

УДК 664:543.544

ББК 36+24.2

P-69

Романчиков Сергей Александрович, кандидат технических наук, докторант Военной академии материально-технического обеспечения имени генерала армии А.В. Хрулева; 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 8; тел.: 8(911)2094967; e-mail: romanchkovspb@mail.ru

**СПОСОБ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗМЕРЕНИЯ
СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
В СОСТАВЕ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ**

(рецензирована)

В статье рассмотрена конструкция прибора, работа которого основана на принципах хроматографии для выявления подвижной фазы летучих органических веществ в продуктах питания. Устройство прибора позволяет анализировать количество летучих веществ выделяемых исследуемым образцом, и сравнивать это количество с аналогичными данными для свежего продукта питания. Сравнительный анализ результатов измерения содержания летучих органических веществ с эталонными значениями показателей качества исследованных продуктов питания осуществляется автоматически. Результаты экспертизы в буквенно-цифровом формате отображаются на мониторе. Хроматографический метод исследования, позволяет определить количественные значения показателей качества (свежести) продуктов питания по содержанию в них аммиака, сероводорода и паров спирта.

Ключевые слова: порча, летучие органические вещества, газ, спирт, прибор, электропроводность, результат.

Romanchikov Sergey Alexandrovich, Candidate of Technical Sciences, a doctoral student of the Military Academy of Material and Technical Support named after General of the Army A.V. Khrulev; 199034, St. Petersburg, 8 Makarov's Quay; tel.: 8 (911) 2094967; e-mail: romanchkovspb@mail.ru;

**METHOD OF GAS-CHROMATOGRAPHIC MEASUREMENT
OF THE CONTENT OF VOLATILE ORGANIC SUBSTANCES
IN THE COMPOSITION OF FOOD PRODUCTS**

(reviewed)

The article considers the design of the device, the work of which is based on the principles of chromatography to identify the mobile phase of volatile organic compounds in food. The structure of the device allows to analyze the amount of volatile substances released by the test sample, and to compare this amount with similar data for fresh food. A comparative analysis of the results of measuring the content of volatile organic substances with reference values of the quality indicators of food products is carried out automatically. The results of the examination are displayed on the monitor in alphanumeric format. Chromatographic method of investigation allows to determine quantitative values of food quality (freshness) indicators for the content of ammonia, hydrogen sulphide and alcohol vapors in them.

Key words: *spoilage, volatile organic substances, gas, alcohol, instrument, electrical conductivity, result.*

В целях повышения качества пищевой продукции Правительство Российской Федерации (РФ) приняло стратегию [1], которая ориентирована на обеспечение полноценного питания, профилактику заболеваний, увеличение продолжительности и повышения качества жизни. Потребление пищевых продуктов низкого качества является причиной развития ряда заболеваний и потери трудоспособности, а также требует привлечения дополнительных затрат на лечение и реабилитацию пострадавших.

При хранении продуктов питания в них происходят химические (автолиз) и микробиологические процессы (брожение, гниение), обусловленные действиями ферментов самого продукта и жизнедеятельностью микроорганизмов.

В процессе гниения под воздействием микроорганизмов аминокислоты распадаются на различные органические кислоты и вещества. Конечным продуктом гнилостного разложения являются аммиак (NH_3) сероводород (H_2S), спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) и другие вещества [2]. Происходящие изменения ведут к снижению показателей безопасности для организма человека и качества (свежести) продовольствия.

В целях получения доходов от реализации несвежих продуктов питания, недобросовестный производитель (продавец) использует самые разные способы, например, срезает верхний слой испорченного продукта питания или вымачивает его в уксусном растворе (тем самым снижает выделение паров легко пахучих веществ). Данный способ позволяет на определенное время скрыть факт порчи. Мясо с признаками гниения опасно для здоровья людей. При разложении белков мяса могут образовываться вещества, обладающие ядовитыми свойствами (токсальбумины). Особую опасность оно представляет на начальных стадиях гниения. Гниению мяса препятствует охлаждение его до температуры -5°C , при которой гнилостные микроорганизмы утрачивают свою активность (чем и могут воспользоваться недобросовестные продавцы).

В процессе расщепления безазотистых органических веществ, содержащихся во фруктах и овощах, происходит спиртовое брожение и продукты приобретают спиртовой вкус. Продукты питания при гниении выделяют запах. Интенсивность запаха зависит от концентрации летучих органических веществ (ЛОВ). Восприятие запаха улучшается с увеличением площади поверхности летучих веществ или повышением температуры продукта.

Эти особенности используются в войсковой практике для определения качества продовольствия. Применяемый органолептический метод заключается в восприятии запаха с помощью рецепторов обоняния человека. Важную роль в процессах восприятия запаха играет такое физическое свойство веществ, как летучесть (измеряется массой вещества, испаряющегося в единицу времени). Порог ощущения запаха выражается в миллиграммах вещества, содержащегося в 1 м^3 воздуха. Например, запах ванилина ощущается уже при концентрации $0,0000002 \text{ мг/м}^3$. Сильные запахи всегда заглушают слабые. Применение органолептического метода требует определенной температуры. Наилучшая температура для проведения органолептического анализа составляет $+20 \dots +24^\circ\text{C}$, а лабораторного – $+36 \dots +100^\circ\text{C}$.

Однако, органолептические методы оценки качества продовольствия не обладают достаточной точностью, являются субъективными, а интенсивность запаха не имеет количественных измерителей. В связи с этим отсутствует возможность градации степени качества продуктов питания. Требуется разработка технических устройств, позволяющих исследовать качество продовольствия по содержанию в них концентрации летучих веществ.

Для определения содержания ЛОВ в продуктах питания, образующихся при изменении их физических свойств, предложен Анализатор концентрации летучих органических веществ в продуктах питания [3]. Прибор позволяет дать оценку качественному состоянию (свежести) пищевого продукта методом газохроматографического измерения содержания летучих органических веществ в его составе.

Работа прибора основана на использовании принципов хроматографии для выявления состава подвижной части (фазы) вещества пищевого продукта [4]. При этом к веществам подвижной части (фазы) относятся аммиак, сероводород и пары спирта [5].

Использование метода газохроматографического анализа ЛОВ предполагает включение в конструкцию анализатора концентрации летучих органических веществ в продуктах питания датчиков определения газов (сероводорода – MQ-8 и аммиака – MQ-135), а также датчика определения паров спирта (MQ-5). Анализ концентрации газов и паров спиртов выполняется с использованием микроконтроллера (рис. 1).

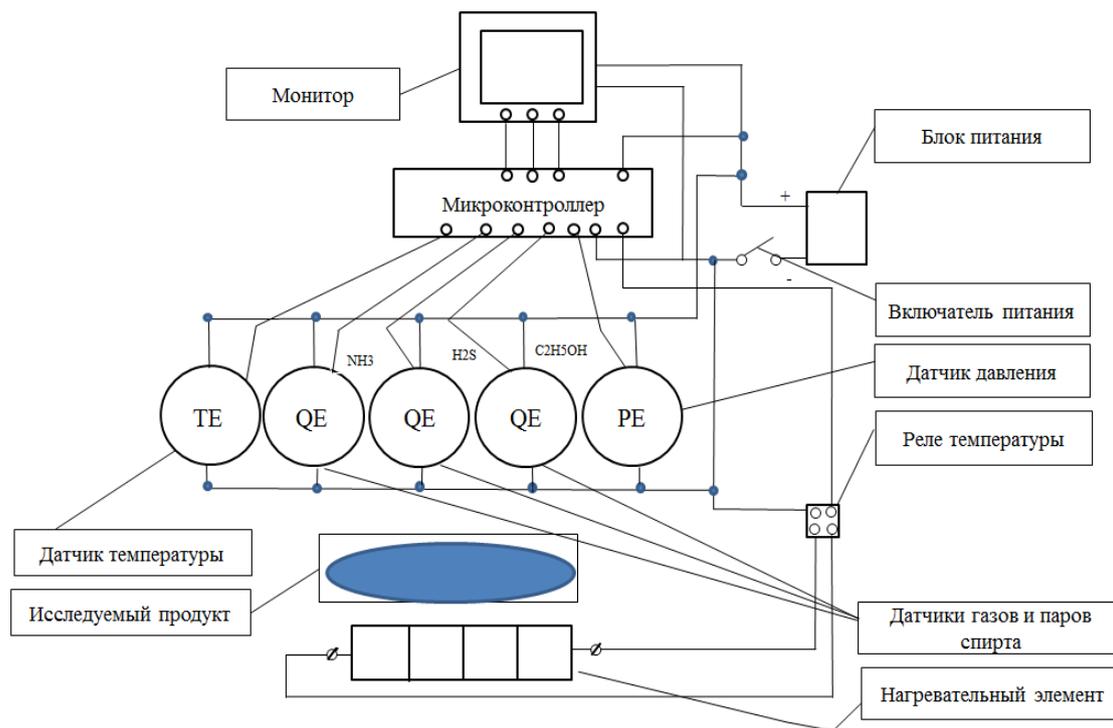


Рис. 1.

Схема электрической цепи анализатора концентрации летучих органических веществ в продуктах питания

Микроконтроллер позволяет сравнить полученные результаты концентрации ЛОВ с эталонными и преобразовать их в тексто-цифровой формат, а также передать на монитор (рис. 2). Прибор работает следующим образом.

Часть исследуемого продукта питания помещается на лоток (9). Для поддержания заданного интервала температуры в рабочей камере размещается датчик температуры (18), который регулирует через реле (12) подачу электроэнергии на нагревательный элемент (11).

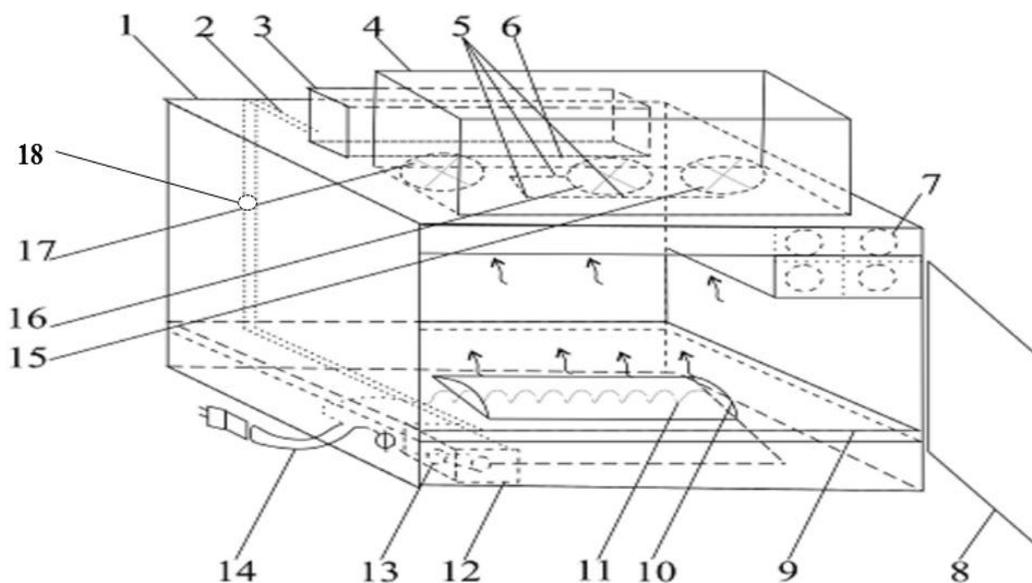


Рис. 2. Анализатор летучих веществ:

1 – корпус; 2 – провод питания; 3 – микроконтроллер; 4 – монитор; 5 – провод; 6 – провод передачи сигнала; 7 – блок питания; 8 – дверка; 9 – лоток; 10 – продукт питания; 11 – нагревательный элемент; 12 – реле; 13 – контакт; 14 – электропровод; 15 – датчик газа-1; 16 – датчик газа-2; 17 – датчик паров спирта; 18 – датчик температуры

В процессе принудительного нагрева продукта питания, увеличивается давление газов, которое контролируется датчиком давления, а спирт переходит в парообразное состояние ($t_{\text{кип}} + 74^{\circ}\text{C}$). Повышение температуры ускоряет скорость движения молекул газов и паров спирта, во внутренних слоях, способствует их выходу и повышению концентрации.

В соответствии с законом Гей-Люссака при нагревании при постоянном давлении на 1° объем некоторой массы газа увеличивается на $1/273$ того объема, который эта масса занимала при 0°C . Значение коэффициента объема расширения газов можно рассчитать по формуле [6]

$$\beta = \frac{V' - V}{V_0(t' - t)},$$

где β – коэффициента объема расширения газов; V_0 – объем газа при 0°C .

Использование этого закона при изменении концентрации летучих веществ позволяет сократить время на исследование качества продукта питания с использованием предлагаемого устройства.

Как уже отмечалось, летучие органические вещества улавливаются датчиками, реагирующими на аммиак, сероводород, пары спирта. Датчики передают информацию о концентрации ЛОВ в микроконтроллер. Анализ полученных результатов осуществляется автоматически и сравнивается с эталоном. Отображение показателей качества (свежести)

осуществляется в тексто-цифровом формате на мониторе (4). Принципиальная схема работы прибора представлена на рисунке 3.

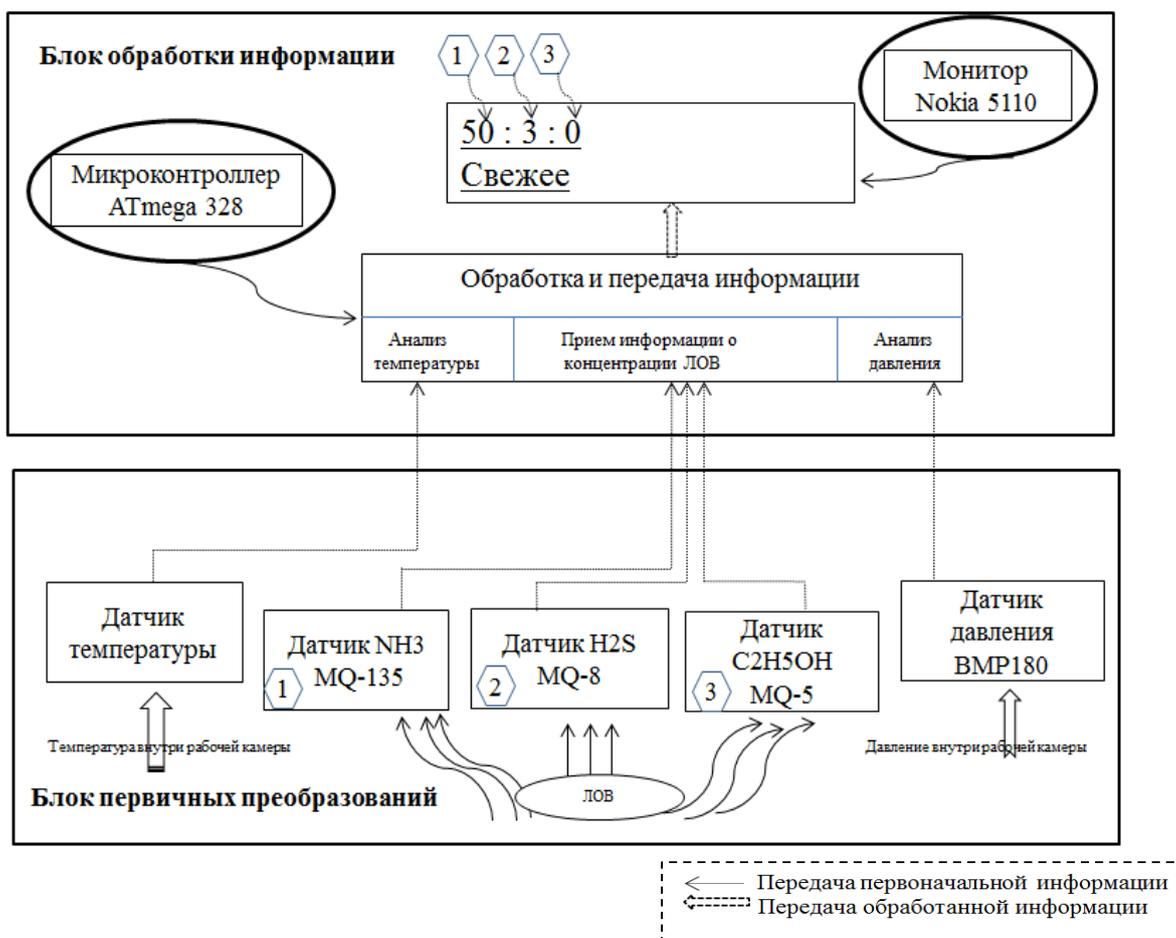


Рис. 3. Принципиальная схема работы прибора

Проведены исследования по определению качества (свежести) продуктов питания (мяса говядины охлажденного, рыбы замороженной, фруктов) с использованием прибора «Анализатора концентрации летучих органических веществ в продуктах питания».

Полученные значения показателей качества (свежести) продуктов питания, представлены в таблице 1. Эксперименты по определению качества (свежести) проводились в лаборатории физико-химических исследований продовольствия, Военной академии материально-технического обеспечения [7].

Получение результата, отличающегося от эталона хотя бы по одному из исследуемых газов или парам спирта, свидетельствует о недоброкачественности продукта питания.

Новизна данного прибора состоит в том, что его работа, в отличие от имеющихся аналогов, основана на физическом принципе расширения объемов газов от температуры при неизменном давлении. К настоящему времени приборов позволяющих в автоматическом режиме определять качество пищевых продуктов методом измерения концентрации летучих веществ (аммиака, сероводорода, спирта) в продуктах питания не существует. Преимущество прибора заключается в том, что он позволяет без лабораторных исследований осуществлять контроль качества продуктов питания, в любом месте их нахождения (на складе, в транспортном положении, в столовой и т.д.).

Таблица 1 - Показатели качества (свежести) продуктов питания

№ п/п	Показатель качества	$\sigma = \frac{dj}{dE}, (Ом \cdot м)^{-1}$		
		Аммиак	Сероводород	Спирт
Мясо говядины охлажденное				
1	Свежее	до 60	0	0
2	Сомнительной свежести	60-110	5	0
3	Несвежее	110-160	10	0
Рыба замороженная				
1	Свежая	0	0	0
2	Сомнительной свежести	10	5	0
3	Несвежая	20	10	0
Фрукты				
1	Свежие	0	0	0-15
2	Сомнительной свежести	0	0	15-40
3	Несвежие	0	0	40-50

Анализатор концентрации летучих органических веществ в продуктах питания можно классифицировать как универсальный, портативный, прибор. Тактико-технические характеристики прибора представлены в таблице 2.

Незначительные габаритные размеры, небольшая масса, автономность и способность в автоматическом режиме определять содержания летучих органических веществ, позволяют эффективно эксплуатировать его в стационарных и полевых условиях. Применение прибора наиболее актуальна в районах размещения организаций, частей и подразделений ВС РФ, других войск, воинских формирований и органов, удаленных от стационарных баз и складов.

Применение принципов хроматографии для выявления подвижной фазы вещества продукта питания и использование метода газохроматографического анализа для измерения содержания аммиака, сероводорода и паров спирта позволило предложить Анализатор концентрации летучих органических веществ в продуктах питания. Прибор обладает высокой эффективностью выполнения экспресс-анализа качества продуктов питания, как в лабораторных условиях, так и непосредственно на объектах продовольственной службы (склад, транспортное средство, пункт питания). Прибор отличается сравнительно низкой стоимостью, незначительными массо-габаритными характеристиками, автономностью использования, низким энергопотреблением, высокой оперативностью проведения исследований качества продуктов питания по степени их свежести.

Таблица 2 - Тактико-технические характеристики прибора

№ п/п	Наименование	Показатели
1	Габаритные размеры, мм	200×100×100
2	Вес, кг	1
3	Возможности по определению летучих веществ	аммиак, спирт, сероводород
4	Количество используемых газовых датчиков, шт.	3
	Потребляемая мощность датчиков, Вт	
	MQ-135	5
	MQ-5	5
	MQ-8	5
5	Время подготовке к работе, мин	10
6	Время определения качества исследуемого продукта питания, мин	1
7	Потребляемая мощность, Вт	70
8	Температура эксплуатации, °С	от –10 до +50

Дальнейшим направлением в развитии средств определения качества (свежести) продовольствия является разработка технических устройств (оборудования, приборов, установок и т.д.) позволяющих выполнять постоянный контроль качества основных продуктов и товаров без участия специалистов на основе использования законов электрохимии.

Литература:

1. Об утверждении Стратегии повышения качества пищевой продукции в Российской Федерации до 2030 года: распоряжение Правительства РФ от 29.06.2016 №1364-р. С. 2-6.
2. Справочник врача ветеринарной медицины. Изменения доброкачественности мяса при хранении, 2006 [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.медпортал.com.
3. Устройство для определения содержания летучих веществ в продуктах питания: патент 170386 Рос. Федерация МПК G01N7/00 / С.А. Романчиков, В.В. Баранов; №2016115990, опубл. 22.04.2017, Бюл. №12. С. 76.
4. Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа. Москва: МГУ, 2007. 109 с.
5. ГОСТ 33833-2016 Напитки спиртные. Газохроматографический метод определения объемной доли метилового спирта. Москва: Стандартинформ, 2016.
6. Ландсберга Г.С. Элементарный учебник физики. Том 1 Механика. Теплотехника. Молекулярная физика. Москва: Наука, 1971. С. 480-481.
7. Протокол экспериментальных исследование качества (свежести) пищевых продуктов по содержанию летучих органических веществ. Вып. 3. Санкт-Петербург: ВАМТО, 2017. 4 с.

Literature:

1. *On the approval of the Strategy for improving the quality of food products in the Russian Federation until 2030: the Order of the Government of the Russian Federation of June 29, 2016 No. 1364-r. P. 2-6.*
2. *Reference book of a of Veterinary medicine doctor. Changes in meat quality during storage, 2006 [Electronic resource]. Access mode: www.medportal.com.*
3. *Device for determining the content of volatile substances in food: patent 170386 Russ. Federation IPC G01N7 / 00 / SA. Romanchikov, V.V. Baranov; No. 2016115990, publ. 04.22.2017, Bul. № 12. P. 76.*
4. *Shapovalova E.N., Pirogov A.V. Chromatographic methods of analysis. Moscow: Moscow State University, 2007. 109 p.*
5. *GOST 33833-2016 Alcoholic beverages. Gas chromatographic method for determining the volume fraction of methyl alcohol. Moscow: Standartinform, 2016.*
6. *Landsberg G.S. Elementary textbook of physics. Volume 1. Mechanics. Heat engineering. Molecular physics. Moscow: Nauka, 1971. P. 480-481.*
7. *Protocol of experimental studies of the quality (freshness) of food products on the content of volatile organic substances. Issue. 3. St. Petersburg: VAMTO, 2017. 4 p.*