

УДК 771.36:663.81

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ КОМПОНЕНТОВ ПИТЬЕВЫХ СОКОВ ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ДЛЯ ОЦЕНКИ ИХ КАЧЕСТВА

М.Г. Томилин, И.В. Фадеев

Описано применение оптического метода, основанного на использовании нематических жидких кристаллов, для визуализации структур твердых компонентов питьевых соков. Визуализация этих структур проводилась по изменению ориентации граничащего с ними слоя нематического жидкого кристалла. При этом наблюдаются не сами структуры изучаемых осадков, а вызванные ими деформации слоя жидкого кристалла. Полученные изображения этих структур однозначно связаны со свойствами продукта. Объектами исследования были соки прямого отжима и восстановленные, хранившиеся в различных условиях. Проведено их сравнение и показана пригодность метода для контроля качества продукции по анализу структуры ее твердых компонентов.

Ключевые слова: нематический жидкий кристалл, визуализация структуры, питьевые соки, качество продукта, поляризационный микроскоп.

Введение

Исследование свойств растворов является важной проблемой во многих областях человеческой деятельности – химии, биологии, медицине, парфюмерии, пищевой промышленности и пр. Контроль качества жидкостей в пищевой промышленности является сложной задачей, обычно связанной с субъективным анализом. Субъективное восприятие имеет ряд ограничений, относящихся к человеческому фактору, например, к состоянию здоровья и внешним условиям – температуре, влажности и др. С позиций материаловедения – это проблема объективной визуализации структуры источников вкуса. Объективный контроль вкусовых ощущений, на первый взгляд, представляется неразрешимым, если изучать объекты в жидкой или газообразной фазе. Задача существенно упрощается, если объекты находятся в твердой фазе. Объективные методы развиваются по пути использования электронных устройств искусственного носа и языка. Однако все они остаются слепыми, не позволяя визуализировать структуры раздражителей, и плохо развитыми для широкого применения.

Определение свойств раствора во многих случаях можно осуществлять анализом структуры его твердых компонентов (осадка). Авторами предложено исследование структур твердых компонентов растворов методом поляризационно-оптической микроскопии с использованием слоев нематического жидкого кристалла (НЖК). Метод основан на выявлении в поляризованном свете уникальной для каждого объекта структуры с помощью тонкого слоя НЖК, находящегося в контакте с поверхностью изучаемого объекта [1].

Применение тонких слоев НЖК для изучения различных структур и структурных дефектов было описано в работах [1–3]. В частности, в [1, 3] были изучены образцы туалетной воды и духов, образцы различных чаев и вин. Дозированные капли исследуемых растворов помещались на пробные стекла на приборе Affymetrix GMS 417 Analyser (Genetic MicroSystems) или наносились беличьей кисточкой при комнатной температуре и влажности около 60%. Слой жидкого кристалла (ЖК) толщиной около микрометра наносился на осадок после испарения раствора в эксикаторе или на открытом воздухе при обеспечении защиты от пыли.

В работах [1, 3, 4] показано, что применение НЖК дает новую информацию о структуре осадков растворов, которая может быть использована для выявления фальсифицированных продуктов. Таким образом, применение метода НЖК открывает возможность изучения пищевых продуктов, например, питьевых соков, контроль качества которых актуален.

Целью настоящей работы является изучение структуры осадков различных соков и оценка их качества объективным методом на основе НЖК, а также оценка пригодности метода для контроля качества такой продукции.

Материалы и методы

Объектами исследования явились овощные и фруктовые соки различных типов: неосветленные (с взвесью), осветленные (из которых удалены взвеси до прозрачного состояния), соки прямого отжима (100% соки, полученные непосредственно из фруктов или овощей отжимом, центрифугированием или протиранием), восстановленные (полученные путем восстановления питьевой водой и, возможно, с добавлением сахара, соли, пряностей) [5]. Были изучены образцы, хранившиеся в соответствии с рекомендуемыми условиями (влажность не более 75%, температура 0–25°C, сроки хранения, установленные производителем – не более 12 месяцев), и образцы, хранившиеся с нарушением этих условий – при больших температурах (30–35°C), превышении рекомендуемых сроков хранения не менее чем на 14 дней (для краткости далее – «испорченные соки») [6]. Образцы были получены после испарения дозированных капель растворов на предметных стеклах [7].

В ходе экспериментов капли образцов наносились на стеклянную подложку при температуре около 20°C и влажности примерно 60%, а затем высушивались естественным путем при обеспечении защи-

ты от пыли. Затем проводилось исследование образцов в поляризованном микроскопе, после чего на изучаемую поверхность наносился свободный слой (единицы мкм) НЖК – 4-пентил-4-цианобифенила (5ЦБ) или эвтектической смеси п-метоксибензилиден-п'-бутиланилина и п-этоксibenзилиден-п-бутиланилина (МББА:ЭББА), после чего производилось повторное многократное исследование образцов в поляризованном свете (рис. 1) [1, 3].

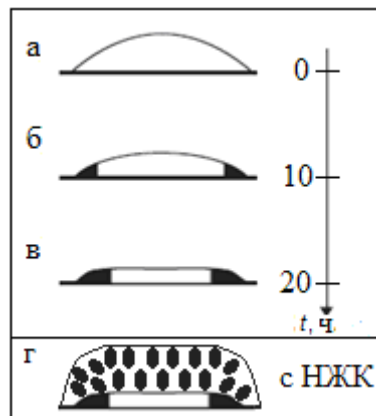


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая изменение профиля капли (вид сбоку) в процессе высыхания (а, б, в) [8] и после нанесения на высохшую каплю тонкого слоя НЖК (г)

Использовался прямой исследовательский металлографический микроскоп отраженного света фирмы Carl Zeiss, модели Axio Imager A1m, позволяющий работать в проходящем и отраженном поляризованном и неполяризованном свете и осуществлять цифровую регистрацию изображений.

Предпосылкой для визуализации различных структур объектов является исходная упорядоченность молекул НЖК. Получение изображения структуры через слой НЖК связано с нарушением его ориентации на неоднородностях структуры (рис. 2). Это нарушение создает изменение фазовой задержки проходящего света из-за большой величины оптической анизотропии НЖК ($\Delta n \approx 0,2$). Если структура образцов различна, то и ориентация молекул жидкого кристалла на их поверхности будет различна. Это можно увидеть в поляризованном свете на просвет или отражение. Подробно теория деформации слоев НЖК в окрестностях дефектов структуры изложена в работах [1, 4].

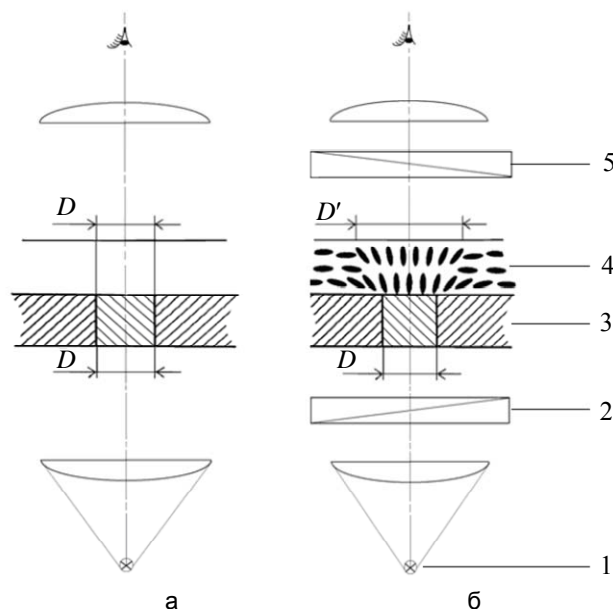


Рис. 2. Принцип метода визуализации изучаемой структуры: без НЖК (а); со слоем НЖК (б) [4].
1 – источник света; 2 – поляризатор; 3 – образец; 4 – слой НЖК; 5 – анализатор

Принцип визуализации структуры осадка с использованием слоя НЖК показан на рис. 2. Если проводить исследование поверхности в неполяризованном свете, то у наблюдателя отсутствует возможность регистрировать фазовую задержку, создаваемую деформированным слоем НЖК, и тогда объект изучается непосредственно сквозь прозрачный слой НЖК. В этом случае не удастся визуализировать структурный дефект D. Если же проводить исследование в поляризованном свете, то наблюдается не сам

структурный дефект D , а вызванные им деформации в слое НЖК – D' . Ввиду малой толщины слоя НЖК размеры D и D' отличаются на малую величину.

Результаты и их обсуждение

В ходе экспериментов были получены изображения осадков различных образцов соков в поляризационный микроскоп без использования и с использованием НЖК.

На рис. 3 схематично показаны области высушенных капель, которые изучались в ходе работы.

На рис. 4 представлены изображения структуры осадков неосветленных томатных соков прямого отжима (рис. 4, а), восстановленного (рис. 4, б), восстановленного «испорченного» сока (рис. 4, в), полученные без использования НЖК.

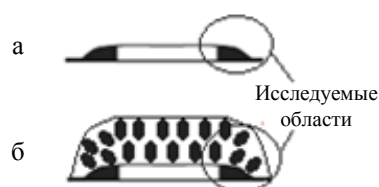


Рис. 3. Профиль высушенной капли (а) и профиль капли, на которую после высыхания был нанесен слой НЖК (б)

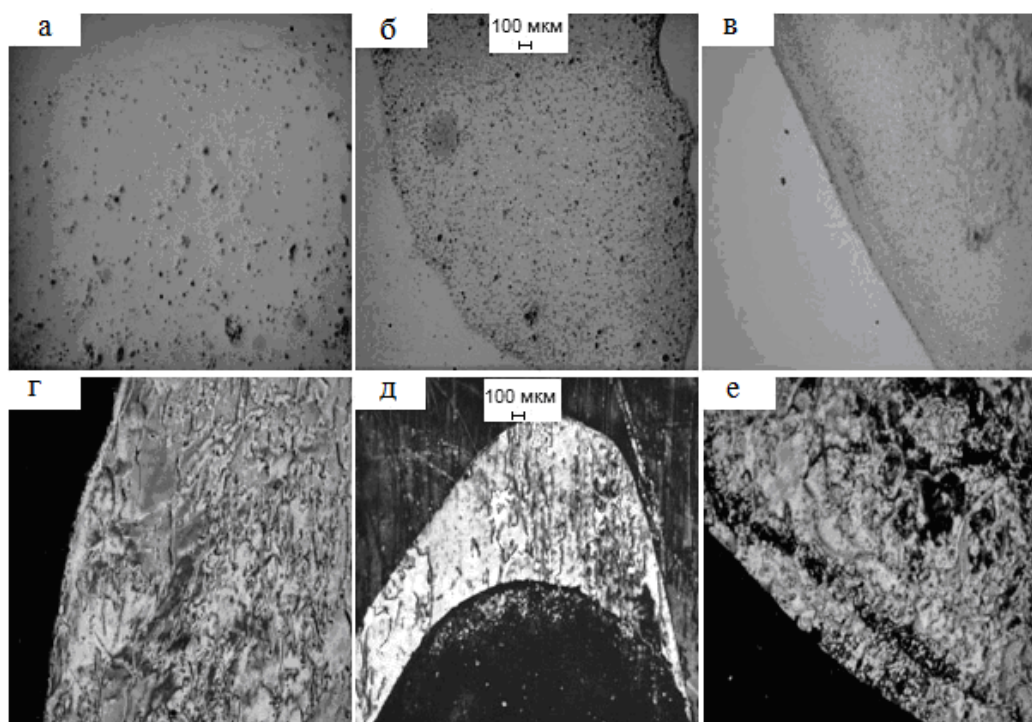


Рис. 4. Изображения структур осадков различных видов неосветленных томатных соков: прямого отжима (а, г), восстановленных (б, д), «испорченных» восстановленных (в, е) полученные без НЖК (а, б, в) и с использованием НЖК (г, д, е). Используемый НЖК – 5ЦБ, $T = 20^{\circ}\text{C}$. Увеличение 10^{\times}

Изображения структур образцов, полученные без использования НЖК, визуально невозможно отличить друг от друга – отсутствуют явные различия в структурах осадков разных образцов, ни у одного из образцов не наблюдаются отложения вблизи границ высохшей капли. Мала контрастность полученных изображений. По данным изображениям невозможно идентифицировать образцы – нельзя ни судить о технологии их производства, ни осуществлять контроль качества продукции.

Если нанести на образцы тонкий слой ЖК, то можно получить о них дополнительную информацию (рис. 4, г, д, е). Для образца 4 сока прямого отжима (рис. 4, г) наблюдается структура осадка, одинаковая во всех областях капли, которая представлена наклонной ориентацией молекул ЖК на поверхности. Отсутствуют отложения по окружности высохшей капли.

При исследовании образца 5 (рис. 4, д) картина существенно изменяется. В центре капли преобладает гомеотропная ориентация молекул ЖК, по краям – наклонная. Наблюдается образование кольца отложений по окружности высохшей капли – так называемый «феномен капли кофе». Причиной этого является ряд сложных процессов, объединяемых понятием «дегидратационная самоорганизация» [8, 9].

Необходимым условием для инициации процессов самоорганизации в высыхающей капле является ее прикрепление к субстрату по границе раздела трех фаз (пиннинг), а также наличие в растворе взвешенных частиц [9]. Если в капле растворены какие-либо вещества или имеются взвеси, то в процессе испарения площадь основания капли остается неизменной, краевой угол уменьшается, внутри капли возникает центробежное течение капиллярной природы, которое выносит на край растворенные вещества или взвешенные частицы [7]. В результате этого образуется кольцо отложений по окружности высохшей капли – «феномен капли кофе» (рис. 5) [8, 9]. Было показано [9], что возникновение капиллярных течений, приводящих к выносу веществ на край капли, является универсальным явлением.

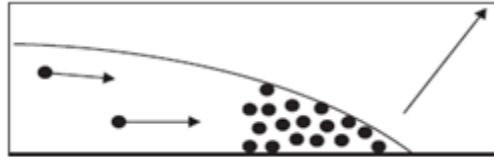


Рис. 5. Схема, иллюстрирующая вынос коллоидных частиц на границу раздела трех фаз центробежным течением [8]

У образца 5 (рис. 4, д) возникновение «феномена капли кофе» можно объяснить наличием в нем взвесей (сок неосветленный), а также добавок, например, соли и сахара (восстановленный) [5]. Из-за наличия взвесей на границу капли выносятся частицы коллоида – области наклонной ориентации ЖК по краям (светло-серая область на рис. 4, д). Структура осадка по краям капли однородна и схожа с той, которая наблюдается у образца 4 по всей площади (рис. 4, г). Примесные частицы (например, соль) остаются в центре капли и на снимке проявляются в виде области гомеотропной ориентации ЖК (черная область на черно-белом изображении – рис. 4, д).

Процессы, вызывающие «эффект капли кофе», изучены лишь приближенно, в основном на базе моделей, учитывающих диффузию компонентов, процессы испарения и вызванные ими капиллярные процессы [10]. Предположительно, отсутствие отложений коллоида по краям у образца 4 вызвано отсутствием примесных компонентов, что, видимо, оказывает влияние на скорость процессов испарения и, как следствие, на капиллярные явления в капле. Наличие примесей также может влиять на диффузию компонентов. По этой причине, несмотря на наличие взвесей, капля распределена однородно по всей площади (в том числе и вблизи границы), что отчетливо видно благодаря использованию НЖК. Данный факт был подтвержден авторами в ходе многочисленных экспериментов, хотя процессы образования отложений коллоида в конкретном случае требуют более детального изучения.

Если образец 5 подвергнуть длительному хранению или нарушить стандартные условия хранения, то однородность структуры исчезнет (рис. 4, е), что можно отчетливо наблюдать, используя НЖК. Также у образца 6 (рис. 4, е) не наблюдается «феномена капли кофе» – области с гомеотропной ориентацией ЖК не сконцентрированы в центре капли, а хаотично распределены по всей площади капли. Возможно, под влиянием ферментов началось спиртовое брожение, которое могло явиться причиной изменения структуры твердых компонентов соков. Может быть, это связано с тем, что жиры и белки (хотя и содержащиеся в очень небольших количествах) вследствие нарушения условий хранения разлагаются с образованием веществ, вызывающих изменения в структуре осадка. Это более отчетливо наблюдается на цветных изображениях.

Предложенный метод визуализации с использованием НЖК позволяет судить об отсутствии, наличии или нарушении «феномена капли кофе», на основании чего можно сделать выводы о наличии в соке примесных компонентов и качестве продукта. По проявлению «феномена капли кофе» также можно судить о наличии коллоидных веществ в растворе, так как данное явление характерно только для растворов со взвесями.

Объектами исследования также стали структуры твердых компонентов других овощных и фруктовых соков. Всего было изучено около 20 образцов соков. При исследовании образцов с большим увеличением стали видны мелкие детали структур, имеющие характерные особенности для каждого образца. Ниже в качестве примеров приведены изображения структур осадков соков овощей (чеснок, картофель – рис. 6, а, б) и фруктов (авокадо, мандарин – рис. 6, в, г).

На изображении структуры чесночного сока наблюдаются ровные, четкие границы, напоминающие растрескавшееся стекло. Структура осадка картофельного сока представляет собой капли сложной конфигурации. Структура твердых компонентов сока мандарина схожа с упорядоченной текстурой мандариновой кожуры. Структура сока авокадо схожа с картофельным соком, но структурные капли в данном случае имеют меньшие размеры. Изображения рассмотренных структур настолько различны, что для их распознавания нет необходимости использовать современные методы оптической обработки изображений.

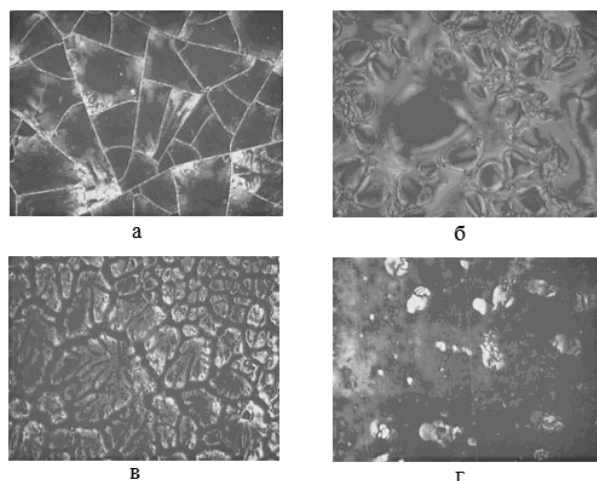


Рис. 6. Изображения структур твердых компонентов различных соков: чеснока (а); картофеля (б); мандарина (в); авокадо (г). Используемый НЖК – МББА:ЭББА, $T = 20^{\circ}\text{C}$. Увеличение $100\times$

Таким образом, метод НЖК дает новую информацию о структурах осадков соков. Различные образцы соков, полученные с использованием разных технологий производства, отличаются структурой, в то время как образцы одинаковых соков, произведенные с использованием одной и той же технологии, имеют схожие структуры, легко идентифицируемые визуально. Структуры твердых компонентов соков, полученных из различных продуктов, также легко различимы. Изученные структуры также отличались по цвету (не отражено на черно-белых изображениях – рис. 4, рис. 6). Цветные изображения структур несут больше информации и улучшают условия анализа образцов по сравнению с черно-белыми изображениями.

Заключение

Предложенный метод наблюдения структуры твердых компонентов растворов и жидкостей в поляризационный микроскоп с использованием тонких слоев нематических жидких кристаллов позволяет получить дополнительную информацию о структуре соков. Становится возможным наблюдение «невидимых» структур образцов, визуализируется распределение компонентов по площади капли, повышается контрастность изображений. Можно судить о технологии их производства и осуществлять объективный контроль качества продукции. В специальных случаях для распознавания изображений структур возможно использование разработанных методов оптической обработки изображений, хотя в общем случае оно не является необходимым, так как различия в структурах осадков соков достаточно очевидны.

Используемый метод представляется новым универсальным инструментом для изучения свойств поверхности и при этом отличается простотой и экспрессностью. Полученные результаты свидетельствуют о высокой чувствительности и пространственном разрешении метода.

Проведенное исследование открывает возможности распространения метода нематических жидких кристаллов на изучение осадков других растворов, используемых в пищевой промышленности, химии, биологии и других областях. На данной стадии метод можно рекомендовать как экспрессный лабораторный метод контроля качества, не требующий специализированного оборудования и контролеров высокой квалификации. Для его более широкого распространения необходимо создание базы данных изображений по структуре различных соков, полученных с использованием описываемого метода.

Литература

1. Томилин М.Г., Невская Г.Е. Фотоника жидких кристаллов. – СПб: Политехника, 2011. – 743 с.
2. Габараев О.Г., Купоросов Ю.И., Томилин М.Г. Применение нематических жидких кристаллов для визуализации структурных дефектов кварцевых резонаторов // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. – 2011. – № 4 (74). – С. 38–43.
3. Tomilin M.G. LC vision in detecting tea structures // Programme and Book of Abstracts «Optics and Laser Applications in Medicine and Environmental Monitoring for Sustainable Development». – University of Cape Coast, Ghana, – 19–24 November, 2007. – P. 81.
4. Томилин М.Г. Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью. – СПб: Политехника, 2001. – 325 с.
5. ГОСТ Р 51398-99. Консервы. Соки, нектары и сокодержущие напитки. Термины и определения. – Введ. 01.01.2001. – М.: Госстандарт России, 2000. – 5 с.

6. ГОСТ 13799-81. Продукция плодовая, ягодная, овощная и грибная консервированная. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение. – Введ. 01.01.1983. – М.: Стандартиформ, 2007. – 10 с.
7. Тарасевич Ю.Ю., Исакова О.П. и др. Влияние режима испарения на пространственное перераспределение компонентов в испаряющейся капле жидкости на твердой горизонтальной подложке // Журнал технической физики. – 2010. – Т. 80. – № 5. – С. 45–53.
8. Popov Y.O. Evaporative deposition patterns: Spatial dimensions of the deposit // Phys. Rev. E. – 2005. – V. 71. – P. 036313-1–036313-17.
9. Deegan R.D. Pattern formation in drying drops // Phys. Rev. E. – 2000. – V. 61. – № 1. – P. 475–485.
10. Тарасевич Ю.Ю., Православнова Д.М. Качественный анализ закономерностей высыхания капли многокомпонентного раствора на твердой подложке // Журнал технической физики. – 2007. – Т. 77. – № 2. – С. 17–21.

Томилин Максим Георгиевич – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, профессор, mgtomilin@mail.ru

Фадеев Иван Владимирович – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, студент, magic-mbllo@rambler.ru