

Радиоволновый метод определения содержания фенолов, карбониллов и кислот в коптильных препаратах и экстрактах

А.В. Барышников, А.М. Ершов

Технологический факультет МГТУ, кафедра технологии пищевых производств

Аннотация. Разработан метод для экспрессного определения содержания кислот, карбонильных и фенольных соединений в коптильных препаратах и экстрактах с помощью радиоволновых приборов, которые используют энергию электромагнитных волн в диапазонах высоких и сверхвысоких частот. Показана возможность применения метода для анализа коптильных препаратов "Сквама", "Жидкий дым" и экстрактов "ВАКЭ". Погрешность определения составила не более 7 %.

Abstract. The method for the express decision of maintenance of acids, carbonyl and phenol compounds in smoking preparations and extracts by the radio wave devices which use energy of radio waves in the ranges of high frequencies and microwaves has been developed. The possibility of method application for the analysis of smoking preparations "Skvama", "Liquid smoke" and extracts "VAKE" has been shown. The error of decision has been no more than 7 %.

1. Введение

Коптильный дым, коптильные препараты и экстракты по своему составу очень сложны, поэтому оценка их влияния на качество копченых и ароматизированных продуктов связана со значительными трудностями методического характера, так как всегда остается возможность недооценки влияния незначительных количеств веществ, способных изменить аромат главных коптильных компонентов. Хотя влияние отдельных классов веществ на свойства продукта несомненно, однако их одновременное присутствие в дыме и коптильных препаратах делает необходимым определение их технологических свойств в комплексе (Ким, Филиппов, 2003).

К качественным характеристикам коптильных препаратов, экстрактов и коптильного дыма принято относить содержание фенольных, карбонильных соединений и кислот. На стадии производства актуальной является проблема контроля этих характеристик, а также быстрое и точное их количественное и качественное определение с целью получения продукта с заданными свойствами. Существующие методы количественного определения коптильных компонентов не позволяют достаточно быстро оценить их, ввиду длительности и трудоемкости процесса анализа.

В настоящее время разработаны методики фотоколориметрического определения фенольных и карбонильных соединений, основанные на образовании окрашенных соединений, и методика титрометрического определения общего содержания кислот (Курко, 1977).

Целью работы является разработка метода для экспрессного определения качественных характеристик коптильных препаратов и экстрактов, сравнимого с методами физико-химического анализа. При этом предполагается определять содержание коптильных компонентов в объектах исследования без предварительного их извлечения и без разрушения исходного образца.

2. Сущность метода и результаты исследований

Контролировать процесс изготовления коптильного препарата или экстракта можно путем измерения диэлектрической проницаемости с помощью радиоволновых методов. Для измерения диэлектрических свойств коптильных препаратов и экстрактов было предложено использовать концентратомер, разработанный учеными Мурманского государственного технического университета (Пачковский, 2001). Принцип работы этого прибора основан на частичном отражении электромагнитной волны сверхвысокой частоты (СВЧ, > 1 ГГц) от объекта исследования. Мощность отраженной волны зависит от концентрации определяемого компонента. Концентратомер состоит из генератора СВЧ-волн (Г4-83), измерительного блока, детектора мощности отраженной волны и показывающего прибора. Измерительный блок состоит из двойного волноводного тройника, неотражающих нагрузок и аттенуаторов и волноводных датчиков, куда помещаются контрольная и анализируемая проба.

Следует отметить, что первоначальная конструкция прибора позволяла определять содержание карбонильных соединений и кислот (фенольные соединения, играющие важную роль в создании аромата копчения, с его помощью не определялись) в коптильных препаратах и экстрактах, что необходимо для целей автоматизации и контроля процесса производства. При этом требуется предварительная настройка для конкретной производственной линии. Точность определения в этом случае зависела от того, насколько постоянным было соотношение между содержанием карбонильных соединений и кислот в

получаемом коптильном препарате или экстракте. Этого можно ожидать при условии соблюдения постоянства технологических режимов и химического состава исходного сырья, в общем же случае содержания коптильных компонентов независимы друг от друга. Для того чтобы сделать прибор универсальным и более точным, была проведена его модернизация.

Модернизация прибора заключалась в изменении принципа действия детектора отраженной мощности: вместо термопреобразователя (Пачковский, 2001) использовался диод, преобразующий отраженную мощность в электродвижущую силу (ЭДС), которую затем усиливали и измеряли с помощью вольтметра.

Работу прибора проверили при исследовании аналитического сигнала СВЧ-концентраметра (отклика, выражаемого в единицах напряжения) для различных объектов (вода, коптильная жидкость, раствор 3,2 % уксусной кислоты) в зависимости от частоты подаваемой на измерительный блок электромагнитной волны. Максимальную чувствительность прибора наблюдали при частоте 9,048 ГГц – дальнейшие измерения проводились при этой частоте. Испытания прибора показали хорошие результаты при определении содержания веществ в простых системах в виде смеси двух чистых диэлектриков. Исследованию подвергали водные растворы уксусной кислоты, этилового спирта, спиртовой раствор фурфурола. Погрешность определения составила около 6 %. Следовательно, прибор пригоден для измерения чистых веществ – диэлектриков в растворах.

Поскольку диэлектрическая проницаемость – это комплексная характеристика, то одного аналитического сигнала, получаемого в виде отклика прибора, недостаточно, для того чтобы сделать вывод о химическом составе объекта как многокомпонентной системе. Для повышения избирательности прибора в количественном определении конкретных групп веществ (кислот, фенольных и карбонильных соединений) требуется увеличить количество аналитических сигналов. Например, измерения можно проводить в диапазоне высоких частот (ВЧ).

Второй концентраметр, использующий энергию электромагнитных волн высоких частот (от 1 до 100 МГц) построен по двухканальному принципу и состоит из двух идентичных измерительных каналов – рабочего и опорного. Каждый из этих каналов содержит датчик, автогенератор, делитель частоты. С выхода делителя частоты каждого из каналов сигналы поступают на вычитающее устройство. Датчик включается в частотозадающую цепь автогенератора и определяет его частоту генерации. Сигнал от вычитающего устройства (резонансная частота) поступает на вход измерительного устройства – частотомера. С помощью дополнительного устройства резонансную частоту, измеряемую в герцах, преобразуют в ЭДС и измеряют уже в вольтах.

Был проведен эксперимент с группами коптильных препаратов и экстрактов ("Сквама", "Жидкий дым", "ВАКЭ"), в которых были определены химическим путем содержания коптильных компонентов. Одновременно пробы анализировали на радиоволновых приборах. Для каждой пробы, исходя из химического состава, был вычислен обобщенный показатель (ОП) по формуле (1).

$$\text{ОП} = 5 \cdot (K_{\phi} \cdot W_{\phi} / W_{\phi}^{\max} + K_{\text{ка}} \cdot W_{\text{ка}} / W_{\text{ка}}^{\max} + K_{\text{ки}} \cdot W_{\text{ки}} / W_{\text{ки}}^{\max}), \quad (1)$$

где K_{ϕ} , $K_{\text{ка}}$, $K_{\text{ки}}$ – коэффициенты значимости коптильных компонентов (0,3 – кислоты; 0,5 – фенольные соединения; 0,7 – карбонильные соединения); W_{ϕ} , $W_{\text{ка}}$, $W_{\text{ки}}$ – концентрации фенолов, карбониллов, кислот; W_{ϕ}^{\max} , $W_{\text{ка}}^{\max}$, $W_{\text{ки}}^{\max}$ – максимальное значение концентрации коптильных компонентов в группе; 5 – коэффициент перевода в пятибалльную шкалу.

Одновременное измерение отклика на высоких и сверхвысоких частотах дает возможность определить химический состав коптильных препаратов и экстрактов по группам веществ. В этом случае для каждого прибора статистически выявляются зависимости аналитических сигналов от содержания групп веществ в объектах исследования. Если аналитических сигнала два (измерения на определенной СВЧ частоте и на ВЧ), то каждому можно поставить в соответствие статистически определенную функциональную зависимость от двух компонентов – содержания кислот и карбонильных соединений:

$$\Pi_{\text{свч}} = a_1 + a_2 \cdot W_{\text{ки}} + a_3 \cdot W_{\text{ка}}, \quad (2)$$

$$\Pi_{\text{вч}} = b_1 + b_2 \cdot W_{\text{ки}} + b_3 \cdot W_{\text{ка}}, \quad (3)$$

где $\Pi_{\text{свч}}$, $\Pi_{\text{вч}}$ – показания, соответственно, СВЧ- и ВЧ-концентраметра; a_1 , a_2 , a_3 , b_1 , b_2 , b_3 – коэффициенты.

Коэффициенты a и b в уравнениях определяются экспериментально в результате измерений на радиоволновых приборах образцов коптильных препаратов с известным химическим составом. При этом необходимо разделить коптильные препараты на группы с примерно сходным соотношением коптильных компонентов.

Для копильных препаратов типа "Сквама", "Жидкий дым" и экстрактов "ВАКЭ" были получены уравнения зависимости показаний приборов от содержания кислот и карбонильных соединений. Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Таблица 1

Группа	Система уравнений	Ограничения
"Сквама"	$\Pi_{\text{свч}} = 6,440 + 0,335 \cdot W_{\text{ки}} - 0,011 \cdot W_{\text{ка}}$ $\Pi_{\text{вч}} = 0,458 - 17,163 \cdot W_{\text{ки}} + 0,681 \cdot W_{\text{ка}}$	$W_{\text{ки}} < 2,61$ мг/мл $W_{\text{ка}} < 70,50$ мг/мл
"Жидкий дым"	$\Pi_{\text{свч}} = 6,426 - 5,317 \cdot W_{\text{ки}} + 0,999 \cdot W_{\text{ка}}$ $\Pi_{\text{вч}} = 1,226 - 37,394 \cdot W_{\text{ки}} + 7,067 \cdot W_{\text{ка}}$	$W_{\text{ки}} < 18,34$ мг/мл $W_{\text{ка}} < 98,00$ мг/мл
"ВАКЭ"	$\Pi_{\text{свч}} = 6,440 + 0,031 \cdot W_{\text{ки}} + 0,006 \cdot W_{\text{ка}}$ $\Pi_{\text{вч}} = 0,460 + 0,622 \cdot W_{\text{ки}} - 0,024 \cdot W_{\text{ка}}$	$W_{\text{ки}} < 20,00$ мг/мл $W_{\text{ка}} < 83,00$ мг/мл

Тогда для определения химического состава образца копильного препарата или экстракта известного происхождения ("Сквама", "Жидкий дым" или "ВАКЭ") нужно провести измерения с помощью концентратометров СВЧ и ВЧ, затем, решив систему уравнений типа (2) и (3) из табл. 1 для определенной группы, определить содержание карбонильных соединений и кислот.

Для определения количества фенолов в копильных препаратах необходимо воспользоваться обобщенным показателем. Поскольку обобщенный показатель является комплексной характеристикой, как и значения, полученные с помощью радиоволнового прибора, то их можно сопоставить (4):

$$ОП = c_1 + c_2 \cdot \Pi_{\text{свч}} + c_3 \cdot \Pi_{\text{вч}} = 5 \cdot (K_{\phi} \cdot W_{\phi} / W_{\phi}^{\max} + K_{\text{ка}} \cdot W_{\text{ка}} / W_{\text{ка}}^{\max} + K_{\text{ки}} \cdot W_{\text{ки}} / W_{\text{ки}}^{\max}), \quad (4)$$

где c_1, c_2, c_3 – коэффициенты, определяемые экспериментально для каждой группы копильных препаратов и экстрактов.

Для копильных препаратов типа "Сквама", "Жидкий дым" и экстрактов "ВАКЭ" были получены уравнения зависимости обобщенного показателя от показаний приборов. Результаты эксперимента представлены в табл. 2.

Таблица 2

Группа	Уравнение	Ограничения
"Сквама"	$ОП = -152,773 + 23,694 \cdot \Pi_{\text{свч}} + 0,468 \cdot \Pi_{\text{вч}}$	$W_{\text{ки}} < 2,61$ мг/мл; $W_{\text{ка}} < 70,50$ мг/мл; $W_{\phi} < 10,15$ мкг/мл
"Жидкий дым"	$ОП = -88,232 + 13,773 \cdot \Pi_{\text{свч}} + 0,109 \cdot \Pi_{\text{вч}}$	$W_{\text{ки}} < 18,34$ мг/мл; $W_{\text{ка}} < 98,00$ мг/мл; $W_{\phi} < 60,00$ мкг/мл
"ВАКЭ"	$ОП = -33,773 + 5,250 \cdot \Pi_{\text{свч}} - 0,083 \cdot \Pi_{\text{вч}}$	$W_{\text{ки}} < 20,00$ мг/мл; $W_{\text{ка}} < 83,00$ мг/мл; $W_{\phi} < 10,20$ мкг/мл

Концентрацию фенолов тогда можно определить, выразив ее из (4), предварительно найдя концентрацию карбонильных соединений и кислот, используя (2) и (3).

Такая комбинация радиоволновых методов с применением обобщенного показателя позволяет определять количественно содержание копильных компонентов. Погрешность определения при этом составляет всего 7 %.

3. Заключение

Результаты эксперимента показывают, что разработанный метод определения копильных компонентов в препаратах и экстрактах, хотя и является приближенным, но пригоден для использования в условиях производства с целью контроля и автоматизации. Снижение точности и необходимость настройки для конкретного производства оправдывается непрерывностью анализа и отсутствием процедуры отбора пробы, простотой и высокой скоростью получения результатов измерения. Метод пригоден для измерения химического состава других многокомпонентных сред.

Литература

- Ким И.Н., Филиппов С.Г.** Критерии оценки технологических свойств копильного дыма. *Хранение и переработка сельхозсырья*, № 6, с.50-52, 2003.
- Курко В.И.** Методы исследования процесса копчения и копченых продуктов. *М., Пищ. пром-сть*, 192 с., 1977.
- Пачковский А.Ч.** Совершенствование процессов приготовления копильных препаратов путем непрерывного контроля их электрофизических свойств. *Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук, Мурманск, МГТУ*, 24 с., 2001.