مجله علوم و صنایع غذایی ایران

سایت مجله: www.fsct.modares.ac.ir

مقاله علمی_پژوهشی

تشخیص روغن زیتون آلوده به فلزات سنگین توسط سامانه سه الکترودی مبتنی بر ولتامتری چرخه ای

حسن کیانی[۱]، بابک بهشتی[۲*]، علی‌محمد برقعی[۳]، محمدهاشم رحمتی[۴]

۱- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده علوم کشاورزی و صنایع غذایی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲- استادیار، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده علوم کشاورزی و صنایع غذایی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۳- استاد تمام، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده علوم کشاورزی و صنایع غذایی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۴- دانشیار، دانشکده مهندسی آب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران.

اطلاعات مقاله

تاریخ های مقاله :

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۰۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۲/۱۲

کلمات کلیدی:

سیستم سه الکترودی،

فلزات سنگین،

روغن خوراکی،

ولتامتری چرخه‌ای.

DOI: 10.52547/fsct.18.116.293

* مسئول مکاتبات:

beheshti-b@srbiau.ac.ir

چکیده

سیستم‌های سه الکترودی، سیستم چشایی زبان انسان را شبیه سازی کرده و می تواند جهت بررسی کیفیت مواد غذایی استفاده گردد. حس چشایی یکی از حواس پنجگانه است و زبان مولکول های خاصی را شناسایی می کند. در سال های اخیر از سیستم‌های سه الکترودی با آرایه ای از الکترودها جهت شناسایی مولکول های مختلف استفاده می شود. در این تحقیق از یک سامانه سه الکترودی مبتنی بر روش های ولتامتری با سه الکترود گرافیت (Pencil Graphite (PG))، صفحه چاپی ((Screen Printed (SP)) و گلسی کربن ((Glassy Carbon (GC)) جهت شناسایی فلزات سنگین (کادمیم، سرب، قلع و نیکل) در روغن خوراکی زیتون استفاده گردید. فلزات سنگین در سه غلظت ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۲۵ ppm به روغن خوراکی افزوده شده و سپس خروجی دستگاه توسط روش کموماتریک طبقه بندی شد. بر اساس نتایج PCA، الکترود PG ۹۶٪ واریانس بین داده ها در روغن های خوراکی زیتون را شامل می شود. همچنین الکترود SP ۹۱٪ و GC نیز ۱۰۰٪ واریانس بین داده ها را در روغن زیتون را شناسایی نموده است. در ادامه روش SVM نیز توانایی بالایی در طبقه بندی فلزات سنگین در روغن های خوراکی از خود نشان داده است. همچنین روش PLS توانست ۹۹٪ داده ها در روغن زیتون را پیش بینی نماید. در نهایت با توجه به نتایج می توان گفت سامانه سیستم سه الکترودی ساخته شده دارای دقت بالایی در شناسایی فلزات سنگین در روغن های خوراکی است.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.52547/fsct.18.116.293]

۱- مقدمه

امروزه ساخت حسگرهایی که فقط یک گونه خاص پاسخ دهند مورد توجه قرار گرفته است. اما در عمل پاسخ یک حسگر می تواند ناشی از گونه های مزاحم موجود در محلول های واقعی نیز قرار گیرد. از طرف دیگر آنالیز همزمان گونه ها نیز از اهمیت زیادی برخوردار می باشد. روشی که سال های اخیر توجه پژوهشگران بسیاری را به خود جلب کرده است استفاده از آرایه ای از حسگرهاست [۱]. استفاده از چندین حسگر نسبت به یک حسگر مجزا مزایایی زیادی دارد. آرایه هایی از حسگرها به جای یک داده، داده های چند بعدی را برای هر نمونه به وجود آورده و اطلاعات بیشتری تولید کرده و گونه های مزاحم را تشخیص می دهد [۲]. حسگرهایی که تا کنون در این سیستم ها استفاده شده اند شامل حسگرهای ولتامتری، پتانسیومتری، اسپکتروسکوپی و فلئوروسانس می باشد. وقتی این آرایه ها برای تشخیص گونه های در محیط های گازی به کاربرده می شوند به آن بینی الکترونیک و وقتی برای محیط های مایع استفاده شوند به آن زبان الکترونیک نامیده می شوند [۳]. اولین سیستم اندازه گیری در نمونه های مایع در سال ۱۹۹۰ توسط توکو که به حسگرهای چشایی معروف بوده ساخته شد که بعدها نام زبان الکترونیکی را به خود گرفت. از این سیستم ها می توان در کنترل کیفیت نمونه های مختلف، اندازه گیری گونه های مختلف زیست محیطی و آنالیزهای درمانی استفاده نمود. از مزایای سیستم های سه الکترودی قیمت پایین، دسترسی راحت و سرعت بالای آن ها در مقابل سیستم های کروماتوگرافی و اسپکتروسکوپی است. همچنین این سیتسم ها نیاز به حجم کمتری از نمونه دارد. باری کاربردهای کمی باید تعداد حسگرها حداقل به اندازه تعداد یون های مورد نظر باشد [٤].

مکانیسم عملکرد سیستم های سه الکترودی بدین صورت است که در سطوح عمل کننده، حسگرهایی برای شناسایی مواد آلی و غیرآلی در نمونه های مختلف وجود دارد. این حسگرها از پوشش های حساس آلی برای آنالیز گونه ها در نمونه تشکیل شده اند. در این قسمت از یک مبدل که تبدیل پاسخ غشا را به سیگنال قابل اندازه‌گیری بر عهده دارد، استفاده می‌گردد. در قسمت ادراکی، سیستم‌های کامپیوتری داده‌های حسگرها را به یک الگو تبدیل می‌کنند. با توجه به نوع کاربرد، آنالیز داده‌ها می‌تواند اطلاعات متنوعی را برای ما به وجود آورند [٥].

روش های الکتروتجزیه ای دارای تنوع گسترده ای بوده و متداول ترین این روشها در شکل نشان داده شده اند، این روش ها به دو دسته کلی، روش های مرزی و توده ای تقسیم می شوند که دسته اول کاربرد گسترده تری دارد. روش های مرزی مبتنی بر پدیده هایی است که در فصل مشترک بین سطح الکترود و لایه نازکی از محلول رویه می دهند. در مقابل، روش های توده ای بر اساس پدیده هایی است که در توده محلول رخ می دهد. روش های مرزی را میتوان به دو دسته اصلی ایستا و پویا تقسیم نمود. این تقسیم بندی حاکی از آن است که سلول های الکتروشیمیائی در غیاب با حضور جریان کار می کنند [٦]. روش های ایستا که مشتمل بر اندازه گیری های پتانسیومتری است، به دلیل سرعت و گزینش پذیریشان دارای اهمیت خاصی می باشند. روش های مرزی پویا که در آنها جریان در سلولهای الکترو شیمیائی نقش اصلی دارد، به چند زیر گروه تقسیم می شوند. در روش های آمپرمتری، دلتامتری و کولومتری با پتانسیل ایستایی، پتانسیل سلول کنترل شده و سایر متغیرها اندازه گیری می شوند. در روش های پویای جریان ثابت، جریان در سلول ثابت نگه داشته می شود [۷].

در حسگرهای آمپرومتری با ثبت جریان عبوری از پیل در یک پتانسیل ثابت اعمال شده اندازه گیری می شوند. حسگرهای هدایت سنجی یا ولتامتری وابسته به تغییرات هایت الکتریکی یک فیلم یا یک حجم از ماده که هدایت آن تحت تاثیر گونه مورد تجزیه می باشد، است. در واقع حسگر هدایت گونه مورد تجزیه را اندازه گیری می کند. در طراحی سیستم های سه الکترودی می‌توان از حسگرهای الکتروشیمیایی مانند سنسورهای رسانا سنج [۸]، سنسورهای نوری [۹]، سنسورهای پیزوالکتریک نیز استفاده نمود. استفاده از روغن‌های گیاهی در تولیدات غذایی جایگزین مناسبی برای روغن‌های حیوانی محسوب می‌شود زیرا اسیدهای چرب غیراشباع کمتری نسبت به روغن‌های حیوانی دارند [۱۰]. روغن‌های گیاهی حاصل چربی استخراج شده از گیاهان هستند که به صورت جامد یا مایع تولید می‌شوند. کاربرد اصلی این روغن‌ها در پخت‌وپز است و تا حدودی نیز در صنایع مربوط به تولید سوخت و وسایل بهداشتی و آرایشی استفاده

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]
[DOI: 10.52547/fsct.18.116.293]

می‌شوند. پرمصرف‌ترین انواع این روغن‌ها نیز شامل روغن نخل، سویا، کانولا و تخمه آفتاب‌گردان است [۱۱].

برخی فلزات به علت داشتن وزن اتمی بالا (نیروی ثقل مخصوص بیش تر از ۵ گرم بر سانتی‌مترمکعب) فلزات سنگین نامیده می‌شوند. حدود ۹۶ فلز در طبیعت در این گروه قرار می‌گیرند و در مورد برخی از آن‌ها اطلاعات سم‌شناسی کافی نیست. براین اساس فلزات مس تا بیسموت در جدول تناوبی به عنوان فلزات سنگین تعریف شده‌اند. در جدول تناوبی به فلزات گروه ۳ تا ۱۶ فلزات سنگین گویند [۱۲]. حضور فلزات در روغن‌های گیاهی بستگی به عوامل بسیاری دارد [۱۳]. همچنین ممکن است فلزات سنگین در طول فرایند تولید (با پردازش اقداماتی مانند رنگ‌بری تصفیه و بی‌بو کردن) و یا با آلودگی تجهیزات فرآوری فلزی ایجاد شوند و در نتیجه در روغن به حالت معلق موجود باشند [۱۴]. سطوح بسیار ناچیزی از این یون‌های فلزی اثرات سوء بر رنگ و بو دارند. حضور فلزات در روغن تصفیه شده نهایی نامطلوب است زیرا فلزات می‌توانند موجب تخریب اکسیداتیو روغن و کاهش ماندگاری روغن شوند [۱۳]. سیستم های سه الکترودی از آرایه‌ای از حسگرهای شیمیایی تشکیل شده است و در مقایسه به دیگر روش‌های تحلیل بسیار سریع، ساده و برخط اندازه‌گیری‌ها را انجام می‌دهد [۱۵]. دهه‌های اخیر استفاده از روش‌های سریع، انتخاب‌پذیر و حساس جهت کاربرد در امنیت غذایی و سلامت عموم توسعه یافته است و صنایع در حال پیشرفت روش‌هایی با پاسخ‌دهی بالا و هزینه ساخت کم هستند. بنابراین نیاز است تا ابزاری الکترونیک جهت ارزیابی مواد غذایی با دقت و پاسخ بالا استفاده شوند. در این تحقیق فلزات سنگین موجود در روغن‌های خوراکی با دقت بالا توسط آرایه‌ای از الکترودها و در قالب سامانه سه الکترودی شناسایی خواهند شد.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- سیستم سه الکترودی

سیستم بکار رفته در روش های الکتروشیمیایی سیستم سه الکترودی است که در آن الکترود طلا به عنوان کار، از پلاتین به عنوان الکترود کمکی و کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع بکار گرفته می‌شود. اختلاف پتانسیل بین الکترود کار و الکترود مرجع برقرار می‌شود و شدت جریان بین الکترود کار و الکترود کمکی خوانده می شود. از حمام اولتراسونیک جهت همگن کردن محلول‌ها و همچنین به منظور زدایش مواد باقی مانده روی سطح الکترود کار استفاده شد [۱۶].

در این مطالعه تمامی اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی با استفاده از روش ولتامتری چرخه ای (CV) با دستگاه potentiostat/galvanostat متصل به کامپیوتر انجام شد. تست‌ها در دمای محیط 25°C و با 1.0 mM K3Fe(CN)6/K4Fe(CN)6 0.1 M KCl solution صورت گرفت. روش CV در محدوده پتانسیل ۰/۳- تا ۰/۷ ولت با سرعت روبش ۵۰ mVs−1 انجام گرفت. همچنین سامانه سه الکترودی متداول شامل الکترود کاری (مغز مداد گرافیتی اصلاح نشده، Screen Printed و Glassy Carbone)، سیم پلاتین به عنوان الکترود کمکی و Ag/AgCl به عنوان الکترود مرجع برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی استفاده شد. در شکل (۱) شماتیک سامانه سه الکترودی آورده شده است.

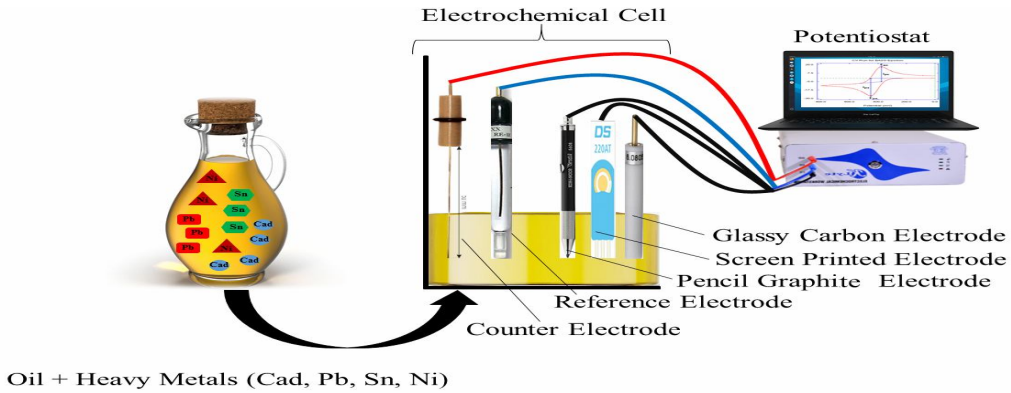

Fig 1 Schematic of three electrode system for detection of heavy metals in olive oil

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.52547/fsct.18.116.293]

۲-۲- آماده سازی محلول های استاندارد استفاده شده در آزمایش

جهت تهیه محلول های استاندارد، از محلول کادمیم، سرب، قلع و نیکل استوک خالص با غلظت ۱۰۰۰ شرکت سیگما آلدریج آلمان استفاده شد. محلول های ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۲۵ ppm از رقیق سازی حجم مناسبی از محلول استوک در بالن ژوژه های اسیدواش شده تهیه گردید. محلول های استاندارد کاری تمام فلزات در دامنه غلظت مشابه با رقیق سازی مناسب محلول استوک ppm۱۰۰۰ (سیگما آلدریج) تهیه گردید.

۲-۳- فلزات سنگین در نمونه های روغن

جهت انجام مطالعه، روغن زیتون خالص از فروشگاهی خریداری شد و تا زمان انجام آزمایش در جعبه ای بدون نور و در مکان مناسب و خنک نگهداری شد. به منظور استخراج عناصر از نمونه ها، ۰/۵ گرم نمونه روغن هموژن درون ظرف تفلونی مخصوص مایکروویو ریخته شد. ظرف حاوی نمونه در زیر هود قرار داده شد و سپس ۵ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ و ۲ میلی لیتر آب اکسیژنه بر روی آن افزوده شد. در جدول (۱) روغن زیتون با مقادیر فلزات سنگین در آن نشان داده شده است. در ادامه نمونه ها جهت انجام عمل هضم داخل مایکروویو قرار گرفتند. عملیات هضم فلزات سنگین در روغن در سه مرحله در فشار ثابت ۵۰ با با اعمال شیب دمایی و افزایش توان برخورد امواج مایکروویو انجام شد و دما از ۵۰ درجه در مرحله اول به ۱۷۵ درجه در مرحله سوم افزایش یافت. پس از پایان عملیات هضم، محلول حاصل در داخل لوله های فالکون اسیدواش شده وارد گردید و یک میلی لیتر از آن به داخل میکروتیوب وارد گردید و جهت سنجش میزان فلز سنگین توسط سامانه سه الکترودی آماده شد.

نمونه های روغن خوراکی شامل سه نوع فلز سنگین در روغن زیتون می باشد (جدول۱). روغن خوراکی در دمای ۲۰ درجه سلسیوس که در مکانی تاریک و با هوای مناسب جهت جلوگیری از یخ زدن قرار گرفتند تا برای آزمایشات استفاده شوند.

Table 1 Olive oil and heavy metals sample preparation

Heavy Metals/ Oil	Cd	Pb	Sn	Ni
Olive	0.05	0.05	0.05	0.05
	0.1	0.1	0.1	0.1
	0.25	0.25	0.25	0.25

۲-٤- تحلیل و آماده سازی داده ها

پاسخ‌های آرایه ای متشکل از چند حسگر حاوی مقدار قابل ملاحظه ای اطلاعات است. معمولا از مجموعه این پاسخ ها چندین ویژگی برای تحلیل مزه استخراج می شود. هدف، تبدیل داده های اندازه گیری شده به مشخصاتی از آنالیت مورد بررسی است. این مشخصات می تواند نوع، مقدار یا خاصیتی از آنالیت باشد [۲]. با پردازش داده ها در چند مرحله می توان تناظری بین ویژگی های آنالیت و الگوهای ثبت شده برقرار کرد. ابتدا، یک مرحله پیش پردازش بر داده ها اعمال می شود. پس از آن طی یک مرحله استخراج ویژگی، ابعاد داده ها کاهش داده می شود. با دسته بندی داده ها در فضای ویژگی می توان نوع آنالیت را تشخیص داد [۱٦].

۲-۵- تحلیل مؤلفه های اصلی (PCA)

روش تحلیل مولفه‌های اصلی (Principal component analysis) روشی آماری است که از انتقال متعامد برای تبدیل مجموعه‌ای از متغیرهای مشاهده شده دارای همبستگی به مجموعه‌ای از متغیرهای غیرهمسبته خطی که اجزای اصلی هستند، استفاده می‌کند. این تبدیل بدین صورت است که اولین جزء اصلی دارای واریانس بالایی است و سپس اجزای دیگر نیز دارای واریانس بالا و البته با محدودیت می‌باشند که در تعامد با اجزای پیشین می‌باشند. روشPCA حساس و با دقت بالا در یافتن متغیرهای اصلی می‌باشد. PCA از جمله روش‌های متداول در تجزیه و تحلیل داده‌ها و کاهش ابعاد در سیستم‌های چند متغیره است [۱۷].

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.52547/fsct.18.116.293]

۲-۶- ماشین بردار پشتیبان (SVM)

روش ماشین بردار پشتیبان (support vector machine) در سال ۱۹۹۸ معرفی گردید. هدف این روش یافتن صفحه‌ای بهینه با کمترین فاصله بین تمام داده‌ها و نقاط می‌باشد [۱۸]. الگوریتم آموزشی SVM، مدلی جدید به دسته داده‌ها نسبت می‌دهد یا داده‌ها را به یک طبقه‌بندی خطی مرزی غیر احتمالی تبدیل می‌کند. نتیجه این مدل، نمایشی از داده‌ها در فضای چند بعدی است که داده‌ها در طبقه‌هایی تقسیم‌بندی شده‌اند و توسط یک صفحه محدوده‌های بین داده‌ها مشخص می‌گردد. داده‌های جدید نیز در همان فضا قرار می‌گیرند و بر اساس محدوده‌ای که روی صفحه قرار می‌گیرند، طبقه‌بندی آن‌ها پیش‌بینی می‌شود [۱۷ و ۱۸].

۲-۷- حداقل مربعات جزئی (PLS)

حداقل مربعات جزئی (partial least square) یکی از قدرت‌مندترین تکنیک‌ها در حوزه کمومتریکس، تحلیل فاکتور می‌باشد. تحلیل فاکتور روشی چند متغیره است که با استفاده از کاهش ابعاد داده‌ها و حداقل تعداد بردارهای عمود بر هم، اطلاعات مهم و کاربردی ارائه می‌دهد. از جمله روش‌های تحلیل فاکتور روش حداقل مربعات جزئی می‌باشد. فاکتور یا اجزاء اصلی ترکیبی خطی از متغیرهای اصلی موجود در ماتریس‌ها می‌باشد و می‌توان بجای ماتریس I×J، متغیرهای آن را به صورت ترکیب خطی از J فاکتور تعریف نمود و در نهایت متغیرهای جدید برای ماتریس تعریف می‌گردند [۱۹].

روش PLS به جای یافتن صفحه‌ای از ماکزیمم واریانس‌ها بین پاسخ‌ها و متغیرهای غیر مستقل، بین اجزای اصلی ارتباط برقرار می‌کند. این روش مدل رگرسیون خطی بین متغیرهای پیش‌بینی شده و متغیرهای مشاهده شده را در فضای جدید ایجاد می‌کند. در نهایت مدل رگسیونی جدید بین نتایج متغیرهای ورودی و خروجی در طی یک فرآیند مدل سازی PLS ساخته می‌شود. عملکرد مدل با استفاده از ضرایب R^2 و RMSE مشخص می‌گردد [۱۹ و ۲۰]. کلیه تحلیل‌های PCA، SVM و PLS با استفاده از نرم‌افزار (CAMO AS, Trondheim, Norway) Unscrambler x10.4 انجام شد.

۳- نتایج و بحث

بر اساس نتایج PCA، تمایزات معنی داری بین ٤ نوع فلز سنگین و غلظت های متفاوت آن در روغن زیتون نیز مشاهده گردید. شکل (۲) نتایج PC الکترود PG در تمایز بین فلزات سنگین و غلظت های مختلف آن در روغن زیتون را نشان می دهد. دو مولفه PC1 و PC2 به ترتیب توانایی تمایز ۸۵٪ و ۱۳٪ بین فلزات سنگین و در مجموع ۹۸٪ واریانس کل داده ها را نشان می دهد. با توجه به نتایج، گروه کنترل به خوبی از دیگر گروه های فلزاتی جدا شده است. همچنین گروه فلزاتی قلع و نیکل نیز کاملا از هم متمایز شده است اما سرب و کادمیم در برخی نقاط مانند کادمیم ۰/۰۵ و سرب ۰/۰۵ با یکدیگر تماس داشته و در مرز همپوشانی قرار دارند.

شکل (۳)، نتایج PC الکترود SP را در روغن زیتون نشان می دهد. دو مولفه PC1 و PC2 دارای واریانس ۷٦٪ و ۲۳٪ داده را شامل شده و در مجموع ۹۹٪ واریانس کل داده ها را شامل می شود. الکترود SP توانای مناسبی در تشخیص و تمایز بین گروه های فلزات سنگین در روغن زیتون از خود نشان نداده است. تمامی گروه های فلزات سنگین دارای اندکی همپوشانی بوده اما توانسته است گروه کنترل را به خوبی از میان گروه های فلزاتی متمایز کند.

همچنین در شکل (٤)، دو مولفه PC1 و PC2 به ترتیب ۸۹٪ و ۷٪ و در مجموع ۹٦٪ واریانس داده را شامل شده و الکترود GC می تواند به خوبی فلزات را در روغن زیتون از هم متمایز می کنند. الکترود GC نیز به خوبی تمام گروه های فلزات سنگین را از گروه کنترل و فلزات مختلف از هم شناسایی می کند و توانسته است با دقت بالا حتی غلظت های مختلف را نیز از هم متمایز کند.

کربن برای الکترود گلسی کربن بستری است که شکل پذیر، قابل نفوذ، فشرده و در عین حال متخلخل باشد. الکترود گلسی کربن بدلیل خصوصیات رسانایی و مکانیکی خوب، خواص الکتروکاتالیتیکی مناسبی را نسبت به الکترود PG نشان داده است. مطالعه نتایج منتشر شده نشان میدهد که تجمع کربن ها بر روی الکترود گلسی کربن اکثر اوقات باعث افزایش جریان ردوکس و همچنین کاهش پتانسیل در الکتروکاتالیز خیلی از

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.52547/fsct.18.116.293]

آنالیت ها می شود. همچنین از ویژگی های مهم لوله های کربنی همراه با مایعات یونی نسبت سطح به حجم بالای آنهاست لذا اصلاح سطح الکترود گلسی کربن با کربن بر مساحت سطح و در نتیجه هدایت آنها می افزاید [۲۱].

نتایج نشان می دهد که روش PCA میتواند بین انواع مختلفی از روغن ها تمایز ایجاد نماید و با سرعت و دقت عمل می تواند برای طبقه بندی استفاده گردد. نتایج نشان داد که این روش دارای حساسیت بالایی نسبت به فلزات سنگین است. روش PCA توسط محققان بسیاری جهت بررسی فلزات سنگین استفاده شده است. همچنین مطالعات نشان می دهد که به دلایل نوع خاک، شرایط هواشناسی، نحوه برداشت و شرایط انبارداری به راحتی نمی توان انواع روغن ها را طبقه بندی نمود [۱۹، ۲۰ و ۲۱].

Ceto و همکاران (۲۰۲۰) مطالعه ای روی بررسی میزان مواد شوینده در چای، شیر و آب میوه توسط زبان الکترونیک ولتامتری با الکترودهای الکترودهای فلز نجیب، پلاتین، طلا، ایریدیوم، پالادیوم و رودیوم مطالعه انجام دادند. نتایج آن ها نیز نشان داد که PCA توانست به خوبی و در مجموع ۹۵ درصد واریانس بین داده ها را پوشش دهد تشخیص داده و همچنین PLS نیز با دقت ۹۷ درصد پیش بینی داده ها را انجام داد [۲۲].

Tian و همکاران (۲۰۱۹) توسط آرایه زبان الکترونیک و روش ولتامتری با الکترودهای الکترودهای فلزی نجیب مانند پلاتین، طلا، پالادیوم، تیتانیوم، نیکل میزان تقلب در چای چینی را طبقه بندی نمودند. همچنین در این تحقیق PCA توانست ۸۷ درصد واریانس بین داده ها را پوشش داده و کار تشخیص را انجام دهد [۲۳].

Men و همکاران (۲۰۱٤) از زبان الکترونیک ولتامتری جهت طبقه بندی۵ مدل از روغن های خوراکی استفاده کردند. این سیستم شامل ترکیب سه الکترود طلا، پلاتینیوم و کالومل اشباع است. با استفاده از ولتامتری چرخه ای، ۵ نوع متفاوت از روغن های خوراکی (بادام زمینی، سویا، ذرت، کنجد و آفتابگردان) شناسایی شد. داده های حاصل از شناسایی روغن ها توسط روش های PCA، FA و HCA بررسی شدند. نتایج نشان داد که روش PCA در مجموع ۷۸/۱٪ داده ها را تشخیص داده و زبان الکترونیک ولتامتری حاصل توانسته است به خوبی ۵ نوع مختلف روغن را از هم طبقه بندی نماید [۲٤].

در تحقیقی Haddi و همکاران (۲۰۱۳) طبقه بندی روغن زیتون مراکشی توسط آرایه زبان و بینی الکترونیک را انجام دادند. در این تحقیق از سامانه ترکیبی بینی و زبان الکترونیک جهت بررسی و تشخیص ۵ نوع متفاوت روغن زیتونی مراکشی استفاده شد. نتایج تحلیل مولفه اصلی، همپوشانی اندکی را در پاسخ های آرایه های حاصل از بینی الکترونیک نشان داد و با توجه به نتایج آن می توان گفت بینی الکترونیک به تنهایی کارایی نداشته و می توان از ترکیب زبان و بینی الکترونیک در کنار هم جهت تشخیص استفاده نمود. همچنین نتایج PCA و CA منجر به انتخاب متغیرهای بهینه و افزایش عملکرد طبقه نبدی گردید. همچنین روش های نظارت شده ای مانند SVM در ترکیب با پاسخ های آرایه بینی و زبان الکترونیک می توانند روغن زیتون را بر اساس منطقه جغرافیایی طبقه بندی نماید. PCA توانست ۹۰/۹٪ واریانس داده ها را در مجموع شناسایی کرده و طبقه بندی نماید [۲۵].

در تحقیقی Oliver و همکاران (۲۰۰۹) یک زبان الکترونیک مبتنی بر ولتامتری چرخه ای با میکروالکترود پلاتین جهت تشخیص روغن های خوراکی بر اساس منطقه جغرافیایی انجام دادند. بر اساس نتایج ولتاگرام ها، روش PCA و K-NN جهت طبقه بندی استفاده شد و نتایج نشان داد که می توان به راحتی توسط زبان الکترونیک روغن ها با مناطق مختلف جغرافیایی مختلف را طبقه بندی نمود [۲٦].

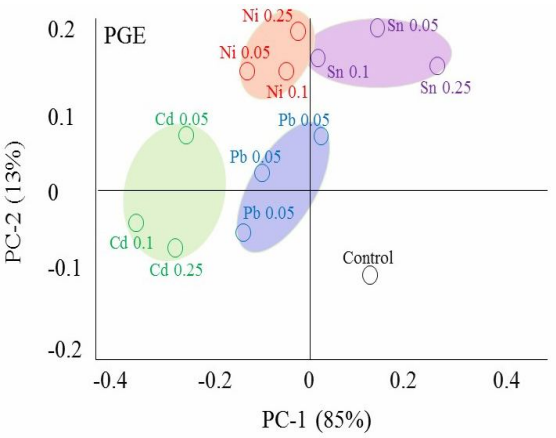

Fig 2 Classification with PCA for detection of heavy metals by PG electrodes in olive oil

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]
[DOI: 10.52547/fsct.18.116.293]

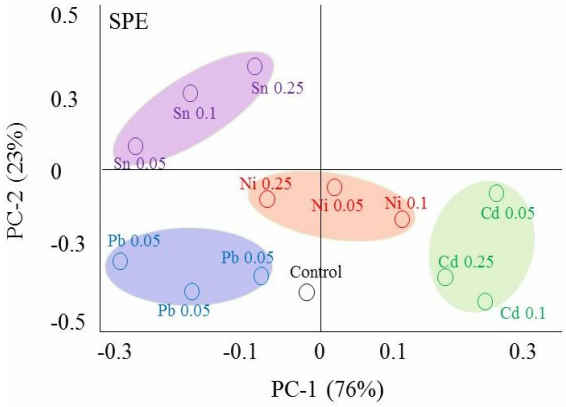

Fig 3 Classification with PCA for detection of heavy metals by SP electrodes in olive oil

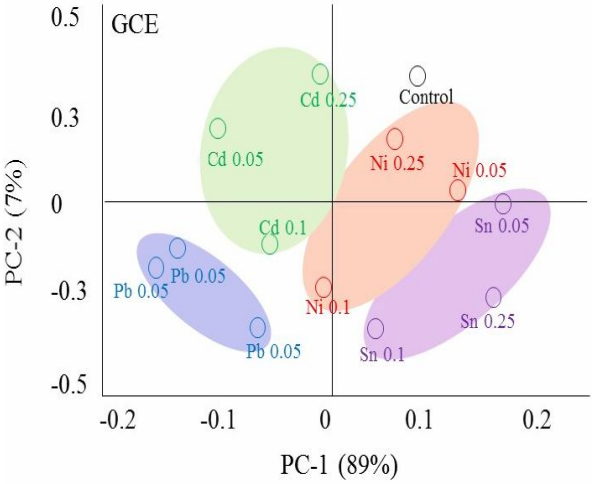

Fig 4 Classification with PCA for detection of heavy metals by GC electrodes in olive oil

جهت طبقه بندی فلزات سنگین و غلظت های مختلف آن توسط الکترودهای PG، SP و GC از روش SVM و از دو روش C-SVM و Nu-SVM استفاده گردیده است. پارامترهای Nu، C و γ با سعی و خطا و از طریق به حداقل رساندن اعتبارسنجی شدند. چهار تابع کرنل خطی، چند جمله ای، پایه شعاعی و سیگموئید استفاده شده است. در جدول (۲)، نتایج طبقه بندی با SVM آورده شده است.

در بین تمامی روش ها، توسط الکترود GC بهترین طبقه بندی صورت گرفت. در الکترود PG، روش C-SVM و توابع چند جمله ای، پایه ضعاعی و سیگموئید دارای بهترین نتایج بوده و می توان توسط این توابع بهترین طبقه بندی با بالاترین میزان دقت در طبقه بندی را انجام داد. همچنین در الکترود SP، نیز بهترین روش طبقه بندی توسط SVM، روش NU-SVM و تابع پایه شعاعی و سیگموئید با بالاترین دقت در داده آموزش و اعتبارسنجی توانستند طبقه بندی فلزات سنگین و غلظت های مختلف آن را انجام داد. در نهایت الکترود GC، توانست توسط روش C-SVM و با کمک هر چهار نوع تابع خطی، چند جمله ای، پایه شعاعی و سیگموئید طبقه بندی فلزات سنگین و غلظت های مختلف آن را انجام دهد. Haddi و همکاران (۲۰۱۳) مطالعه ای روی طبقه بندی روغن زیتون مراکشی توسط آرایه زبان و بینی الکترونیک انجام دادند. در این تحقیق از سامانه ترکیبی بینی و زبان الکترونیک جهت بررسی و تشخیص ۵ نوع متفاوت روغن زیتونی مراکشی استفاده شد. نتایج تحلیل مولفه اصلی، همپشانی اندکی را در پاسخ های آرایه های حاصل از بینی الکترونیک نشان داد و با توجه به نتایج ان می توان گفت بینی الکترونیک به تنهایی کارایی نداشته و می توان از ترکیب زبان و بینی الکترونیک در کنار هم جهت تشخیص استفاده نمود. همچنین نتایج PCA و CA منجر به انتخاب متغیرهای بهینه و افزایش عملکرد طبقه نبدی گردید. همچنین روش های نظارت شده ای مانند SVM در ترکیب با پاسخ های آرایه بینی و زبان الکترونیک می توانند روغن زیتون را بر اساس منطقه جغرافیایی طبقه بندی نماید. PCA توانست ۹۰/۹٪ واریانس داده ها را در مجموع شناسایی کرده و طبقه بندی نماید [۲۵].

غلظت های مختلف فلزات سنگین در روغن خوراکی سویا توسط سامانه سه الکترودی و روش PLS پیش بینی شد. در شکل (۵ تا ۷)، وزن های پیش بینی شده در مقابل با وزن های واقعی نشان داده شده است. نتایج تحقیق، نشان داد که روش PLS می تواند داده های حاصل از الکترود PG، SP و GC را با دقت های به ترتیب ۹۸/٦٤، ۸۹/۲۳ و ۸۹/۹۲ ٪ پیش بینی کند.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]
[DOI: 10.52547/fsct.18.116.293]

Table 2 Results and comparison of Nu-SVM and C-SVM models subjected to the kernel functions

	Kernel function	C-SVM				Nu-SVM			
		c	γ	Train	Validation	Nu	γ	Train	Validation
PGE	Linear	0.11	-	80	80.35	0.33	-	100	85
	Polynomial	0.12	0.01	100	80.35	0.33	0.03	100	100
	Radial Basis	0.11	0.01	100	80.35	0.33	0.03	100	100
	Sigmoid	0.05	0.34	100	80.35	0.05	0.60	100	85
SPE	Linear	0.12	-	80	100	0.22	-	80.35	70
	Polynomial	0.11	0.05	80	100	0.55	0.01	80.35	70
	Radial Basis	1.66	0.09	80	100	0.22	0.04	80.35	70
	Sigmoid	1.66	0.05	80	100	0.22	0.05	80.35	70
GCE	Linear	0.05	-	85	100	0.33	-	100	80
	Polynomial	0.01	0.09	100	100	0.33	0.05	100	80
	Radial Basis	0.05	0.09	100	100	0.22	0.03	100	80
	Sigmoid	0.05	0.03	100	100	0.33	0.01	100	80

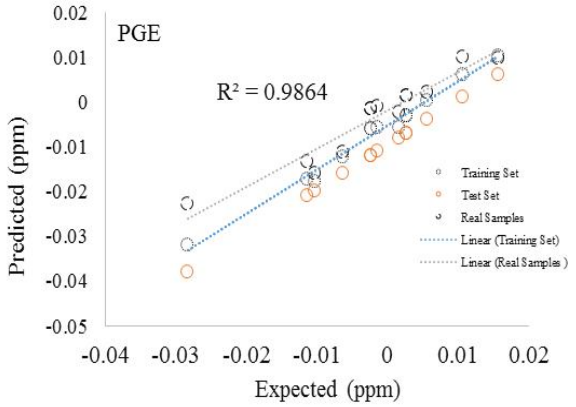

Fig 5 PLS results for detection of heavy metals in olive oil by PG electrodes

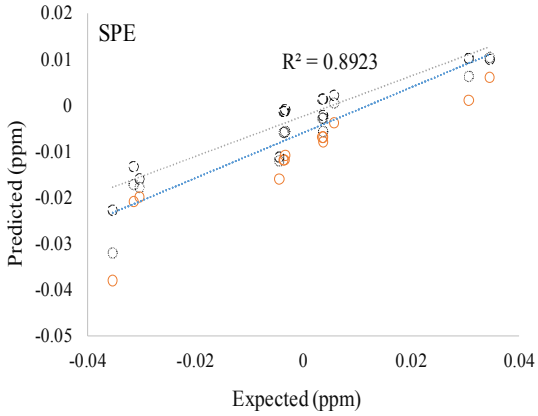

Fig 6 PLS results for detection of heavy metals in olive oil by SP electrodes

عملکرد مدل PLS بری پیش بینی با استفاده از ضرایب R^2 مشخص می گردد و می توان گفت که با روش PLS می توان فلزات سنگین در روغن زیتون را توسط الکترودهای PG، SP و GC پیش بینی نمود.

Men و همکاران (۲۰۱٤) تحقیقی روی کاربرد زبان و بینی الکترونیک در تشخیص روغن های خوراکی ترکیبی انجام دادند.با توجه به مصرف روز افزون روغن های خوراکی و افزودنی های بیشماری که به آن اضافه می شود، در این تحقیق از زبان الکترونیک در ترکیب با دیتافیوژن دو نوع روغن تاریخ گذشته را ازیکدیگر تشخیص دادند. با استفاده از روش تجزیه و تحلیل مولفه های اصلی و حداقل مربعات جزئی نتایج نشان داد که دو فناوری زبان و بینی الکترونیک می تواند در تشخیص تقلب و افزودنی های روغن های خوراکی استفاده شود. همچنین PCA توانست در مجموع ۸۵٪ واریانس بین داده ها را پوشش داده و PLS نیز با دقت ۹٦٪ توانست پیش بینی داده های حاصل از ولتاگرام ها را انجام دهد [۲٤]. Polshin و همکاران (۲۰۱۰) توسط زبان الکترونیک و ولتامتری و الکتروهای صفحات پلاتین، الکترودهای کربنی، پلیپیرول، فنالوسیانین ها توانستند مقادیر اولوروپین و لیگتروسید را در ماء الشعیر بررسی نمایند. در این تحقیق روش PLS توانست با دقت ۹۰ درصد داده های حاصل از ولتاگرام را پیش بینی نماید [۲۷].

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.52547/fsct.18.116.293]

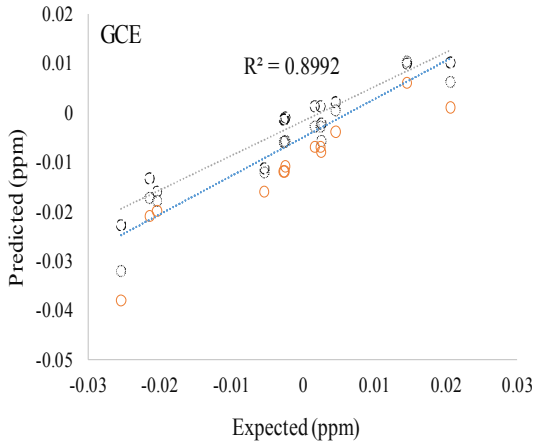

Fig 7 PLS results for detection of heavy metals in olive oil by GC electrodes

٤- نتیجه گیری

الکتروشیمی شامل تأثیر شیمی و الکتریسیته و اندازه‌گیری کیت‌های الکتریکی مانند جریان، پتانسیل و ارتباط آنها با پارامترهای شیمیایی است. کاربرد روش‌های الکتروشیمیایی مبنی بر در واکنش‌های الکترودی و عوامل الکتریکی سطح مشترک محلول و الکترود است و به دلیل انتخاب پذیری، حساسیت بالا، هزینه کم، سرعت بالا، صحت و دقت بالا و سهولت انجام، از این روش‌ها به عنوان انتخابی‌ترین روش‌های تجزیه‌ای برای اندازه‌گیری کمی و کیفی استفاده می‌شود. در تحقیق حاضر از یک سامانه سه الکترودی با سه الکترود PG، SP و GC جهت شناسایی فلزات سنگین در روغن‌های خوراکی استفاده شد. با توجه به نتایج می‌توان گفت توسط سامانه مذکور در ترکیب با روش‌های طبقه‌بندی و پیش‌بینی کمومتریک می‌توان به صورت دقیق کار شناسایی، طبقه‌بندی و پیش‌بینی را انجام داد. همچنین می‌توان گفت در صنایع و از ترکیب سامانه سه الکترودی با روش‌های کمومتریک می‌توان جهت تشخیص فلزات در روغن های خوراکی استفاده کرد و فلزات را در گروه های مربوطه طبقه‌بندی نمود و وجود آن‌ها را پیش‌بینی کرد.

٥- منابع

[1] Semenov, V., Volkov, S., Khaydukova, M., Fedorov, A., Lisitsyna, I., Kirsanov, D. and Legin, A., 2019. Determination of three quality parameters in vegetable oils using potentiometric e-tongue. Journal of Food Composition and Analysis, 75, pp.75-80.

[2] Kaushal, P. and Mudhalwadkar, R., 2020. Stationary wavelet singular entropy based electronic tongue for classification of milk. Transactions of the Institute of Measurement and Control, 42(4), pp.870-879.

[3] Geană, E.I., Ciucure, C.T., Artem, V. and Apetrei, C., 2020. Wine varietal discrimination and classification using a voltammetric sensor array based on modified screen-printed electrodes in conjunction with chemometric analysis. Microchemical Journal, p.105451.

[4] Elamine, Y., Inácio, P.M., Lyoussi, B., Anjos, O., Estevinho, L.M., da Graça Miguel, M. and Gomes, H.L., 2019. Insight into the sensing mechanism of an impedance based electronic tongue for honey botanic origin discrimination. Sensors and Actuators B: Chemical, 285, pp.24-33.

[5] de Morais, T.C.B., Rodrigues, D.R., Souto, U.T.D.C.P. and Lemos, S.G., 2019. A simple voltammetric electronic tongue for the analysis of coffee adulterations. Food chemistry, 273, pp.31-38.

[6] Pérez-Ràfols, C., Serrano, N., Ariño, C., Esteban, M. and Díaz-Cruz, J.M., 2019. Voltammetric electronic tongues in food analysis. Sensors, 19(19), p.4261.

[7] Pauliuc, D., Dranca, F. and Oroian, M., 2020. Raspberry, Rape, Thyme, Sunflower and Mint Honeys Authentication Using Voltammetric Tongue. Sensors, 20(9), p.2565.

[8] Cabral, F.P., Bergamo, B.B., Dantas, C.A., Riul Jr, A. and Giacometti, J.A., 2009. Impedance e-tongue instrument for rapid liquid assessment. Review of Scientific Instruments, 80(2), p.026107.

[9] Sànchez, J. and del Valle, M., 2001. A New Potentiometric Photocurable Membrane Selectiveto Anionic Surfactants. Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis, 13(6), pp.471-476.

[10] Szyczewski, P., Frankowski, M., Zioła-Frankowska, A., Siepak, J., Szyczewski, T. and Piotrowski, P., 2016. A comparative study of the content of heavy metals in oils: linseed oil, rapeseed oil and soybean oil in technological production processes. Archives of Environmental Protection, 42(3), pp.37-40.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.52547/fsct.18.116.293]

[11] Rizwan, M., Ali, S., Abbas, F., Adrees, M., Zia-ur-Rehman, M., Farid, M., Gill, R.A. and Ali, B., 2017. Role of organic and inorganic amendments in alleviating heavy metal stress in oil seed crops. Oil seed crops: yield and adaptations under environmental stress, 12, pp.224-235.

[12] Lajayer, B.A., Ghorbanpour, M. and Nikabadi, S., 2017. Heavy metals in contaminated environment: destiny of secondary metabolite biosynthesis, oxidative status and phytoextraction in medicinal plants. Ecotoxicology and Environmental Safety, 145, pp.377-390.

[13] Pehlivan, E., Arslan, G., Gode, F., Altun, T. and Özcan, M.M., 2008. Determination of some inorganic metals in edible vegetable oils by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). Grasas y aceites, 59(3), pp.239-244.

[14] Lima, H.R.S., da Silva, J.S., de Oliveira Farias, E.A., Teixeira, P.R.S., Eiras, C. and Nunes, L.C.C., 2018. Electrochemical sensors and biosensors for the analysis of antineoplastic drugs. Biosensors and Bioelectronics, 108, pp.27-37.

[15] Ahn, S.R., An, J.H., Jang, I.H., Na, W., Yang, H., Cho, K.H., Lee, S.H., Song, H.S., Jang, J. and Park, T.H., 2018. High-performance bioelectronic tongue using ligand binding domain T1R1 VFT for umami taste detection. Biosensors and Bioelectronics, 117, pp.628-636.

[16] Wang, W. and Liu, Y., 2019. Electronic tongue for food sensory evaluation. In Evaluation technologies for food quality (pp. 23-36). Woodhead Publishing.

[17] Oroian, M. and Ropciuc, S., 2019. Romanian honey authentication using voltammetric electronic tongue. Correlation of voltammetric data with physico-chemical parameters and phenolic compounds. Computers and Electronics in Agriculture, 157, pp.371-379.

[18] Xu, M., Wang, J. and Zhu, L., 2019. The qualitative and quantitative assessment of tea quality based on E-nose, E-tongue and E-eye combined with chemometrics. Food chemistry, 289, pp.482-489.

[19] Chen, X., Xu, Y., Meng, L., Chen, X., Yuan, L., Cai, Q., Shi, W. and Huang, G., 2020. Non-parametric partial least squares–discriminant analysis model based on sum of ranking difference algorithm for tea grade identification using electronic tongue data identify tea grade using e-tongue data. Sensors and Actuators B: Chemical, p.127924.

[20] Baldo, M.A., Oliveri, P., Fabris, S., Malegori, C. and Daniele, S., 2019. Fast determination of extra-virgin olive oil acidity by voltammetry and Partial Least Squares regression. Analytica chimica acta, 1056, pp.7-15.

[21] Tahri, K., Duarte, A. A., Carvalho, G., Ribeiro, P. A., da Silva, M. G., Mendes, D., ... & Bouchikhi, B. 2018. Distinguishment, identification and aroma compound quantification of Portuguese olive oils based on physicochemical attributes, HS-GC/MS analysis and voltammetric electronic tongue. Journal of the Science of Food and Agriculture, 98(2), 681-690.

[22] Cetó, X., & Pérez, S. 2020. Voltammetric electronic tongue for vinegar fingerprinting. Talanta, 219, 121253.

[23] Tian, X., Wang, J., Ma, Z., Li, M., & Wei, Z. 2019. Combination of an E-Nose and an E-Tongue for Adulteration Detection of Minced Mutton Mixed with Pork. Journal of Food Quality.

[24] Men, H., Chen, D., Zhang, X., Liu, J., & Ning, K. 2014. Data fusion of electronic nose and electronic tongue for detection of mixed edible-oil. Journal of Sensors.

[25] Haddi, Z., Alami, H., El Bari, N., Tounsi, M., Barhoumi, H., Maaref, A., ... & Bouchikhi, B. E. N. A. C. H. I. R. 2013. Electronic nose and tongue combination for improved classification of Moroccan virgin olive oil profiles. Food Research International, 54(2), 1488-1498.

[26] Oliveri, P., Baldo, M. A., Daniele, S., & Forina, M. 2009. Development of a voltammetric electronic tongue for discrimination of edible oils. Analytical and bioanalytical chemistry, 395(4), 1135-1143.

[27] Polshin, E., Rudnitskaya, A., Kirsanov, D., Legin, A., Saison, D., Delvaux, F., ... & Lammertyn, J. 2010. Electronic tongue as a screening tool for rapid analysis of beer. Talanta, 81(1-2), 88-94.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.52547/fsct.18.116.293]

Iranian Journal of Food Science and Technology

Homepage:www.fsct.modares.ir

Scientific Research

Detection of olive oil contaminated with heavy metals using a three-electrodes system based on the cyclic voltammetry

Kiani, H. [1], Beheshti, B. [2*], Borghei, A. M. [3], Rahmati, M. H. [4]

1. Ph.D. student, Department of Biosystems Engineering, Faculty of Agricultural Sciences and Food Industry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Assistant Professor, Department of Biosystems Engineering, Faculty of Agricultural Sciences and Food Industry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. Professor, Department of Biosystems Engineering, Faculty of Agricultural Sciences and Food Industry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
4. Associate Professor, Department of Biosystem Mechanical Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.

ARTICLE INFO

Article History:

Received 2021/ 02/ 24
Accepted 2021/ 05/ 02

Keywords:

Three Electrodes System,
Heavy Metals,
Edible Oil,
Cyclic Voltammetry.

DOI: 10.52547/fsct.18.116.293

*Corresponding Author E-Mail:
beheshti-b@srbiau.ac.ir

ABSTRACT

Three electrodes system simulates the human tongue taste system and can be used to assess the quality of food. The sense of taste is one of the five senses and tongue recognizes certain molecules. In recent years, three electrode system with an array of electrodes has been used to identify various molecules. In this research, a three electrodes system is used based on voltammetric methods with three graphite electrodes (Pencil Graphite (PG)), Screen Printed (SP) and Glassy Carbon (GC) to identify heavy metals (cadmium , Lead, tin and nickel) in olive oil. Heavy metals are added to the edible oil in three concentrations of 0.05, 0.1 and 0.25 ppm and then the output of the device is classified by chemometric method. According to PCA results, the PG electrode contains 96% of the variance between the data in olive edible oils. Also, SP electrode contains 91% and GC contains 100% of the variance between the data in olive oil. The SVM method showed a high ability to classify heavy metals in edible oils. Also, The PLS method was also able to predict 99% of the data in olive oil for all electrodes. Finally, according to the results, it can be said that the built-in three electrode system has a high accuracy in identifying heavy metals in edible oils.

[Downloaded from fsct.modares.ac.ir on 2024-10-12]

[DOI: 10.52547/fsct.18.116.293]