УДК 663.5

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДИКИ «ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС» ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ПИЩЕВОГО ЭТАНОЛА

С. Ю. Никитина[1], Т. А. Кучменко[2], О. Б. Рудаков[1], Е. В. Дроздова[2]

[1]Воронежский государственный архитектурно-строительный университет
[2]Воронежский государственный университет инженерных технологий
Поступила в редакцию 10.12.2014 г.

Аннотация. В работе предложен способ оценки качества пищевого этанола и выявления его генезиса, заключающийся в получении и сравнительной оценке ароматических характеристик образцов из различного сырья, обеспечивающий экспрессность, воспроизводимость и объективность анализа.
Ключевые слова: этанол, примесь, электронный нос, газоанализатор, визуальные отпечатки.

Abstract. A new method for the food ethanol quality evaluation and raw material identification is proposed. The method provides to get characteristics of samples from different raw materials and make a comparative assessment. The analysis is rapid, reproducible and objective.
Keywords: ethanol, impurity, electronic nose, gas analyzer, visual impressions.

В настоящее время в спиртовой промышленности РФ для анализа состава этанола чаще всего используются стандартные методики, основанные на хроматографическом разделении микропримесей, позволяющие определить не более двадцати компонентов (ГОСТ Р 51698-2000), между тем, в ректификованном спирте из пищевого сырья идентифицировано более 300 органических соединений, способных даже в следовых количествах влиять на органолептические показатели алкогольной продукции [1-9]. Чувствительность хроматографических методов ограничена концентрациями 10^{-5}- 10^{-4} г/дм^3. Состав примесей зависит от вида и качества сырья, а также особенностей применяемой технологии. Каждый индивидуальный компонент имеет характерные оттенки вкуса и аромата, совместное присутствие в этаноле ряда примесных соединений в определённых концентрациях часто формирует неожиданные тона, усиливает органолептические признаки образцов продукции или изменяет их характер [1, 2, 7, 9]. «Букет» спиртных напитков, присутствие посторонних оттенков, обусловленных наличием нежелательных примесей, оценивается комиссией из квалифицированных дегустаторов, выводы которых, однако, не лишены субъективизма, поскольку зависят не только от условий их работы, но и от личных качеств и физического состояния экспертов.

Задача определения качественных показателей спирта может быть быстро и беспристрастно решена при использовании измерительной системы «электронный нос» с пьезокварцевыми сенсорами, обладающих избирательностью к отдельным соединениям или группам компонентов (анализ образцов осуществляется сравнительной оценкой их ароматических характеристик). В сенсорах такого типа при сорбции компонентов паровой фазы анализируемого образца происходит изменение массы сорбента, нанесенного на поверхность пьезокварцевого резонатора, что приводит к изменению частоты его колебаний. Величина выходного сигнала чувствительного элемента определяется сорбционной активностью применяемого сорбента [10].

Распознавание органических соединений по запаху представляет собой сложную задачу, поскольку содержание летучих веществ в паровой фазе весьма мало, но для целей практического контроля не требуется подробной информации о химическом составе, достаточно получить совокупность аналитических сигналов, обеспечивающих проверку продукта на аутентичность и отбраковку низкокачественных проб.

© Никитина С. Ю., Кучменко Т. А., Рудаков О. Б., Дроздова Е. В., 2015

Цель настоящей работы - оценка возможности применения многоканального анализатора газов «МАГ-8» и методики «электронный нос» для определения органолептических показателей ректификованного спирта и выявления его происхождения, разработка алгоритма обработки экспериментальных данных для адекватной оценки полученных результатов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение запаха проведено на лабораторном анализаторе запахов «МАГ-8» (ООО «Сенсорные технологии», г. Воронеж). Для измерений применялся массив из 8 пьезоэлементов на основе кварцевых резонаторов ОАВ-типа (генерация объёмных акустических волн) с базовой частотой колебаний 10,0 МГц с различными пленочными сорбентами на электродах [10 - 12]. Для стабилизации покрытий применена подложка из углеродных нанотрубок (УНТ). Использовавшиеся покрытия массива пьезосенсоров представлены в табл. 1, характеристики тестируемых проб ректификованного этанола из различного сырья приведены в табл. 2.

Пробы каждого образца объёмом 10,0 см^3 помещались в стерильный стеклянный герметичный сосуд, закрытый мягкой полимерной мембраной, и выдерживались 20 минут при температуре 20 ± 1 ^{o}C. Измерения проводились при комнатной температуре, поскольку анализируемые пробы характеризуются высоким содержанием легколетучих веществ в газовой фазе. Равновесная газовая фаза (РГФ) образца объёмом 1 см^3 отбиралась индивидуальным шприцем и вводилась в ячейку детектирования. В качестве проб для проверки правильности измерения, полноты регенерации системы и реакции сенсоров применялся лабораторный воздух.

Режим измерения. Время измерения одной пробы составляло 2 мин с дискретностью 1 с, алгоритм представления аналитических сигналов – по максимальным изменениям частот колебания кварцевых пластин в результате сорбции компо-

Таблица 1.

Плёночные покрытия электродов сенсоров

№ сенсора	Наименование сорбента	Селективность к классам органических соединений
1	Полиэтиленгликоль адипинат (ПЭГА)	Высшие спирты
2	Полиэтиленгликоль себацинат (ПЭГСб)	Спирты, кетоны, сложные эфиры
3	Полиэтиленгликоль фталат (ПЭГФ)	Сложные эфиры
4	Полиэтиленгликоль (ПЭГ-2000)	Спирты, кетоны, сложные эфиры
5	Тритон Х-100 (ТХ-100)	Серосодержащие соединения, эфиры, альдегиды
6	Дициклогексан-18-6, краун-эфир (ДЦГ18К6)	Органические кислоты, спирты
7	Триоктилфосфиноксид, (ТОФО)	Ароматические соединения
8	Пчелиный клей (ПчК)	Кетоны, ацетаты

Таблица 2.

Характеристики анализируемых образцов

№ пробы	Сырьё	Исследуемые спирты	Дегустационная оценка в баллах
1	Меласса	«Высшая очистка»	9,0
2	Рожь	«Люкс»	9,6
3	Кукуруза	«Люкс»	9,4
4	Рожь (50 %), пшеница (50 %)	«Альфа»	9,5
5	Рожь	Не соответствует ГОСТ 51652-2000 к спиртам «Люкс» (повышенное содержание компонентов сивушного масла)	8,6
6	Рожь	Не соответствует ГОСТ 51652-2000 (повышенное содержание головных примесей)	8,7
7	Рожь	Денатурирован битрексом	-
8	Рожь, пшеница, фракция головная этилового спирта	Не соответствует ГОСТ 51652-2000 к спиртам «Люкс» (низкая проба Ланга)	9,1

нентов РГФ над исследуемым объектом на пленках сорбентов отдельных сенсоров.

Суммарный аналитический сигнал формировался с применением интегрального алгоритма обработки сигналов 8-ми сенсоров в виде «визуального отпечатка». Для установления общего состава запаха проб применялись полные «визуальные отпечатки» максимумов (наибольшие отклики 8-ми сенсоров). В качестве критериев для оценки различия в запахе анализируемых проб были выбраны:

качественная характеристика – форма «визуального отпечатка» с характерными распределениями по осям откликов определяется набором соединений в РГФ;

количественные характеристики – 1) S_{Σ}, Гц.с – суммарная площадь полного «визуального отпечатка» – оценивает общую интенсивность аромата, пропорциональна концентрации легколетучих веществ, построенного по сигналам всех сенсоров за полное время измерения; 2) максимальные сигналы сенсоров с наиболее активной или специфической пленками сорбентов Δ Fi, Гц – для оценки содержания отдельных классов органических соединений в РГФ методом нормировки [11, 12].

«Визуальные отпечатки» максимумов, построенные по максимальным откликам сенсоров в РГФ образцов за время измерения (не более 1 мин), позволяют установить похожесть и различие состава легколетучей фракции запаха над анализируемыми образцами [10].

Отклики сенсоров зафиксированы, обработаны и сопоставлены в программном обеспечении анализатора «MAG Soft».

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления содержания примесей легколетучих соединений в равновесной газовой фазе над образцами этанола сравнивались величины откликов всех выбранных сенсоров в массиве и величины количественного интегрального сигнала «электронного носа» - площади «визуального отпечатка» максимумов откликов (табл. 3, рис.1).

Приведённые данные свидетельствуют, что в равновесной газовой фазе над образцами содержатся различные гидрофильные соединения. По откликам отдельных сенсоров установлено, что каждая проба (за исключением 2, 7) отличается по содержанию кетонов, высших спиртов, сложных эфиров. Содержание метилового, пропилового, изопропилового спиртов определить не представляется возможным, поскольку их наличие маскируется сильным откликом этанола.

Визуальный отпечаток максимумов отклика проб зависит от концентрации и природы примесных компонентов, определяемой их сродством к пленке сорбента. При близкой геометрии общего сигнала (рис. 1) заметны различия по показаниям отдельных сенсоров между образцами. Существенно выделяются из выборки отпечатки для проб 1, 5, 6, что позволяет легко идентифицировать этанол из мелассы, содержащий специфические микропримеси головного характера, азотистые соединения, формирующие его аромат. Отличие образцов 5, 6 обусловлено характером загрязнений: наличие головных примесей (эфиров, альдегидов, кетонов) больше влияет на изменение формы визуального отпечатка образца, чем присутствие хвостовых примесей (компонентов сивушного масла и др.) (по сравнению с образцами, соответствующими требованиям ГОСТ 51652-2000). Причём, меньшая площадь «визуального отпечатка» не только свидетельствует о снижении содержания в образце соединений головного характера (эфиров, альдегидов, кетонов, ацеталей), но и косвенно может отражать избыток отдельных промежуточных и хвостовых примесей (изоамилового,

Таблица 3.

Средние отклики сенсоров (Гц) и площади «визуального отпечатка» сигналов сенсоров в РГФ над пробами

№ пробы	ПЭГА	ПЭГСб	ПЭГФ	ПЭГ-2000	ТХ-100	18К6	ТОФО	Пч.К.	S_{Σ}
1	14.1	14.9	14.2	19.3	35.7	25.2	12.3	3.2	918.5
2	12.3	19.2	13.0	18.1	31.2	22.3	11.4	4.3	807.2
3	14.0	19.1	14.1	18.0	24.1	24.0	13.6	4.5	802
4	13.0	20.2	15.2	18.3	30.0	24.7	11.2	4.1	881
5	11.2	18.1	11.2	15.2	28.5	22.4	13.5	5.2	708.2
6	12.4	18.3	12.1	14.1	38.4	21.2	12.8	3.2	805.4
7	12.9	19.8	13.1	18.2	31.1	22.7	11.9	4.9	857.7
8	13.1	19.5	14.1	20.9	24.2	21.1	13.0	4.2	775

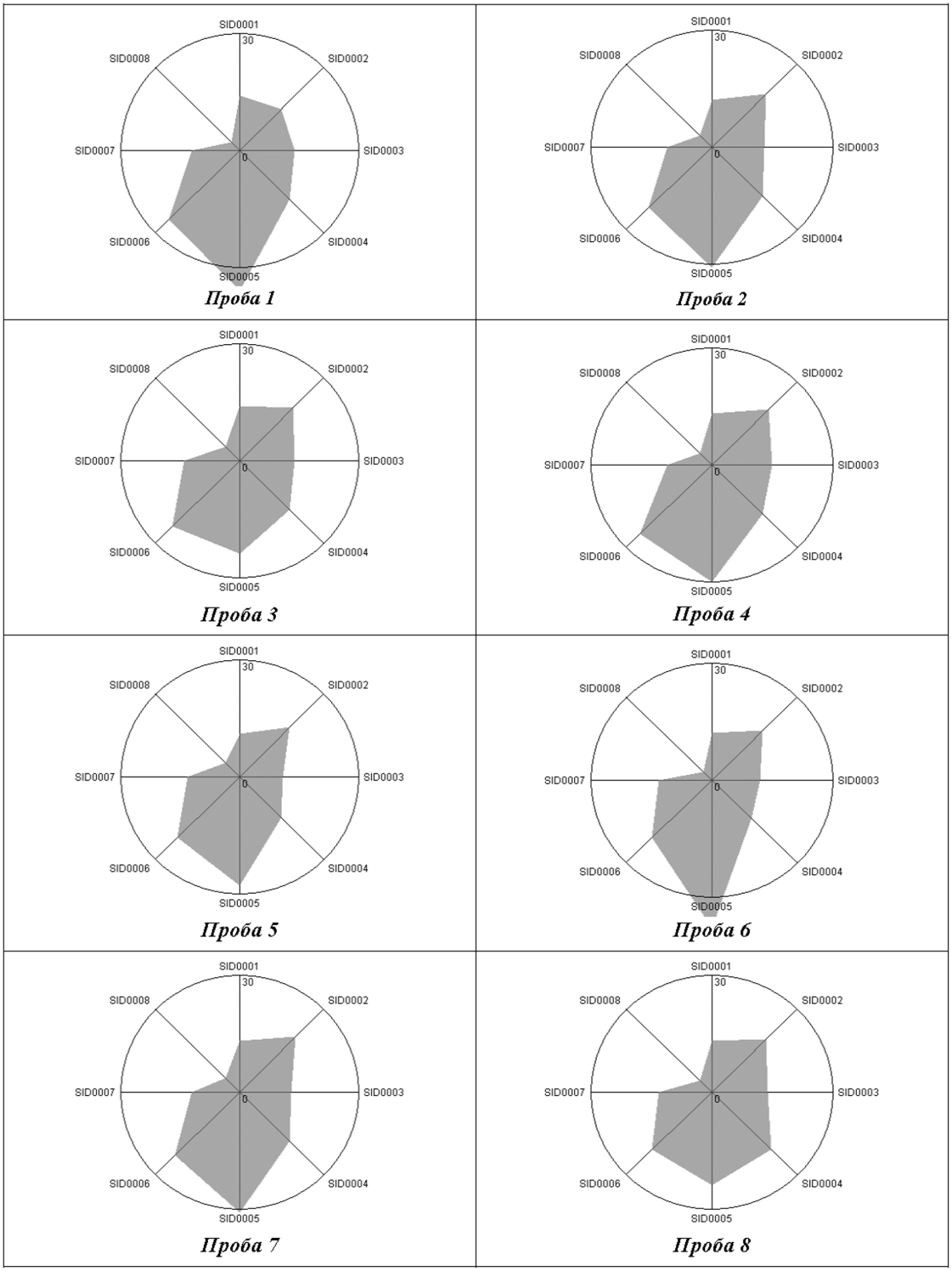

Рис. 1. «Визуальные отпечатки» максимальных сигналов сенсоров в РГФ над пробами за полное время измерения (Гц)

амилового, бутилового, гексилового спиртов, органических кислот), препятствующих сорбции ряда компонентов смеси и искажающих сигналы детекторов.

«Кинетические визуальные отпечатки» - более подробные аналитические отклики массива сенсоров (рис. 2), отражённые в виде круговых диаграмм (по осям откладывались частоты колебаний пластин сенсоров в матрице в определённый момент времени, по окружности - время их фиксирования от момента ввода пробы в детектор).

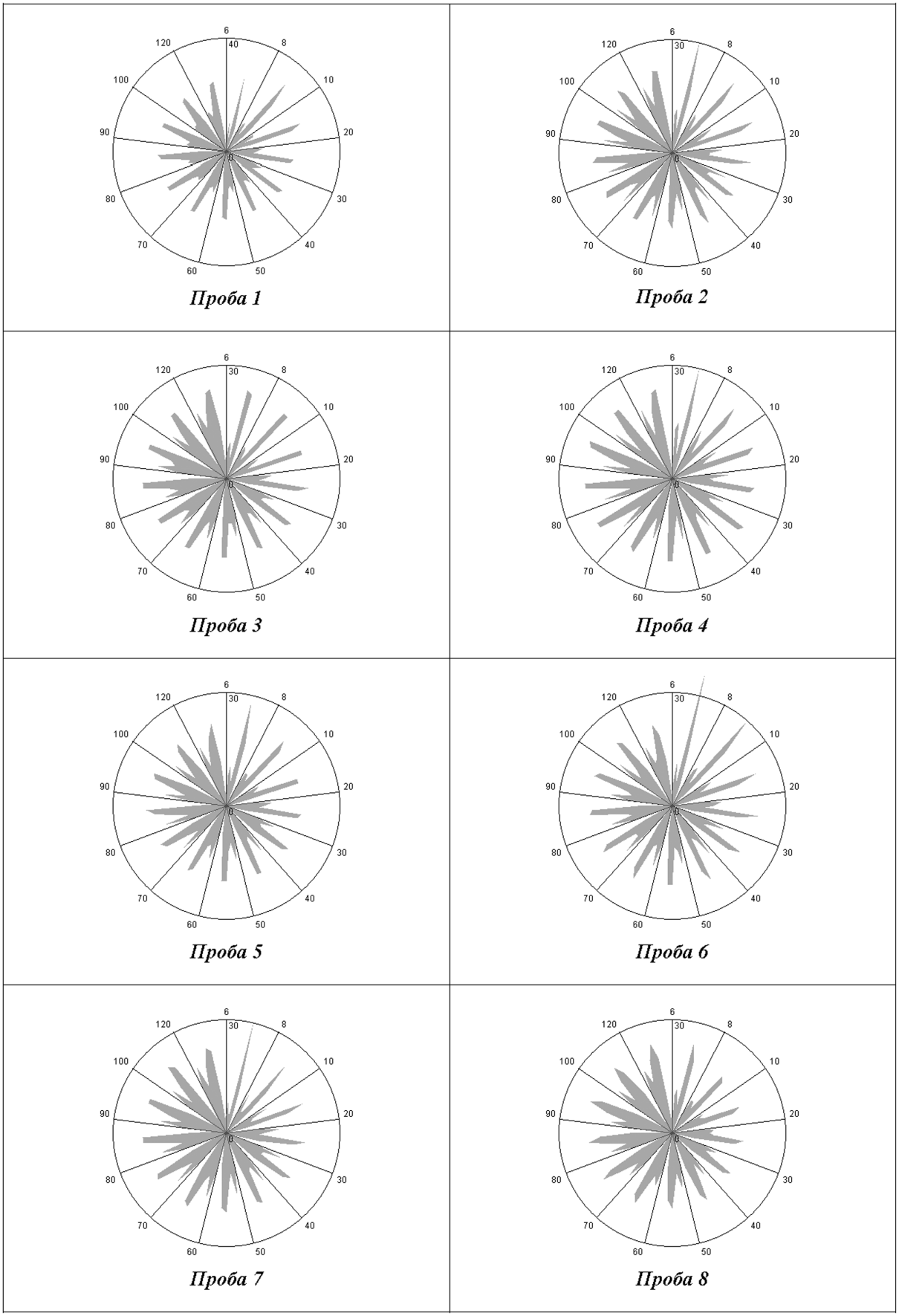

Рис. 2. Кинетические «визуальные отпечатки» сигналов сенсоров, Гц

Анализируя геометрические характеристики этих графиков, можно сделать выводы о существенных качественных и количественных различиях в составе равновесной газовой фазы анализируемых проб. Отличия в количественном составе РГФ над анализируемыми пробами оценивались методом нормировки по относительному содержанию основных классов легколетучих соединений (табл. 4). Из данных таблицы следует, что образцы не соответствующие требованиям ГОСТ (5, 6, 8), существенно выделяются из выборки. Для проб 5, 6 наибольшее отличие наблюдается по сигналам датчиков 3 и 4, учитывая перекрестную избирательность этих сенсоров, велика вероятность присутствия в анализируемых спиртах компонентов сивушного масла, кетонов, алкилацетатов (этилацетат, метилацетат). Образец 8 выделяется из массива данных по сигналу сенсоров 2- 4, и 5, 6, чувствительных к кетонам, сложным эфирам, альдегидам и непредельным соединениям (акролеин, кротоновый альдегид). Вероятно, наличие этих микропримесей влияет на снижение органолептических показателей рассматриваемого образца.

Для повышения селективности детектирования в измерительный массив включен сенсор с покрытием из пчелиного клея, чувствительным к кетонам, ацетатам. По этому показателю завышенное содержание отмечено в пробах 1 и 5, несколько меньше – в пробах 6 и 7.

Можно заметить, что пробы 2, 7 практически идентичны по откликам всех датчиков и форме визуальных отпечатков. Следовательно, присутствие битрекса (бензоата денатония), применяемого для денатурации технического этанола, не меняет запах образца и не может быть обнаружено методом «электронного носа».

Качественные образцы этанола категории «Люкс» и «Альфа» с высокой органолептической оценкой (2 – 4) близки по составу, но несколько отличаются по сигналам сенсоров 3, 5, 7. Вероятно, это свидетельствует о наличии в спирте из кукурузы (проба 3) следовых концентраций специфических ароматических соединений (бензальдегид, циклопентанол, ацетофенол и др.) и кетонов (пропанон, бутанон и др.). Образец этанола из пшеницы и ржи (проба 4) содержит несколько больше (по сравнению с другими пробами) сложных эфиров (этилформиат, этилацетат, этилбутират, этилформиат и др.). Причём, образец 4 ближе по составу к образцам 2 и 7, чем к образцу 3. Проследить изменения в качественном составе запаха образцов позволяет параметр $A_{i/f}$, показывающий соотношение концентраций отдельных классов легколетучих соединений в РГФ (табл. 5).

Показатели постоянства состава позволяют отметить пробы, различные по качественному составу: выделяются пробы 1, 5, 8, имеющие низкую дегустационную оценку; образцы 2, 4, 7, выработанные из ржи, мало отличаются от среднего по выборке.

Особенности состава легколетучей фракции отражены на лепестковой диаграмме, характеризующей эффективность сорбции (рис. 3). Сравним интегральный показатель содержания микропримесей в равновесной газовой фазе каждой пробы A_{Σ} со средним значением его для всей выборки (рис. 4). Существенно отличается из выборки пробы 5, 6, менее значимо – проба 1, практически не отличается от среднего образец 2. Пробы 3, 7, 4 и 8 имеют отрицательное отклонение от среднего по интегральному показателю постоянства состава, что косвенно может отражать присутствие либо меньшего количества микропримесей, либо избыток отдельных из них.

Таблица 4.

Относительное содержание компонентов в пробах

№ пробы	ПЭГА	ПЭГСб	ПЭГФ	ПЭГ2000	ТХ-100	ДЦГ18-К6	ТОФО	ПчК	Число отклонений от среднего
1	10.2	10.7*	10.2	13.9	25.7*	18.2	8.8	2.5*	3
2	9.3	14.6	9.9	13.7	23.7	16.9	8.7	3.7	-
3	10.6*	14.4	10.6	13.6	18.2*	18.5	10.5*	4.0	3
4	9.5	14.8	11.1*	13.4	22.0	18.1	8.2*	3.5	2
5	8.9*	14.5	8.9*	12.1*	22.8	17.9	10.8*	4.9*	5
6	9.4	13.8	9.1*	10.7*	29.0*	16.0*	9.7	2.8*	5
7	9.6	14.7	9.7	13.5	23.1	16.8	8.8	4.3*	1
8	10.1	15.0*	10.9*	16.1*	18.6*	16.2*	10.0	3.8	5
Среднее	9.7	14.0	10.0	13.4	22.9	17.3	9.4	3.7	-

* - существенное отличие от среднего по выборке (характеризует идентичность проб)

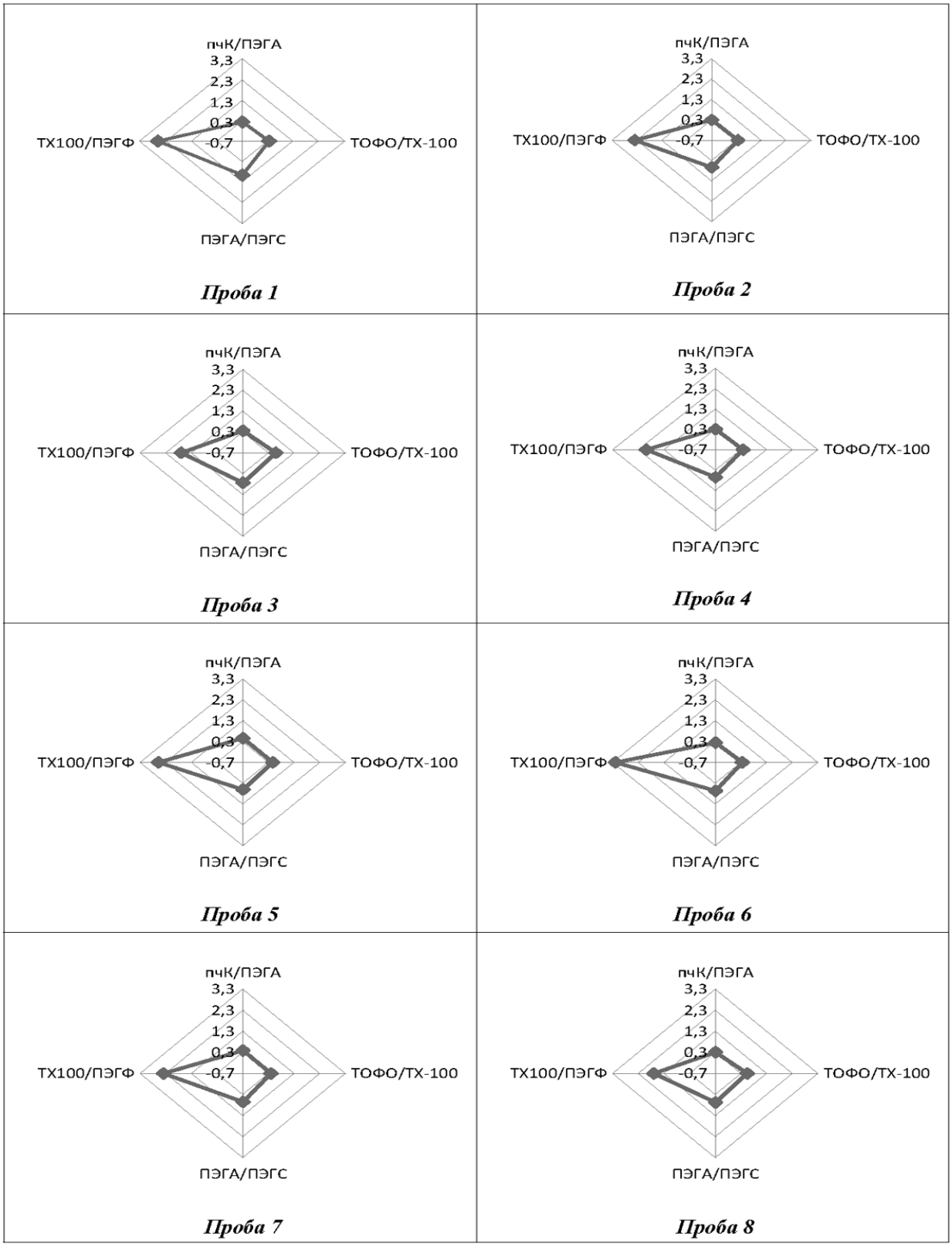

Рис. 3. Образы показателей качественного состава проб этанола

Пробы 5 и 6 имеют положительное отклонение от среднего по интегральному показателю постоянства состава, что однозначно отражает повышенное содержание амилового, изоамилового, изобутилового спиртов, кетонов (ацетон, метилэтилкетон).

Таблица 5.

Соотношение сигналов нескольких сенсоров в матрице для тестируемых проб ($A_{ij} \pm 0.02$)

Пробы	Показатель стабильности аромата (i/j)								
	ТХ-100/ ПЭГФ	ТХ-100/ ПЭГА	ПЭГА/ ПЭГСб	ТОФО/ ПЭГА	ТОФО/ ТХ-100	ПчК/ ПЭГА	ПчК/ ПЭГФ	ПЭГ2000/ ПЭГФ	Число отклонений от среднего
1	2.5	2.5	0.9*	0.9	0.3*	0.2*	0.2*	1.4	4
2	2.4	2.5	0.6	0.9	0.4	0.3	0.3	1.4	-
3	1.7*	1.7*	0.7	1.0	0.6*	0.3	0.3	1.3	3
4	2.0	2.3	0.6	0.9	0.4	0.3	0.3	1.2	-
5	2.6	2.5	0.6	1.2*	0.5*	0.5*	0.4*	1.4	4
6	3.2*	3.1*	0.7	1.0	0.3*	0.3	0.3	1.2	3
7	2.4	2.4	0.7	0.9	0.4	0.4*	0.4*	1.4	2
8	1.7*	1.9*	0.7	1.0	0.5*	0.3	0.3	1.5*	4
Среднее для выборки	2.3	2.4	0.7	1.0	0.4	0.3	0.3	1.3	

В дополнительной программе сопоставили суммарные выходные сигналы «электронного носа» для всех проб. На первом этапе, из выборки выделена проба, в наибольшей степени отличающаяся от всех остальных (деление на 2 кластера) (рис. 5). Установлено, что из всей выборки проб наиболее сильно отличаются от всех остальных пробы 1, 5, 6. На втором этапе разбили пробы на 3 кластера, выделяя в меньшей степени различающиеся пробы (рис. 6). Как видно, в отдельные группы можно отнести пробы 1, 5, 6 и 3, 4, 7, 8, образец 2 существенно отличается от всех остальных образцов.

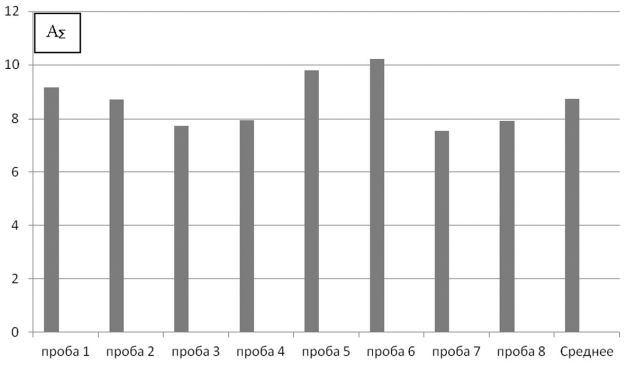

Рис. 4. Гистограмма интегрального показателя примесей для выборки спиртов

Таким образом, рассмотренные алгоритмы обработки данных, полученных по методологии «электронный нос», позволяют выявить некачественные образцы, однозначно определить этанол, выработанный из мелассы, имеющий специфичные примеси; а также проявить отличия в образцах из разного вида пищевого сырья, соответствующих требованиям ГОСТ Р 51698-2000 по физико-химическим и органолептическим показателям.

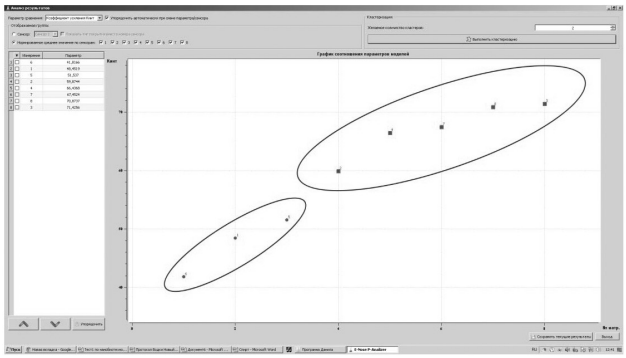

Рис. 5. Диалоговое окно программы с результатами кластеризации (первый этап)

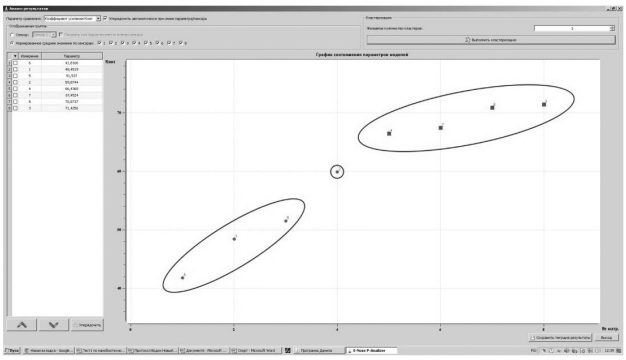

Рис. 6. Диалоговое окно программы с результатами кластеризации (второй этап)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный способ оценки качества пищевого этанола с использованием многоканаль-

ного анализатора газов «МАГ-8» по методике «электронный нос» пригоден для определения органолептических показателей ректификованного спирта и выявления его генезиса, обеспечивает экспрессность, воспроизводимость и объективность анализа; разработанные алгоритмы обработки экспериментальных данных позволяют адекватно интерпретировать полученные результаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитина С.Ю. Схемотехника и методики расчёта брагоректификационных установок / С.Ю. Никитина. — Воронеж: Воронежский ГАСУ, 2013. — 208 с.

2. Никитина С.Ю. Современное состояние и основные направления раз-вития технологии ректификационной очистки пищевого этанола в России/ С.Ю. Никитина //Пр-во спирта и ликероводоч. изделий. — 2011. — № 3. — С.4-6.

3. Нигматуллин А.Т. Идентификация методом хромато-масс-спектрометрии микропримесей в синтетическом этиловом спирте и полученном из природного сырья: дис... канд. хим. наук. — Уфа, 2006. - 213 с.

4. Савчук С.А. Новые методические подходы к контролю качества алкогольной продукции и выявлению наркотических веществ в биологических средах хроматографическими и хромато-масс-спектрометрическими методами: дис… докт. хим. наук. — Санкт-Петербург, 2012 — 377 с.

5. Никитина С.Ю. Применение хромато-масс-спектрометрии для идентификации микропримесей в побочных фракциях ректификованного спирта, получаемого из мелассы / С.Ю. Никитина, О.Б. Рудаков // Пр-во спирта и ликёроводоч. изделий. — 2013. — №4. — С. 38 - 41.

6. Устройство для идентификации примесей в системах спиртового про-изводства / С.Ю. Никитина [и др.] // Пр-во спирта и ликероводоч. изделий. — 2002. — № 4. — С. 32 - 33.

7. Никитина С.Ю. Сорбционные и ионообменные методы очистки пищевого этилового спирта и полупродуктов брагоректификации от микропримесей / С.Ю. Никитина, О.Б. Рудаков // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2010. — Том 10, Вып. 3 — С. 389-400.

8. Никитина С.Ю. Ионообменный реактор для очистки пищевого этанола от микропримесей / С.Ю. Никитина, О.Б. Рудаков, В.Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. — Том 12, Вып.6 — С. 1018-1024.

9. Абрамова И.М. Научное обоснование методологии комплексного контроля спиртового и ликёроводочного производства с целью повышения качества и безопасности алкогольной продукции: дис. ... докт. технич. наук. — Москва, 2014 — 244 с.

10. Кучменко Т.А. Химические сенсоры на основе пьезокварцевых микровесов. В монографии Проблемы аналитической химии. Т. 14 / Под ред. Ю.Г. Власова. — 2011. — С.127-202.

11. Кучменко Т.А. Инновационные решения в аналитическом контроле: учеб. пособие / Т.А. Кучменко. — Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., ООО «СенТех», 2009. — 252 с.

12. Контроль качества и безопасности пищевых продуктов, сырья: лабораторный практикум: учеб. пособие / Т.А. Кучменко [и др.]. — Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., ООО «СенТех», 2010. — 116 с.

Никитина Светлана Юрьевна — к.т.н., докторант кафедры химии строительно-технологического факультета Воронежского государственного архитектурно-строительного университета; e-mail sunik@mail.ru

Nikitina Svetlana Yu. — PhD, doctorant of chair chemistry department of building technology Voronezh State University Architecture and Civil Engineering; e-mail sunik@mail.ru

Кучменко Татьяна Анатольевна — д.х.н, профессор, заведующая кафедрой физической и аналитической химии факультета экологии и химической технологии Воронежского государственного университета инженерных технологий; e-mail: tak1907@mail.ru

Kuchmenko Tatiana A. — professor, head of chair physical and analytical chemistry department of ecology and chemical technology Voronezh State University of Engineering Technologies; e-mail: tak1907@mail.ru

Рудаков Олег Борисович — д.х.н, профессор, заведующий кафедрой химии строительно-технологического факультета Воронежского государственного архитектурно-строительного университета; e-mail rudakov@vgasu.vrn.ru

Дроздова Евгения Викторовна — аспирант кафедры физической и аналитической химии факультета экологии и химической технологии Воронежского государственного университета инженерных технологий; e-mail: berd13nikova@rambler.ru

Rudakov Oleg B. — professor, head of the chair chemistry department of building technology Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; e-mail rudakov@vgasu.vrn.ru

Drozdova Evgeniya V. — graduate student of chair physical and analytical chemistry department of ecology and chemical technology Voronezh State University of Engineering Technologies; e-mail: berd13nikova@rambler.ru