

УДК 535.343.4, 543.421/422

ТГЦ СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА КАЧЕСТВА ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ

В. А. Анфертьев¹, А. Ф. Башмаков², В. Л. Вакс^{1,2}, Е. Г. Домрачева^{1,2},
Е. А. Собакинская^{1,2}, Г. А. Соегова¹, М. Б. Черняева^{1,2}

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского

²Институт физики микроструктур РАН

Статья получена 13 января 2015 г.

Аннотация. В последнее время все более актуальной становится проблема контроля качества продуктов питания. В связи с этим встает вопрос разработки быстрых и неразрушающих методик анализа, позволяющих детектировать и определять количественное содержание летучих химических соединений, которые могут являться маркерами свежести или патологии продукта. В представленной работе исследована возможность применения ТГц спектроскопии высокого разрешения для анализа качества продуктов. Экспериментальные результаты показывают, что в состав запаха свежего мяса входят этилформиат, диэтиловый эфир, аланин и глицин, которые исчезают в процессе естественного разложения. Последний характеризуется появлением, прежде всего, серных соединений, таких как сероводород и диоксид серы. Затем разложение идет с выделением аммиака и азотсодержащих органических соединений (формаид, этиламин). В составе паров несвежей рыбы были обнаружены пропиленгликоль, уретан, сероводород, диоксид серы и соединения ряда нитрилов. Показана перспективность применения метода ТГц спектроскопии высокого разрешения в качестве «электронного носа» для анализа качества продуктов.

Ключевые слова: терагерцовый диапазон частот, нестационарная спектроскопия высокого разрешения, анализ качества продуктов питания, "электронный нос", газ-маркер.

Abstract: Nowadays the problem of food quality control is of great importance. Thereby the development of fast non-invasive analytical methods, allowing the quantitative determination of volatile chemical compounds, that could be sign of food freshness or pathology, is needed. In this report the possibility of applying the high resolution THz spectroscopy for food quality control has been considered. The results reveal that odor of fresh meat contains ethyl formate, diethyl ether, alanine and glycine, that disappear during natural decomposition process. The latter is characterized by uprise of sulfur compound such as hydrogen sulfide and sulfur dioxide. After that the decaying process is going on with ammonia and nitrogenous organic substances appearance (formamide, ethylamine). In the spoiled fish odor propylene glycol, urethane, hydrogen sulfide, sulfur dioxide and nitriles substances have been found. The high resolution THz spectroscopy as “electronic nose” has been demonstrated to be very promising for food quality analyzing.

Key words: terahertz frequency range, high precise non-stationary spectroscopy, analysis of food quality, "e-nose", gas-marker.

Введение

В последнее время все более актуальной становится проблема выявления социально опасных заболеваний животных на ранней стадии. Такие заболевания как сальмонеллез, туберкулез, коровье бешенство, африканская чума могут причинить значительный ущерб поголовью культивируемых животных. На сегодняшний день не существует эффективных средств борьбы с этими заболеваниями, а диагностика заболеваний - трудоемкий, дорогой и продолжительный по времени процесс. Не менее серьезная проблема - контроль качества продуктов питания, особенно мясных, молочных и рыбных, выявление возбудителей вышеперечисленных заболеваний, которые могут вызвать серьезные и массовые заболевания людей, вредных добавок, определение степени свежести продукта. В связи с этим встает вопрос разработки быстрых и неразрушающих методик анализа (так называемый «электронный нос»), позволяющих детектировать и определять количественное

содержание летучих химических соединений, которые могут являться маркерами свежести или патологии продукта. В настоящее время для анализа качества продуктов питания применяют, в основном, метод газовой хроматографии, зачастую комбинированный с масс-спектрометрией, а также электрохимические и полупроводниковые сенсоры [1-5]. В представленной работе исследована возможность применения ТГц спектроскопии высокого разрешения для анализа качества продуктов.

1. Методика пробоподготовки и измерения спектров поглощения газов-маркеров

Авторами была разработана методика пробоотбора и определения биологически значимых молекул-маркеров состояния исследуемого биологического образца с использованием ТГц спектроскопии высокого разрешения.

В качестве измерительной кюветы нами была использована кварцевая ячейка, которая обладает рядом достоинств, важных для спектроскопических исследований: она является химически чистой, возможен нагрев ячейки, хорошо канализирует электромагнитную волну и т.д. Ключевой проблемой для аналитических исследований является взаимодействие паров воды с микроконцентрациями летучих органических и неорганических веществ, входящих в состав исследуемой пробы, что приводит к искажению результатов измерений. Для проведения аналитических исследований кварцевую кювету необходимо обезвоживать. Обезвоживание кюветы проводилось путем прогрева до 250° С и долговременной прокачки.

Методика определения биологически значимых молекул-маркеров состояния исследуемого биологического образца отработывалась с использованием ТГц спектрометра с фазовой манипуляцией воздействующего излучения [6, 7].

Для эксперимента было куплено свежее мясо курицы и телятины, а также свежая рыба. Методика приготовления образцов была одинаковой для рыбы и мяса. Мясо было нарезано на куски весом 50 г и помещено в холодильник, где хранилось при температуре +4 град. Цельсия. Пробоподготовка мяса к спектроскопическим исследованиям заключалась в следующем. Образец нарезали мелкими кусками размером примерно 0,3x0,3 см и помещали в стеклянную колбу, после чего осуществляли вакуумную или микроволновую сушку для того, чтобы избавиться от излишков воды в мясе. После этого колба через систему вакуумных клапанов соединялась с измерительной ячейкой. После откачки объема до рабочего давления производилась запись спектров поглощения без нагрева образца. Затем осуществлялся изотермический нагрев исследуемой смеси при температуре 100 - 150°C, детектировались продукты, поступающие в измерительную ячейку. Спектры поглощения летучих органических соединений, содержащихся в свежем мясе, регистрировались в первый день исследований. Срок возможного хранения мяса и степень испорченности определялись по наличию характерных летучих органических и неорганических соединений в «запахе» образцов мяса с разным сроком хранения.

2. Экспериментальные результаты

В ходе исследования были выявлены вещества, содержащиеся в «запахе» свежего образца мяса рыбы и впоследствии исчезающие в процессе естественного разложения (аланин, глицин, диэтиловый эфир, этилформиат, метилформиат, фенол и др.) (рис.1, 2).

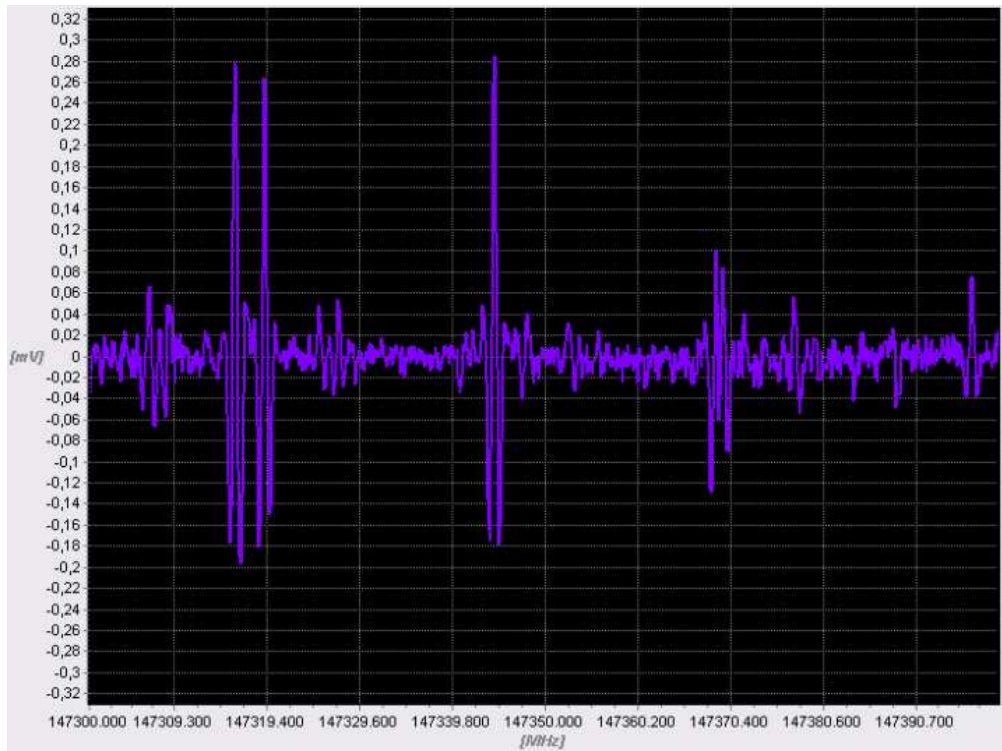


Рис. 1. Запись участка спектра поглощения образца свежего мяса телятины (линии поглощения аланина, глицина, метилформиата).

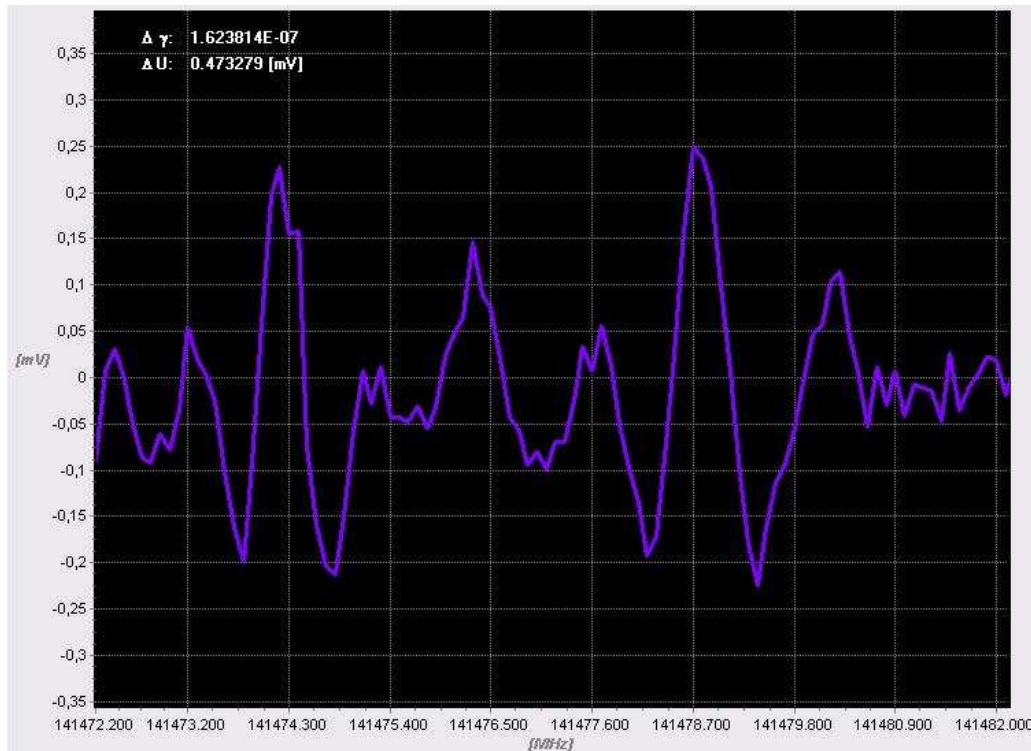


Рис. 2. Запись участка спектра поглощения образца свежего мяса курицы (линии поглощения аланина, фенола).

При первых признаках разложения в «запахе» сырых продуктов в первую очередь появляются вещества, содержащие серу (H_2S , SO_2) (рис. 3), затем начинает выделяться аммиак (NH_3) (рис. 4), и затем появляются такие органические соединения, как формамид, этиламин (рис. 5, 6), муравьиная и уксусная кислоты, соединения ряда нитрилов и альдегидов. Кроме того, зарегистрирован ряд линий поглощения в спектрах «запахов» образцов мяса здорового животного, не содержащихся в электронных каталогах [8, 9], в настоящее время ведутся работы по идентификации этих веществ.

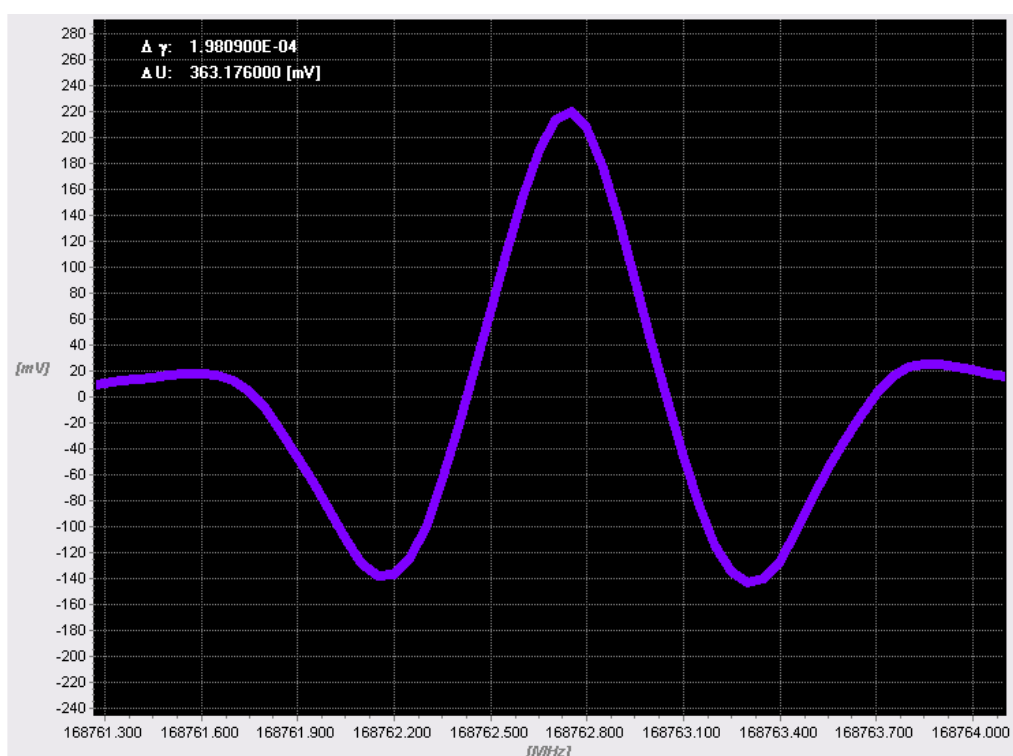


Рис. 3. Запись линии поглощения сероводорода на частоте 168762 МГц в образце телятины в процессе естественного разложения.

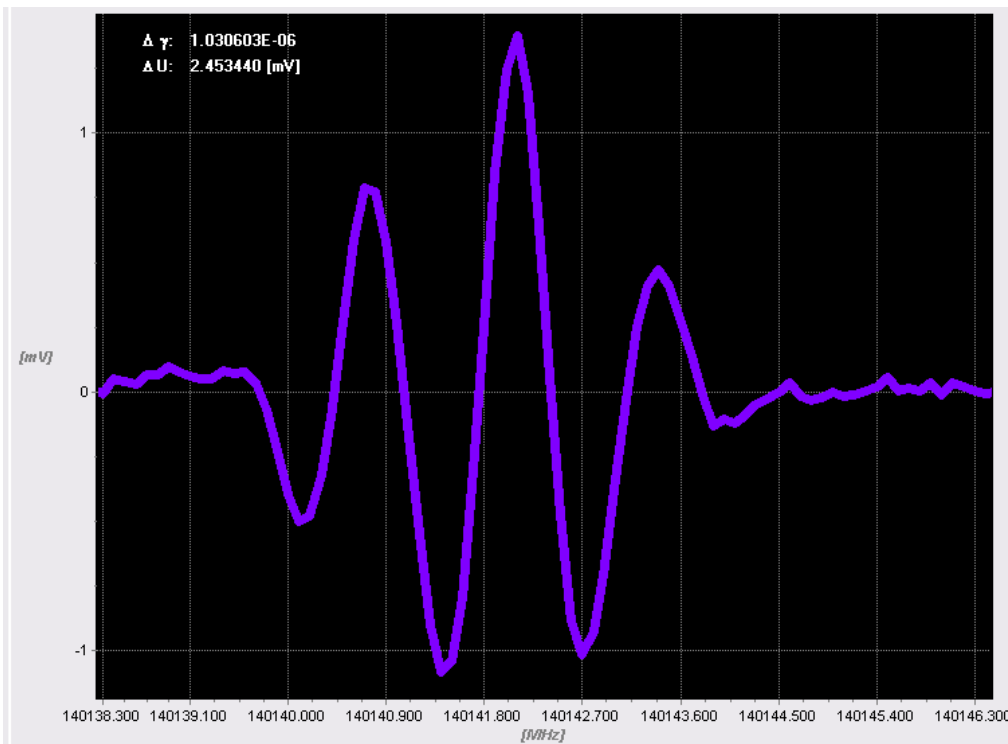


Рис. 4. Запись линии поглощения аммиака на частоте 140142 МГц в образце телятины в процессе естественного разложения

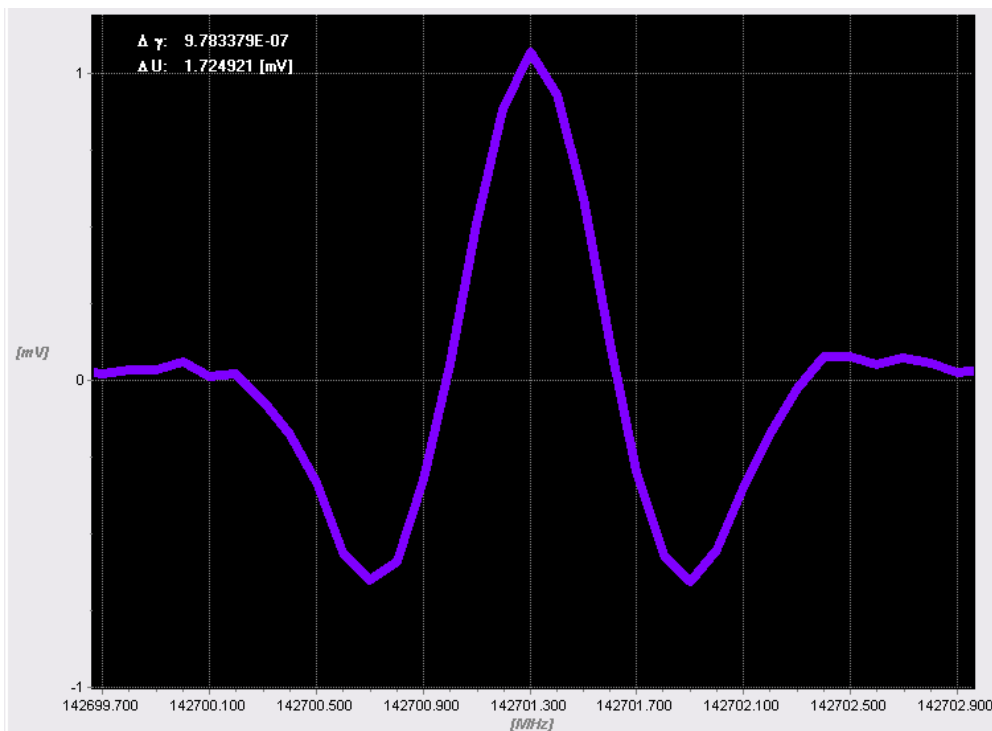


Рис. 5. Запись линии поглощения формамида на частоте 142701 МГц в образце телятины в процессе естественного разложения.

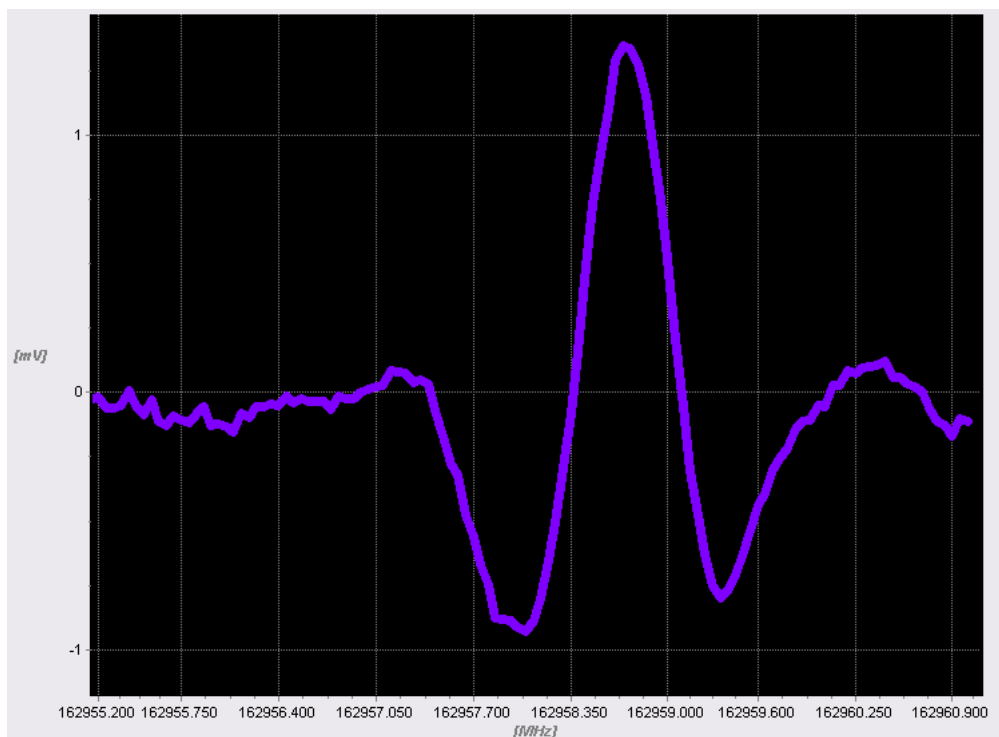


Рис. 6. Запись линии поглощения этиламина на частоте 162958.6 МГц в образце телятины в процессе естественного разложения

Заключение

Разработана методика пробоотбора образцов пищевых продуктов для анализа летучих органических и неорганических веществ, которые могут служить маркерами качества. Особенностью методики является изотермический нагрев устройства напуска образцов для уменьшения влияния паров воды и катализации выделения летучих веществ. С использованием ТГц спектроскопии высокого разрешения выявлены и идентифицированы летучие вещества – маркеры свежего мяса телятины, такие как фенол, диэтиловый эфир, C_2H_5CN , C_3H_7CN , пропандиол, глицин и аланин; куриного мяса: фенол, аланин, диэтиловый эфир, пропандиол, глицин. Выявлены маркеры несвежего мяса. В летучих компонентах образцов мяса в процессе естественного разложения появляются сероводород, диоксид серы, аммиак, формамид, этиламин, моноэтаноламин, при этом происходит процесс распада глицина и аланина, линии поглощения этих веществ исчезают из спектра поглощения. Таким

образом, в ходе экспериментальных исследований показана перспективность применения метода ТГц спектроскопии высокого разрешения в качестве «электронного носа» для анализа качества продуктов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-02-97103-р_поволжье_а, Гранта Правительства Российской Федерации № 11.G34.31.0066, проекта TeraDec 047.018.005, НАТО.EAP.SFPP 9840, а также при частичной поддержке гранта Минобрнауки № 2014/134. Публикация частично базируется на работе, финансируемой Сколковским институтом науки и технологий (Сколтех) в рамках SkolTech/MIT Initiative.

Литература

1. T. M. Dymerski, et al. An odor-sensing system—powerful technique for foodstuff studies // *Review of Scientific Instruments*, vol. 82, p. 111101, Nov. 2011.
2. W. Jira, *et al.* Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method for the determination of 16 European priority polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and edible oils // *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, vol. 25, no.6, pp.704-713, June 2008.
3. P. Bhattacharjee, et al. A comparative qualitative study of the profile of volatile organic compounds associated with Salmonella contamination of packaged aged and fresh beef by HS-SPME/GC-MS // *J. Food Sci. Technol.*, vol. 48, no. 1, pp.1–13, Jan-Feb. 2011.
4. S.J. Lehotay, Application of gas chromatography in food analysis // *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 21, no. 9+10, pp. 686-697, Sept. 2002.
5. Chunxiu Hu, Guowang Xu, Mass-spectrometry-based metabolomics analysis for foodomics // *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 52, pp. 36–46, Dec. 2013.
6. V. Vaks, High-Precise Spectrometry of the Terahertz Frequency Range: The Methods, Approaches and Applications // *Journal of Infrared, Millimeter and Terahertz Waves*, vol. 33, no. 1, pp. 43-53, Oct. 2012.

7. V.L.Vaks, E.G.Domracheva, S.I.Pripolzin, E.A.Sobakinskaya, M.B.Chernyaeva, V.A.Anfert'ev, A.V.Semenova, Yu.S.Shatrova, Methods and Instruments of High-Resolution Transient THz Spectroscopy for Diagnostics of Socially Important Diseases // Physics of Wave Phenomena, 2014, Vol. 22, № 3, pp.177-184.
8. The Cologne Database for Molecular Spectroscopy [электронный ресурс].
URL: <http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/>
9. Molecular Spectroscopy. Jet Propulsion Laboratory. California Institute of Technology [электронный ресурс].
URL: <http://spec.jpl.nasa.gov/ftp/pub/catalog/catform.html>