



УДК 543.554: 543.865

Потенциометрическая мультисенсорная система для контроля компонентного состава восстановленного молока

Рыжкова Е.А., Бобрешова О.В., Паршина А.В.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 10.12.2012 г.

Аннотация

Разработана потенциометрическая мультисенсорная система, включающая перекрестно чувствительные ПД-сенсоры, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана, ионоселективные электроды (ИСЭ) и алгоритмы обработки многомерных данных от массива сенсоров, позволяющая проводить анализ восстановленного молока. Анализ основан на изменении концентрации лизина, цистеина, тиамина и ионно-молекулярного кальция в восстановленном молоке при варьировании процентного содержания сухого молока.

Ключевые слова: потенциал Доннана, ПД-сенсор, мультисенсорная система, хемометрика, перфторированная сульфокатионообменная мембрана, восстановленное молоко, аминокислоты, витамины.

Developed potentiometric multisensor system, which includes cross-sensitive PD sensors, analytical signal which is the Donnan potential, ion-selective electrodes (ISE) and algorithms for multidimensional data from an array of sensors, allows the analysis of reconstituted milk. The analysis is based on the change in the concentration of lysine, cysteine, thiamine and ion-molecular calcium in the restored milk at a variation of the percentage of dried milk.

Keywords: Donnan potential, PD-sensor, multisensory systems, chemometrics, perfluorinated sulphocation-exchange membranes, reconstituted milk, amino acids; vitamins

Введение

В связи с уменьшением численности молочного стада и сезонными природными явлениями производители молока сталкиваются с естественным процессом, который выражается в снижении количества вырабатываемого молочного сыра. Однако объемы реализуемой продукции не снижаются, причиной этого может служить фальсификация молока и продуктов его переработки. Способы фальсификация могут быть различные: разбавление водой, частичная замена молочного жира гидрогенизированными жирами, понижение содержания жира, добавление чужеродных компонентов (крахмала, мела), а также фальсификация питьевого молока восстановленным [1]. При добавлении восстановленного молока в питьевое снижается пищевая ценность продукта, вследствие потери аминокислот белков молока (реакционноспособных лизина, цистеина), витаминов (тиамина,

пиридоксина, аскорбиновой кислоты) и ионно-молекулярного кальция [2-4] за счет многократного проведения тепловой обработки.

В настоящее время отсутствуют гостированные методы контроля фальсификации питьевого молока восстановленным. Применение методов ВЭЖХ [5], атомно-абсорбционной спектроскопии и капиллярного электрофореза [6] для разработки методов определения фальсификации молочных продуктов имеет ряд недостатков для практического использования. Данные методы предполагают длительность, сложность анализа и пробоподготовки, использование дорогостоящего оборудования, наличие высоко квалифицированного персонала, а также не позволяют проводить *in situ* анализ.

В работах [7-9] обосновано и практически реализовано использование ПД-сенсоров (сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана на границе мембрана / исследуемый раствор) для определения органических и неорганических ионов в водных растворах. Особенность конструкции ПД-сенсора заключается в том, что расстояние между границами мембраны с исследуемым раствором и раствором сравнения соответствует длине мембраны, в то время как для известных ИСЭ – толщине мембраны. Поэтому вклады скачков потенциала в общую ЭДС цепи для определения отклика ПД-сенсора на всех границах, кроме доннановского потенциала на границе мембрана / исследуемый раствор, либо пренебрежимо малы, либо компенсируют друг друга. [7, 10]. Выделение доннановского потенциала из общей ЭДС электрохимической цепи позволило нивелировать влияние миграции и диффузии на аналитический сигнал, составляющих проблему для ИСЭ, и повысить, таким образом, точность, чувствительность и стабильность анализа.

В качестве электродноактивного материала ПД-сенсоров используются перфторированные сульфокатионообменные мембраны МФ-4СК. В [9] показано, что гидрофобность матрицы и отсутствие макропор в мембранах МФ-4СК обуславливают большие величину и чувствительность отклика ПД-сенсоров, по сравнению с менее гидрофобными углеводородными мембранами.

Эксперимент

Объекты исследования. В качестве объектов анализа были исследованы водные растворы восстановленного молока с процентным содержанием сухого молока от 0,4 до 8,46 %. Растворение сухого молока проводили по ГОСТ Р 52791-2007 «Консервы молочные. Молоко сухое. Технические условия»: навеску сухого молока растворяли маленькими порциями воды с температурой (40 ± 2) °С, тщательно растирая комочки стеклянной палочкой, доводили объем водой до 100 см³ и выдерживали в течение 15-20 мин, измерение проводили после охлаждения водных растворов молока до температуры (20 ± 2) °С. Растворы готовили с использованием дистиллированной воды с сопротивлением 0,35 МОм·см. Значения рН растворов восстановленного молока составляли $6,87 \pm 0,06$. Образцы сухого молока были предоставлены профессором ВГУИТ д.т.н. Мельниковой Е.А.

Для разработки ПД-сенсоров использовали перфторированные сульфокатионитовые мембраны МФ-4СК в К- и Н-формах. Структура мембран МФ-4СК представляет собой гибкие полимерные цепи сульфированного сополимера фторэтилена, повторяющиеся звенья которого содержат функциональные группы -SO₃H. Согласно кластерной модели строения сульфокислотных мембран, углеводородные и перфторированные цепочки в основном гидрофобны, а

функциональные группы – гидрофильны. Кластеры имеют форму, близкую к сферической и представляют собой образованную молекулами воды обратную мицеллу, содержащую протоны, которые образовались при диссоциации ионообменных групп $-\text{SO}_3\text{H}$. По внешнему контуру мицеллы расположены фиксированные ионы $-\text{SO}_3^-$. Такое строение обеспечивает минимизацию поверхностной энергии и ограничение (или исключение) контакта гидрофобной матрицы с водой [11]. Чтобы ионы могли переноситься через мембрану, поры в ней должны соединяться друг с другом каналами. Каналы образуются при изменении конфигурации полимерных цепей. При переводе мембраны в набухшее состояние существенно увеличиваются расстояния между центрами пор – от 2-3 нм для сухой до 4-5 нм при содержании воды до ~20 мас. %. Такое кластерное строение перфторированных мембран обуславливает их высокую протонную проводимость в интервале температур до 100°C , а также высокую химическую стойкость и механическую прочность [12]. Образцы мембран МФ-4СК предоставлены ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург, Россия).

Электрохимическая ячейка потенциметрической мультисенсорной системы для контроля компонентного состава восстановленного молока. Схема электрохимической ячейки для анализа растворов восстановленного молока представлена на рис. 1.:

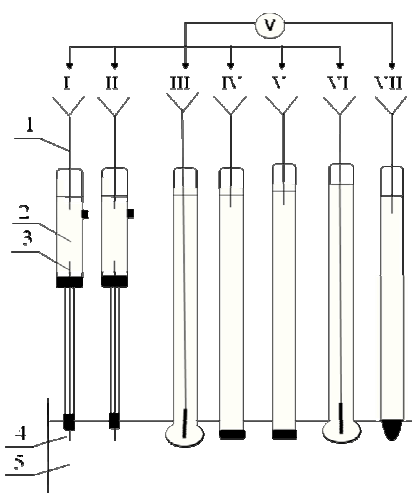


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки для контроля компонентного состава восстановленного молока: I, II – ПД-сенсоры на основе мембраны МФ-4СК в К- и Н-формах, соответственно; 1 – Ag/AgCl электрод; 2 – раствор сравнения 1 М KCl (для МФ-4СК в К-форме) или 1 М HCl (для МФ-4СК в Н-форме); 3, 4 – концы мембраны, контактирующие с раствором сравнения ПД-сенсора и исследуемым раствором, соответственно; 5 – исследуемый раствор; III – Na-селективный электрод (СЭ), IV – $\text{NH}_4\text{-СЭ}$, V – Ca-СЭ; VI – стеклянный электрод для измерения pH; VII – хлоридсеребряный электрод сравнения; V – высокоомный вольтметр

Массив мультисенсорной системы для контроля компонентного состава восстановленного молока включал ПД-сенсоры на основе мембраны МФ-4СК в К- (I) и Н- (II) формах; III – натрий-селективный электрод (Na-СЭ), IV – $\text{NH}_4\text{-СЭ}$, V – Ca-СЭ; VI – стеклянный электрод для измерения pH; VII – хлоридсеребряный электрод сравнения и высокоомный вольтметр.

Поскольку в процессе производства и восстановления сухого молока применяется многократная тепловая обработка, то происходит уменьшение содержания лизина, цистеина, тиамина и ионно-молекулярного кальция и в массив

мультисенсорной системы были включены ПД-сенсоры на основе МФ-4СК в К- и Н-формах. Выбор ионных форм мембран МФ-4СК в качестве электродноактивного материала ПД-сенсоров для определения концентрации лизина, цистеина, тиамина в водных растворах обосновано в [13, 14]. Применение ионообменников в К- и Н-формах позволяет избежать необходимости априорных сведений о закономерностях сорбции органических электролитов в исследуемых системах. При этом высокая чувствительность к определяемым ионам характерна для сенсоров на основе мембран в К- и Н-формах, что обеспечивает высокие значения факторов чувствительности ($S > 25$ мВ/рС) сенсоров в многокомпонентных растворах, содержащие неорганические и органические ионы.

Сенсоры Na-СЭ (ЭЛИС-112 Na) и NH₄-СЭ (ЭЛИС-121NH₄) в массиве реагируют на изменение содержания солей натрия, а также на присутствие в молоке ингибирующих и нейтрализующих веществ (карбоната и бикарбоната натрия, аммиака и аммонийных соединений) [15]. Са-СЭ (ЭЛИТ-041) реагирует на изменение содержания гидрофосфатов и дигидрофосфатов кальция в ионно-молекулярной форме. Поскольку рН является показателем качества молочных продуктов, необходимо проводить определение величины рН для предотвращения микробиологических пороков качества. Перепад температур вызывает отклонение рН в кислую зону, с первоначальными признаками скисания молочных продуктов. Для контроля рН использовали комбинированный стеклянный электрод (ЭСК-10601/7). В качестве электрода сравнения, необходимого для построения электрохимической цепи, был выбран хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1 загущенный, в качестве высокоомного вольтметра использовали жидкостный четырехканальный анализатор «Эксперт-001-304». Значения откликов сенсоров фиксировали через 5-7 мин.

Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены средние значения откликов ПД-сенсоров и ИСЭ в растворах восстановленного молока (мВ), которые соответствуют различному процентному содержанию сухого молока.

Таблица 1. Средние отклики потенциалов (мВ) сенсоров в растворах восстановленного молока

Сенсоры	Массовая доля сухого молока, %			
	0.40	1.30	3.40	8.46
ПД-сенсор на основе мембраны МФ-4СК в К-форме	-118 ± 2	-105 ± 4	-72 ± 2	-50 ± 1
ПД-сенсор на основе мембраны МФ-4СК в Н-форме	-175 ± 5	-157 ± 3	-125 ± 6	-104 ± 4
Na-СЭ	-108 ± 3	-85 ± 2	-59 ± 1	-31 ± 3
NH ₄ -СЭ	297 ± 1	303 ± 4	307 ± 1	402 ± 2
Са-СЭ	324 ± 2	347 ± 3	374 ± 1	311 ± 3

Геометрия «визуальных отпечатков» сигналов ПД-сенсоров и ИСЭ в растворах восстановленного молока, с различным процентным содержанием сухого молока, отличается недостаточно для отдельного их детектирования. Также изменение концентрации лизина, цистеина, тиамина и ионно-молекулярного кальция в водных растворах сухого молока в процессе производства может одновременно

влиять на отклики нескольких сенсоров в мультисенсорной системе, в связи с этим для увеличения различий лепестковую диаграмму строят по данным, оптимизированным по следующему алгоритму. Выбор индивидуальных откликов сенсоров и их произведений, значимо различающихся, для образцов восстановленного молока проводили с помощью критериев Фишера и Стьюдента для сравнения дисперсий и средних, соответственно [16]. Средние значения индивидуальных откликов сенсоров и произведений откликов сенсоров, отличаются на уровне значимости 0,05. Полученные значения подвергали центрированию и нормированию.

Полученная в результате такой обработки исходных экспериментальных данных лепестковая диаграмма сигналов сенсоров в анализируемых водно-органических растворах представлена на рис. 2. Геометрия оптимизированной лепестковой диаграммы в анализируемых растворах существенно отличается. Такие различия позволяют установить качественные и количественные изменения в компонентном составе молока. Площадь на лепестковой диаграмме, ограниченная кривыми зависимости откликов массива сенсоров, уменьшается при снижении пищевой ценности продукта. В соответствии с данными представленными на диаграмме при увеличении массовой доли сухого молока от 0,40 до 8,46% наблюдается значимое изменение откликов ПД-сенсоров (на 60-70 мВ), ИСЭ (на 10-100 мВ) и значимое взаимное изменение их откликов (на 30-220 мВ²). Наибольшее изменение величин откликов ПД-сенсоров и ИСЭ в образцах восстановленного молока наблюдается по направлениям координатных осей, которые соответствуют индивидуальным откликам ПД-сенсоров в К- (I) и Н-формах (II), Na-СЭ (III), NH₄-СЭ (IV), Ca-СЭ (V), а также взаимному изменению откликов ПД-сенсора в К-форме и NH₄-СЭ (I×IV), ПД-сенсора К-форме и Ca-СЭ (I×V), ПД-сенсор в Н- форме/ NH₄-СЭ (II×IV), ПД-сенсор в Н- форме / Ca-СЭ (II×V), Na-СЭ / NH₄-СЭ (III×IV), Na-СЭ / Ca-СЭ (III×V).

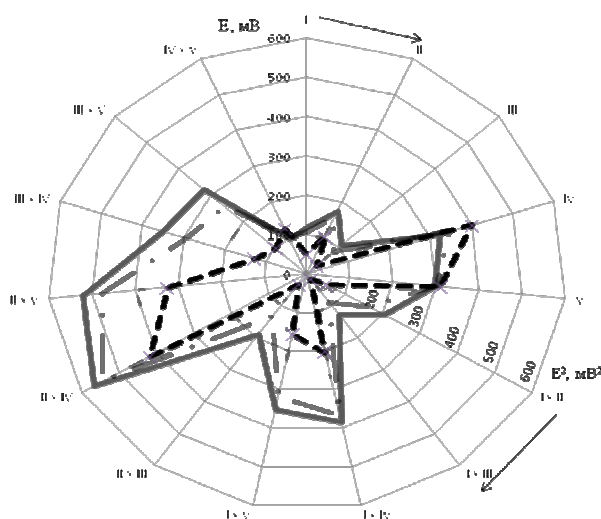


Рис. 2. Лепестковая диаграмма сигналов сенсоров в анализируемых растворах восстановленного молока:

I, II – ПД - сенсоры на основе мембраны МФ-4СК в К- и Н-формах, соответственно; III – Na-СЭ, IV – NH₄-СЭ, V – Ca-СЭ; ——— средние значения откликов ПД-сенсоров и ИСЭ в восстановленном молоке с содержанием сухого молока 0,40 %; — . — средние значения откликов ПД-сенсоров и ИСЭ в восстановленном молоке с содержанием сухого молока 1,30 %; — — — средние значения откликов ПД-сенсоров и ИСЭ в восстановленном молоке с содержанием сухого молока 3,40 %; средние значения откликов ПД-сенсоров и ИСЭ в восстановленном молоке с содержанием сухого молока 8,46 %.

Вид оптимизированной лепестковой диаграммы подтверждает возникающие взаимовлияния компонентов на отклики ПД-сенсоров и ИСЭ в растворах восстановленного молока, которые приводят к большему увеличению откликов каждой пары сенсоров при их произведении, по сравнению с откликами индивидуальных сенсоров. В связи с этим подтверждается необходимость использования в массиве мультисенсорной системы потенциометрических сенсоров, обладающих не высокой селективностью к одному из определяемых компонентов, а проявляющих высокую перекрестную чувствительность. Значимое изменение откликов сенсоров при увеличении массовой доли сухого молока от 0,40 до 8,46% свидетельствует о чувствительности мультисенсорной системы к снижению концентрации лизина, цистеина, тиамина и ионно-молекулярного кальция в восстановленном молоке.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-08-00743-а, № 12-08-31471/ мол_а) и программы «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проект 10493р/16870 от 08.06.2012)

Список литературы

1. МУ 4.1.4.2.2484-09. Методические указания по оценке подлинности и выявлению фальсификации молочной продукции: методические указания. Введ. 2009-02-11. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.
2. Горбатова К.К. Химия и физика молока СПб.: ГИОРД, 2004. - 288 с.
3. Богатова О.В. Химия и физика молока. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004.
4. Российская Федерация, Законы. № 88-ФЗ «Технический регламент на молоко и молочную продукцию». Федеральный закон. Введ. 2008-06-12. Правовая система «КонсультантПлюс», 2009.
5. Юрова Е.А. Хроматографические методы анализа // Журнал «Молочная промышленность».- 2010.- № 2. С 16-18.
6. Chen Bing, Li Xiaoge, He Ping. Одновременное определение аминокислот в пищевых продуктах методом капиллярного электрофореза при косвенном детектировании в УФ-лучах // РЖ 19. Химия. Сводн. т. / ВИНТИ. – 2004. – № 22. Р.1.19.
7. Бобрешова О.В., Паршина А. В., Агупова М. В., Полуместная К. А. Определение аминокислот, витаминов и лекарственных веществ в водных растворах с использованием новых потенциометрических сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 11. С 1338-1349.
8. Бобрешова О.В., Паршина А. В., Полуместная К. А., Тимофеев С. В. Потенциометрические сенсоры нового типа на основе перфторированных сульфокатионитовых мембран для количественного анализа многокомпонентных водных сред // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т.1. № 1. С. 27-36.
9. Bobreshova O.V., Parshina A. V., Polumestnaya K. A., Timofeev S. V. A new type of potentiometric sensors based on perfluorinated, sulfonated cation-exchange membranes for quantitative analysis of multicomponent aqueous solutions // Petroleum Chemistry. 2011. Vol. 51. №7. P. 496-505.
10. Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Агупова М.В., Паршина А.В. Способ определения доннановского потенциала: пат. 2364859 РФ / заявитель и

патентообладатель Ворон. гос. ун-т. – № 2008115703; заявл. 21.04.08, опубл. 20.08.09; Бюл. №23. – 8 с.

11. Perfluorinated Ionomer Membranes. (Eds A. Eisenberg, H.L. Yager). ACS, Washington, 1982.

12. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 3. С. 191-220.

13. Паршина А.В., Бобрешова О.В., Рыжкова Е.А., Пиягова И.Ю. Потенциометрическое определение тиамин хлорида, основанное на равновесии его сорбции из водных растворов перфторсульфокатионообменником // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. В. 3. 459-470.

14. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Рыжкова Е.А. Потенциометрическая мультисенсорная система для определения лизина в водных растворах с хлоридами калия и натрия // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65. № 8. С. 885-891.

15. Твердохлеб Г.В., Раманаускас Р.И. Химия и физика молока и молочных продуктов. М.: ДеЛи принт, 2006. - 360 с.

16. Шараф М.А., Иллман Д.Л., Ковальски Б.Р. Хемометрика. Пер. с англ. – Л.: Химия, 1989. - 272 с.

Бобрешова Ольга Владимировна – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Паршина Анна Валерьевна – к.х.н., н.с. кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Рыжкова Елена Александровна – асп. кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

Bobreshova Olga V. – d.c.s., the professor of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh, e-mail: olga1@box.vsi.ru

Parshina Anna V. – k.c.s., s.em. of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh

Ryzhkova Elena A. – the post graduate student of analytical chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh