

АВТОМАТИЗАЦІЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

ОПЕРАТИВНИЙ КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ ОВОЧІВ ЗА ЕЛЕКТРИЧНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

OPERATIVE CONTROL OF QUALITY OF VEGETABLES BY ELECTRICAL CHARACTERISTICS

Мідик І.-М. В., аспірант,

Національний університет «Львівська політехніка», Україна; e-mail: ovl2407@ukr.net ;

Лиса О. В., канд. техн. наук, доц.,

Львівський національний аграрний університет, Україна, e-mail: olal31194@gmail.com.

Ihor Midyk, PhD student

Lviv Polytechnic National University, Ukraine; E-mail: ovl2407@ukr.net;

Olha Lysa, PhD, As.-Prof.,

Lviv National Agrarian University; Ukraine; E-mail: olal31194@gmail.com

<https://doi.org/10.23939/istcmtm2018.04.017>

Анотація. У роботі досліджено електричні характеристики овочевих соків для контролю вмісту у них важких металів. Контроль показників якості овочевого соку щодо його забруднення важкими металами здійснено імітансним методом. Для цього створено експериментальну установку, до складу якої входить ємнісний перетворювач (кондуктометрична комірка, заповнена досліджуваною рідиною – овочевим соком з різними добавками), RLC-метр, блок опрацювання результатів та керування. Сукупність результатів дослідження вмісту домішок методом вивчення активної та реактивної складових електропровідності на різних частотах показує, що для виявлення вмісту йонів міді (цинку), що суттєво перевищують гранично допустимі концентрації, необхідно і достатньо проведення простих досліджень активної компоненти електропровідності. Чутливішими до частотних проявів виявились дослідження соків на частоті 1000 Гц. Для виявлення вмісту йонів важких металів, що перевищують гранично допустимі концентрації, необхідно використовувати реактивну компоненту електропровідності.

Ключові слова: електропровідність, імітанс, кондуктометрична комірка, активна складова, реактивна складова.

Abstract. Vegetables' pollution by mercury, copper, zinc and arsenic concerning the EU standards is not permitted, whereas in Ukraine it has to be within the limits of permissible concentrations. The urgent task is to develop an express method for controlling the concentrations of heavy metals in vegetable production. We have investigated the electrical characteristics of vegetable juices aiming the operative control of heavy metals concentrations in them. The studies were conducted with help of the immittance method. For this purpose, an experimental installation was created; it consists of the capacitive transducer (a conductivity cell filled with investigated fluid – vegetable juice with various additives), an RLC-meter, a unit for processing results and control (computer). RLC-meter in asynchronous mode sends a test signal of sinusoidal form to a capacitive transducer. In response to the test signal on the RLS-meter, the characteristics of the studied liquid are received.

For the samples of carrot juice with different contamination of copper and sodium ions we can admit the smoothness of the change in the active component of electrical conductivity on the frequency of the test signal indicating the absence of frequency-expressed effects and emphasizing its ionic nature. The reactive component changes inversely proportional correlating to the content of impurities.

The main result of current study with help of electrical conductivity method (active and reactive components) at different frequencies can be reduced to the next. To detect the copper (zinc) at the concentration that essentially exceeds the permissible, is enough to fulfill rather simple studies of electrical conductivity active component.

Key words: Electrical conductivity, Immittance, Conductometric cell, Active component, Reactive component.

Вступ

Овочі є корисними продуктами харчування, попит на них зростає в Україні й у світі. Тому українські товаровиробники активно намагаються зайняти цю нішу світового господарства. Звичайно, найпривабливішим ринком збуту є експорт, адже ціна

на продукцію овочівництва на зовнішньому ринку вища, ніж на внутрішньому. Україна вже отримала квоту на постачання деяких видів овочів в Європу, а на деякі – лише прагне одержати. Однак вимоги до продукції на експорт доволі високі, вищі, ніж на внутрішньому ринку. Проаналізувавши українські, міжнародні та європейські стандарти та інші

нормативні документи щодо якості овочів та методики контролювання показників їхньої якості, спостерігаємо певний ступінь невідповідності. Зокрема, це насамперед стосується допустимих доз забруднень овочів важкими металами. У європейських стандартах допустимі дози забруднень важкими металами значно нижчі, ніж в українських [1–3]. А забруднення овочів ртуттю, міддю, цинком та миш'яком згідно з європейськими стандартами взагалі не допускається, тоді як згідно з українськими воно дозволене в межах гранично допустимих концентрацій (ГДК). Отож, актуальним є розроблення експрес-методу контролю концентрацій важких металів у продукції овочівництва.

Недоліки

Для оцінювання якості харчових продуктів часто використовують органолептичний та сенсорний аналіз [4]. Проте за їх допомогою не можна визначити всі необхідні якісні характеристики із достатньою точністю. Хімічні методи контролю теж мають низку недоліків: тривалий процес підготовки проб до вимірювання, використання для вимірювання дорогих приладів, потреба залучення висококваліфікованих спеціалістів.

Мета роботи

Метою роботи є дослідження електричних характеристик овочевих соків для контролю вмісту в них важких металів.

Розвиток методики контролю якості овочів за їхніми електричними характеристиками

Вимоги щодо рівня забруднення овочів важкими металами містяться у Європейських маркетингових стандартах та Державних стандартах України.

Як бачимо (табл. 1), в Європейських маркетингових стандартах на овочі, зокрема на моркву, вимоги щодо забруднень значно жорсткіші. Допускається вміст у моркві лише свинцю і кадмію, тоді як український стандарт допускає, крім інших, вміст таких шкідливих для здоров'я людини речовин, як ртуть, мідь, цинк та миш'як.

Контроль показників якості овочевого соку щодо його забруднення важкими металами здійснено імітансним методом [5, 6]. Для цього створено експериментальну установку, в яку входить ємнісний перетворювач (кондуктометрична комірка, заповнена модельною рідиною – овочевим соком із різними добавками), RLC-метр, блок опрацювання результатів та керування. RLC-метр в асинхронному режимі роботи подає тестовий сигнал синусоїдної форми на ємнісний перетворювач. У відповідь на тестовий сигнал на RLC-метр надходять характеристики досліджуваної модельної рідини (складові електропровідності соку). Тоді для перетворювача вихідна провідність подається співвідношенням:

$$G_{вих} = \frac{1}{Z_{вих}} = j\omega C_x + \frac{1}{R_x}, \quad (1)$$

де R_x – активна складова опору; C_x – ємність конденсатора електролітичної комірки. Як бачимо, частота тестового сигналу прямо впливає на значення провідності.

Таблиця 1

Порівняльна характеристика європейських і українських стандартів на гранично допустимі концентрації забруднення овочів важкими металами [1–3]

Table 1

Comparative characteristic of European and Ukrainian standards on the maximum permissible concentrations of contamination of vegetables by heavy metals [1–3]

Європейські маркетингові стандарти на овочі (зокрема на моркву (затверджено положенням 46/2003 від 10.01.2003 р.))		Українські стандарти (зокрема ДСТ України 286-91 «Морква столова молода свіжа. Технічні умови» (чинний з 1.07.1992 р.))	
Забруднювачі		Забруднювачі	
Важкі метали	Максимальний рівень	Важкі метали	Максимальний рівень
Свинець	0,1 мг/кг ваги	Свинець	0,5 мг/кг ваги
Кадмій	0,1 мг/кг ваги	Кадмій	0,03 мг/кг ваги
Ртуть	Не допускається	Ртуть	0,02 мг/кг ваги
Мідь	Не допускається	Мідь	5,0 мг/кг ваги
Цинк	Не допускається	Цинк	10,0 мг/кг ваги
Миш'як	Не допускається	Миш'як	0,2 мг/кг ваги

Ємність конденсатора досліджуваної кондуктометричної електролітичної комірки C_x визначається як:

$$C_x = e_p e_0 \frac{S}{l}, \quad (2)$$

де e_p – діелектрична проникність розчину; e_0 – діелектрична проникність вакууму; l – відстань між квадратними графітовими електродами, повністю зануреними у модельну рідину, S – площа обкладок (електродів). Постійними величинами під час вимірювань є площа обкладок та відстань між обкладками конденсатора. Показ приладу на i -й частоті такий:

$$N_G = k_A \frac{1}{R}, \quad (3)$$

$$N_B = k_A \omega C, \quad (4)$$

де N_G – активна складова провідності ($\text{Re}(Y)$); N_B – реактивна складова провідності ($\text{Im}(Y)$); k_A – коефіцієнт перетворення АЦП (аналогово-цифровий перетворювач).

Проконтролюємо вміст іонів міді та цинку в морквяному соці. Для цього спочатку виміряємо

активну та реактивну складові морквяного соку. Потім до соку додаємо добавки: в одній серії експериментів CuSO_4 , в другій Na_2SO_4 та в третій ZnCl_2 . У соці солі дисоціюють на йони Cu^{+2} , SO_4^{-} , Na^{+1} , SO_4^{-} та Zn^{+2} , Cl_2^{-} .

У першій серії експериментів вимірюємо активну та реактивну складові модельної рідини, додаючи 0,5 г, 0,8 г та 1,9 г CuSO_4 (вага Cu у добавках 0,2 г, 0,32 г та 0,76 г відповідно). Для чистоти експерименту здійснюємо по десять вимірювань для кожної добавки. У другій серії експериментів вимірюємо активну та реактивну складові модельної рідини, додаючи 0,5 г, 0,8 г та 1,9 г Na_2SO_4 (вага Na у добавках 0,168 г, 0,259 г та 0,616 г відповідно). Тут також проводимо по десять вимірювань для кожної добавки. У третій серії експериментів вимірюємо активну та реактивну складові модельної рідини, додаючи 0,5 г, 0,8 г та 1,9 г ZnCl_2 (вага Zn у добавках 0,24 г, 0,38 г та 0,9 г відповідно). Тут також виконуємо по десять вимірювань для кожної добавки.

Опрацьовані результати вимірювань подано на рис. 1–4 (відносна похибка в межах $\pm 0,5\%$).

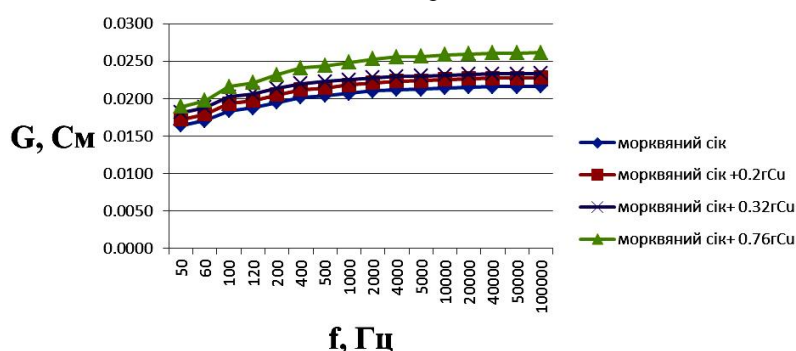


Рис. 1. Залежність активної складової G провідності від вмісту CuSO_4 у модельній рідині

Fig. 1. Dependence of the active component G of conductivity on the concentration of CuSO_4 in the model fluid

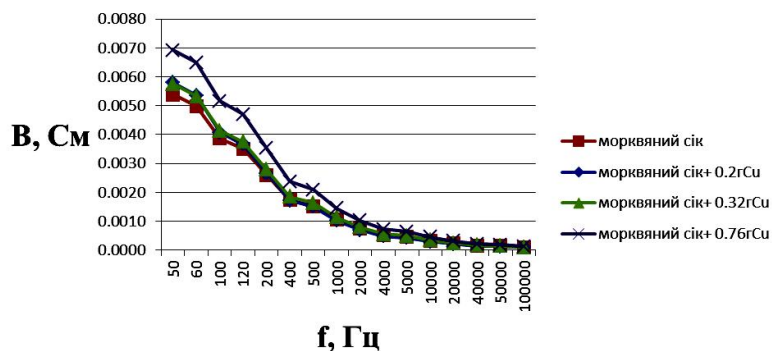


Рис. 2. Залежність реактивної складової B провідності від концентрації CuSO_4 у модельній рідині

Fig. 2. Dependence of the reactive component in conductivity on the concentration of CuSO_4 in the model liquid

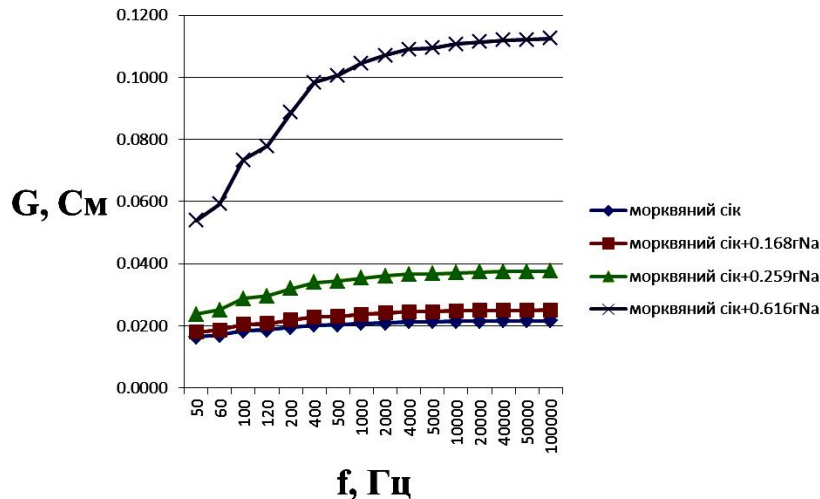


Рис. 3. Залежність активної складової G провідності від концентрації Na_2SO_4 у модельній рідині

Fig. 3. Dependence of the active component G of conductivity on the Na_2SO_4 concentration in the model liquid

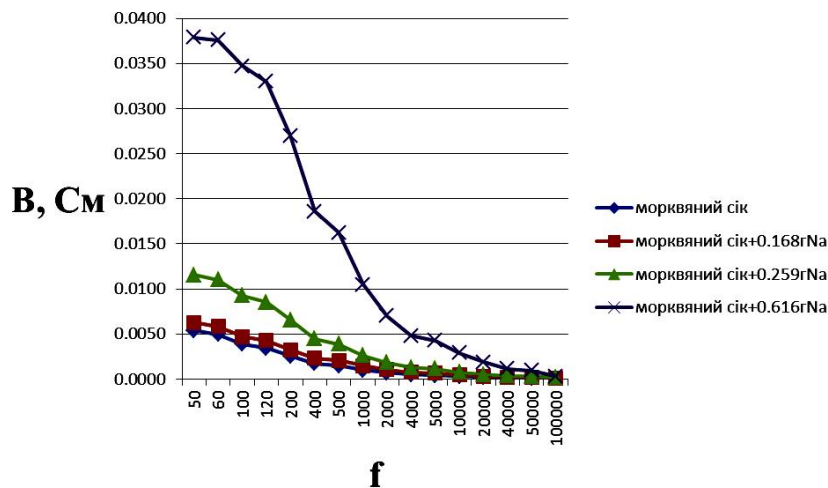


Рис. 4. Залежність реактивної складової B провідності від концентрації Na_2SO_4 у модельній рідині

Fig. 4. Dependence of the reactive component in conductivity on the concentration of Na_2SO_4 in the model fluid

Провідність посилюється пропорційно до вмісту йонів та їх зарядового числа у модельних рідинах. Зростання провідності помітніше для Na^{+1} як для легшого, рухливішого йона, ніж Cu^{+2} . Розгляд рис. 1–4 за іонами дає змогу констатувати практично винятковий вплив іонів міді та цинку на питому електропровідність. Аналіз комплексної провідності модельних рідин показує однакові форми кривих складових адмітансу, що свідчить про природу об'єкта – морквяного соку. Відмінність полягає лише у амплітудних значеннях. У модельних рідин з добавками важких металів значення як активної, так і реактивної складової адмітансу більші, тобто вища провідність

свідчить про більшу кількість вмісту металів, зокрема шкідливих. Під час створення модельних розчинів усувається методична похибка, спричинена впливом інших компонентів соку на електропровідність. Екстремальне значення відсутнє. $\text{Re}(Y)$ – прямо пропорційна до частоти залежність, $\text{Im}(Y)$ – обернено пропорційна. Обидві складові інформативні.

Порівнюючи графіки залежності активної складової G провідності від концентрації йонів Na^{+1} у модельній рідині (рис. 1) та від концентрації йонів Cu^{+2} (рис. 3), можна стверджувати, що зі збільшенням концентрації Na^{+1} амплітуда активної складової G провідності зростає швидше, ніж амплітуда

активної складової із зростанням концентрації Cu^{+2} . Аналогічно порівнюючи графіки залежності реактивної складової B провідності від концентрації йонів Na^{+1} у модельній рідині (рис. 2) та від концентрації йонів Cu^{+2} (рис. 4), бачимо, що амплітуда реактивної складової B провідності знижується швидше, ніж амплітуда реактивної складової зі зростанням концентрації Cu^{+2} . Тому швидкість збільшення активної та зменшення

реактивної складової провідності можна використати для якісного аналізу металів.

Щодо кількісного аналізу наявності важких металів у модельних рідинах, то його доцільно здійснювати за даними результатів аналізу активних складових провідності на частотах 1000–2000 Гц, оскільки саме на цих частотах співвідношення концентрації важких металів та амплітуд активних складових провідності є однаковими.

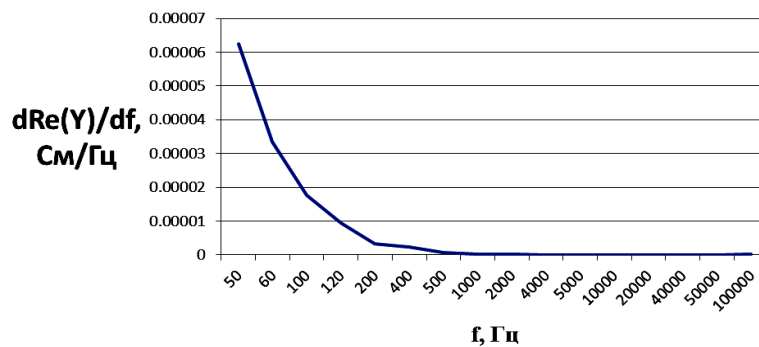


Рис. 5. Залежність швидкості зміни активної складової G провідності від частоти

Fig. 5. Dependence of the rate of change of the active component G of conductivity on the frequency

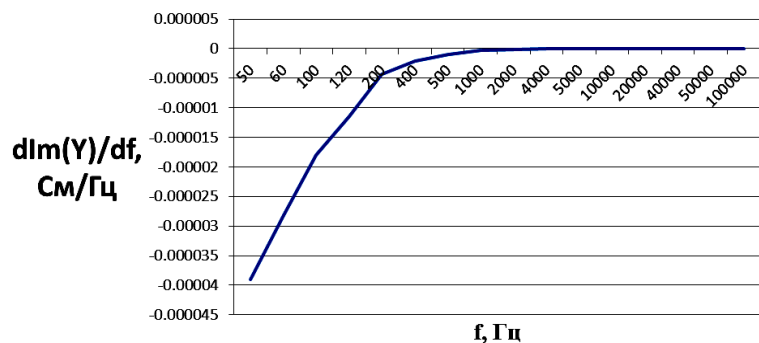


Рис. 6. Графік залежності швидкості зміни реактивної складової B провідності від частоти
Fig. 6. Dependence of the rate of change of the reactive component in the conductivity of the frequency

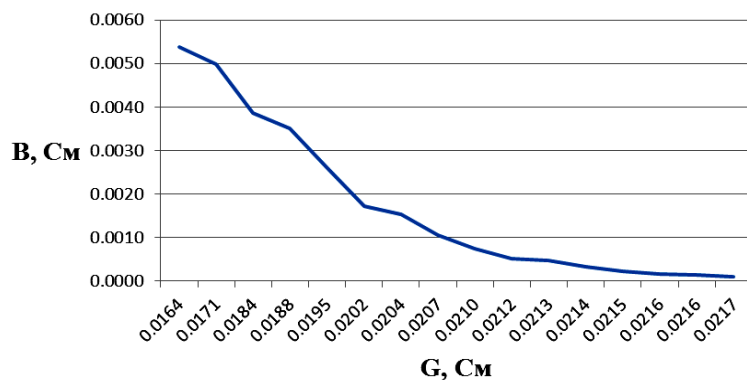


Рис. 7. Годограф – залежність складових імпедансу

Fig. 7. Godogram – the dependence of the components of the admittance

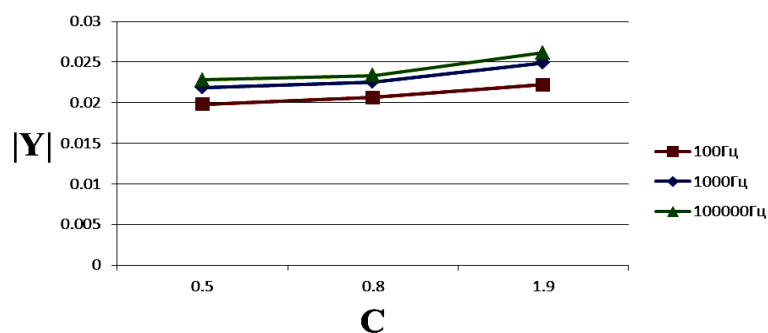


Рис. 8. Залежність модуля адмітансу від концентрації Cu

Fig. 8. Dependence of the admittance module on the concentration of Cu

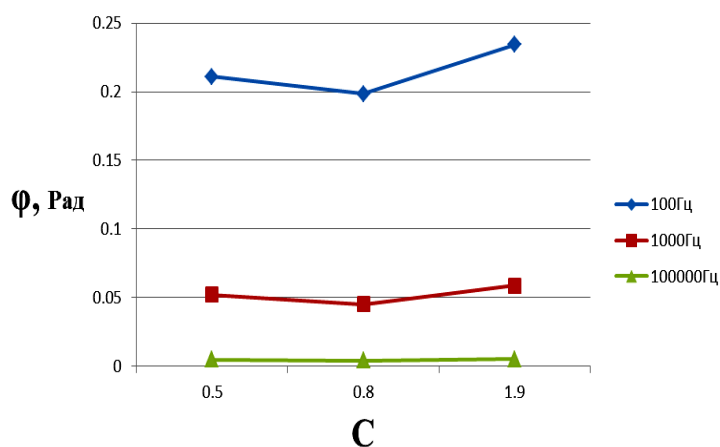


Рис. 9. Залежність фази адмітансу від концентрації Cu

Fig. 9. Dependence of the admittance phase on the concentration of Cu

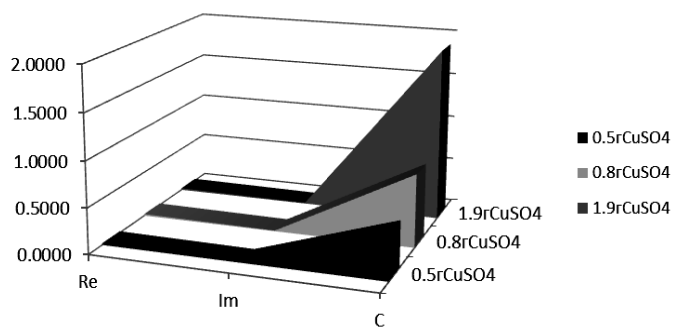


Рис. 10. Залежність складових електропровідності модельної рідини на частоті 50 Гц від вмісту домішок

Fig. 10. Dependence of components of conductivity of a model liquid at a frequency of 50 Hz on the content of impurities

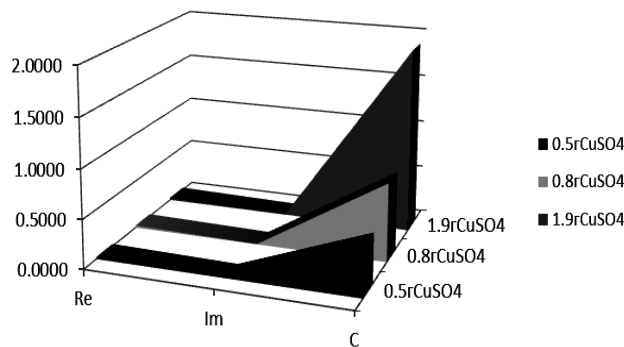


Рис. 11. Залежність складових електропровідності модельної рідини на частоті 1000 Гц від вмісту домішок

Fig. 11. Dependence of components of conductivity of a model liquid at a frequency of 1000 Hz on the content of impurities

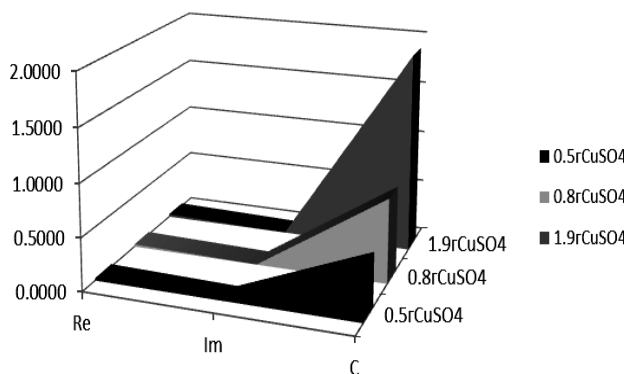


Рис. 12. Залежність складових електропровідності модельної рідини на частоті 100000 Гц від вмісту домішок

Fig. 12. Dependence of components of conductivity of a model liquid at a frequency of 100000 Hz on the content of impurities

Аналізуючи активну та реактивну складові модельних рідин, бачимо, що максимальне значення $Re(Y)$ досягається на високій частоті, а $Im(Y)$ на низькій. Мінімальне значення $Re(Y)$ досягається на низькій частоті, а $Im(Y)$ на високій частоті. Найвища чутливість на малих частотах, що відповідає малим значенням активної складової $Re(Y)$ та високим значенням реактивної складової $Im(Y)$, як видно із графіків.

Дані годографа свідчать про обернену залежність складових імпедансу, тобто зі зростанням активної складової реактивна зменшується, і навпаки.

Залежність модуля адмітансу від концентрації лінійна.

Тобто методом дослідження питомої електропровідності можна ефективно вивчати лише вищевказані іони, нехтуючи незначним впливом інших можливих компонентів-забруднень.

Результати й обговорення

За результатами досліджень активних і реактивних компонентів електричної провідності зразків морквяного соку із різним вмістом іонів міді та натрію відзначено плавність зміни активної складової електропровідності залежно від частоти тестового сигналу (рис. 1, 3), що свідчить про відсутність частотно виражених ефектів. Разом з тим, зі збільшенням вмісту штучно введених додатків провідність морквяного соку зростає пропорційно до вмісту. Це підкреслює його іонну природу. Реактивна складова змінюється обернено пропорційно, також корелюючи із вмістом домішок (рис. 2, 4).

Наприклад, порівняння різних морквяних соків показало незмінність сутності й характеру отриманих кривих, незважаючи на наявність шумів [7]. Це дало змогу сконцентрувати увагу на результатах дослідження електропровідності зразків на певних

конкретних частотах (рис. 10 – 50 Гц; рис. 11 – 1000 Гц; рис. 12 – 100.000 Гц), причому залежно від вмісту домішок. Вони принципово схожі, що підтверджує вплив саме зазначених домішок, оскільки зі збільшенням вмісту домішок зростає електропровідність.

Висновки

Сукупність результатів дослідження вмісту домішок, небезпечних для здоров'я присадок, які можуть проявлятися у соках внаслідок оброблення культури на етапі росту, методом вивчення активної та реактивної складових електропровідності на різних частотах дає змогу дійти певних висновків:

1) для виявлення вмісту іонів міді (цинку), що істотно перевищують ГДК, необхідно і, як показано, достатньо проведення доволі простих досліджень активної компоненти електропровідності;

2) чутливішими до частотних проявів виявились дослідження соків на частоті 1000 Гц. Для виявлення вмісту йонів важких металів, що перевищують ГДК, необхідно використовувати реактивну компоненту електропровідності. Для якісного аналізу вмісту металевих домішок доцільно вивчати швидкість зростання активної складової та зниження реактивної складової провідності. Кількісний аналіз наявності важких металів у рідинах доцільно виконувати за результатами аналізу амплітуд активних складових провідності на частотах 1000–2000 Гц.

Подяка

Автори висловлюють вдячність колективу кафедри інформаційно-вимірювальних технологій Національного університету “Львівська політехніка”, Україна, за надану допомогу та всебічне сприяння у підготовці статті, а також науковому керівникові – доктору технічних наук, професорові П. Г. Столярчуку за підтримку у виборі та апробації теми.

Список літератури

[1] Національні стандарти України 67.080.20 Овочі та продукти їх перероблення (<http://www.leonorm.com/Default.php?Page=stlist&ObjId=927&CatId=1&code=&TableNum=9>)

[2] Форум для галузі виробництва свіжих фруктів й овочів (<http://www.freshfel.org/asp/index.asp>)

[3] Кодекс Аліментаріус (www.codexalimentarius.net/web/index_en.jsp)

[4] Ю. І. Посудін, Методи неруйнівної оцінки якості та безпеки сільськогосподарських і харчових продуктів: навч. посіб. К.: Аристей, 2005. 408 с.

[5] Є. В. Походило, П. Г. Столярчук, Імітансний контроль якості. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2012. 164 с.

[6] Є. С. Поліщук, Методи та засоби вимірювань неелектричних величин: підручник. Львів: Вид. Нац. у-ту «Львівська політехніка», 2000. 360 с.

[7] Yu. Bobalo, Z. Kolodiy, B. Stadnyk, S. Yatsyshyn, “Development of Noise Measurements. Part 3. Passive Method of Electronic Elements Quality Characterization”, *Sensors & Transducers*, vol. 152, is. 5, p. 164–168, 2013.

References

[1] Standards catalogue ISO 67.080.20 – Vegetables and derived products. [On-line]. Available: <https://www.iso.org/ics/67.080.20/x/>

[2] Forum for the production of fresh fruits and vegetables (<http://www.freshfel.org/asp/index.asp>)

[3] Code Alimentarius. Int. Food Standards. [On-line]. Available: www.codexalimentarius.net/web/index_en.jsp

[4] Yu. Posudin. *Methods of non-destructive assessment of quality and safety of agricultural and food products*, Kyiv, Ukraine: Aristei, 2005.

[5] Ye. Pokhodylo, P. Stoliarchuk, *Immitance quality control*. Lviv, Ukraine: Lviv Polytechnic Publ. House, 2012.

[6] Ye. Polishchuk, *Methods and Means of Measurement of Non-Electrical Values*: Lviv, Ukraine: Lviv Polytechnic Publ. House, 2000.

[7] Yu. Bobalo, Z. Kolodiy, B. Stadnyk, S. Yatsyshyn, “Development of Noise Measurements. Part 3. Passive Method of Electronic Elements Quality Characterization”, *Sensors & Transducers*, vol. 152, is. 5, p. 164–168, 2013.