

УДК 543.637.16:663.8.051

## НОВЫЙ СПОСОБ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПРИРОДЫ АРОМАТИЗАТОРОВ В ЙОГУРТАХ И ПРОДУКТАХ НА ИХ ОСНОВЕ

*Т. А. Кучменко, Ю. А. Масленникова*

*Воронежская государственная технологическая академия,  
Кафедра аналитической химии  
394000, Воронеж, пр. Революции, 19  
tak@vgta.vrn.ru*

Поступила в редакцию 13 октября 2007 г.

Разработан способ идентификации ароматизаторов, усилителей и восстановителей аромата в йогуртах и продуктах на их основе с применением массива пьезосенсоров. Оптимизировано количество элементов массива. Определены кинетические и количественные параметры сорбции легколетучих соединений искусственных и натуральных ароматизаторов, классического йогурта без добавок и с различными ароматическими добавками. В идентичных условиях проведено тестирование проб йогуртов разных производителей разработанным способом, представлены и проанализированы результаты.

**Ключевые слова:** Анализ, йогурты, ароматизаторы, массив пьезосенсоров.

**Кучменко Татьяна Анатольевна** – доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой аналитической химии Воронежской государственной технологической академии.

**Область научных интересов:** метод пьезокварцевого микровзвешивания, газоанализатор типа «электронный нос», пьезодатчики определения токсичных и опасных газов в воздухе и воде, контроль качества и безопасности пищевых продуктов, сырья, строительных материалов, фармпрепаратов.

**Автор 420 научных работ, в т.ч. 1 монографии, 3 учебных пособий, 40 изобретений, 65 статей в реферируемых изданиях.**

**Масленникова Юлия Анатольевна** – аспирант второго года обучения кафедры аналитической химии Воронежской государственной технологической академии.

**Область научных интересов:** анализ пищевых продуктов с применением метода пьезокварцевого микровзвешивания.

**Автор 2 статей, тезисов 10 докладов на Международных и Российских конференциях молодых ученых, студентов и аспирантов.**

Йогурты являются важными, широко потребляемыми и полезными для здоровья кисломолочными продуктами. Их применяют для улучшения функционирования пищеварительного тракта, регуляции микробиоценоза, профилактики и лечения некоторых специфических заболеваний желудочно-кишечного тракта [1]. Однако, до 2003 г. в стране не существовало единого государственного стандарта на эти продукты, что привело к формированию у потребителя ложного понимания о свойствах йогуртов.

Согласно ГОСТ Р 51331-03 под йогуртом понимается кисломолочный продукт с повышенным содержанием сухих обезжиренных веществ, вырабатываемый сквашиванием молока (предварительно подвергнутого тепловой обработке), смесью чистых культур термофильного стрептококка и молочнокислой болгарской палочки с добавлением или без добавления в конечный продукт пищевкусных продуктов, ароматизаторов и других пищевых добавок, например, стабилизаторов.

В связи с широкой популярностью йогуртов и продуктов на их основе, а также их функциональным назначением в последнее время все чаще фальсифицируют готовую продукцию путем добавления искусственных ароматизаторов.

Достоинства у искусственных ароматизаторов отсутствуют за исключением низкой стоимости и возможности получения необычных, неестественных ароматов. Однако и не доказано негативного воздействия искусственных ароматизаторов на организм человека. Предполагают, что многие из них характеризуются физиологической активностью и могут вызвать деструктивные реакции в организме, в том числе негативно воздействовать на формирование у детей аромато-вкусовых ассоциаций, приводящих к расстройству психики. Применение искусственных ароматизаторов в большинстве стран ограничено [2]. В России природа добавляемого в продукты ароматизатора регламентируется ГОСТ Р 51074-97 «Продукты пищевые. Информация для потребителя. Общие требования», согласно которому, при использовании производителями усилителей вкуса и запаха слово «ароматизатор» должно сопровождаться следующими прилагательными: натуральный, идентичный натуральному или искусственный в зависимости от того, каким он является. Однако, на этикетке производители не только не уточняют природу ароматизатора, но и часто вообще умалчивают о наличии усилителя запаха, что соответствует фальсификации органолептических свойств выпускаемой продукции. Проблема фальсификации органолептических свойств кисломолочных продуктов и способов ее обнаружения является актуальной в пищевом анализе.

Основными методами контроля качества йогуртовых продуктов на присутствие в них красителей и ароматизаторов являются газовая и тонкослойная хроматография, спектрофотометрия и хроматомасс-спектрометрия. Основными недостатками данных методов являются сложность и дороговизна оборудования, многоступенчатая, иногда длительная пробоподготовка, необходимость в высококвалифицированном персонале [2-4]. Поэтому возникает необходимость в разработке экспрессных, точных способов, позволяющих проводить тест-анализ и оценивать степень соответствия продукта принятым нормам. Новые возможности в решении этой задачи открывает сенсорометрия, в частности, метод пьезокварцевого микровзвешивания.

Пьезокварцевые микровесы с регулируемой чувствительностью и селективностью широко применяют для анализа газовых сред, в том числе для изучения сорбционных равновесий на границе «газ – тонкая пленка». Массив пьезовесов (пьезосенсоров) с разнохарактерными пленками сорбентов применяют для анализа сложных многокомпонентных смесей, например, равновесных газовых фаз пищевых и непищевых продуктов [5].

Цель данного исследования – разработка способа идентификации усилителей аромата в йогуртах с применением матрицы пьезосенсоров.

### Экспериментальная часть

Изучена сорбция летучих соединений йогуртов в статических условиях на пленках сорбентов – модификаторов электродов пьезоэлектрического кварцевого резонатора (ПКР) АТ-среза с собственной частотой колебаний 10,0 МГц. ПКР жестко закрепляли на крышке ячейки детектирования, в корпусе которой содержались пары аналитов. В результате сорбции легколетучих соединений, обуславливающих аромат йогуртов, изменяется масса пленочного покрытия ПКР и, как следствие, частота колебаний кварцевой пластины. Частоту колебаний (выходной сигнал сенсора) регистрировали электронно-счетным частотомером в течение 1 мин с интервалом 5 с.

При выборе пленочных покрытий для электродов ПКР руководствовались составом равновесных газовых фаз объектов исследования и критериями чувствительности по сформированному банку данных (методы пьезокварцевого микровзвешивания, экстракционного концентрирования, газовой хроматографии). В качестве модификаторов электродов изучались полимерные фазы, различающиеся полярностью, а также специфические сорбенты: полиэтиленгликоль ПЭГ-2000 (ПЭГ-2000), полиэтиленгликоль адипинат (ПЭГА), поливинилпирролидон (ПВП), триоктилфосфиноксид (ТОФО), тритон X-100 (ТХ-100), пчелиный воск (ПчВ), дициклогексано-18-краун-6 (КрЭ), комбинированные и смешанные пленки, которые наносили способом статического испарения капли раствора. Для каждого сорбента выбраны оптимальные растворители: этиловый спирт, ацетон, хлороформ, толуол. Условия удаления растворителя из капли и пленки модификатора зависят от свойств сорбента. Оптимальный диапазон термической стабильности составлял 40-50 °С, время термической обработки - 20-30 мин. Полноту удаления растворителя подтверждали постоянством частоты колебания пьезосенсора с разбросом на уровне шумов. Оптимальная масса пленок составляла 10-15 мкг.

Пробоподготовка анализируемых образцов заключалась в следующем. Анализируемый йогурт помещали в коническую колбу, тщательно перемешивали стеклянной палочкой и оставляли на 5 минут, чтобы содержимое колбы нагрелось до комнатной температуры. Отбирали 2 грамма полученной массы и помещали в бюкс объемом 10 см<sup>3</sup>. Пробу выдерживали 10-15 мин, после насыщения газовой фазы парами соответствующего образца через полиуретановую мембрану бюкса отбирали шприцем постоянный объем равновесной газовой фазы. Газовую пробу быстро инжесктировали в ячейку детектирования. Одновременно фиксировали частоту колебания одного или нескольких пьезосенсоров.

В качестве исходного фона сравнения равновесной газовой фазы (РГФ) йогурта выбрана проба классического йогурта без добавок («Чудо»).

Параллельно анализировались пробы-стандарты: РГФ искусственных ароматизаторов, натуральных ароматизаторов, которые имитировали свежеприготовленными концентратами фруктов и ягод, модельных смесей классического йогурта с различным количеством добавок свежеприготовленных соков малины, апельсина, клубники, лимона, ананаса, смородины, яблока, груши, вишни и соответствующих искусственных ароматизаторов.

Объекты анализа – йогурты различных производителей с добавлением фруктов и ягод, приобретенные в торговой сети.

Суммарный аналитический сигнал массива пьезосенсоров представлен в виде кинетического «визуального отпечатка», геометрические характеристики которого являются критериями для сопоставления качественного и количественного состава равновесной газовой фазы различных проб йогуртов.

### Обсуждение результатов

**Выбор оптимальных пленок-модификаторов.** В равновесной газовой фазе йогуртовых продуктов содержатся молочная, лимонная, пропионовая, уксусная, муравьиная и др. кислоты,  $\text{CO}_2$ , ацетальдегид, этиловый спирт, ацетон, ацетоин, диацетил, а также продукты их реакций и разложения. Однако, качественный состав газовой фазы йогуртов при внесении в готовый продукт добавок (красители, эмульгаторы, ароматизаторы, стабилизаторы, консерванты) имеет более широкую гамму ароматов в отличие от классического йогурта, а, значит, число и природу соединений, присутствующих в газовой фазе [6]. К тому же добавляемые в йогурты ароматизаторы являются сложной, хорошо сбалансированной концентрированной смесью органических веществ натурального и синтетического происхождения. Сложные газовые смеси анализируют с применением массива пьезосенсоров с перекрестной чувствительностью [5]. Применяли шесть сорбентов пленок-модификаторов электродов ПКР: полярные (ПВП, ТХ-100), среднеполярные (ПЭГ-2000, ПЭГА), неполярные (ПчВ) и специфические (ТОФО, КрЭ). В процессе эксперимента выбраны три сорбента, наиболее чувствительные к присутствующим в газовой фазе легколетучим компонентам объектов анализа ПЭГ-2000, ПЭГА и ПВП. При этом трехсенсорный массив оказался достаточным для различия искусственных и натуральных ароматизаторов. Дальнейшее сокращение числа пьезосенсоров в массиве приводит к неразличимости кинетических «визуальных отпечатков» равновесной газовой фазы объектов анализа и невозможности решения поставленной задачи.

**Сорбция легколетучих соединений классического йогурта без добавок.** Информативной характеристикой функционирования пьезосенсоров в газовых смесях является выходная кривая сорбции, фиксирующая отклик пьезосенсора во времени  $\Delta F_c = f(\tau)$  и позволяющая оценить избирательность, скорость и эффективность взаимодействия компонентов в системе. Скорость сорбции смесей определяется диффузией паров от точки ввода пробы в предэлектродный слой пьезосенсора и адсорбцией веществ на пленке модификатора [5].

При инжекторном вводе пробы в ячейку детектирования с закрытым входом геометрия выходной кривой сорбции определяется особенностями сорбционных процессов на пленке. На рис. 1 представлены выходные кривые сорбции паров равновесной газовой фазы классического йогурта на выбранных пленках модификаторов.

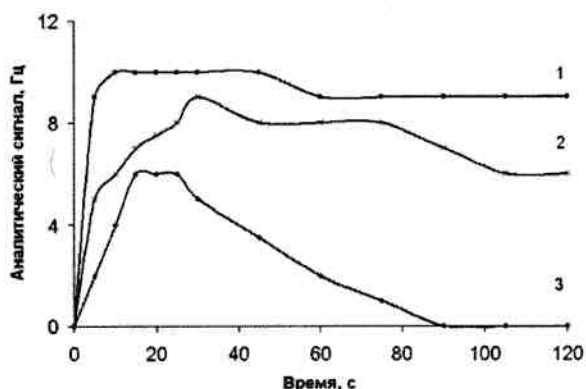


Рис. 1. Выходные кривые сорбции паров равновесной газовой фазы классического йогурта без добавок на выбранных пленках-модификаторов ПВП (1); ПЭГА (2); ПЭГ-2000 (3)

На всех изученных пленках выходная кривая сорбции характеризуется различной скоростью достижения максимального изменения частоты колебаний пьезосенсора при сорбции ( $\Delta F$ ) и равновесии ( $\Delta F_c = \text{const}$ ).

Доминирующее влияние на характер хроночастотограмм пьезосенсоров в парах классического йогурта оказывает природа пленки-модификатора. Пьезосенсор на основе ПЭГ-2000 характеризуется параболической выходной кривой, свидетельствующей о большой скорости сорбционно-десорбционных процессов на пленках. Модификаторы ПЭГА и ПВП проявляют большую чувствительность к основным легколетучим компонентам газовой фазы классического йогурта. При этом образуются достаточно прочные связи между сорбатом и сорбентом, о чем свидетельствует продолжительная десорбция ароматобразующих соединений с пленочного покрытия электродов ПКР. Однако, из-за малой интенсивности аромата классического йогурта (низкая концентрация ароматобразующих веществ) аналитические сигналы на всех выбранных пленках малы. «Визуальный отпечаток» РФ классического йогурта без добавок представлен на рис. 2.

Кинетический «визуальный отпечаток» является примером визуализации суммарного многомерного сигнала массива пьезосенсоров при одновременном их экспонировании в парах классического йогурта без добавок. Форма геометрии «визуального отпечатка» объясняется отсутствием высокоселективного сорбционного взаимодействия летучих компонентов

классического йогурта с выбранными пленками-модификаторами. «Визуальный отпечаток» РФФ классического йогурта принят в качестве исходного (естественного) фона матрицы анализируемого продукта и как нулевой сигнал массива пьезосенсоров.

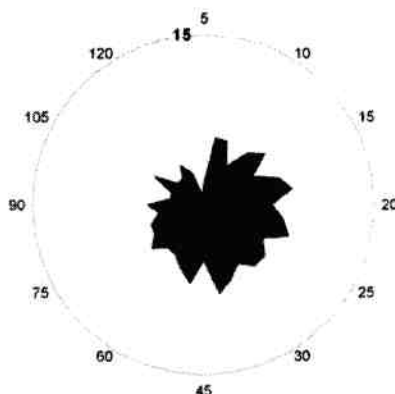


Рис. 2. «Визуальный отпечаток» РФФ классического йогурта без добавок

**Сорбция легколетучих соединений натуральных и искусственных ароматизаторов.** Для стандартизации массива пьезосенсоров при анализе йогуртовых продуктов с добавками выбраны натуральные ароматизаторы, имитированные свежеприготовленными соками фруктов и ягод и соответствующие искусственные ароматизаторы, применяемые в молочной промышленности.

Разнохарактерная интенсивность и кинетика сорбции равновесной газовой фазы ароматизаторов определяется, прежде всего, их качественным и количественным составом. Доминирующую роль при этом играет природа основного одор-определяющего компонента. На рис. 3 представлены хроночастотограммы пьезосенсора с пленкой ПЭГ-2000 (в качестве примера) в парах равновесной газовой фазы некоторых искусственных и натуральных ароматизаторов.

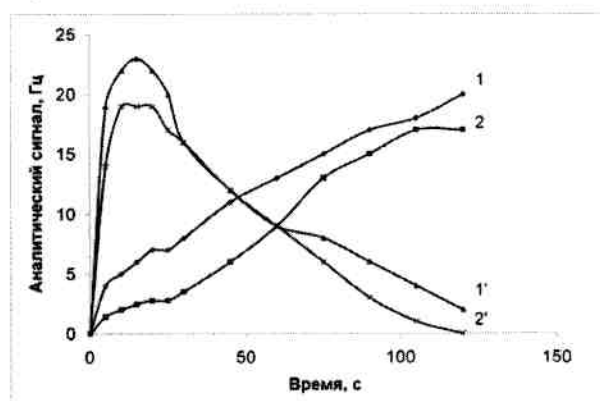


Рис. 3. Хроночастотограммы сенсора с пленкой ПЭГ-2000 в парах равновесной газовой фазы искусственных (1, 2) и натуральных (1', 2') ароматизаторов вишни (1, 1') и малины (2, 2')

Установлено, что на пленке ПЭГ-2000 для всех натуральных соков характерна активная сорбция легколетучих компонентов в первые 5-20 с и самопроизвольная десорбция. Подобный характер хроночастотограмм объясняется присутствием в равновесной газовой фазе натурального сырья «легких» молекул альдегидов, кетонов, спиртов, кислот малых концентраций, образующих водородные связи с полярным сорбентом. В РФФ искусственных ароматизаторов содержатся только одор-определяющие компоненты запаха фрукта – «тяжелые» молекулы с большой молекулярной массой (терпеновые, сексвитерпеновые, углеводороды, фенольные соединения). Для всех искусственных ароматизаторов характерна накопительная сорбция. Построены кинетические «визуальные отпечатки» РФФ искусственных и натуральных ароматизаторов (рис. 4).

**Сорбция легколетучих соединений модельных смесей классического йогурта с добавлением натуральных и искусственных ароматизаторов.** Изучено влияние содержания искусственных ароматизаторов на геометрию аналитического сигнала массива пьезосенсоров. Для этого в массу классического йогурта добавляли 0,01–0,30 % об. искусственных ароматизаторов, что соответствует рецептуре большинства фруктовых йогуртов. Установлено, что на «визуальных отпечатках» РФФ классического йогурта с увеличением содержания искусственного ароматизатора «Ананас»

постепенно формируется особая геометрия «отпечатка», связанная с особенностями сорбции летучих компонентов РГФ искусственных ароматизаторов на тонких пленках (накопительная сорбция) (рис. 5).

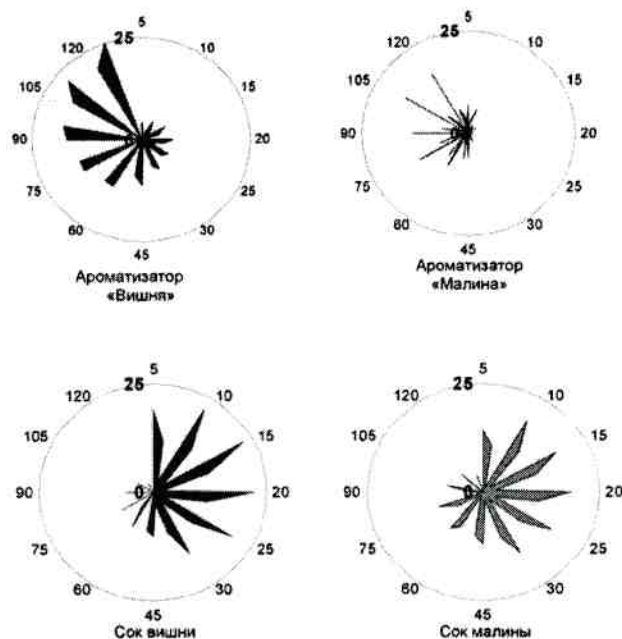


Рис. 4. «Визуальные отпечатки» РГФ натуральных соков и искусственных ароматизаторов

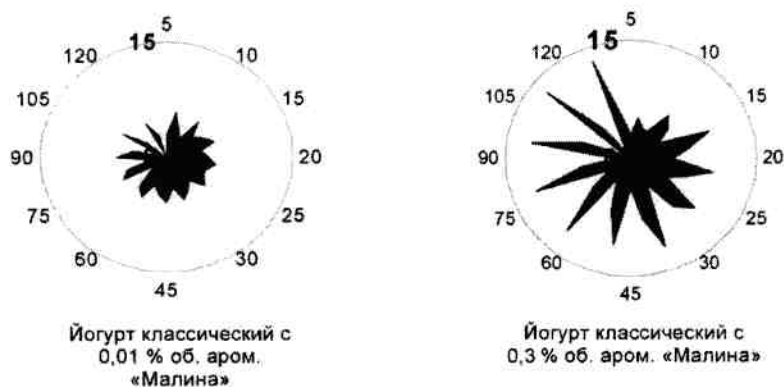


Рис. 5. «Визуальные отпечатки» РГФ классического йогурта с добавлением искусственного ароматизатора «Ананас»

Для оценки количественного влияния добавки на интенсивность аромата построена зависимость площади (S) «визуальных отпечатков» от содержания ( $w_{ар}$ , % об.) в классическом йогурте ароматизаторов «Ананас», «Малина», «Смородина». Установлено, что функция  $S = f(w_{ар})$  имеет параболический характер с положением точки минимума при содержании 0,02 % об. для ароматизаторов «Ананас» и «Малина» и 0,01 % об. для ароматизатора «Смородины». При меньшем содержании искусственного ароматизатора площадь «визуальных отпечатков» уменьшается по сравнению с исходным стандартом (йогурт без добавок). Это объясняется связыванием ароматформирующих молекул добавки йогуртом («мертвый» объем ароматизатора) и удерживанием ими естественных легколетучих соединений йогурта. При дальнейшем увеличении концентрации ароматизатора интенсивность запаха пропорционально возрастает (рис. 6).

При введении добавок в классический йогурт характер сорбции РГФ аналогичен характеру сорбции летучих компонентов искусственных и натуральных ароматизаторов, что еще раз подтверждает отсутствие высокоселективного сорбционного взаимодействия летучих компонентов классического йогурта с выбранными модификаторами (рис. 7).

**Анализ йогуртов различных производителей.** В идентичных условиях протестированы пробы различных йогуртов с добавлением малины и абрикоса (рис. 8, 9). Сопоставлением геометрических характеристик «визуальных отпечатков» РГФ йогуртов и модельных смесей, установлено, что «визуальный отпечаток» йогурта «Летний день» от компании «ЮНИМИЛК» (рис. 8) в наибольшей степени соответствует геометрии аналитического сигнала массива сенсоров в РГФ классического

йогурта с добавлением искусственного ароматизатора, что может свидетельствовать о фальсификации готовой продукции добавлением искусственных ароматизаторов. Другие анализируемые образцы содержат как натуральный ароматизатор, так и искусственный, применяемый для усиления запаха готовой продукции. Отличие проб друг от друга заключается в количественном содержании ароматизаторов. Минимальная концентрация ароматизаторов установлена в йогурте «Эрмани» от компании «Эрмигурт», а максимальная – в йогурте «Фруттис» от «Сампира».

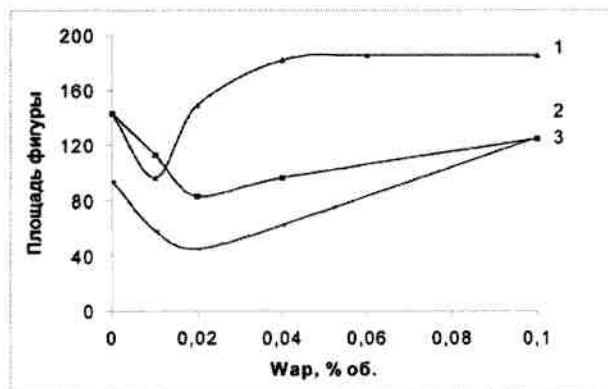


Рис. 6. Влияние содержания  $w_{ар}$  ароматизаторов «Смородины» (1), «Малины» (2) и «Ананаса» (3) на аромат модельных смеси на основе классического йогурта

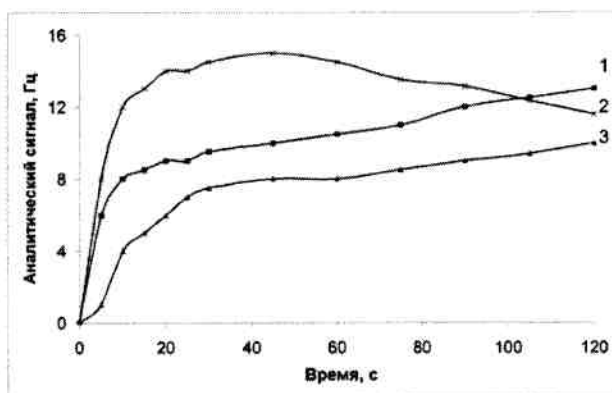


Рис. 7. Хроночастотограммы сенсора с пленкой ПЭГ-2000 в парах классического йогурта с добавлением 0,30 % об. ароматизатора «Вишня» (1), натурального сока апельсина (2) и 0,30 % об. ароматизатора «Малина» (3)

Геометрия «визуального отпечатка» РФ йогурта «Фругурт» от «Вимм-билль-данн» (рис. 9) соответствует форме «визуального отпечатка» РФ классического йогурта с добавлением искусственного ароматизатора «Абрикос». Следовательно, помимо натуральных добавок в данный йогурт также был внесен искусственный ароматизатор для усиления аромата готового изделия. Аналогичные выводы сделаны об аромате йогурта «Эрмик» детский от «Эрмани». Форма образа запаха данного йогурта совпадает с формой «визуального отпечатка» РФ классического йогурта с добавлением 0,3 % об. искусственного ароматизатора «Абрикос». Данный йогурт предназначен для детского питания, о чем свидетельствует надпись «детский» в наименовании продукции. Согласно СанПиН 2.3.2.1078-01 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов», действующим на территории РФ, продукты детского питания не должны содержать в составе никаких химических соединений (эмульгаторы, стабилизаторы, красители, ароматизаторы). Это позволяет говорить о намеренной фальсификации продукции производителем.

Общая погрешность измерений массивом пьезосенсоров не превышает 25 %.

Таким образом, продемонстрирована принципиальная возможность экспрессного анализа йогуртовых продуктов и определение в них содержания искусственных ароматизаторов по кинетическим «визуальным отпечаткам» аромата с применением трехсенсорного массива сенсоров. Разработан новый способ идентификации природы ароматизаторов в йогуртовых продуктах по кинетическим «визуальным отпечаткам» аромата.

Достоинства способа:

- экспрессность определения (время анализа не превышает 5 мин);
- простота обработки сигналов отдельных пьезосенсоров и формирования аналитического сигнала массива;
- высокая «продолжительность жизни» пленки без обновления (60–80 циклов сорбции/десорбции);

– быстрое принятие решения о качестве пробы без сложных математических алгоритмов и высококвалифицированного персонала.

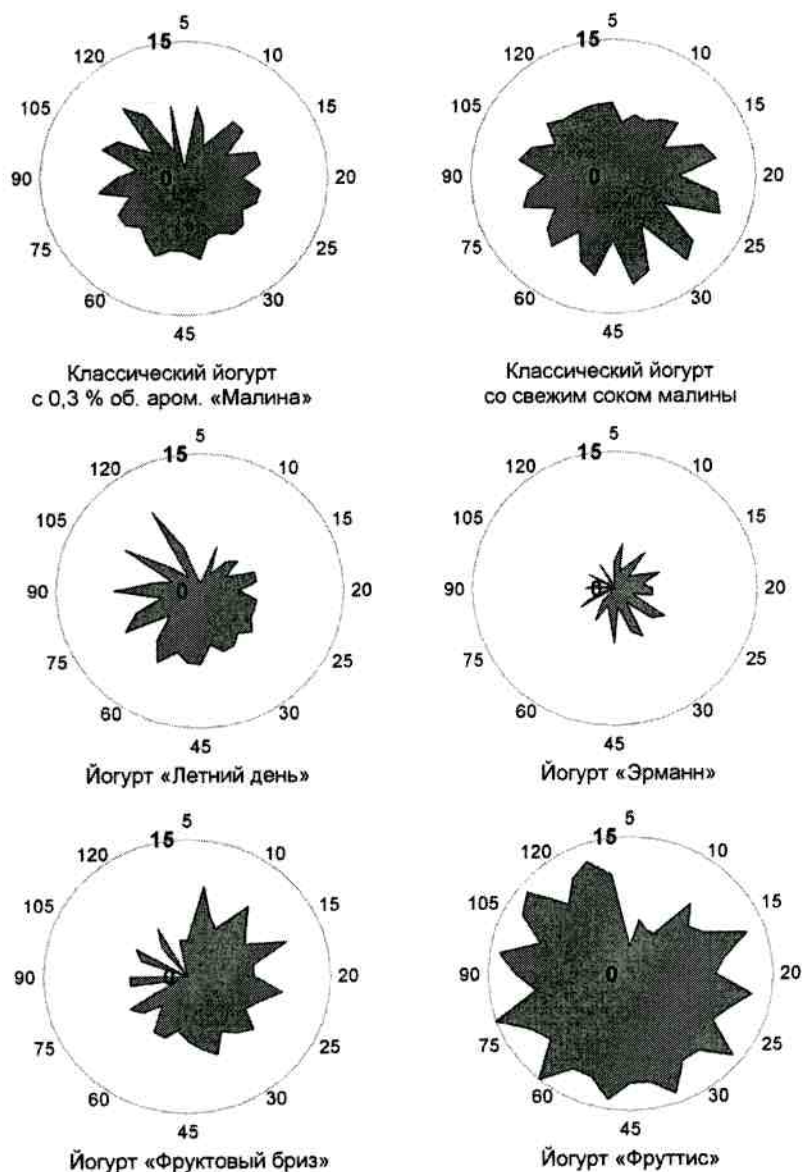


Рис. 8. «Визуальные отпечатки» РГФ различных йогуртов с добавлением малины

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тихомирова Н. А. Влияние стабилизаторов на структуру йогурта / Н. А. Тихомирова, В. В. Морозова // Молочная промышленность. 2003. № 6. С. 42-43.
2. Пивоваров Ю.В. Контроль использования ароматизаторов в пищевой продукции / Ю.В. Пивоваров, Е.В. Иванова, В.А. Зенин // РИА «Стандарты и качество». 2005. № 4. С. 35-37.
3. Экспертиза методом изотопной масс-спектрометрии: первые результаты анализа воды [электронный ресурс] <http://www.textronika.com/aplicate/isotop/borjomi.html>.
4. Жидкостная хроматография [электронный ресурс] <http://www.textronika.com/chromat/chromat.htm>.
5. Кучменко Т. А. Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. технол. акад., 2001. 280 с.
6. Оценка пищевых добавок: 37-й докл. Объед. комитета экспертов ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам. Женева: ВОЗ. 1994. С. 72.

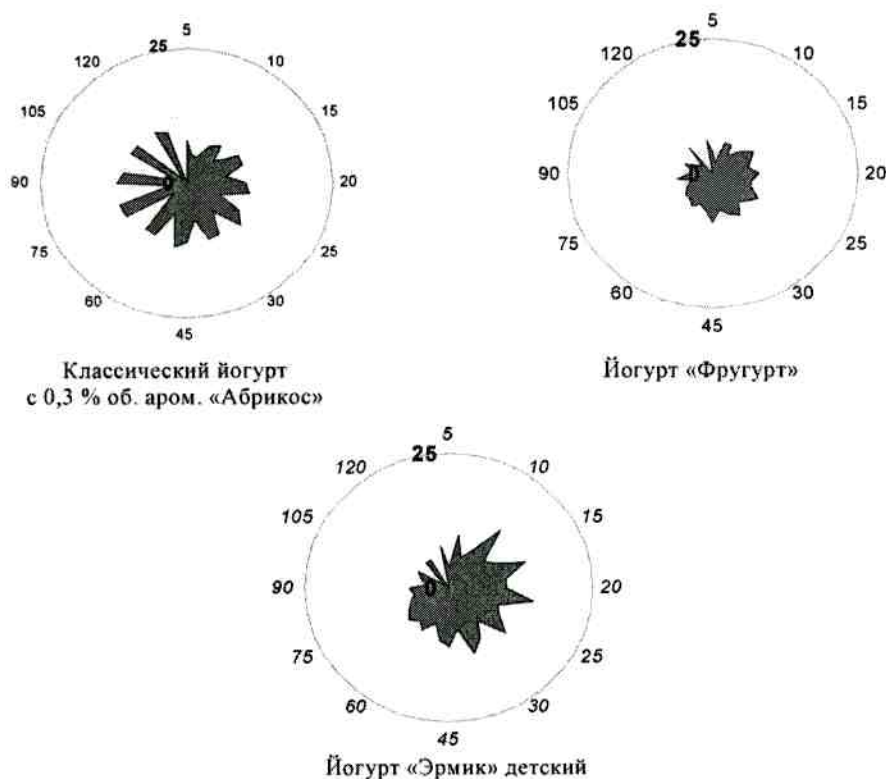


Рис. 9. «Визуальные отпечатки» РГФ различных йогуртов с добавлением абрикоса

## A NEW METHOD FOR IDENTIFICATION OF FLAVOURINGS IN YOGURTS AND YOGURT-BASED FOODS

*T. A. Kuchmenko, Yu. A. Maslennikova*

The method for qualitative analysis of flavourings, aroma amplifiers and reducers in yogurts and yogurt-based foods using a series of piezosensors was developed. The quantity of the series elements was optimized. There were determined kinetic and quantitative sorption parameters of freely volatile compounds in artificial and natural flavourings, classical yogurts without additives and with various aromatic these. Under equal conditions, probes of yogurts from different manufacturers were tested by the developed way; results are presented and analyzed.

*Keywords: The analysis, the yoghurts, the flavoring agents, the piezosensors massive*