

مقاله پژوهشی

## پیاده سازی یک سامانه پرتابل زبان الکترونیک به منظور تشخیص تقلب بنزوات سدیم در رب گوجه‌فرنگی

علی لطفی چادگانی<sup>۱</sup>، زهرا ایزدی<sup>۲\*</sup>، مهدی قاسمی ورنامخواستی<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد

۲. استادیار، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد

۳. دانشیار، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۲/۲۲، تاریخ آخرین بازنگری: ۱۳۹۹/۰۴/۲۹، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۶/۰۵)

### چکیده

رب گوجه‌فرنگی از جمله مهمترین چاشنی‌ها در مواد غذایی محسوب می‌شود به طوری که پایش کیفیت و امنیت غذایی در این محصول پرمصرف از اهمیت بالایی برخوردار است. در این پژوهش، یک سامانه قابل حمل زبان الکترونیک مشتمل بر آرایه‌ای از حسگرهای الکتروشیمیایی بر پایه الکتروود مغز مداد گرافیتی به منظور تشخیص تقلب بنزوات سدیم در رب گوجه‌فرنگی، پیاده سازی شد. برای ایجاد تقلب در رب گوجه‌فرنگی، بنزوات سدیم در مقادیر مختلف ( $0.02 \text{ cm}^3$ ،  $0.06 \text{ cm}^3$ ) و  $0.1 \text{ cm}^3$ ) به رب گوجه‌فرنگی طبیعی عاری از بنزوات سدیم اضافه گردید. در فرآیند اندازه‌گیری، از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای با محدوده پتانسیل ۰ تا ۱ V جهت شناسایی بنزوات سدیم استفاده شد. نتایج نشان داد که  $\text{pH}=7$  برای بافر فسفات که به عنوان شناساگر بنزوات سدیم مورد استفاده قرار گرفت،  $\text{pH}$  بهینه است. همچنین گرافن بهترین عملکرد را به عنوان اصلاح‌گر سطح الکتروود مغز مداد گرافیتی برای تشخیص میزان بنزوات سدیم نسبت به دو اصلاح‌گر نانو ذرات طلا و نانو ذرات مغناطیسی از خود نشان داد. نتایجی که از طریق طبقه‌بندی نمونه‌ها حاصل شد، قابلیت بالای سامانه زبان الکترونیک را در تشخیص و تمایز تقلب بنزوات سدیم در رب گوجه‌فرنگی نشان داد. با توجه به نتایج به دست آمده سامانه حسگری سه الکتروودی مورد استفاده در این پژوهش شامل الکتروود کاری مغز مداد گرافیتی، الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید و الکتروود کمکی پلاتین قابلیت بالایی در تشخیص بنزوات سدیم موجود در رب گوجه‌فرنگی دارد.

کلید واژه‌ها: رب گوجه‌فرنگی، زبان الکترونیک، بنزوات سدیم، تقلب.

## ۱. مقدمه

به خطر می‌اندازد؛ بنابراین نیاز به وجود روش‌های بدیع و با سطح پاسخ سریع و بالا به منظور شناسایی مواد افزودنی مورد استفاده در رب گوجه‌فرنگی حس می‌شود [۷]. شناسایی بنزوات سدیم با روش‌های دستگاهی انجام می‌شود. وصال و همکاران برای تشخیص میزان سورات پتاسیم و بنزوات سدیم در دوغ از روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا<sup>۲</sup> استفاده کردند [۱۰]. عابدی و همکاران میزان اسید بنزوئیک و بنزوات سدیم در فرآورده‌های لبنی همچون دوغ، ماست ساده، ماست با سبزی، پنیر گردویی، پنیر خامه‌ای، پنیر فتا و شیر طعم‌دار را با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی<sup>۳</sup> مورد بررسی قرار دادند [۱۱]. روش‌های آزمایشگاهی مورد استفاده مانند HPLC و GC در تحقیقات پیشین علیرغم نتایج مناسبی که برای تشخیص میزان بنزوات سدیم در مواد غذایی مختلف از خود نشان دادند، روش‌های بسیار زمان‌بر، پرهزینه و مخرب به حساب می‌آیند؛ بنابراین استفاده از روش‌هایی با صرف هزینه و زمان کمتر و غیرمخرب بسیار مورد اهمیت است. روش‌هایی مانند زبان الکترونیک، بینی الکترونیک و NIR اسپکتروسکوپی از جمله روش‌هایی هستند که مزیت‌های ذکر شده را دارند. زبان الکترونیک به عنوان یک سامانه چند حسگری دارای این قابلیت است که به تحلیل و بررسی محتوای شیمیایی مایعات مختلف براساس آرایه‌های حسگرهای شیمیایی بپردازد و همچنین یک روش مناسب تشخیص الگو تعریف کند.

در روش‌های ولتامتری به عنوان یکی از تکنیک‌های کار سامانه زبان الکترونیک جریان داخل یک سل الکتروشیمیایی به شکل تابعی از پتانسیل اعمالی که در شرایط قطبش کامل غلظتی قرار دارد اندازه‌گیری می‌شود. در ولتامتری به محض اینکه ولتاژ الکتروود کاری تغییر می‌کند، جریان نیز تغییر می‌کند. ولتامتری پیمایشی خطی (LSV)<sup>۴</sup>، ولتامتری چرخه‌ای (CV)<sup>۵</sup> و ولتامتری موج مربعی (SWV)<sup>۶</sup> در این گروه قرار می‌گیرند. روش‌های ولتامتری به دلیل سهولت کاربرد، حساسیت بالا و گستره وسیع غلظتی به عنوان

گوجه‌فرنگی با نام علمی سولانیوم لیکوپرسیکام<sup>۱</sup> دومین محصول مهم مصرفی در سطح جهان است. این محصول سرشار از ویتامین‌هایی همچون آ، سی، ای، کا و مقدار کمی از ویتامین‌های گروه ب و همچنین حاوی مواد معدنی مختلف از جمله کلسیم، فسفر، پتاسیم، فیبر، سدیم، گوگرد، کمی آهن، مس و روی است [۱-۲]. بیشترین سهم از گوجه‌فرنگی جهان در جهت تولید رب گوجه‌فرنگی، در صنعت فرآوری مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳]. در حقیقت رب گوجه‌فرنگی همان آب گوجه‌فرنگی است که داخل سیستم تحت خلأ در ظروف استیل مورد تغلیظ قرار می‌گیرد به گونه‌ای که غلظت کمینه ۲۵ درجه بریکس بدون در نظر گرفتن نمک ایجاد شود [۴].

تولیدکنندگان برای ایجاد تقلب در رب گوجه‌فرنگی، مواد افزودنی از قبیل کدو، سیب‌زمینی، نشاسته و بنزوات سدیم به آن اضافه می‌کنند. نشاسته، باعث جذب آب رب گوجه‌فرنگی شده پس غلظت رب را افزایش می‌دهد [۵]. یکی از ترکیبات نگهدارنده که به صورت غیر مجاز در رب گوجه‌فرنگی با هدف جلوگیری از فساد کپکی اضافه می‌شود بنزوات سدیم است. حد مجاز بنزوات سدیم موجود در مواد غذایی ۵ mg/kg وزن بدن انسان است [۸]. استفاده از هر گونه مواد افزودنی از جمله رنگ‌دهنده‌ها و نگهدارنده‌ها در رب گوجه‌فرنگی طبق نظر سازمان ملی استاندارد ایران (۱۳۹۴) غیر مجاز و نمک تنها افزودنی مجاز در رب گوجه‌فرنگی طبق نظر سازمان ملی استاندارد ایران است [۴]. در مطالعه‌ای فرجی و رهبر زارع میانگین مقدار بنزوات سدیم در ۴ نمونه رب گوجه‌فرنگی را  $0/00218 \text{ kg/m}^3$  گزارش دادند که این مقدار با استاندارد ملی ایران (شماره ۷۶۱) که افزودن هر گونه نگهدارنده در رب گوجه‌فرنگی را ممنوع اعلام کرده تطابق ندارد [۹]. بررسی و تشخیص تقلبات مواد غذایی از جهات بهداشتی، اقتصادی و اجتماعی حائز اهمیت است. از نظر بهداشتی ترکیبات و موادی که با عنوان تقلب به مواد غذایی افزوده می‌شوند، تهدید جدی برای سلامت مصرف‌کنندگان محسوب می‌شوند و امنیت غذایی را

2. High Performance Liquid Chromatography  
3. Gas Chromatography  
4. Linear Sweep Voltammetry  
5. Cyclic Voltammetry  
6. Square Wave Voltammetry

1. Solanum lycopersicum

گوجه‌فرنگی تزریق شد. بنزوات سدیم بعد از رقیق‌سازی در غلظت‌های  $10^{-1}$  تا  $10^{-7}$  تهیه شد. برای تهیه نمونه رب گوجه‌فرنگی به نسبت ۱:۱۰ رب گوجه‌فرنگی با آب مقطر رقیق و با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ min در دمای اتاق هم‌زده شد. بعد از رقیق کردن رب گوجه‌فرنگی، محلول از فیلتر با روزه‌های  $0.45 \mu\text{m}$  عبور داده شد.

## ۲.۲. تریب سطح الکتروود کاری

به منظور آماده‌سازی سطح الکتروود کاری (مغز مداد گرافیتی) برای اصلاح توسط اصلاح‌گرهایی همچون گرافن، نانو ذرات طلا و نانو ذرات مغناطیسی لازم است تا این الکتروود تیمار شود. مرحله تیمار کردن به منظور متخلخل کردن سطح کاری الکتروود به جهت جذب بهتر اصلاح‌گرها انجام می‌گیرد. این مرحله بدین صورت انجام شد که محلول ۱M سود داخل سل الکتروشیمیایی ریخته و الکتروود کاری به همراه الکتروود کمکی و مرجع داخل محلول سود قرار گرفت. دستگاه در حالت ولتامتری چرخه‌ای قرار داشت و میزان پتانسیل اعمالی بین ۰ تا ۱/۵ V تنظیم شد و در ۱۰ تکرار سطح الکتروود کاری تریب شد.

## ۳.۲. بهینه‌سازی pH

شناسایی پیک مربوط به بنزوات سدیم در بافر فسفات انجام شد. به منظور بهینه‌سازی pH الکتروود مغز مداد گرافیتی در pH های ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ قرار داده شد و سپس میزان جریان عبوری از سطح الکتروود اندازه‌گیری شد. در  $\text{pH}=7$ ، بیشترین جریان به دست آمد و لذا به عنوان pH بهینه انتخاب گردید.

## ۴.۲. اصلاح سطح الکتروود

### ۱.۴.۲. گرافن اکساید

سنتر گرافن اکساید (GO) با استفاده از روش هامرز انجام شد [۱۸]. در نهایت به منظور احیا گرافن مقدار  $0.05 \text{ g}$  گرافن سنتر شده با محلول دی متیل فرم آمید<sup>۹</sup> به حجم  $5 \text{ cm}^3$  رسانده و به مدت ۳۰ min سونیکیت شد. تمام مواد

مناسب‌ترین روش‌های الکتروشیمیایی کاربرد دارند [۱۲]. آنالیز بسیاری از مواد غذایی از جمله چای [۱۳]، شیر [۱۴]، ماء‌الشعیر [۱۵]، انگور [۱۶] و مالت گندم [۱۷] با استفاده از زبان الکترونیک گزارش شده است.

هدف از این پژوهش، شناسایی میزان بنزوات سدیم در رب گوجه‌فرنگی با سامانه زبان الکترونیک، معرفی بهترین الکتروود کاری برای شناسایی بنزوات سدیم و تعیین بهترین اصلاح‌گر سطح الکتروود کاری به منظور شناسایی بنزوات سدیم است. با توجه به اهمیت امنیت غذایی، سلامت مصرف‌کنندگان، استفاده از مواد نگهدارنده مصنوعی از جمله بنزوات سدیم در رب گوجه‌فرنگی و اثرات سرطان‌زایی و تجمعی این ترکیبات در بدن انسان وجود یک روش سریع و دقیق جهت شناسایی این ترکیبات بسیار مورد اهمیت است؛ زیرا از این طریق پایش کیفیت این محصول توسط نهادهای نظارتی با هزینه و زمان کم و حساسیت بالا انجام می‌گردد.

## ۲. مواد و روش‌ها

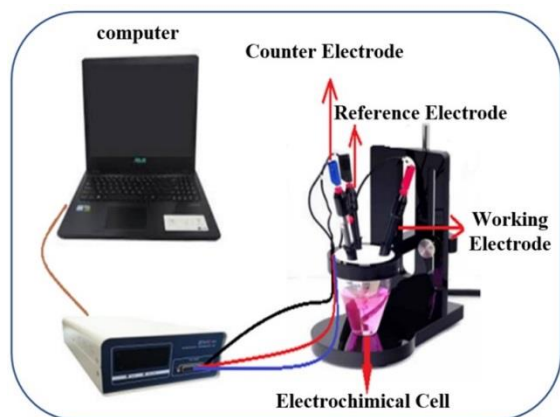
### ۱.۲. تهیه نمونه

رب گوجه‌فرنگی از طریق فرآیند تغلیظ با استفاده از حرارت دادن آب گوجه‌فرنگی به صورت کاملاً طبیعی تهیه شد تا از عدم وجود بنزوات سدیم در این نمونه اطمینان حاصل شود. تمام ترکیبات شیمیایی از جمله بنزوات سدیم<sup>۱</sup>، پتاسیم کلراید<sup>۲</sup>، پتاسیم فری سیانید<sup>۳</sup>، سدیم هیدروکسید<sup>۴</sup>، دی سدیم فسفات<sup>۵</sup> و مونوسدیم فسفات<sup>۶</sup> از شرکت مرک<sup>۷</sup> تهیه شدند. پروب آهن به عنوان محلول ردیاب مورد استفاده قرار گرفت. تمام محلول‌های تهیه شده تا زمان استفاده در یخچال و در دمای  $4^\circ\text{C}$  به دور از نور نگهداری شدند. تمام رقیق‌سازی‌ها در این پژوهش با آب مقطر با درصد خلوص بالا انجام شد. برای ایجاد تقلب در رب گوجه‌فرنگی نسبت‌های مختلفی از بنزوات سدیم ساخته شد و در سطوح مختلف به داخل رب

1.  $\text{C}_7\text{O}_2\text{NaH}_5$
2. KCl
3.  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
4. NaOH
5.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$
6.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$
7. Merck

8. Graphene Oxide  
9.  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$

مرجع، کاری و کمکی است و این قابلیت را دارد تا از روش ولتامتری مبتنی بر تکنیک‌های الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه‌ای، پله‌ای و پالسی پشتیبانی کند. الکترودهایی که در این سامانه مورد استفاده قرار گرفت شامل یک الکترودهی از جنس نقره/نقره کلرید<sup>۱</sup>، الکترودهی از جنس پلاتین که دارای گرافیتی و یک الکترودهی کمکی از جنس پلاتین که دارای حداکثر سطح تماس ۳۰ mm<sup>۲</sup> مربع می‌باشد. الکترودهی کاری مغز مداد گرافیتی در هر مرحله از آزمایش به اندازه ۳ mm از ابتدای آن داخل محلول الکترولیت قرار می‌گرفت. به منظور انجام آزمایش‌های زبان الکترونیک، از یک سل الکتروشیمیایی که حجم آن ۱۰۰ cm<sup>۳</sup> بود برای قرارگیری الکترودها و محلول الکترولیت در نظر گرفته شد. در شکل (۱) طرحواره‌ای از سامانه زبان الکترونیک به تصویر کشیده شده است که در آن پتنتشواستات، یک وسیله الکتریکی برای کنترل یک سلول سه الکترودی جهت انجام آزمایش‌های الکتروتحلیل می‌باشد. پتنتشواستات با ثابت نگه داشتن الکترودهی کاری در یک سطح مشخص با توجه به الکترودهی مرجع و با تنظیم جریان الکترودهی کمکی کار می‌کند [۱۹].



شکل (۱) طرحواره سامانه زبان الکترونیک

Fig 1. A Schematic representation of the electronic tongue system

اصول کار زبان الکترونیک بدین صورت است که آرایه‌ای از حسگرها، خواص نمونه مورد ارزیابی را با دریافت یک سری سیگنال قابل تحلیل اندازه‌گیری می‌کنند. سپس این

شیمیایی مورد استفاده در مراحل ساخت گرافن از شرکت مرک تهیه شدند. به منظور تثبیت گرافن بر روی سطح الکترودهی مغز مداد گرافیتی، گرافن به مدت ۵ min در دستگاه اولتراسونیک پروب‌دار سونیکیت شد و الکترودهی مغز مداد بعد از مرحله تریت، به مدت ۹۰ min داخل گرافن قرار گرفت تا به طور کامل گرافن بر روی سطح کاری الکترودهی مغز مداد گرافیتی تثبیت شود.

#### ۲.۴.۲. نانوذرات طلا

به منظور اصلاح سطح الکترودهی و تثبیت نانو ذرات طلا بر روی آن، ابتدا الکترودهی مغز گرافیتی تریت شد تا سطح الکترودهی برای اصلاح با نانو ذرات طلا آماده شود. محلول نمک طلا داخل سل الکتروشیمیایی ریخته شد. الکترودهی کاری در محلول نمک طلا قرار گرفت و سپس در پتانسیل ثابت ۰/۲۷ و مدت زمان ۱۲۰ s نانو ذرات طلا روی سطح تثبیت شد.

#### ۳.۴.۲. نانوذرات مغناطیسی

برای تهیه محلولی از نانو ذرات مغناطیسی، ۰/۰۱ g نانو ذره مغناطیسی با اتانول به حجم ۵ cm<sup>۳</sup> رسانده و به مدت ۴۵min در حمام آلتراسونیک، سونیکیت شد. هر بار قبل از استفاده از محلول نانو ذرات مغناطیسی به منظور جلوگیری از ته نشین شدن نانو ذرات این محلول به مدت ۵ min سونیکیت شده تا سوسپانسیونی سیاه رنگ تشکیل شود. برای تثبیت نانو ذرات مغناطیسی بر روی الکترودهی مغز مداد گرافیتی، محلول نانو ذرات مغناطیسی را به مدت ۵ min با دستگاه سونیکاسیون پروب‌دار سونیکیت کرده و الکترودهی را که از قبل در محلول سدیم هیدروکسید تریت شده به مدت ۹۰min در داخل محلول نانو ذرات قرار داده شد.

#### ۵.۲. پیاده سازی زبان الکترونیک

زبان الکترونیک مورد استفاده شامل سه قسمت سل الکتروشیمیایی، الکترودها و پتنتشواستات (ساخت شرکت ایویوم<sup>۱</sup> هلند) است. پتنتشواستات متشکل از سه الکترودهی

2. Ag/AgCl

1. Ivium

محلول به دست آمده در بافر فسفات حل شد. سپس محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف بنزوات سدیم تهیه شد. میزان جریان برای هر غلظت اندازه‌گیری شد و در معادله کالیبراسیون قرار داده شد و غلظت آنها محاسبه گردید. با مقایسه غلظت‌های به دست آمده و غلظت‌های تزریق شده به سل، میزان بازیابی برای هر یک از نمونه‌های رب گوجه‌فرنگی به دست آمد.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۱.۳. بهینه‌سازی pH

ولتاموگرام‌های چرخه‌ای حاصل از آرایه حسگری در محلول بافر فسفات با سرعت رویش  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  در شکل (۲) برای الکتروود ساده که هیچ اصلاح سطحی روی آن صورت نگرفته نشان داده شده است. هدف از انجام آزمایش بر روی الکتروود ساده (اصلاح نشده با هیچ اصلاح‌گر سطح) بدین منظور بود که بتوان pH بافر فسفات را بهینه کرد. همان‌گونه که در ولتاموگرام‌های چرخه‌ای شکل (۲) قابل مشاهده است الکتروود کاری در بافر فسفات با pH های ۴ تا ۸ قرار گرفت تا pH بهینه که بیشترین جریان از الکتروود عبور می‌کند تعیین شود. با این تفاسیر طبق نتایج ولتاموگرام‌های ذکر شده  $\text{pH}=7$  برای بافر فسفات بهینه شد. پس از اینکه pH بهینه تعیین گردید آزمایش‌های اصلی به منظور تشخیص میزان بنزوات سدیم اسپایک شده در داخل بافر فسفات با pH بهینه شده ادامه یافت.

سیگنال‌ها از طریق یک روش تحلیل سیگنال (کمومتریک) تحلیل می‌شود تا اطلاعات نهایی در مورد نمونه مورد نظر ارائه شود. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای با سرعت رویش  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  و از ۰ تا ۱ V ثبت شدند.

#### ۶.۲. رسم منحنی کالیبراسیون

به منظور آنالیز نمونه‌های حقیقی، منحنی کالیبراسیون رسم می‌شود تا با استفاده از آن بتوان غلظت نمونه‌های مجهول را اندازه‌گیری نمود. برای تهیه منحنی کالیبراسیون، محلول‌های بنزوات سدیم با غلظت متفاوت ( $10 \mu\text{M}$  تا  $98 \mu\text{M}$ ) تهیه شد و میزان جریان با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای به دست آمد. با استفاده از شیب نمودار منحنی کالیبراسیون و انحراف استاندارد نمونه شاهد می‌توان حد تشخیص و رنج خطی مربوط را به دست آمد.

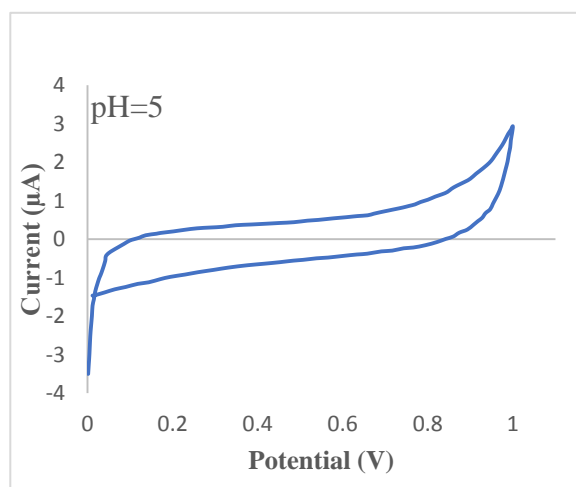
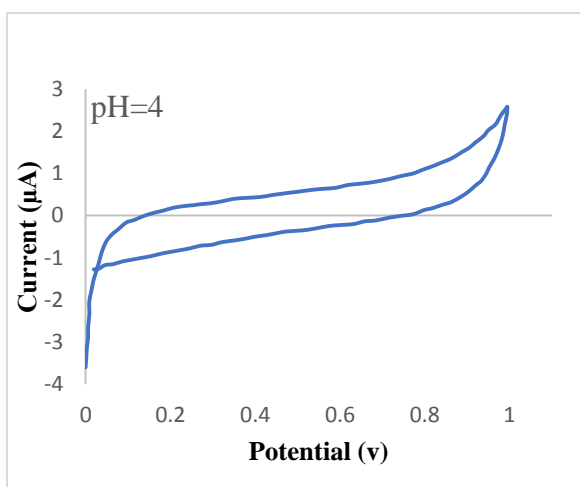
#### ۷.۲. بررسی گزینش پذیری و اثر مزاحمت‌ها

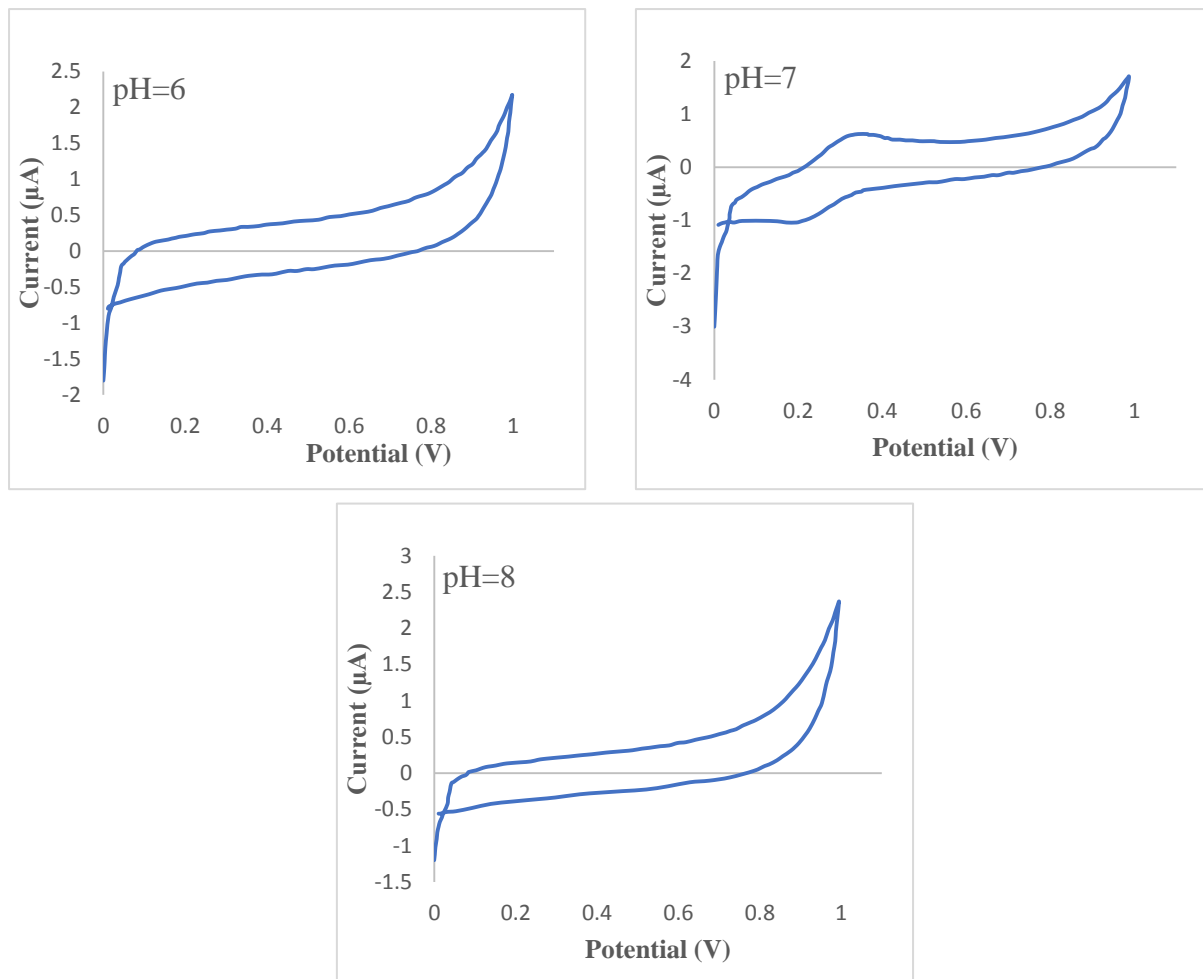
ترکیباتی از جمله آسپرین، تولون، اسید فنولیک و پروپانوئیک اسید به عنوان گونه مزاحم مورد بررسی قرار گرفتند. اختلاف جریان مربوط به حضور گونه مزاحم و جریان مربوط به بنزوات سدیم اندازه‌گیری شد.

#### ۸.۲. اندازه‌گیری میزان بنزوات سدیم در نمونه‌های

##### حقیقی

نمونه‌های رب‌گوجه‌فرنگی با کاغذ صافی، فیلتر شدند و





شکل (۲) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود ساده (اصلاح نشده) در بافر فسفات با pHهای ۴ تا ۸  
 Fig 2. Cyclic voltammograms of simple (unmodified) electrodes in phosphate buffer at pH 4-8

سدیم استفاده شده در محلول بافر فسفات (آنالیت شناساگر) و سطح الکترود کاری اصلاح شده با سه اصلاح‌گر استفاده شده در این پژوهش است. آزمایش‌های اصلی با محلول‌هایی از بافر فسفات با سه غلظت  $0.02 \text{ cm}^3$ ،  $0.06 \text{ cm}^3$  و  $0.1 \text{ cm}^3$  بنزوات سدیم اسپایک شده در داخل بافر فسفات با الکترودهای کاری اصلاح شده با سه اصلاح‌گر متفاوت گرافن، نانوذرات طلا و نانوذرات مغناطیسی انجام شد.

#### ۱.۲.۳. گرافن اکساید

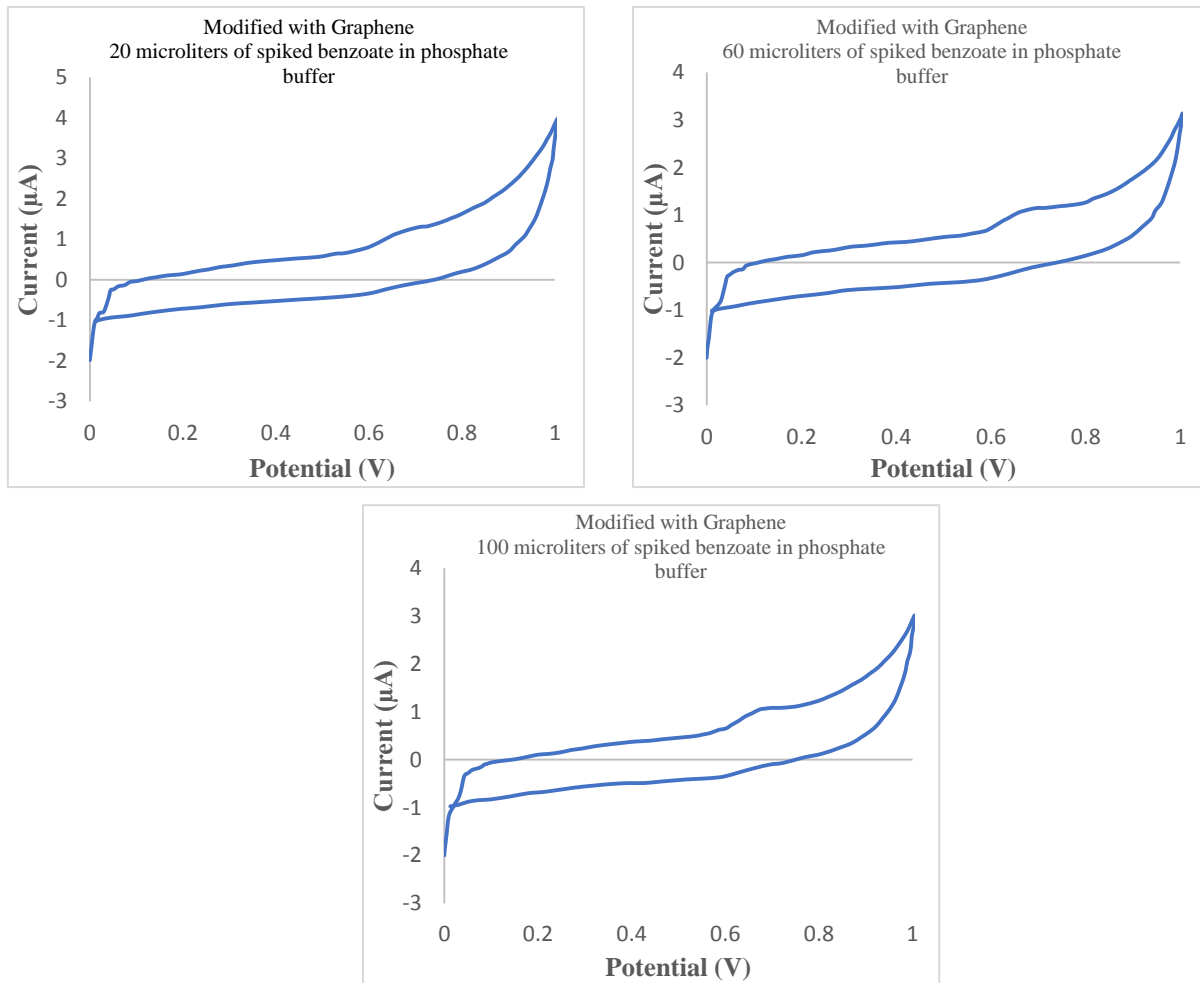
الکترود مغز مداد گرافیتی با روش مذکور با گرافن اصلاح شد و در داخل بافر فسفات قرار گرفت. با اضافه کردن بنزوات سدیم به داخل بافر فسفات و گرفتن پیک با زبان الکترونیک

#### ۲.۳. اصلاح سطح الکترود

در این تحقیق ابتدا به رفتار الکتروشیمی حسگر مورد استفاده پرداخته شد. بررسی رفتار و واکنش‌های الکتروشیمی با الکترود مغز مداد گرافیتی در محلول  $0.1 \text{ M}$  بافر فسفات (به عنوان آنالیت شناساگر بنزوات سدیم) و سه اصلاح‌گر گرافن، نانو ذرات طلا و نانو ذرات مغناطیسی با نمونه‌های رب گوجه‌فرنگی مورد بررسی قرار گرفت. الکترود کاری مورد استفاده با سه اصلاح‌گر سطح الکترود که به آن‌ها اشاره شد در محلول بافر فسفات با ویژگی‌های حسی متفاوت قرار گرفتند. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای میزان تغییرات در شدت هر پیک وابسته به مواد موجود در آنالیت را نشان می‌دهند. این تغییرات به دلیل واکنش میان غلظت‌های مختلف بنزوات

مانند اثر انگشت به طور خاص مربوط به همین الکتروود است. همانگونه که از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای شکل (۳) مربوط به الکتروود مغز مداد گرافیتی اصلاح شده با گرافن در غلظت‌های مختلف بنزوات سدیم مشخص است پیک حاصل از وجود بنزوات سدیم در بافر فسفات در حدود پتانسیل  $0.16\text{ V}$  توسط الکتروود کاری مغز مداد گرافیتی تشخیص داده شده است.

از ۳ غلظت متفاوت ( $0.1\text{ cm}^3$  و  $0.06\text{ cm}^3$ ،  $0.02\text{ cm}^3$ ) که بنزوات سدیم به بافر فسفات افزوده شد ولتاموگرام‌هایی حاصل شد که هر ولتاموگرام مختص همان غلظت افزوده شده بنزوات سدیم به بافر فسفات بود. با توجه به ولتاموگرام‌های چرخه‌ای شکل (۳)، ولتاموگرامی که برای الکتروود مغز مداد گرافیتی اصلاح شده با گرافن حاصل شده

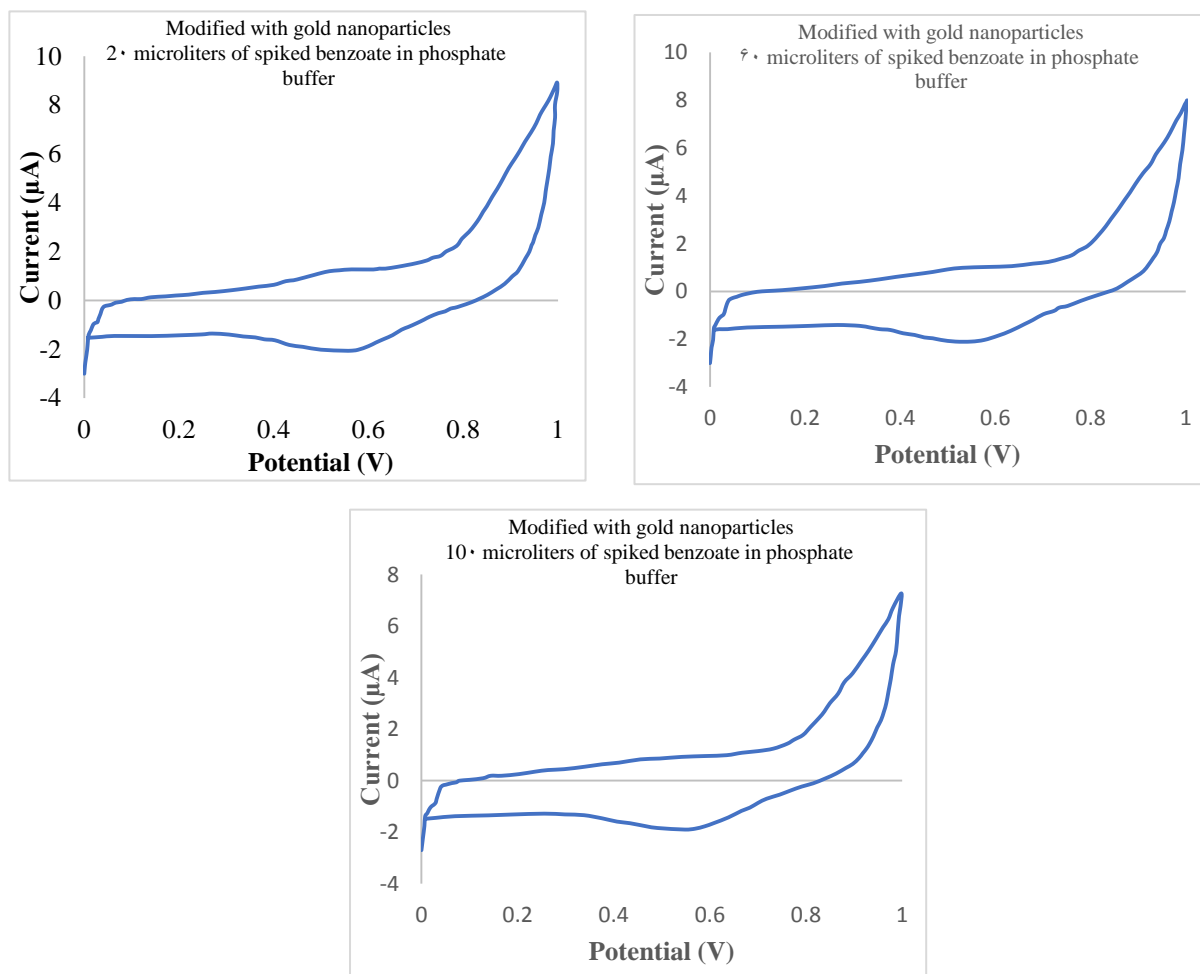


شکل (۳) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود مغز مداد گرافیتی اصلاح شده با گرافن در محلول بافر فسفات با مقادیر مختلف اسپایک شده بنزوات سدیم  
**Fig 3.** Cyclic voltammograms of graphite pencil electrodes modified with graphene in phosphate buffer solution with different amounts of sodium benzoate spiked

اسپایک شده در بافر فسفات کمک کند. ولتاموگرام‌های به دست آمده از الکتروود مغز مداد اصلاح شده با نانوذرات طلا کاملاً مخصوص به همین نوع الکتروود اصلاح شده است.

### ۲.۲.۳. نانوذرات طلا

ولتاموگرام‌های چرخه‌ای که از الکتروود مغز مداد گرافیتی اصلاح شده با نانوذرات طلا طبق شکل (۴) حاصل شد نشان داد که این اصلاح‌گر نمی‌تواند در تشخیص بنزوات سدیم



شکل (۴) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترود مغز مداد گرافیتی اصلاح شده با نانوذرات طلا در محلول بافر فسفات با مقادیر مختلف اسپایک شده بنزوات سدیم

Fig 4. Cyclic voltammograms of graphite pencil electrodes modified with gold nanoparticles in phosphate buffer solution with different amounts of sodium benzoate spiked

ولتاموگرام‌های یکسان را نمایش داد که نشان از قابلیت تکرار بسیار بالای الکترود کاری بود. تغییراتی که در شدت و مکان پیک‌ها ایجاد شده می‌تواند قابلیت زبان الکترونیک را در تشخیص غلظت‌های مختلف بنزوات سدیم نشان دهد؛ بنابراین این دیدگاه به وجود می‌آید که حسگرهای زبان الکترونیک این قابلیت را دارند تا جایگزین روش‌های پیچیده، زمان‌بر و پرهزینه متداول از قبیل کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا در تشخیص و تعیین ترکیبات رب گوجه‌فرنگی و به خصوص وجود و یا عدم وجود و همچنین میزان نگهدارنده‌ای مانند بنزوات سدیم شود.

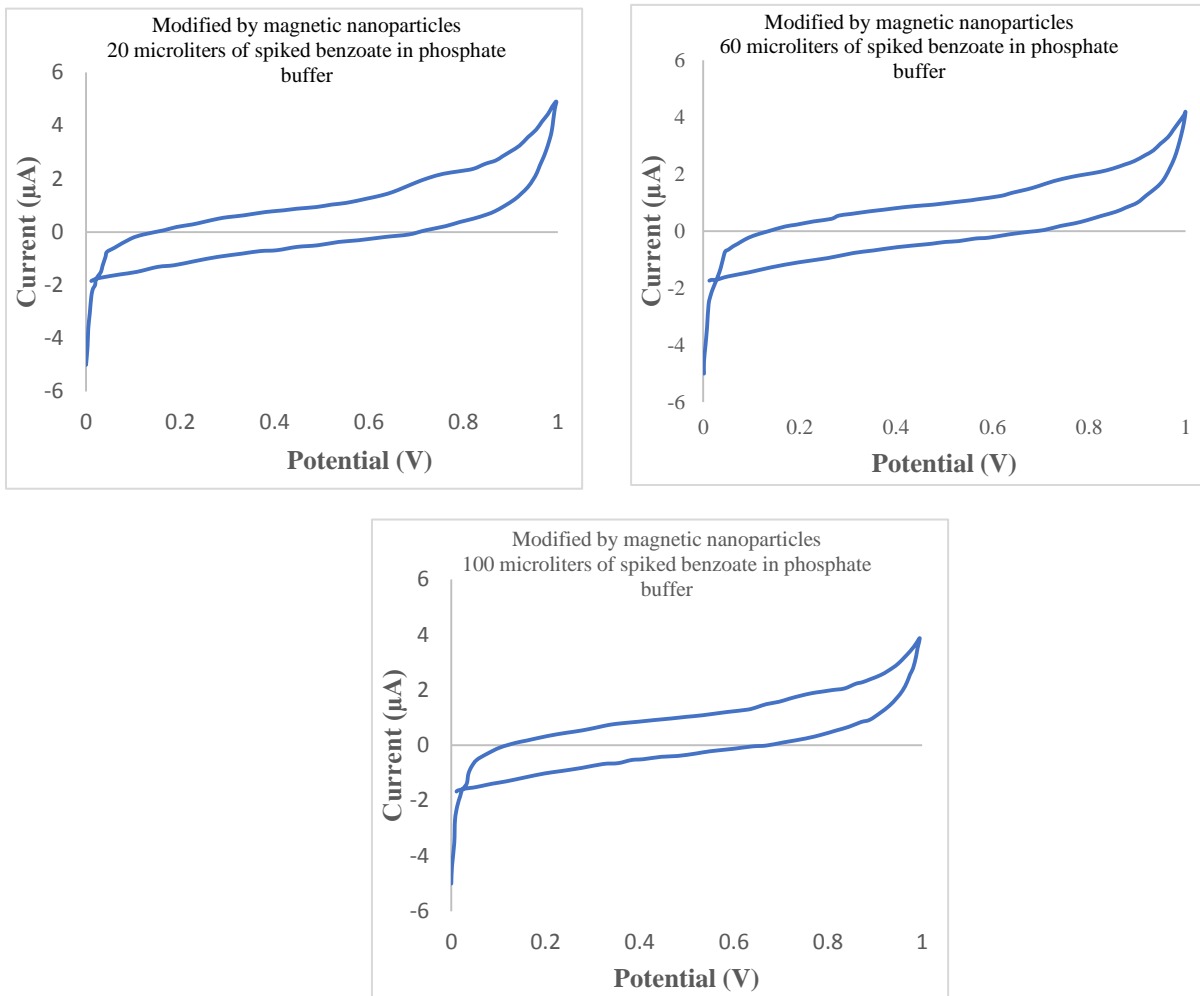
### ۳.۲.۳. نانوذرات مغناطیسی

نتایج حاصل از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای شکل (۵) که مربوط به الکترود مغز مداد گرافیتی اصلاح شده با نانوذرات مغناطیسی است نشان داد که این الکترود نیز همانند الکترود کاری اصلاح شده با نانوذرات طلا توانایی تشخیص بنزوات سدیم اسپایک شده در بافر فسفات را ندارد.

### ۳.۳. زبان الکترونیک

پاسخ الکترود مغز مداد گرافیتی به آنالیت بنزوات سدیم،



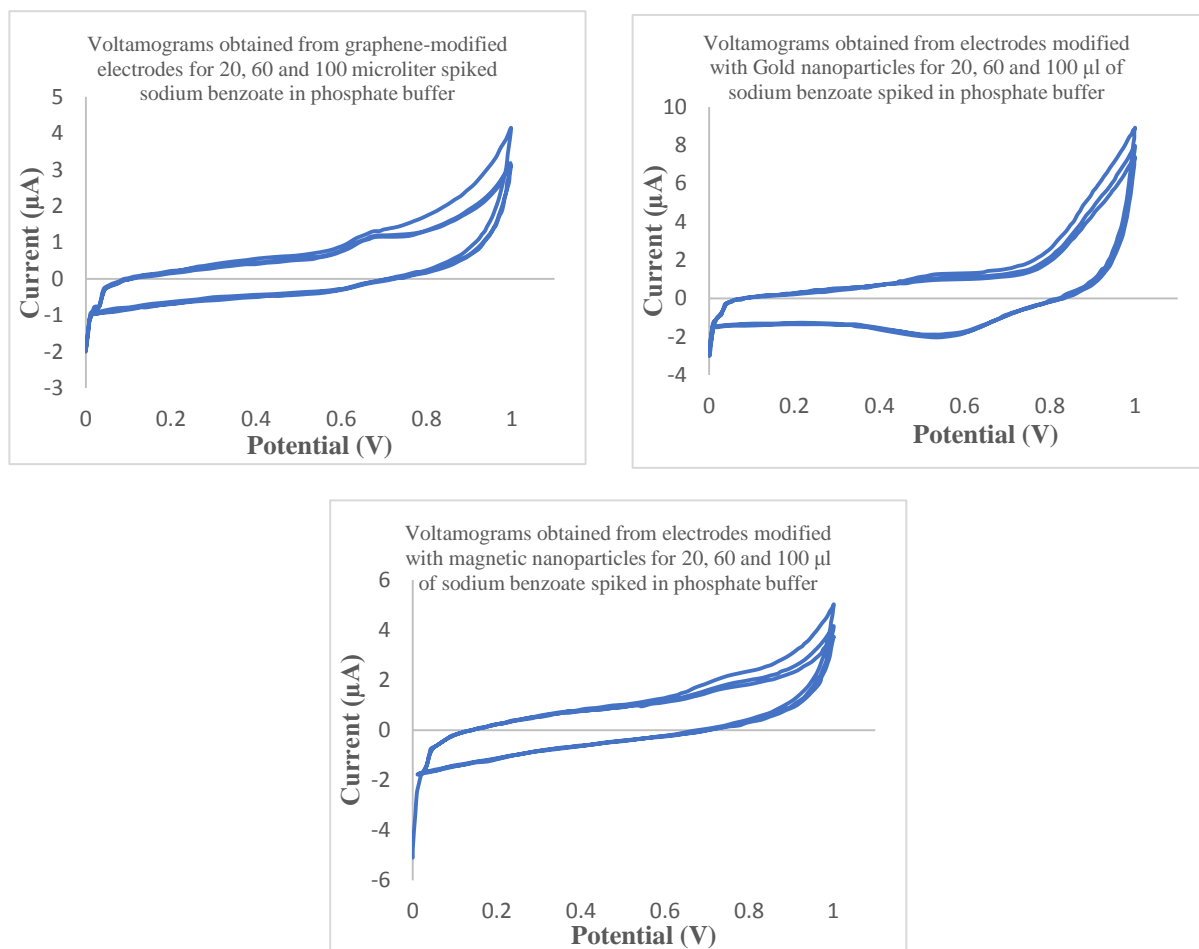


شکل (۵) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود مغز مداد گرافیتی اصلاح شده با نانوذرات مغناطیسی در محلول بافر فسفات با مقادیر مختلف اسپایک شده بنزوات سدیم

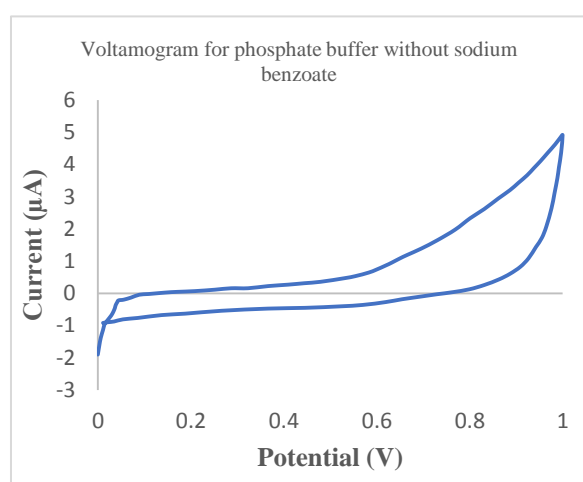
Fig 5. Cyclic voltammograms of graphite pencil electrodes modified with magnetic nanoparticles in phosphate buffer solution with different amounts of sodium benzoate spiked

ندارد. چنین الگویی از پاسخ حسگرها می‌تواند به عنوان نشانه وجود بنزوات سدیم مورد توجه قرار گیرد. همچنین نتایجی که از آرایه حسگری زبان الکترونیک حاصل شد، همانطور که در ولتاموگرام شکل (۷) نشان داده شده است، ولتاموگرام‌هایی که از غلظت‌های مختلف اسپایک شده بنزوات سدیم در بافر فسفات به دست آمده (شکل ۳) کاملاً متفاوت از ولتاموگرام به دست آمده از بافر فسفاتی است که هیچ‌گونه بنزوات سدیم به داخل آن اسپایک نشده است.

همانگونه که در ولتاموگرام‌های چرخه‌ای شکل (۶) قابل مشاهده است زمانی که غلظت بنزوات سدیم اسپایک شده در داخل بافر فسفات از  $0.02 \text{ cm}^3$  به  $0.06 \text{ cm}^3$  افزایش می‌یابد و یا از  $0.06 \text{ cm}^3$  به  $0.1 \text{ cm}^3$  می‌رسد جریانی که از الکتروود کاری عبور می‌کند افزایش یافته است؛ زیرا بنزوات فعال الکتروشیمیایی است و یک رابطه مستقیم بین غلظت بنزوات سدیم و جریان وجود دارد. همچنین رفتار الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح شده در غیاب بنزوات سدیم بررسی شد و پیک اکسایش و کاهش مشاهده نشد که به این دلیل است که هیچ‌گونه فعال الکتروشیمیایی در این نوع محیط وجود



شکل (۶) روی هم قرار گرفتن ۳ ولتاموگرام با ۳ غلظت بنزوات سدیم اسپایک شده در بافر فسفات از الکترودهای اصلاح شده  
**Fig 6.** An overview of 3 voltammograms with 3 concentrations of sodium benzoate spiked in phosphate buffer from modified electrodes



شکل (۷) ولتاموگرام مربوط به بافر فسفات بدون بنزوات سدیم  
**Fig 7.** Voltammogram for phosphate buffer without sodium benzoate

همانطور که در نمودارهای ولتاموگرام شکل‌های (۳)، (۴)، (۵) مشخص است زمانی که سطح الکتروود کاری برای تشخیص میزان بنزوات حل شده در بافر فسفات با اصلاح‌گرهای گرافن، نانو ذرات طلا و نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شدند الکتروود کاری اصلاح شده با نانو ذرات طلا و الکتروود کاری اصلاح شده با نانو ذرات مغناطیسی پیک را نشان نمی‌دهند ولی در ولتاموگرام حاصل از الکتروود اصلاح شده با گرافن پیک ماده در حدود پتانسیل  $0.16\text{ V}$  کاملاً پدیدار گشته. این پیک به دست آمده از ولتاموگرام الکتروود اصلاح شده با گرافن نشان‌دهنده قابلیت این اصلاح‌گر در تشخیص بنزوات سدیم در داخل بافر فسفات دارد.

تمام آزمایش‌های اصلی در بافر فسفات با pH بهینه شده که در بخش قبل توضیح داده شد انجام شدند. در منابع علمی نتایجی در خصوص کاربرد زبان الکترونیک نیز دیده می‌شود. در یک نمونه پژوهش توسط وینکوئیست و همکاران نشان داده شد که چگونه زبان الکترونیک قادر به طبقه‌بندی نمونه‌های مختلفی مانند آبمیوه، نوشیدنی و شیر است. آزمایش‌های اولیه برای توصیف سیستم الکتروود و توسعه روش‌های اندازه‌گیری برای طبقه‌بندی ترکیبات مختلف یا مخلوطها در محلول‌ها، با هدف بهینه‌سازی این روش از نظر سرعت و قابلیت طبقه‌بندی کلی انجام شد. آزمایش‌ها هم در محلول‌های بافر و هم در نمونه‌های یک نوشیدنی پرتقال انجام شد. سه نوع محلول بافر اعمال شده بر روی دو نوع الکتروود کار مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش الکتروود پلاتین و الکتروود طلا به عنوان الکترودهای کاری و محلول‌های بافر فسفات، بورات و سیترات به عنوان بافر شناساگر مورد استفاده قرار گرفت. نتایجی که از نمودارهای خروجی سامانه زبان الکترونیک حاصل شد نشان داد که الکتروود پلاتین نسبت به الکتروود طلا داده‌های دقیق‌تری دارد؛ بنابراین توانایی طبقه‌بندی بیشتری را برای الکتروود پلاتین نشان می‌دهد. همچنین نمونه‌های نوشیدنی پرتقال کاملاً از نمونه‌های دیگر جدا شده است [۱۹].

۵.۳. **گزینه‌پذیری و بررسی اثر مزاحمت‌ها**  
نتایج نشان داد که حضور گونه‌های مزاحم، تغییرات کمتر از ۵٪ در جریان ایجاد می‌کنند؛ بنابراین، روش معرفی شده گزینه‌پذیری بالایی در اندازه‌گیری بنزوات سدیم دارد. نتایج اختلاف جریان به دست آمده در مورد ترکیبات مختلف به عنوان گونه مزاحم در مقایسه با بنزوات سدیم در شکل (۸) نشان داده شده است.

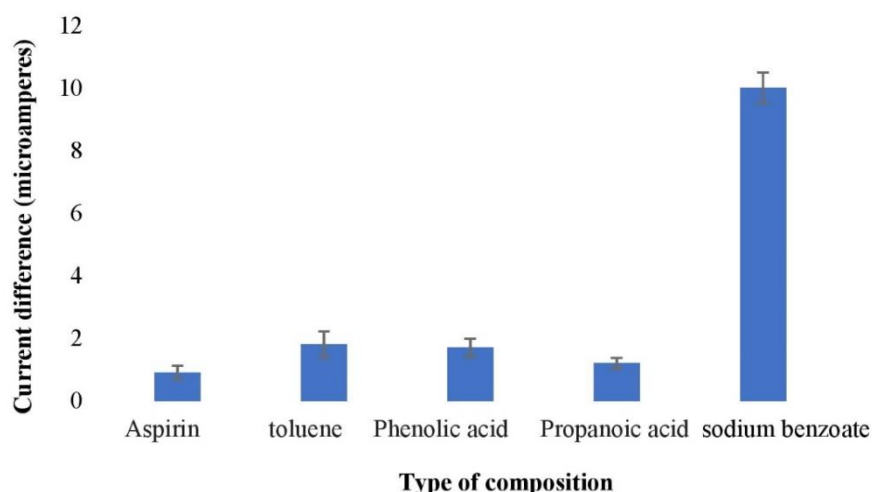
#### ۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش سامانه چند حسگری زبان الکترونیک با قابلیت حمل و جابه‌جایی بر پایه الکتروود مغز مداد گرافیتی، با هدف به‌کارگیری از یک روش سریع، کم هزینه، حساس و دقیق و مطمئن برای اندازه‌گیری میزان غلظت بنزوات سدیم موجود در رب گوجه‌فرنگی مورد استفاده قرار گرفت. نظر به اینکه برای اولین بار از سامانه زبان الکترونیک برای ارزیابی رب گوجه‌فرنگی استفاده شد، نتیجه به دست آمده در این مطالعه توانایی این سامانه را در تشخیص تقلب و نگهدارنده بنزوات سدیم نشان می‌دهد. گرافن بهترین عملکرد را به عنوان اصلاح‌گر سطح الکتروود مغز مداد گرافیتی برای تشخیص میزان بنزوات سدیم نسبت به دو اصلاح‌گر نانو ذرات طلا و نانو ذرات مغناطیسی از خود نشان داد. استفاده از سامانه زبان الکترونیک در این تحقیق این نوید را می‌دهد که می‌تواند یک روش جایگزین به جای روش‌های پیچیده، زمانبر و پرهزینه از جمله HPLC باشد.

#### ۴.۳. اندازه‌گیری بنزوات سدیم در محلول استاندارد و

##### منحنی کالیبراسیون

میزان حد تشخیص به دست آمده از منحنی کالیبراسیون



شکل (۸) اختلاف جریان به دست آمده در مورد بنزوات سدیم و ترکیبات مختلف به عنوان مزاحمت  
 Fig 8. Current difference for sodium benzoate and different compounds as the interference

## منابع

- [1] Rizwan, M., Rodriguez-Blanco, I., Harbottle, A., Birch-Machin, M.A., Watson, R.E.B., & Rhodes, L.E. (2011). Tomato paste rich in lycopene protects against cutaneous photodamage in humans in vivo: a randomized controlled trial. *Br. J. Dermatol.*, 164, 154-162.
- [2] Burton-Freeman, B., Talbot, J., Park, E., Krishnankutty, S., & Edirisinghe, I. (2012). Protective activity of processed tomato products on postprandial oxidation and inflammation: a clinical trial in healthy weight men and women. *Mol. Nutr. Food Res.*, 56, 622-631.
- [3] Valencia, C., Sanchez, M.C., Ciruelos, A., Lattore, A., Madiedo, J.M., & Gallegos, C. (2003). Non-linear viscoelasticity modeling of tomato paste products. *Food Res. Int.*, 36, 911-919.
- [4] Iranian National Standardization Organization 761 (INSO 761). (2016). Canned tomato paste-specifications and test methods., 7th Revision.
- [5] Liu, C., Hao, G., Su, M., Chen, Y., & Zheng, L. (2017). Potential of multispectral imaging combined with chemometric methods for rapid detection of sucrose adulteration in tomato paste. *J. Food Eng.*, 215, 78-83.
- [6] Ren, L., Meng, m., Wang, p., Xu, Z., Eremin, S.A., Zhao, J., Yin, Y., & Xi, R. (2014). Determination of sodium benzoate in food products by fluorescence polarization immunoassay. *Talanta.*, 121, 136-143.
- [7] Hong, X., Wang, J., & Qi, G. (2014). Comparison of spectral clustering, K-clustering and hierarchical clustering on e-nose datasets: application to the recognition of material freshness, adulteration levels and pretreatment approaches for tomato juices. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 133, 17-24.
- [8] Institute of Standards and Industrial Research of Iran 3562 (ISIRI 3562). (2010). Foodgrade sodium benzoate-specifications and test methods., 1 st Revision.
- [9] Faraji, M., & Rahbarzare, F. (2016). Simultaneous determination of four preservatives in foodstuffs by high performance liquid chromatography. *Nutr. Food Sci. Res.*, 3, 43-50.
- [10] Vesal, h., Mortazavi, S.A.M., Mohammadi, A., & Esmaili, S. (2013). Measurement of Sodium Sorbate and Sodium Benzoate in Doogh Specimens Presented in Tehran by HPLC Method. *Iran. J. Nutr. Sci. Food Technol.*, 8, 181-190. [In Persian]
- [11] Abedi, A.S., Mohammadi, A., Azadnia, E., Mortazavian, A.M., & Khaksar, R. (2014). Simultaneous determination of sorbic and benzoic acids in milk products using an optimised microextraction technique followed by gas chromatography. *Food Addit. Contam: Part A.*, 31, 21-8.
- [12] Ha, D., Sun, Q., Su, K., Wan, H., Li, H., Xu, N., & Wang, P. (2015). Recent achievements in electronic tongue and bioelectronic tongue as taste sensors. *Sens. Actuators, B: Chem.*, 207, 1136-1146.
- [13] Ivarson, P., Holmin, S., Hojer, N.E., Krantz-Rulcker, C., & Winqvist, F. (2001). Discrimination of tea by means of a voltammetric electronic tongue and



- different applied waverforms. *Sens. Actuators, B: Chem.*, 76, 449-454.
- [14] 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. *Sens. Actuators, B: Chem.*, 136, 209-217.
- [15] Ghasemi-Varnamkhasti, M., Mohtasebi, S.S., Rodriguez-Mendez, M.L., Lozano, J., Razavi, S.H., & Ahmadi, H. (2011). Potential application of electronic nose technology in brewery. *Trends Food Sci. Technol.*, 22, 165-174.
- [16] Medina-Plaza, C., García-Hernandez, C., De Saja, J.A., Fernandez-Escudero, J.A., Barajas, E., Medrano, G., GarcíaCabezón, C., Martín-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 Sci. Technol.*, 62, 940-947.
- [17] Rudnitskaya, A., Nieuwoudt, H., H. Muller, N., Legin, A., Du Toit, M., & Bauer, F.F. (2010). Instrumental measurement of bitter taste in red wine using an electronic tongue. *Anal. Bioanal. Chem.*, 397, 3051-3060.
- [18] Hummers, W.S., & Offeman, R.E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1339.
- [19] Dalvand, M.J., Mohtasbi, S.S., & Rafiei, Sh. (2017). Development of an electronic tongue system based on Glycarcarbon electrode in order to quantify ascorbic acid. *Iranian Biosyst. Eng.*, 48, 93-99. [In Persian]
- [20] Winquist, F., Wide, P., & Lundström, I. (1997). An electronic tongue based on voltammetry. *Anal. Chim. Acta.*, 351, 21-31.
- [21] Holmin, S., Krantz-Rülcker, C., & Winquist, F. (2004). Multivariate optimisation of electrochemically pre-treated electrodes used in a voltammetric electronic tongue. *Anal. Chim. Acta.*, 510, 39-46

*Research Article***Implementation of a portable electronic tongue system for detection of sodium benzoate adulteration in tomato paste****Ali Lotfi Chadegani<sup>1</sup>, Zahra Izadi<sup>2\*</sup>, Mahdi Ghasemi Varnamkhasti<sup>3</sup>****1.M.Sc. Student, Department of Mechanical Engineering of Biosystems, Faculty of Agriculture, Shahrekord University****2.Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering of Biosystems, Shahrekord University****3.Associate Professor, Department of Mechanical Engineering of Biosystems, Shahrekord University****Abstract**

Tomato paste is one of the most important flavorings in food, so monitoring the quality and safety of food in this highly-consumed product is drastically important. In this study, a portable electronic tongue system including an array of electrochemical sensors based on graphite pencil electrodes was implemented to detect sodium benzoate adulteration in tomato paste. To adulterate the tomato paste, different values of sodium benzoate (20, 60, and 100 microliters) were added to the natural tomato paste free of sodium benzoate. In the measurement process, a cyclic voltammetric technique with a potential range of 0 to 1 volt was used to detect sodium benzoate. The results showed that  $\text{pH} = 7$  was optimal for phosphate buffer, used to detect sodium benzoate. Graphene also performed the best results as a modifier for the electrode surface of the graphite pencil to detect the amount of sodium benzoate in comparison with two other modifiers such as gold nanoparticles and magnetic nanoparticles. The results obtained by classifying the samples demonstrated the high capability of the electronic tongue system for detection of sodium benzoate adulteration in tomato paste. According to the results, the three-electrode sensor system used in this study, including graphite pencil, silver / silver chloride reference and auxiliary platinum electrodes, is efficient in detection of sodium benzoate in tomato paste.

**Keywords: Tomato paste, Electronic tongue, Sodium benzoate, Adulteration.**

---

\* Corresponding author: z.zahraizadi@gmail.com