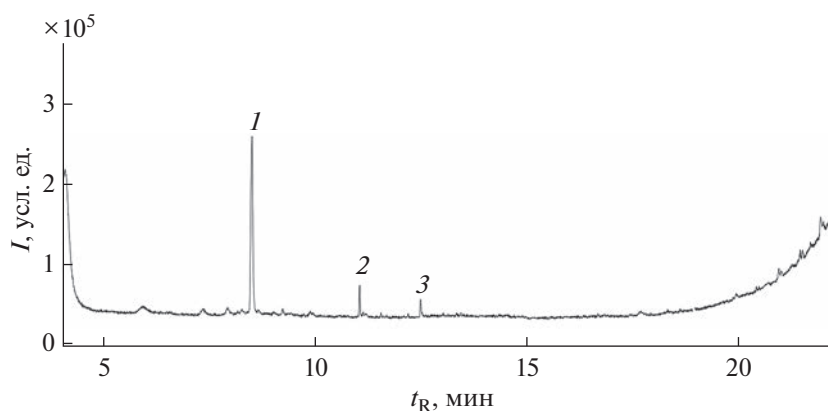


Рис. 3. Хроматограмма банана натурального.

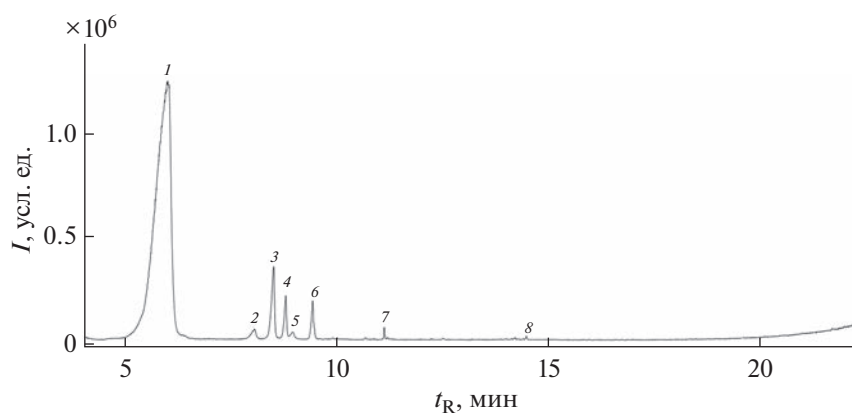


Рис. 4. Хроматограмма ароматизатора "Банан".

из ароматизатора. Из пробирки, использованной для пассивной сорбции, воздух дополнительно не откачивали, поэтому данное соединение можно не учитывать в полученном профиле.

Анализ конфет "Love is". Согласно информации с упаковки изделия, в состав сливочных кон-

фет входят сахар, сироп глюкозы, пальмовое масло, сухое молоко, сливки, ароматизаторы с запахом молока, банана и йогурта, соль, говяжий желатин, порошок из банана и добавки E420, E322, E471, E160a. Из всего перечисленного при комнатной температуре запахом обладают арома-

Таблица 1. Качественный анализ хроматограммы ароматизатора "Банан"

№ пика	t_R , мин	Название соединения	"Вероятность идентификации" по базе NIST, %
1	6.03	3-Бутилметилловый эфир уксусной кислоты (изоамилацетат)	79.0
2	8.08	3-Бутилметилловый эфир масляной кислоты	66.3
3	8.52	Бутиловый эфир масляной кислоты	74.1
4	8.79	Гексиловый эфир уксусной кислоты	73.2
5	8.97	Камфорсультам	64.4
6	9.44	Этил-2-изоцианатопропионат	77.3
7	11.13	Гексиловый эфир масляной кислоты	64.9
8	14.46	5-Этинил-4,7,7-триметил-2,3-диазабисцикло[2.2.1]гепт-2-ен	57.8

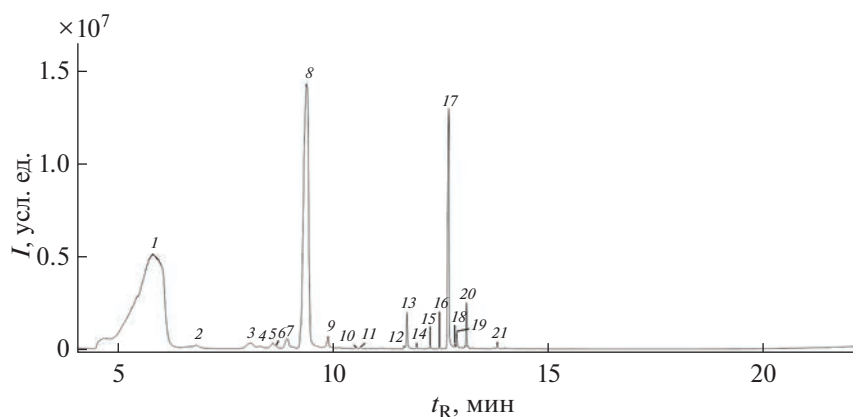


Рис. 5. Кривая полного ионного тока конфет “Love is”.

тизаторы, сливки, сухое молоко, банановый порошок и добавка Е322 (подсолнечный лецитин). Остальные компоненты являются труднолетучими веществами и смесями, их температура кипения превышает 200°C, т.е. для появления на хроматограмме соответствующих им пиков необходимо высокое сродство к сорбенту.

Результат пассивной сорбции соединений из сливочных жевательных конфет с помощью ком-

позита из SiC и БНК и последующего анализа монолита методом ТД-ГХ-МС представлен на рис. 5. Идентифицированные на хроматограмме соединения перечислены в табл. 2. Их можно разделить на четыре основные группы:

1. Вещества, вносящие существенный вклад в ароматический профиль свежего банана (1, 8 и 18);

Таблица 2. Качественная обработка хроматограммы конфет “Love is” со вкусом банана

№ пика	t_R , мин	Название соединения	“Вероятность идентификации” по базе NIST, %
1	5.85	3-Метилбутиловый эфир уксусной кислоты (изоамилацетат)	85.2
2	6.86	2,5-Диметилпиразин	72.8
3	8.11	Дипропиленгликоль диацетат	50.3
4	8.33	β -Пинен	15.2
5	8.64	2,3-Триметилпиразин	40.0
6	8.70	4-Гексен-1-ол ацетат	17.5
7	8.97	<i>транс</i> -3-Карен-2-ол	8.38
8	9.42	3-Метилбутиловый эфир масляной кислоты	65.1
9	9.92	4-Этенил-1,2-диметилбензол	37.7
10	10.57	<i>Z</i> -3-Метил-2-гексеновая кислота	10.6
11	10.67	Декаметилциклопентасилоксан	81.6
12	11.68	Метиловый эфир 3-гидроксипальмитиновой кислоты	18.1
13	11.75	Карвон	45.6
14	11.98	Цитраль	50.8
15	12.30	2-Метил-5-(1-метилэтил)фенол	18.8
16	12.50	2,6,10-Триметилтетрадекан	29.6
17	12.72	1,3-Диацетин	52.4
18	12.87	Эвгенол	17.4
19	12.91	γ -Ноналактон	77.9
20	13.13	Этиловый эфир каприновой кислоты	86.3

2. Соединения, которые используют в качестве вкусоароматических добавок (2–5, 7, 13, 14, 19 и 20);

3. ЛОС, не обладающие запахом (9, 12 и 17);

4. Вещества-примеси, источником которых не является объект анализа (6, 10, 11, 15, 16 и 21).

Группа № 1. Одни из самых интенсивных пиков на хроматограмме соответствуют изоамил-ацетату и изоамилбутаноату, которые являются наиболее характерными ЛОС ароматического профиля банана [13]. Данный факт согласуется с тем, что в составе конфет указан ароматизатор с запахом банана и фруктовый порошок “банан”. Пик 18, соответствующий эвгенолу, хоть и менее интенсивный, также характерен для бананового аромата. На полученной хроматограмме не обнаружены гексиловые эфиры уксусной и масляной кислот, найденные ранее в натуральном банане.

Группа № 2. Среди вкусоароматических добавок на хроматограмме исследуемой пробы не обнаружен пик, соответствующий подсолнечному лецитину, однако присутствует большое количество синтетических вкусовых добавок и ароматизаторов, наличие которых напрямую не указано производителем в составе. 2,5-Диметилпиразин используется в пищевой промышленности в качестве ароматизатора в сухих завтраках или картофельных чипсах, а также при производстве электронных сигарет. Дицетат пропиленгликоля имеет фруктовый аромат и горький вкус, используется в пищевой промышленности в качестве вкусовой добавки. β -Пинен – монотерпен, органическое соединение, встречающееся в растениях. Обладает древесным сосновым ароматом. 2,3-Триметилпиразин – один из наиболее широко используемых ароматизаторов в пищевой промышленности. Его получают из запеченной пищи и чаще всего используют в качестве вкусовой добавки к кофе, какао, шоколаду, хлопьям и орехам. *Транс*-3-карен-2-ол – один из основных компонентов эфирного масла корицы. Карвон – органическое вещество из класса терпеноидов, имеет горький вкус, аромат базилика и мяты, содержится в некоторых эфирных маслах. γ -Нона-лактон и этиловый эфир каприновой кислоты – синтетические ароматизаторы, обладающие запахом кокоса и грушево-виноградным ароматом соответственно. Цитраль – монотерпеновый ациклический альдегид. Обладает лимонным ароматом. Встречается в эфирных маслах.

Группа № 3. 4-Этенил-1,2-диметилбензол – воспламеняющаяся жидкость, вызывает раздражение глаз, кожи и респираторной системы, опасна для употребления. Является летучим компонентом эфирных масел, а также выступает в качестве метаболита в некоторых растениях. 1,3-Дицетин – пищевая добавка E1517, не обладающая запахом, которая используется в пищевой

промышленности для увеличения объема готового изделия. Пик этого соединения – второй по интенсивности на хроматограмме. Метиловый эфир 3-гидроксипальмитиновой кислоты – ауто-регулятор вирулентности бактерии *Ralstonia solanacearum* (степени способности данного агента вызывать заболевание или гибель организма), которая является возбудителем бурой гнили картофеля.

Группа № 4. 3-Метил-2-гексеновая кислота – органическая жирная кислота, вызывающая ожоги кожи, опасная для употребления. В литературе упоминается как соединение, обнаруженное в поту у пациентов, больных шизофренией [14]. Декаметилциклопентасилоксан – летучая прозрачная жидкость, без цвета и запаха, используется в косметических средствах, таких как лосьоны, тоники, препараты для волос, солнцезащитные средства. Вероятно, данное соединение попало на сорбент не из исследуемого образца, а привнесено оператором, выполнявшим пробоподготовку. 2-Метил-5-(1-метилэтил)фенол – молекулярный маркер инфекции почек. При его концентрации выше 0.11 ммоль/л у пациента диагностируют специфическую патологию. 2,6,10-Триметилтетрадекан – алкан, который нередко присутствует в нефтяных образцах, а 5-гексилдигидро-2(3Н)-фуранон используется в нефтехимическом синтезе [15]. Поскольку в лаборатории, где проводилась подготовка сорбента к анализу, исследуют также и нефтепродукты, соединения могут являться внесенными загрязнителями.

Таким образом, показано, что отечественный монолитный композитный материал на основе карбида кремния и бутадие-нитрильного каучука может быть использован для пассивной сорбции и определения ароматических (составляющих аромат) летучих веществ в натуральных и синтетических пищевых продуктах. Полученные хроматографические профили в комбинации с результатами органолептических исследований позволят получить более полную информацию о качестве изделий. Однако необходимо учитывать и оценивать влияние гниения на результаты анализа, а также возможные вносимые при пробоподготовке загрязнения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90073. Исследование проводилось с использованием оборудования ЦКП МГУ “Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование”, приобретенного МГУ по программе обновления приборной базы в рамках национального проекта “Наука” и в рамках Программы развития МГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ловкис З.В., Моргунова Е.М. Безопасность и качество пищевых продуктов // Наука и инновации. 2018. Т. 179. № 1. С. 35.
2. Ляпина М.А. Стратегические направления развития предприятий кондитерской промышленности России. Дис. ... канд. экон. наук. Саратов: Саратовский государственный социально-экономический университет, 2008. 222 с.
3. ГОСТ 4570-93. Конфеты. Общие технические условия. М.: Стандартинформ, 2012. 9 с.
4. ГОСТ ISO 6658-2016. Органолептический анализ. Методология. Общее руководство. М.: Стандартинформ, 2016. 20 с.
5. ГОСТ ISO 13302-2017. Органолептический анализ. Методы оценки изменения флейвора пищевых продуктов за счет упаковки. М.: Стандартинформ, 2017. 23 с.
6. Смирнов Е.В. Пищевые ароматизаторы // Пищевая промышленность. 2005. № 5. С. 10.
7. ГОСТ 32049-2013. Ароматизаторы пищевые. Общие технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 23 с.
8. Каратаева Н.А., Каратаева Л.А., Юсупова О.И., Иноятова Ш.Ш.К. Пищевая аллергия (обзор) // Научные исследования. 2015. № 1. С. 126.
9. LECO Corporation. Comparison of aroma and flavor profiles of strawberry-flavored candy and fresh strawberries (Form № 203-821-533) // LECO. 2017. P. 1.
10. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. СПб: Анатолия, 2002. 755 с.
11. Пятов И.С., Шапошникова К.В., Ладанов С.В., Врублевская Ю.И., Степашкин А.А. Способ изготовления изделия сложной формы на основе гибридной композитной матрицы. Патент РФ № 2670869. Заявка 2017135953 от 10.10.2017, опубл. 25.10.2018.
12. Nogueira J.M.F., Fernandes P.J.P., Nascimento A.M.D. Composition of volatiles of banana cultivars from Madeira Island // Phytochem Anal. 2003. V. 14. № 2. P. 87.
13. Vermeir S. Instrumental based flavour characterisation of banana fruit // LWT – Food Sci. Technol. 2009. V. 42. № 10. P. 1647.
14. Smith K., Thompson G.F., Koster H.D. Sweat in schizophrenic patients: Identification of the odorous substance // Science. 1969. V. 166. № 3903. P. 398.
15. Бадовская Л.А., Поварова Л.В. Реакции окисления фуранов // Химия гетероцикл. соединений. 2009. Т. 507. № 4. С. 1283. (Badovskaya L.A., Povarova L.V. Reactions of oxidation of furan // Chem. Heterocycl. Compd. 2009. V. 507. № 4. P. 1283.)