

توسعه یک سامانه زبان الکترونیک مبتنی بر الکتروود گلسی کربن به منظور کمیت‌سنجی اسید اسکوربیک

محمد جعفر دالوند^۱، سید سعید محتسبی^{۲*}، شاهین رفیعی^۳

۱. دانشجوی دکتری، مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه تهران

۲. استاد، گروه مهندسی ماشین‌های کشاورزی، دانشگاه تهران

۳. استاد، گروه مهندسی ماشین‌های کشاورزی، دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۵/۱۰ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۱۰/۷)

چکیده

آب میوه‌ها به سبب داشتن ویتامین‌های ضروری از دیدگاه سلامت دارای منافع زیادی برای انسان می‌باشند لذا به شدت در معرض تقلب و ناخالصی می‌باشند. از طرف دیگر ترکیب‌های پیچیده موجود در مواد غذایی، تعیین محتوای کیفی و کمی آن‌ها را مشکل ساخته است. استفاده از روش‌های شیمیایی برای اندازه‌گیری و تشخیص ترکیبات پیچیده اغلب وقت‌گیر و هزینه‌بر می‌باشند. در حال حاضر فناوری زبان الکترونیک، چشم‌انداز امیدوار کننده‌ای را در خصوص کنترل کیفی و تشخیص اصالت محصول نشان داده است لذا کاربرد گسترده‌ای در صنایع غذایی پیدا کرده است. در این پژوهش، یک سامانه زبان الکترونیک مبتنی بر الکتروود کاری گلسی کربن و تکنیک ولتامتری چرخه‌ای برای کمیت‌سنجی اسید اسکوربیک به کار گرفته شده است. نتایج نشان داد همبستگی خطی مطلوبی ($y=0.0622x-1.1547$, $R^2=0.998$) میان تغییرات غلظت اسید اسکوربیک و جریان پیک کاتدی آن وجود دارد.

واژه‌های کلیدی: آب‌میوه، زبان الکترونیک، اسید اسکوربیک، جریان پیک، ولتاموگرام

مقدمه

صنعت آب میوه یکی از بخش‌های مهم صنایع نوشیدنی است که به سرعت در حال رشد و پیشرفت می‌باشد. براساس گزارش‌ها، آب‌میوه از لحاظ سلامت دارای فواید زیادی برای انسان به سبب داشتن ویتامین‌های ضروری و محتوای معدنی است که از آن جمله می‌توان به کمک در جلوگیری از سرطان، کمک به هضم غذا، ویژگی‌های ضد التهابی و همچنین کمک به استحکام استخوان‌ها (Navarro-Pascual-Ahuir et al., 2015) اشاره کرد. بر همین اساس آب‌میوه‌ها به بخش مهمی در رژیم غذایی انسان تبدیل شده و به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند (Jandric et al., 2014). ارزش اقتصادی آب‌میوه‌ها منجر به آن شده است که این محصولات به شدت در معرض تقلب و ناخالصی بوده و این امر نه تنها اثر منفی بر مشتری بلکه روی تولیدکنندگان و خرده‌فروشان دارد که آب‌میوه خالص را عرضه می‌کنند، زیرا محصولات خالص و با کیفیت آن‌ها در رقابت با محصولات تقلبی ارزان‌تر عرضه می‌گردند (Stander et al., 2013). یکی از ویتامین‌های بسیار ضروری برای بدن انسان، اسید اسکوربیک (ویتامین ث) است که در آب محلول می‌باشد. از طرف دیگر اسید اسکوربیک به عنوان یک آنتی‌اکسیدان موثر و مهم که برای حفظ سلامت انسان لازم است شناخته شده

است. امروزه تقاضای رو به افزایشی، برای مواد غذایی مغذی وجود دارد لذا تلاش‌های زیادی در جهت حفظ حداکثری مواد مغذی در مراحل فراوری و نگهداری صورت پذیرفته است. بطورکلی اسید اسکوربیک به عنوان نشانگر کیفیت مواد غذایی در طی مراحل فراوری و نگهداری در نظر گرفته می‌شود چرا که اگر اسید اسکوربیک به خوبی حفظ شود دیگر مواد مغذی هم به خوبی حفظ می‌شوند (Uddin et al., 2002; Fennema, 1977).

ترکیبات پیچیده موجود در مواد غذایی تعیین کیفی و کمی آن‌ها را مشکل می‌سازد، لذا هنگامی که از روش‌های شیمیایی برای اندازه‌گیری، تجزیه و جداسازی ترکیبات مورد نظر استفاده می‌شود، تخریب مواد غذایی لازم بوده و این تخریب می‌تواند همراه با زحمت و مشکل‌ساز باشد و اغلب نیز به آزمایش‌های شیمیایی زیادی نیاز دارد که این آزمایش‌ها معمولاً وقت‌گیر و هزینه‌بر هستند. همچنین این روش‌ها برای کاربردهای پایشی و نظارتی در محل نامناسب می‌باشند. تمام این عوامل بر نیاز به روش‌های قابل اعتماد و غیرمخرب برای ارزیابی کیفیت مواد غذایی تاکید دارند. در حال حاضر تکنولوژی‌های مبتنی بر ماشین بویایی و زبان الکترونیک کاربرد گسترده‌ای در صنایع غذایی به ویژه کنترل کیفی و تشخیص اصالت محصول پیدا کرده‌اند. سامانه ماشین بویایی با حسگرهای هوشمندی که دارد به نوعی کار سامانه بویایی انسان را شبیه‌سازی می‌کند و بدین ترتیب گازهای فراری که از مواد

الکترونیک نتایج بهتری نسبت به نتایج حاصل از هر به تنهایی داشت. اثر دمای نگهداری و مدت زمان انبارمانی میوه نارنگی بر کیفیت داخلی، با استفاده از فناوری زبان و بینی الکترونیک توسط (Qiu, S., Wang, J. 2015) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج براساس دو روش MANOVA و جنگل‌های تصادفی تحلیل شدند. نتایج آن‌ها براساس تحلیل MANOVA نشان داد که دمای و زمان نگهداری اثر متقابلی بر روی میزان اسید اسکوربیک و نسبت شکر به اسید نداشت همچنین آن‌ها گزارش دادند سامانه ترکیبی متشکل از بینی و زبان الکترونیک مبتنی بر روش تحلیل جنگل‌های تصادفی نسبت به سامانه‌های تکی دقت بالاتری را در تعیین محتوی کیفی نارنگی نشان داد. عملکرد الکترودهای صفحه چاپی یک‌بار مصرف در تحلیل کیفیت انگور توسط (Medina-Plaza, et al. 2015) مورد بررسی قرار گرفت. الکترودهای یک‌بار مصرف چاپی به وسیله آنزیم به منظور ساخت یک بیوسنسور اصلاح شدند. سیستم چند سنسوری مبتنی بر سنسورهایی از جنس طلا، کربن، پلاتین، گرافیت و پروسیان آبی که همگی توسط آنزیم‌های اکسید گلوکز و تیروسیناس اصلاح شده بودند، مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که قابلیت تشخیص به وسیله این آرایه از سنسورهای ارزان و یک‌بار مصرف مشابه دیگر زبان‌های بیوالکترونیک پیچیده است. در پژوهشی (Baldeon, et al. 2015) عملکرد ولتامتری پالسی در تعیین فعالیت آنتی‌اکسیدانی دو آب‌میوه کاموکامو^۱ و تومبو^۲ مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه از مجموع آرایه‌ای از ۲۲ پالس (پتانسیل اعمالی در محدوده ۸۰۰- الی ۹۰۰ میلی ولت) با بکارگیری روش آنالیز آماری چند متغیره، بهترین آرایه از پالس‌ها به منظور تعیین ظرفیت آنتی‌اکسیدانی این دو میوه مورد استفاده قرار گرفت.

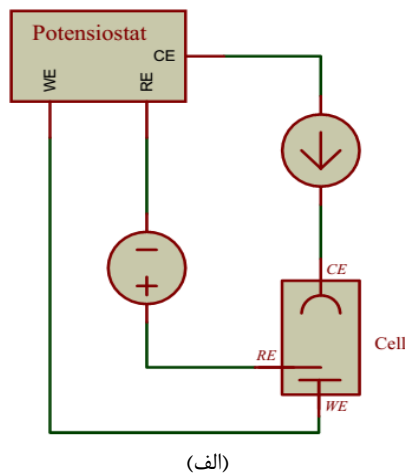
همانطور که از بررسی منابع برمی‌آید اکثر تحقیقات پیشین در حوزه تشخیص اصالت و کیفیت سنجی مواد غذایی بوده است. در حوزه کیفیت‌سنجی و تشخیص اصالت به وجود اختلاف معنی‌دار در میان نتایج حاصله از تیمارهای متفاوت پرداخته می‌شود در حالی که در کمیت‌سنجی علاوه بر اینکه نتایج هر یک از تیمارهای مختلف می‌بایست دارای اختلاف معنی‌داری باشند الزاماً باید یک روند مشخصی در این تغییرات وجود داشته باشد به‌طوری‌که بتوان مدلی را بر تغییرات برازش نمود. این مسئله مستلزم بکارگیری روش‌های کاهش خطا،

متصاعد می‌شوند را پایش می‌کند (Cozzolin et al., 2010). زبان الکترونیک می‌تواند به عنوان یک سامانه چند حسگری برای تحلیل محتوای شیمیایی مایعات مختلف براساس آرایه‌های حسگرهای شیمیایی و همچنین یک روش مناسب تشخیص الگو تعریف شود. این وسیله می‌تواند به عنوان یک ابزار تحلیل‌گر در نظر گرفته شود که معمولاً حس چشایی مصنوعی را ایجاد می‌کند. در مقایسه با بینی الکترونیک که از آرایه‌های آن برای تعیین ترکیبات گازی رایحه مواد غذایی استفاده می‌شود، آرایه‌های زبان الکترونیک برای تعیین ترکیبات شیمیایی مایع‌ها بکار برده می‌شوند (Escuder and Peris, 2010). بررسی منابع نشان می‌دهد تحقیقات گسترده‌ای در زمینه بکارگیری زبان الکترونیک انجام شده است که از آن جمله می‌توان به اندازه‌گیری ویژگی‌های طعم ماء الشعیر (Rudnitskaya et al., 2009)، ارزیابی کیفی ماء الشعیر (Ghasemi-Varnamkhasti, et al., 2011)، تشخیص و طبقه‌بندی انواع مختلف آب زردالو (Kantor et al., 2008)، تعیین ترکیبات طعم‌زا در نوشابه (Sun et al., 2008)، تعیین ویژگی‌های طعم زعفران (Heidarbeigi, et al., 2016) اشاره کرد. در پژوهشی (Dias, et al. 2009) یک زبان الکترونیک مبتنی بر ۳۲ سنسور پتاسیومتری را به منظور تشخیص تقلب شیر بز با شیر گاو پیاده‌سازی کردند، آن‌ها گزارش دادند که این زبان الکترونیک با میزان حساسیت ۸۷ درصد و تشخیص ۷۰ درصد می‌تواند نمونه‌های ناشناخته شیر را طبقه‌بندی کند. در پژوهشی (Ghasemi-Varnamkhasti, et al. 2011) به منظور بررسی تغییرات رد اثر مزه ماء الشعیر در طول زمان مانند یک زبان بیوالکترونیک مبتنی بر سه بیوسنسور آنزیمی طراحی و پیاده‌سازی کردند. تحلیل سیگنال‌های الکتروشیمیایی تغییرات معنی‌داری را در فرآیند ماند نشان داد آن‌ها گزارش دادند که زبان بیوالکترونیک قابلیت‌های مناسبی را از خود در جهت طبقه‌بندی و تفکیک انواع مختلف ماء الشعیر نشان داد. در پژوهش دیگری (Reinhard et al. 2008) طبقه‌بندی آب مرکبات را با استفاده از کروماتوگرافی گازی و بینی الکترونیک مورد بررسی قرار دادند. ۷۶ نمونه تجاری و ۱۲۰ نمونه آماده شده دستی که براساس نوع میوه دسته‌بندی شده بودند برای این آزمایش در نظر گرفته شد. نتایج آن‌ها نشان داد که هر دو روش توانایی افشای اطلاعات غلط تولید کنندگان را هم برای آب‌میوه‌های تجاری و دستی را دارند. در پژوهش دیگری (Hong and Wang 2014) به بررسی تقلب در آب‌گیلاس با استفاده از زبان و بینی الکترونیک پرداختند. تغییرات میزان اسیدیته و مواد جامد محلول در نمونه‌های مختلف مورد آزمایش قرار گرفت. آن‌ها گزارش دادند استفاده ترکیبی از بینی و زبان

1. Camu-Camu

2. Tumbo

میلیمتر و یک الکتروود کمی سیمی از جنس پلاتین که دارای حداکثر سطح تماس ۳۰ میلیمتر مربع می‌باشد و همه آن‌ها از شرکت بسی (BASi, USA) تهیه شدند. به منظور انجام آزمایش‌های زبان الکترونیک، یک سلول الکتروشیمیایی به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر برای قرارگیری الکتروودها و محلول الکتروولیت در نظر گرفته شد. برای جلوگیری از تأثیر نور در حین انجام آزمایش‌ها، محفظه مذکور با نازبرگ آلومینیومی پوشانده شد. در شکل ۱ طرحواره عملکردی پتنشيواستات به تصویر کشیده شده است که در آن پتنشيواستات، پتانسیل الکتروود کاری را نسبت به الکتروود مرجع کنترل می‌کند در حالی که جریان عبوری بین الکتروود کاری و کمی را نیز اندازه‌گیری می‌نماید.



(الف)



(ب)

شکل ۱. سامانه زبان الکترونیک، (الف) نمای شماتیک، (ب) نمای واقعی.

واسنجی پتنشيواستات

روش‌های مختلفی برای واسنجی پتنشيواستات قابل وثوق است که از این میان دو روش مقایسه با دستگاه مرجع و استفاده از محلول‌های استاندارد کاربرد بیشتری دارند. در روش اول با در نظر گرفتن یکسان محلول، تکنیک الکتروشیمیایی، دامنه ولتاژ و سرعت روبش برای هر دو دستگاه، ولتاموگرام‌های حاصل با یکدیگر مقایسه خواهند شد. اما در روش دوم ولتاموگرام استخراجی ناشی از واکنش سطح الکتروود با محلول استاندارد با ولتاموگرام محلول استاندارد گزارش شده در منابع مورد مقایسه

وجود و انتخاب ابزار اندازه‌گیری بسیار دقیق و مناسب است. که مجموع این مسائل تحقیقات در این حوزه را پیچیده‌تر کرده است لذا این موضوع نویسندگان را برآن داشت تا به بررسی تغییرات کمی غلظت اسید اسکوربیک با بکارگیری سامانه زبان الکترونیک مبتنی بر الکتروود گلسی کربن بپردازند.

مواد و روش‌ها

تهیه نمونه

پودر اسید اسکوربیک (C6H8O6) و پتاسیم کلراید (KCL) گرید شیمیایی از شرکت سیگما آلدریج (Sigma Aldrich, Germany) تهیه و تا زمان انجام آزمایش در یخچال و در دمای ۴ درجه سلسیوس دور از نور مستقیم خورشید نگهداری شد. برای رقیق‌سازی و آماده‌سازی همه محلول‌ها از آب مقطر با خلوص بالا استفاده شد. برای انجام آزمایش‌ها در ابتدا محلول استوک پتاسیم کلراید با غلظت ۰/۱ مولار در حجم ۱۰۰۰ سی سی تهیه شد. بعد از تهیه محلول استوک و به منظور همگن‌سازی، از یک همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۱۰ دقیقه، در غیاب نور و در دمای محیط استفاده گردید. پس از این مرحله، مگنت از داخل محلول بیرون آورده شد و تا زمان مصرف در یخچال نگهداری شد. محلول پتاسیم کلراید به عنوان الکتروولیت پشتیبان برای این پژوهش در نظر گرفته شد. برای تهیه ۲۰۰ سی سی محلول استوک اسید اسکوربیک ۲۰ میلی‌مول، ۰/۷۰۴ میلی‌گرم پودر اسید اسکوربیک در محلول استوک پتاسیم کلراید حل شد. در ادامه برای همگن‌سازی محلول از همزن مغناطیسی استفاده شد. آزمایش‌ها در گستره غلظت ۱ الی ۱۱ میلی‌مول طراحی شدند و برای آماده‌سازی حجم ۱۰۰ سی سی از هر یک از این غلظت‌ها، از محلول کلراید پتاسیم برای رقیق‌سازی محلول استوک اسید اسکوربیک استفاده شد. برای اندازه‌گیری وزن از ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم استفاده شد.

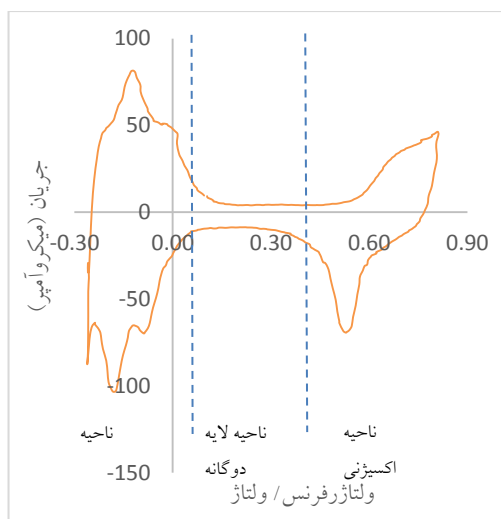
زبان الکترونیک

زبان الکترونیک مشتمل بر سه قسمت، سلول الکتروشیمیایی، الکتروودها و پتنشيواستات می‌باشد. سلول الکتروشیمیایی و پتنشيواستات در آزمایشگاه الکترونیک گروه مهندسی ماشین‌های کشاورزی دانشگاه تهران ساخته شد. پتنشيواستات مذکور مبتنی بر سه الکتروود مرجع، کاری و کمی می‌باشد که قابلیت پشتیبانی از روش ولتامتری مبتنی بر تکنیک‌های الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه‌ای، پله‌ای و پالسی را دارد. الکتروودهای مورد استفاده شامل یک الکتروود مرجع از جنس Ag/AgCl، یک الکتروود کاری از جنس گلسی کربن با قطر ۳

نتایج و بحث

واسنجی پتنشيواستات

از آنجایی که صحت نتایج مبتنی بر صحت عملکرد پتنشيواستات است لذا ابتدا به واسنجی این دستگاه پرداخته شد. ولتاموگرام مستخرج حاصل از واکنش سطح الکتروود پلاتین متصل به پتنشيواستات در محلول استاندارد اسید سولفوریک با غلظت ۰/۵ مولار در شکل ۲ نمایش داده شده است در شکل ۲ به وضوح سه ناحیه اکسیژنی، لایه دوگانه و هیدروژنی قابل تمایز است. تشکیل ناحیه اکسیژنی ناشی از واکنش اکسیژن با سطح الکتروود پلاتین، تغییرات جریان در ناحیه لایه دوگانه ناشی از تشکیل لایه خازنی بر روی سطح الکتروود و همچنین تشکیل ناحیه هیدروژنی ناشی از واکنش هیدروژن با سطح الکتروود است (Zhan et al., 2009).



شکل ۲. ولتاموگرام حاصل از واکنش اسید سولفوریک بر سطح الکتروود پلاتین

تکرارپذیری ولتاموگرام ناشی از یک واکنش شیمیایی یکی از مهمترین پارامترهایی است که در اکثر پژوهش‌های الکتروشیمی مورد بررسی قرار خواهد گرفت لذا در شکل ۳ تکرارپذیری ولتاموگرام مذکور به منظور اطمینان از صحت عملکرد پتنشيواستات مورد بررسی قرار گرفت همانطور که از روند تغییرات در تکرارهای مختلف قابل مشاهده است اختلاف معنی‌داری در تکرارها نسبت به یکدیگر قابل مشاهده نیست.

کمیت سنجی اسید اسکوریک

به منظور حصول اطمینان از صحت نتایج بدست آمده در ابتدا تکرارپذیری ولتاموگرام حاصل از واکنش الکتروود گلسی کربن با محلول اسید اسکوریک مورد بررسی قرار گرفت. تکرارپذیری شدت جریان پیک ولتاموگرام‌ها براساس شاخص انحراف از معیار مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آن در جدول

قرار خواهند گرفت. در این تحقیق از محلول بافر اسید سولفوریک با غلظت ۰/۵ مولار و الکتروود کاری از جنس پلاتین برای واسنجی استفاده شد.

روش انجام آزمایش‌های زبان الکترونیک

برای انتخاب بازه اعمال پتانسیل و همچنین سرعت روبش پتانسیل چند آزمایش اولیه انجام شد که پس از انجام آزمایش‌های اولیه بر روی محلول کلراید پتاسیم و محلول اسید اسکوریک و مشاهده پیک‌های موجود در ولتاموگرام‌های حاصله، بازه اعمال پتانسیل ۱۰۰- تا ۱۰۰۰ میلی‌ولت و سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه انتخاب شد. تمامی آزمایش‌ها در سه تکرار انجام شدند.

پردازش داده‌ها

بعد از تحصیل ولتاموگرام‌ها، شدت جریان پیک و پتانسیل متناظر آن برای هر یک از تیمارها تعیین شدند و میانگین سه تکرار به عنوان شاخص در نظر گرفته شد. به منظور ارزیابی تکرارپذیری آزمایش‌ها، انحراف معیار و ضریب تغییرات هر تیمار به ترتیب با استفاده از روابط زیر محاسبه شد:

$$STD = \sqrt{\frac{(I_i - \bar{I})^2}{N}} \quad \text{(رابطه ۱)}$$

$$R.S.D = \frac{STD}{\bar{I}} \quad \text{(رابطه ۲)}$$

که در رابطه‌های بالا STD انحراف معیار، N تعداد تکرارها، \bar{I} میانگین جریان‌های پیک، I_i جریان پیک تکرار i ام و $R.S.D$ ضریب تغییرات را نشان می‌دهد.

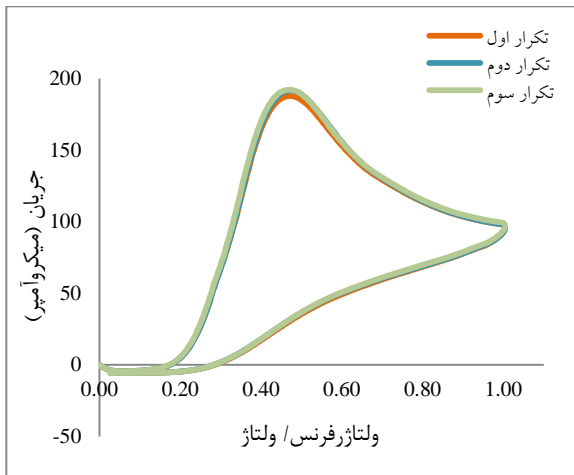
از مدل‌های خطی برای برازش مقادیر شدت جریان پیک استخراج شده بر روی غلظت محلول اسید اسکوریک استفاده شد. درجه تناسب معادله خطی برازش‌شده با استفاده از شاخص‌های ضریب تبیین و ریشه میانگین مربعات خطا مورد ارزیابی قرار گرفت که به روابط آن در ذیل اشاره شده است.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (AC_{pre,i} - AC_{exp,i})^2}{\sum_{i=1}^n (\overline{AC}_{pre} - AC_{exp,i})^2} \quad \text{(رابطه ۳)}$$

$$RMSE = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (AC_{pre,i} - AC_{exp,i})^2}{n} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{(رابطه ۴)}$$

که در آن R^2 ضریب تبیین، AC_{pre} غلظت اسید اسکوریک پیش‌بینی شده، AC_{exp} غلظت اسید اسکوریک تجربی، n تعداد تیمارها و i اندیس تیمارها است.

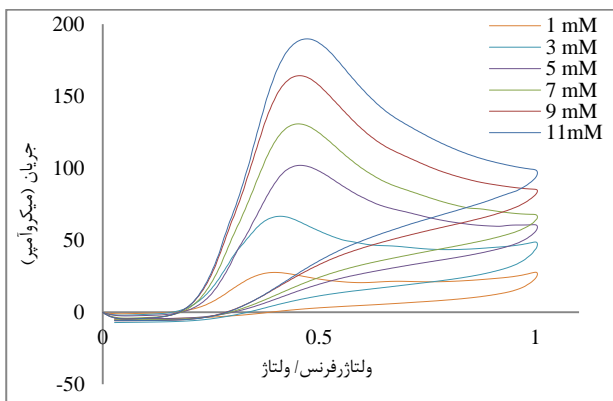
قابل مشاهده است.



شکل ۴. تکرار پذیری ولتاموگرام در محلول اسید اسکوربیک با غلظت ۴ mM

۱۱

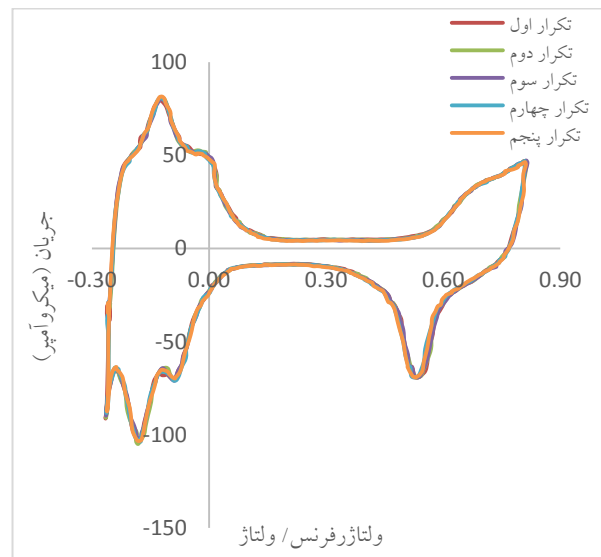
شکل ۵ ولتاموگرام‌های مربوط به محلول اسید اسکوربیک با غلظت‌های متفاوت در گستره ۱ الی ۱۱ را نشان می‌دهد. روند تغییرات ولتاموگرام‌ها نشان می‌دهد با افزایش غلظت محلول، ولتاموگرام به سمت بالا جابجا می‌شود به طوری که جریان پیک آندی آن نیز افزایش می‌یابد. از طرف دیگر همانطور که در ولتاموگرام‌ها قابل مشاهده می‌باشد تنها یک جریان پیک در آن دیده می‌شود. ضمناً در مسیر روبش کاتدی جریان پیکی مشاهده نمی‌شود و این رخداد نشان‌دهنده غیر قابل برگشت بودن واکنش اسید اسکوربیک با گلسی کربن می‌باشد. براساس گزارش‌ها واکنش میان اسید اسکوربیک و الکتروود پلاتین نیز یک واکنش یک طرفه می‌باشد (Pisoschi, et al., 2011).



شکل ۵. تاثیر محلول اسید اسکوربیک با غلظت‌های مختلف و روند تغییرات ولتاموگرام

در جدول ۲ داده‌های جریان پیک و غلظت‌های محلول برای تیمارهای مختلف اسید اسکوربیک و همچنین نتایج برازش خطی آن‌ها ارائه شده است. براساس نتایج ارائه شده در جدول ۲، بهترین مدل برای تخمین کمیت اسید اسکوربیک بر پایه تغییرات جریان پیک کاتدی روی الکتروود گلسی کربن، مدل

(۱) ارائه شده است. همانطور که در جدول (۱) قابل مشاهده است بیشترین و کمترین میزان انحراف معیار مربوط به محلول اسید اسکوربیک به ترتیب با غلظت ۱ میلی مول با مقدار ۲/۴۵۰ میکروآمپر و غلظت ۹ میلی مول با مقدار ۰/۸۳۶ میکروآمپر می‌باشد. در حالیکه بیشترین میزان ضریب تغییرات نیز مشابه انحراف معیار مربوط به اسید اسکوربیک با غلظت ۱ میلی مول با مقدار ۰/۰۷۸ می‌باشد اما کمترین میزان ضریب تغییرات مربوط به غلظت ۹ میلی مول با مقدار ۰/۰۰۵ می‌باشد. در پژوهش مشابهی ضریب تغییرات ۰/۰۲۰۹ را برای تکرارپذیری گزارش شد (Pisoschi, et al., 2011). این نتایج نشان می‌دهد که الکتروود از جنس گلسی کربن برای تشخیص کمیت اسید اسکوربیک تکرارپذیری قابل قبولی دارد.

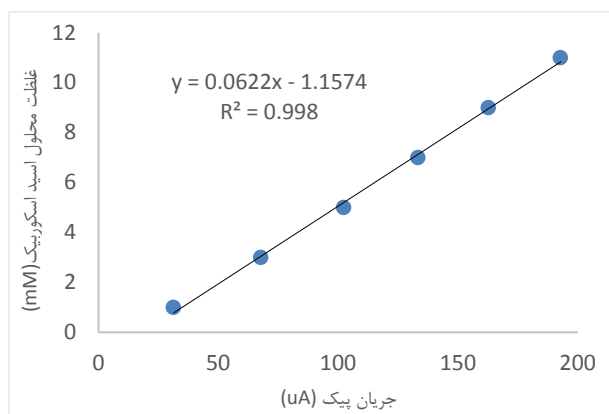


شکل ۳. تکرارپذیری ولتاموگرام حاصل از واکنش اسید سولفوریک بر سطح الکتروود پلاتین

جدول ۱. تکرار پذیری جریان پیک

غلظت اسید اسکوربیک (mM)	انحراف از معیار جریان پیک	میانگین جریان پیک (uA)	ضریب تغییرات
۱	۲/۴۵۰	۳۱/۳۲۱	۰/۰۷۸
۳	۰/۸۹۲	۶۷/۷۹۶	۰/۰۱۳
۵	۱/۷۴۲	۱۰۲/۴۱۶	۰/۰۱۷
۷	۱/۴۷۴	۱۳۳/۴۰۰	۰/۰۱۱
۹	۰/۸۳۶	۱۶۲/۷۲۰	۰/۰۰۵
۱۱	۲/۴۰۰	۱۹۲/۸۱۲	۰/۰۱۲

شکل ۴ میزان تکرارپذیری در ولتاموگرام مربوط به غلظت ۱۱ میلی مول را نشان می‌دهد. همانطور که از نمودار برمی‌آید ولتاموگرام‌های مربوط به تکرارهای مختلف کاملاً بر هم منطبق می‌باشند به جز اینکه در نقاط پیک ولتاژ عدم انطباق کوچکی



شکل ۶. نمودار تغییرات جریان پیک کاتدی در مقابل غلظت محلول اسید اسکوربیک

نتیجه گیری

براساس نتایج حاصل از انجام آزمایش‌ها می‌توان نتیجه‌گیری کرد زبان الکترونیک با بکارگیری روش ولتامتری چرخه‌ای مبتنی بر الکتروکد کاری گلسی کربن دارای تکرارپذیری لازم برای تعیین غلظت اسید اسکوربیک است. بطوریکه با اعمال پتانسیل در بازه ۱۰۰- الی ۹۰۰ میلی ولت و سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه با دقت مطلوبی می‌تواند کمیت اسید اسکوربیک را تعیین کند. با افزایش غلظت محلول اسید اسکوربیک جریان پیک نیز افزایش یافت بطوریکه رابطه خطی $y = 0.0622x - 1.1547$ تغییرات غلظت محلول اسید اسکوربیک را براساس جریان پیک کاتدی به خوبی تخمین می‌زند.

REFERENCES

Baldeon, E.O., Alcaniz, M., Masot, R., Fuentes, E. M., Barat, J. M., Grau, R. Voltammetry pulse array developed to determine the antioxidant activity of camu-camu (*Myrciaria dubia* (H.B.K.) McVaug) and tumbo (*Passiflora mollissima* (Kunth) L.H. Bailey) juices employing voltammetric electronic tongues. 2015. *Food Control*, 54, 181-185.

Cozzolin, D., Cynkar, W., Damberg, R., & Smith, P. 2010. Two- Dimensional correlation analysis of the effect temperature on the fingerprint of wines analysed by mass spectrometry electronic nose. *Sensors and Actuators B*, 145, 628-634.

Dias, L. A., Peres, A. M., Veloso, A. C. A., Reis, F. S., Vilas-Boasa, M., Machado, A. A. S. C. 2009. An electronic tongue taste evaluation: Identification of goat milk adulteration with bovine milk. *Sensors Actuators B*, 136 (1), 209-217.

Escuder, G. L., Peris, M. 2010. Review: Highlights in recent applications of electronic tongues in food analysis. *Analytica Chimica Acta*, 665, 15-25.

Fennema, O. R. 1977. Loss of vitamins in fresh and frozen foods. *Food Technology*, 31(12), 32.

Ghasemi-Varnamkhasti, M., Mohtasebi, S.S., Rodriguez-Mendez, M.L., Siadat, M., Ahmadi,

خطی با رابطه ۴ است که این مدل دارای بالاترین ضریب همبستگی و کمترین مقدار ریشه میانگین مربعات خطا است.

$$y = 0.0622x - 1.1547 \quad (\text{رابطه ۵})$$

$$R^2 = 0.998, RMSE = 0.16$$

در پژوهش مشابهی تغییرات میزان اسید اسکوربیک را نسبت به تغییرات شدت جریان پیک براساس تکنیک ولتامتری پالسی تفاضلی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این پژوهش نشان داد که همبستگی خطی میان این دو وجود دارد (Vázquez, et al. 2012).

جدول ۲. تکرار پذیری جریان پیک

جریان پیک (uA)	غلظت واقعی (mM)	غلظت پیش-بینی (mM)	خطای پیش بینی
۳۱/۳۲۱	۱	۰/۷۹	۰/۲۱
۶۷/۷۹۶	۳	۳/۰۶	-۰/۰۶
۱۰۲/۴۱۶	۵	۵/۲۱	-۰/۲۱
۱۳۳/۴۰۰	۷	۷/۱۴	-۰/۱۴
۱۶۲/۷۲۰	۹	۸/۹۶	-۰/۴
۱۹۲/۸۱۲	۱۱	۱۰/۸۴	۰/۱۶

در شکل ۶ معادله خط برازش شده بر داده‌های آزمایش نشان داده شده است. همانطورکه در شکل قابل مشاهده است همبستگی مناسبی میان تغییرات غلظت محلول اسید اسکوربیک و تغییرات جریان پیک وجود دارد.

H. Razavi, S.H. 2011. Electronic and bioelectronics tongues, two promising analytical tools for the quality evaluation of non-alcoholic beer. *Trends in Food Science & Technology* 22(5), 245-248.

Ghasemi-Varnamkhasti, M., Rodríguez-Méndez, M.L., Mohtasebi, S.S., Apetrei, C., Lozano, J., Ahmadi, H., Razavi, S.H., de Saja, J. A. 2012. Monitoring the aging of beers using a bioelectronic tongue. *Food Control* 25, 216-224.

Heidabeigi, K., Mohtasebi, S.S., Diaz, J. S., Plaza, C.M., Ghasemi-Varnamkhasti, M., Alanso, G.L., García-Rodríguez, V., Rafiee, S., Rezaei, K., García-Hernández, C., De Saja, J. A., Rodríguez-Mendez, M.L. 2016. Flavour characteristics of Spanish and Iranian saffron analysed by electronic tongue. *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods* 8(3), 359-368.

Hong, X., Wang, J. 2014. Detection of adulteration in cherry tomato juices based on electronic nose and tongue: Comparison of different data fusion approaches. *Journal of Food Engineering* 126, 89-97.

Jandric, Z., Roberts, D., Rathor, M.N., Abraham, A.,

- Islam, M., Cannavan, A. 2014. Assessment of fruit juice authenticity using UPLC-QToF MS: A metabolomics approach. *Food Chemistry*, 148, 7-17.
- Kantor, D. B., Hitka, G., Fekete, A., Balla, C. 2008. Electronic tongue for sensing taste changes with apricots during storage. *Sensors and Actuators B*, 131 (1), 43-47.
- Medina-Plaza, C., García-Hernandez, C., de Saja, J.A., Fernandez-Escudero, J.A., Barajas, E., Medrano, G., García-Cabezon, C., Martin-Pedrosa, F., Rodriguez-Mendez, M.L. 2015. The advantages of disposable screen-printed biosensors in a bioelectronic tongue for the analysis of grapes. *LWT - Food Science and Technology*, 62, 940-947.
- Navarro-Pascual-Ahuir, M., Lerma-García, M.J., F. Simó-Alfonso, E., Herrero-Martínez, J.M. 2015. Quality control of fruit juices by using organic acids determined by capillary zone electrophoresis with poly (vinyl alcohol)-coated bubble cell capillaries. *Food Chemistry*, 188, 596-603.
- Stander, M.A., Kühn, W., Hiten, N.F. 2013. Survey of South African fruit juices using a fast screening HILIC-MS method. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 30, 1473-1484.
- Sun, H., Mo, Z. H., Choy, J. T. S., Zhu, D. R., Fung, Y. S. 2008. Piezoelectric quartz crystal sensor for sensing taste-causing compounds in food. *Sensors and Actuators B*, 131 (1), 148-158.
- Uddin, M.S, Hawlader, M.N.A., Ding, L., Mujumdar, A.S. 2002. Degradation of ascorbic acid in dried guava during storage. *Journal of food engineering*, 51, 21-26.
- Vázquez, D., Tascón, M., Deban, L. 2012. Determination of Ascorbic Acid in Commercial Juices, on a Modified Carbon Paste Electrode, by Using a Taguchi Experimental Design. *Food Anal. Methods*, 5, 441-447.
- Zhan, D., Velmurugan, J., Mirkin, M.V. 2009. Adsorption/Desorption of Hydrogen on Pt Nanoelectrodes: Evidence of Surface Diffusion and Spillover. *Journal of American Chemistry Society*, 131, 14756-14760.
- Pisoschi, A. M., Pop, A., Negulescu, G. P., Pisoschi, A. 2011. Determination of Ascorbic Acid Content of Some Fruit Juices and Wine by Voltammetry Performed at Pt and Carbon Paste Electrodes. *Molecules*, 16, 1349-1365.
- Qiu, S., Wang, J. 2015. Effects of storage temperature and time on internal quality of satsuma mandarin (Citrus unshiu marc.) by means of E-nose and E-tongue based on two-way MANOVA analysis and random forest. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 31, 139-150.
- Reinhard, H., Sager, F., Zoller, O. 2008. Citrus juice classification by SPME-GC-MS and electronic nose measurements. *LWT - Food Science and Technology*, 41, 1906-1912.
- Rudnitskaya, A. Polshin, E. Kirsanov, D. Lammertyn, J. Nicolai, B. Saison, D. Delvaux, F. R. Legin, A. 2009. Instrumental measurement of beer taste attributes using an electronic tongue. *Analytica Chimica Acta*. 646, 111-118.