Хромато-масс-спектрометрическое определение состава пищевых ароматизаторов

Е. В. Безруков, ООО «ИнноХром», Москва
З. Б. Хесина, ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва
evgeny.bezrukov@textronica.com

УДК 54.061, 54.07, 543.07, 543.51
Статья поступила в редакцию 26.07.2019
Статья принята к публикации 15.08.2019

Представлены результаты исследования химического состава пищевых ароматизаторов «Дюшес», «Фруктовый» и «Жареный бекон». Показана возможность использования метода газовой хромато-масс-спектрометрии для определения компонентного состава пищевых ароматизаторов. Эксперименты проводили на базе газового хроматографа Trase 1310 GX со встроенным испарителем с делением и без деления потока SSL и масс-селективным детектором TSQ DUO.

ВВЕДЕНИЕ

Для улучшения аромата и вкуса к пищевым продуктам добавляют ароматизаторы, которые представляют собой индивидуальные ароматические вещества или смеси, с растворителем/сухим носителем или без них. Промышленность предлагает множество субстанций, позволяющих сделать продукты вкусными и доступными для самых широких слоев населения.

Ароматизаторы используются в производстве безалкогольных напитков, мороженого, жевательной резинки, кондитерских и ликероводочных изделий, а также молочных и мясopодуков, маргаринов, сиропов и т. д.

С давних времен человек использовал для ароматизации и консервирования дым, травы и пряности, ферментацию. Рождение промышленности ароматизаторов произошло в середине 19 века. К сегодняшнему моменту идентифицировано и разрешено к применению Европейским агентством по безопасности питания более 3 тыс. натуральных и синтетических ароматических

Рис. 1. Букеты ароматов

Рис. 2. Формулы типичных летучих ароматических веществ, входящих в состав ароматизаторов

Рис. 3. Фальконы с метанольными растворами ароматизаторов

Рис. 4. Газовый хроматограф Trace 1310 GX с масс-селективным детектором TSQ DUO

веществ [1], разрабатываются новые технологии создания вкуса и аромата пищевых продуктов [2]. Пищевой ароматизатор может включать 30–50, а иногда и более 100 согласованных между собой индивидуальных компонентов (рис. 1). Безопасность промышленных ароматизаторов регулируется национальными законодательствами. В Директиве Совета Европы содержатся критерии их гигиенической оценки и определено шесть классов ароматизирующих веществ: натуральные, идентичные натуральным и искусственные ароматические вещества, ароматические экстракты, реактивные и копильные ароматизаторы.

Для обнаружения и количественного определения ароматизаторов предложены преимущественно хроматографические методы [3–4], которые отличаются специфичностью и высокой чувствительностью.

Большинство компонентов ароматизаторов – легколетучие соединения, относящиеся к классам сложных эфиров, спиртов, кислот, альдегидов, терпенов, гетероциклических соединений. Оценить содержание различных видов ароматических веществ можно одновременно в результате анализа. Формулы типичных летучих ароматических веществ, входящих в состав ароматизаторов, приведены на рис. 2.

Цель работы – определение качественного химического состава пищевых ароматизаторов «Дюшес», «Фруктовый», «Жареный бекон» методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

100 мкл исследуемого образца растворяли в метаноле объемом 300 мкл (рис. 3). Полученные растворы объемом 3 мкл

Таблица 1. Условия хромато-масс-спектрометрического определения состава ароматических добавок

Газовый хроматограф Trace 1310 GX	Масс-селективный детектор TSQ DUO
Колонка капиллярная – TR-1MS 60 м × 0,25 мм × 0,25 мкм P/N260B154P	Энергия ионизации – 70 эВ
Объем вводимой пробы – 3 мкл	Температура источника ионов – 230 °C
Поток газа-носителя – 1 мл / мин	Температура устройства сопряжения – 280 °C
Деление потока 1 : 50	Условия регистрации сигнала – full SCAN
Температура испарителя – 250 °C	Диапазон масс 40–500 а. е. м
Температурная программа: изотерма – 35 °C в течение 4 мин, нагрев до 140 °C со скоростью 5 °C / мин, нагрев до 250 °C со скоростью 10 °C / мин, изотерма – 250 °C в течение 4 мин

Рис. 5. Хроматограмма образца пищевого ароматизатора «Дюшес»

вводили в хроматограф с масс-спектрометрическим детектированием. Исследования проводились на базе газового хроматографа Тгазе 1310 ГХ («ИнноХром») со встроенным испарителем с делением и без деления потока SSL и масс-селективным детектором TSQ DUO (Thermo Scientific) (рис. 4). Сигнал регистрировали в режиме сканирования по полному ионному току. Условия хромато-масс-спектрометрического анализа представлены в табл. 1.

Рис. 6. Хроматограмма образца пищевого ароматизатора «Жареный бекон»

Рис. 7. Хроматограмма образца пищевого ароматизатора «Фруктовый»

РЕЗУЛЬТАТЫ

Получены хроматограммы трех образцов, имеющих характерные ароматы (рис. 5–7). Идентификацию компонентов смесей проводили с помощью библиотеки масс-спектров NIST. Наименования компонентов, обнаруженных в составе ароматизаторов, и времена удерживания веществ приведены в табл. 2–4.

Таблица 2. Состав пищевого ароматизатора «Дюшес»

Наименование компонента	Время удерживания, мин
1-бутанол, 3-метилацетат	15,75
3-этил-2,5-диметилпиразин	22,74
2-этил-3,5-диметилпиразин	22,91
Триацетин	29,40
Ванилин	30,61
5-(4-метил-1,3-диоксолан-2-ил)-1,3-бензодиоксол	34,25
Ацеталь	34,86
2-пропенилкаприлат	36,51
2-гидрокси-3-[(1-оксооктил)окси]пропил деканоат	37,24
1-(гидроксиметил)-1,2-этанедилкаприлат (S)	37,57

Тройной квадрупольный масс-спектрометр Thermo Scientific™ TSQ Quantis с новой системой ионизации Thermo Scientific™ VeriSpray™

С новой системой Thermo Scientific VeriSpray можно проанализировать до 240 образцов в автоматизированном режиме. В держатель VeriSpray помещается до 10 плашек, каждая из которых укомплектована 24 бумажными полосками.

Для многих клинических исследований масс-спектрометрия с ионизацией «с бумаги» (PaperSpray) – прекрасный дополнительный или альтернативный метод анализа.

Этот метод надежен и в течение длительного времени работает без обслуживания системы и без значительной потери сигнала – крайне важные критерии для любого рутинного анализа.

Мы создали методику, позволяющую за 2 мин обнаружить EDDP, основной метаболит метадона, при помощи ионизации «с бумаги». Для этой методики не требуется пробоподготовка, это увеличивает скорость анализа, что и требуется для клинических исследований, анализы проходят с высокой производительностью.

Метадон и его основной метаболит, 2-этилен-1,5-диметил-3,3-дифенилпирролин (EDDP), может быть обнаружен в моче в ходе тестирования на злоупотребление наркотиками, а также в плазме или сыворотке для подтверждения диагноза отравления у госпитализированных пострадавших, или в цельной крови при оказании помощи в судебно-медицинском расследовании. История использования метадона учитывается при интерпретации результатов, поскольку у постоянного пользователя может развиваться толерантность к дозам, которые были бы неприемлемы для человека, никогда не употреблявшего метадон. У постоянных пользователей часто наблюдается высокий уровень метадона и базовые уровни EDDP.

Таблица 3. Состав пищевого ароматизатора «Жареный бекон»

Наименование компонента	Время удерживания, мин
Диметилсульфид	5,12
Этилпропионат	9,58
Пропиленгликоль	10,66
Пиридин	10,72
2-метил-3-фурантиол	15,32
2-фурантиол	16,69
2,5-диметилпиразин	16,77
3-меркапто-3-метилбутанол	19,08
1-октен-3-ол	19,59
Фенол	19,68
Гексановая кислота	20,30
Гептановая кислота	20,55
Фуранол	22,14
п-крезол	22,77
2-метоксифенол	22,98
Октановая кислота	26,23
Ундекановая кислота	26,90
1,2,3-пропантриол, 1-ацетат	27,13
Глицерол 1,2-диацетат	27,23
1,3-диацетин	29,44
Ангидрид капроновой кислоты	31,63
2-пропенил каприлат	37,56

ВЫВОДЫ

Результаты исследования состава летучих компонентов искусственных ароматизаторов позволили идентифицировать и оценить относительное содержание летучих компонентов, выявить соединения, типичные для данного вида ароматов, а также их отличительные особенности. Установлено, что основную часть летучих веществ составляют сложные эфиры и альдегиды. Особенно это характерно для аромата «Дюшес».

Таким образом, работа показала широкие возможности газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией не только для идентификации сложных многокомпонентных смесей, но и для создания новых ароматов и вкусовых добавок в пищевой промышленности.

Таблица 4. Состав пищевого ароматизатора «Фруктовый»

Наименование компонента	Время удерживания, мин
Этанол	4,66
3-гексен-1-ол (Z)	15,07
3-метил-2-пентанол	15,64
3-метил-1-бутилацетат	15,73
3-гексен-1-ол, формат, (Z)	17,25
Мирцен	20,17
Гексилацетат	20,56
D-лимонен	21,58
Диэтилмалонат	22,00
2-пропенилкапроат	22,81
Метилдеcanoат	29,24
Диацетин	29,43
2,2,4,4,6,6-гексаметил-1,3,5-третиан	30,65
5-гексилдигидро-2(3H)-фуранон	31,75
(E, Z)-этил-2,4-деcanoат	31,89
5-(4-метил-1,3-диоксан-2-ил-1,3-бензодиоксол	34,21
1-гидрокси-3-(октаноилокси)пропан-2-ил деcanoат	37,26

ЛИТЕРАТУРА

1. **Марусич Н. И., Борисевич С. Н., Масалов И. Н.** Пищевые ароматизаторы и методы их определения // Здоровье и окружающая среда: сб. науч. тр. 2006. № 8. С. 353–360.
2. **Oaklander M.** A New Taste Has Been Added to the Human Palate. TIME. Retrieved August. 2015. № 4. P. 8–10.
3. **Почицкая И. Н., Субоч В. П., Рослик В. Л.** Идентификация компонентного состава пищевых ароматизаторов // Пиво и напитки. 2016. № 6. С. 24–28.
4. **Почицкая И. Н., Росляков Ю. Ф., Комарова Н. В.** Исследование компонентов, формирующих органолептические характеристики плодов и ягод // Техника и технология пищевых производств. 2019. Т. 49. № 1. С. 50–61.

REFERENCES

1. **Marusich N. I., Borisevich S. N., Masalov I. N.** Food flavors and methods of their determination // Health and Environment: Collection of Proceedings, 2006, no. 8, pp. 353–360.
2. **Oaklander M.** A New Taste Has Been Added to the Human Palate. TIME. Retrieved August, 2015, no. 4, pp. 8–10.
3. **Pochitskaya I. N., Suboch V. P., Roslik V. L.** Identification of the component composition of food flavorings // Beer and drinks, 2016, No. 6, pp. 24–28.
4. **Pochitskaya I. N., Roslyakov Yu. F., Komarova N. V.** The study of components that form the organoleptic characteristics of fruits and berries // Technique and technology of food production, 2019, t. 49, No. 1, pp. 50–61.

IV МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «МЕТРОЛОГИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ»

С 17 по 19 сентября 2019 г. ФГУП «ВНИИФТРИ» проведет IV Международную научно-техническую конференцию «Метрология физико-химических измерений»

ОРГАНИЗАТОРЫ

- ФГУП «ВНИИФТРИ», Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) – научная поддержка конференции.
- ООО НТЦ «НАВИТЕСТ» – техническая поддержка и организация конференции.

Научно-техническая конференция «Метрология физико-химических измерений» – это прекрасная возможность обмена информацией для тех, кто имеет отношение к физико-химическим измерениям в фундаментальной, прикладной и законодательной метрологии, возможность обсудить вместе проблемы и успехи в области физико-химических измерений.

ТЕМАТИКА КОНФЕРЕНЦИИ

Программа конференции содержит все основные направления физико-химических измерений: электрохимия; спектрометрия, хроматография и другие инструментальные методы физико-химического анализа; стандартные образцы и меры; эталоны; дисперсные параметры гетерогенных сред, в том числе аэрозолей; аэроионометрия; физико-химические измерения в прикладной и законодательной метрологии и другие темы, связанные с физико-химическими измерениями.

В рамках Конференции выступят с презентациями на тему точности измерений, неопределенности и метрологической прослеживаемости в химии и биологии видные международные эксперты, в том числе эксперты международной организации СИТАС (Сотрудничество по международной прослеживаемости в аналитической химии) и KOOMET (Евро-азиатское сотрудничество государственных метрологических учреждений).

МЕСТО ПРОВЕДЕНИЯ

Конференция состоится в Гостиничном комплексе «Пушкарская Слобода», расположенном в историческом городе – Суздале Владимирской области. Суздаль – сказочно живописный город, входящий в «Золотое кольцо России». Это музей под открытым небом, где уникальные памятники старины сочетаются с природным величием. Вы не сможете найти такое количество памятников русской истории, такое количество сохранившихся нетронутых старых зданий, уникальных церквей и объектов деревянного зодчества. Пейзаж Суздаля – это белокаменные кремлевские стены вдоль берегов реки и купола церквей, которые блестят на солнце между лугами-заповедниками. В городе насчитывается 32 действующих храма и более 150 памятников архитектуры. Здесь нет высотных и промышленных зданий, а воздух чист и свеж. Это одно из древних поселений, которое сохранило свой уникальный облик.

ТЕХНИЧЕСКАЯ ПРОГРАММА

Конференция включает устные и стендовые доклады.

Представленные тезисы публикуются перед началом конференции в специальном издании «Метрология физико-химических измерений. Тезисы» на русском и английском языках.

Прошедшие рецензию материалы конференции на английском языке будут опубликованы на сайте международного издательства, индексируемого в международной базе данных Scopus.

Прошедшие рецензию материалы конференции на русском языке будут опубликованы в специальном печатном издании «Метрология Физико-химических измерений. Материалы конференции».

Рабочие языки конференции: русский и английский.

РЕГИСТРАЦИЯ

Получить дополнительную информацию и зарегистрироваться можно на сайте конференции: www.conference.vniiftri.ru