

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИССЛЕДОВАНИЯ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НЕСОРТОВОГО МОЛОКА МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ (ИМПЕДАНСНОЙ) СПЕКТРОСКОПИИ

Н.Г. Крылова,

доцент каф. электроснабжения и электротехники БГАТУ, канд. ф-м. наук, доцент

А.В. Крутов,

доцент каф. электроснабжения и электротехники БГАТУ, канд. техн. наук, доцент

В.А. Ковалев,

доцент каф. электроснабжения и электротехники БГАТУ, канд. техн. наук, доцент

Работа посвящена разработке методов контроля качества молока с использованием импедансной спектроскопии. Проанализированы теоретические модели для нахождения комплексной диэлектрической проницаемости молока в широком диапазоне частот. Рассмотрены эквивалентные схемы замещения измерительной ячейки с несортovým молоком и проведено моделирование отклика электрохимической системы на изменение удельной электропроводности молока. Показано, что многофакторность системы (из-за наличия вкладов поляризации, диффузии, электрохимических реакций) может приводить к слабому изменению импеданса в некоторых частотных диапазонах. Для разработки высокочувствительных электрохимических методов исследования несортového молока необходимо проводить измерения в широком частотном диапазоне.

Ключевые слова: несортовое молоко, диэлектрическая проницаемость, удельная электропроводность, импеданс, релаксация, двойной электрический слой.

The paper is concerned with the development of methods for milk quality control using impedance spectroscopy. The theoretical models for finding the complex dielectric permittivity of milk over a wide range of frequencies are analyzed. The equivalent substitution circuits of the measuring unit with ungraded milk are considered and the modeling of the response of the electrochemical system to changes in the specific electro-conductivity of milk is carried out. It has been shown that the multifactorial character of the system (due to the presence of polarization, diffusion, and electrochemical reaction contributions) can lead to a weak change in impedance in some frequency ranges. For the development of highly sensitive electrochemical methods for testing ungraded milk, the measurements need to be carried out over a wide frequency range.

Key words: ungraded milk, dielectric permittivity, specific electro-conductivity, impedance, relaxation, double electrical layer.

Введение

Методы импедансной (диэлектрической) спектроскопии являются перспективными для анализа комплексного сопротивления различных систем, так как позволяют проводить как поверхностные измерения, так и измерения в объемных образцах [1]. В настоящее время существует много методов оценки качества сельскохозяйственной продукции. У каждого из них есть свои преимущества и недостатки. В последнее время особой популярностью пользуются те методы и технологии, которые одновременно отвечают нескольким критериями:

- удобство и дешевизна в использовании;
- возможность миниатюризации;
- неинвазивность

Импедансная спектроскопия соответствует всем этим критериям [2]. На ее основе можно реализовать простые в использовании, дешевые и эффективные экспресс-методы оценки качества производимой продукции.

В сельскохозяйственной практике импедансные методы могут применяться для детектирования качества мясной и молочной продукции, анализа состояния почвы, семян и древесины [3-8]. Современные достижения в биосенсорике и миниатюризации чиповых устройств (системы «lab-on-a-chip») свидетельствуют о том, что такого типа устройства могут обеспечить микробиологический и молекулярно-биохимический контроль в экспресс-режиме со значительной экономической выгодой [9]. Однако большинство предлагаемых систем все еще требуют раз-

работки технологических решений, конструкционных особенностей, высокоселективных покрытий, а также методов и протоколов работы (в том числе подготовку проб и их очистку) для каждой задачи ввиду сложности комбинированного состава биологических образцов.

Республика Беларусь входит в пятерку ведущих стран мира по экспорту молочной продукции. Объемы производства молока в стране составляют около 9 млн тонн в год. Поэтому обеспечение качества молока является важнейшей задачей, так как от сортности поставляемого на переработку молока зависит качество молочной продукции и доходность отрасли. Молоко по физико-химическим показателям должно соответствовать установленным нормам в соответствии с межгосударственным стандартом: ГОСТ 31449-2013 «Молоко коровье сырое. Технические условия».

Наибольшее влияние на качество молока оказывают различные болезни коров, которые приводят к снижению молочной продуктивности, изменению состава и свойств молока, что уменьшает конкурентоспособность продукции. Ранняя диагностика заболеваний позволяет не допускать их дальнейшего развития и получать высококачественное молоко.

В настоящее время в молочном производстве большое внимание уделяется разработке адаптивных энерго- и ресурсосберегающих технологий на основе автоматизированного мониторинга, важнейшей составляющей которого является экспресс-анализ нарушений функции вымени. Развитие и внедрение импедансных методов и основанных на них нанобиосенсоров перспективно для получения оперативной информации в системах автоматизированного мониторинга качества сельскохозяйственной продукции. Дешевизна, высокая скорость анализа, возможность миниатюризации и автоматизации позволяют интегрировать их в систему автоматизированного доения. В то же время, высокую чувствительность и избирательность метода могут обеспечить – использование высокоселективных биосенсоров (биосенсорика) или измерение импеданса в широком диапазоне частот (импедансная спектроскопия) [9]. Сенсоры первого типа – это высокоселективные биосенсоры для детектирования, как компонентов молока (например, лактоза), так и ряда чужеродных химических и биохимических соединений, токсичных для человека (например, в молоке требуется определять микотоксин, афлотоксин М1, хинолоновые и тетрациклиновые соединения, пероксид водорода и др.) [4; 10-12]. Преимущество метода – простота в использовании и интерпретации полученных результатов. Однако чувствительное покрытие такого биосенсора обычно включает белковые молекулы (иммобилизованные антитела, ферменты), что существенно усложняет технологию производства, повышает технические требования к условиям хранения и использования, значительно увеличивает стоимость анализа.

Метод импедансной спектроскопии, в общем случае, не требует дополнительных меток («label-free»). Комплексная диэлектрическая проницаемость молока на различных частотах определяется поляризацией различных компонентов молока, а, следова-

тельно, различные профили изменения состава молока будут приводить к разному частотному отклику электрохимической системы [13-18]. Применение таких сенсоров может обеспечить экспресс-диагностику отклонения состава молока от нормы вследствие нарушения питания и/или развития заболеваний у животных [13-14], разбавления или загрязнения молока в процессе обработки [15-17]. Так, показано, что емкость двойного электрически заряженного слоя линейно возрастает при разбавлении молока водой [15] и при наличии примеси мыла [16] за счет снижения электрической проводимости. Метод диэлектрической спектроскопии в широком диапазоне частот является перспективным для разработки высокочувствительных автоматизированных систем диагностики субклинического мастита коров [17].

Цель настоящей статьи – дать теоретические предпосылки и векторы развития методов определения комплексной диэлектрической проницаемости несортового молока на основании метода диэлектрической (импедансной) спектроскопии.

Основная часть

Метод импедансной спектроскопии заключается в оценке сопротивления исследуемого образца при наличии возмущающего электрического поля малой амплитуды в зависимости от его частоты. При исследовании импеданса важно учесть приэлектродные процессы, протекающие на границе раздела электрод – исследуемая среда, а также поляризационные процессы содержащихся в ней компонентов.

Диэлектрические свойства жидкостей выражаются комплексной относительной диэлектрической проницаемостью [19-23]

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + j\varepsilon''(\omega) \text{ или}$$

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r + \frac{\gamma}{j\omega\varepsilon_0} = \varepsilon_r - j\frac{\gamma}{\omega\varepsilon_0},$$

где ε_r и ε_r^* – относительная диэлектрическая проницаемость и ее комплексное значение;

ε' и ε'' – вещественная и мнимая составляющие диэлектрической проницаемости, Ф/м;

ω – круговая частота, с⁻¹;

j – мнимая единица;

ε_0 – электрическая постоянная, Ф/м;

γ – удельная проводимость молока, См/м;

Комплексная относительная диэлектрическая проницаемость определяется способностью системы поляризоваться в ответ на внешнее электрическое поле. В эквивалентной схеме замещения релаксационную поляризацию можно учесть, введя понятие удельной комплексной проводимости, \underline{Y}

$$\underline{Y} = \gamma + j\omega\varepsilon_a$$

где ε_a – абсолютная диэлектрическая проницаемость, Ф/м.

Полярные жидкости, такие как вода, одноатомные спирты, а также разведенные растворы полярных жидкостей в неполярных растворителях характеризуются одним временем ориентационной релаксации

и могут быть описаны уравнениями Дебая. Согласно уравнениям Дебая [19]

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{\infty}) \omega \tau}{\varepsilon + \varepsilon_{\infty} \omega^2 \tau^2}, \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}, \quad (1)$$

где ε – предельная высокочастотная диэлектрическая проницаемость, Ф/м;

ε_{∞} – предельная низкочастотная диэлектрическая проницаемость, Ф/м;

τ – время релаксации, с;

$\operatorname{tg} \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь.

Однако большинство полярных жидкостей имеют широкую область дисперсии с несколькими временами релаксации, и для описания дисперсии в таких случаях уравнения Дебая неприменимы. Так, в растворах электролитов дополнительная дисперсия диэлектрической проницаемости обусловлена процессами образования и разрушения ионной атмосферы. В периодических полях увеличение диэлектрической проницаемости, вызванное этим эффектом, определяется величиной дополнительного тока смещения и зависит от асимметрии в распределении зарядов [20].

Для моделирования свойств гетерогенных систем необходимо описывать многорелаксационный процесс, обусловленный наличием нескольких типов диполей. В самом простом случае, когда можно пренебречь кооперативными процессами и рассматривать релаксацию различных типов диполей как независимые релаксационные процессы (случай разбавленных растворов), диэлектрическая проницаемость определяется суммой вкладов каждого типа диполей [19]:

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon - \varepsilon_{\infty}} = \sum_k \frac{C_k}{1 + (\omega \tau_k)^2}, \quad \frac{\varepsilon'' - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon - \varepsilon_{\infty}} = \sum_k \frac{C_k \omega \tau_k}{1 + (\omega \tau_k)^2}, \quad (2)$$

где параметры C_k характеризуют вклад, вносимый каждым независимым релаксационным процессом, и удовлетворяют соотношению: $\sum_k C_k = 1$.

Для каждого i -го процесса время релаксации может быть определено через молекулярные постоянные по формуле:

$$\tau_i = 4\pi a^3 \eta / kT,$$

где a – радиус сферической молекулы, м;

η – вязкость раствора, Па·с;

k – постоянная Больцмана, Дж/К;

T – температура, К.

В электролитах дополнительные вклады в поляризацию будут давать эффект Максвелла-Вагнера, обусловленный накоплением носителей заряда на межфазных границах, и формирование двойного электрически заряженного слоя Гельмгольца, имеющего диффузный характер распределения заряда на границах раздела фаз. Эти эффекты учитываются для системы непроводящих включений в проводящей среде в теории Духина-Шилова [24]. Учет двойного слоя в электролитах приводит к следующему выражению для инкремента диэлектрической проницаемости:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon^* - \varepsilon_1 = \frac{9}{4} p \varepsilon_1 (\kappa a)^2 \frac{(A_1 a_2 - A_2 a_1)(1 + W + W^2)}{A_1^2 (1 + W)^2 + W^2 (A_1 + A_2 W)^2}, \quad (3)$$

где p – объемная доля частиц дисперсной фазы;

κ – обратный дебаевский радиус экранирования, м;

$$W = a/r_0 = a\sqrt{\omega/2D}, \quad D = D^+ D^- (z^+ + z^-) / (z^+ D^+ + z^- D^-);$$

$$a_1 = \alpha^+ (1 - z^- q + \alpha_c^- + q \alpha^-) - \alpha^- (1 + z^+ q + \alpha_c^+ + q \alpha^+);$$

$$A_1 = (z^- - \alpha^-)(1 + z^+ q + \alpha_c^+ + q \alpha^+) +$$

$$+ (z^+ + \alpha^+)(1 - z^- q + \alpha_c^- + q \alpha^-);$$

$$a_2 = \alpha^+ (1 + z^- q + \frac{D}{D^-} \alpha_1^-) - \alpha^- (1 - z^+ q + \frac{D}{D^+} \alpha_1^+);$$

$$A_2 = -(z^- - \alpha^-)(1 + z^+ q + \frac{D}{D^+} \alpha_1^+) -$$

$$-(z^+ + \alpha^+)(1 - z^- q + \frac{D}{D^-} \alpha_1^-);$$

$$q = z^+ z^- (D^- - D^+) / (z^+ D^- + z^- D^+);$$

$$\alpha^{\pm} = \frac{1}{\kappa a} \left[\frac{3}{2} m^{\pm} I_2^{\pm} \mp z^{\pm} I_1^{\pm} \right];$$

$$\alpha_c^{\pm} = \frac{1}{\kappa a} \left[\frac{3}{2} m^{\pm} I_{2c}^{\pm} \mp z^{\pm} I_1^{\pm} \right]; \quad \alpha_1^{\pm} = \frac{z^{\mp}}{\kappa a} [I_1^{\pm} + I_3^{\pm}];$$

$$m^{\pm} = \frac{\varepsilon_0}{6\pi\eta D^{\pm}} \left(\frac{RT}{F} \right)^2;$$

где D^{\pm}, z^{\pm} – коэффициенты диффузии и валентности положительных и отрицательных ионов, составляющих электролит;

$I_1^{\pm}, I_2^{\pm}, I_{2c}^{\pm}, I_3^{\pm}$ – коэффициенты концентрации ионов определяются интегралами для тангенциальных потоков ионов и зависят от граничных условий и распределения концентраций ионов и потенциала в пределах двойного слоя. Вид интегралов приведен в источнике [24];

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

F – число Фарадея, Кл/моль.

Молоко представляет собой сложную многокомпонентную полидисперсную систему. Его основные частицы дисперсной фазы (жир, казеин, молочный сахар) неодинаковы по размеру и находятся в тонкодисперсном состоянии. Молоко содержит также минеральные вещества в виде макро- и микроэлементов. Известно, что жир находится в молоке в виде эмульсии, казеин – в виде коллоидного раствора. Молочный сахар содержится в виде молекулярного водного раствора. В среднем, молоко имеет следующий состав (%) [25]:

– вода – 87,5;

– сухое вещество – 12,5.

В том числе:

молочный жир – 3,8;

белки – 3,3 (казеин – 2,7; альбумин – 0,5; глобулин – 0,1);

молочный сахар – 4,7;

минеральные вещества – 0,7.

На состав молока оказывают влияние многие факторы: порода скота, рацион кормления, стадии лактации, возраст, состояние животного и другие. При воспалительных процессах вымени вследствие нарушения секреции в молоке значительно уменьша-

ется количество лактозы, которая не поступает в готовом виде из крови, а синтезируется в молочной железе. В результате снижается осмотическое давление молока. Для выравнивания осмотического давления, из крови в молоко усиленно начинают диффундировать соли, главным образом, хлористый натрий [26-27]. Изменяется не только качественный состав молока, но и его физико-химические свойства, в частности его электропроводность.

Известно, что удельная электропроводность молока в норме, в среднем, составляет 0,46-0,59 См/м и обусловлена ионами Cl^- , Na^+ , K^+ . Электрически заряженные белки (казеин, альбумин, глобулин) и покрытые белковой оболочкой шарики жира тормозят подвижность ионов, уменьшая электропроводность молока. Электропроводность значительно изменяется при различных заболеваниях животных, а также в зависимости от лактационного периода, типа используемых кормов. В частности, показано, что в маститном молоке повышается удельная электропроводность, вплоть до 1,3 См/м, что обусловлено увеличением содержания ионов хлора и натрия [17].

Наибольшие изменения на субклинической стадии регистрируются в числе соматических клеток, ионном составе (удельной проводимости) и в составе белковой фракции.

В таблице 1 представлены основные компоненты и параметры молока, изменения в которых ассоциированы с развитием мастита.

Таблица 1. Изменение состава молока коров, больных маститом [27]

Компоненты и параметры молока	Здоровые животные	Субклинический мастит	Клинический мастит
Соматические клетки (10^5 клеток в мл)	<2	3-5	>5
Жирность (%)	4,32	4,31	4,08
Белки (%)	3,30	3,34	3,70
Казеин	2,70	2,55	2,25
Белок молочной сыворотки	0,84	1,13	1,35
Сухие обезжиренные вещества (%)	9,73	9,61	9,35
Альбумин	0,17	0,24	0,37
Лактоза (%)	4,84	4,71	4,41
pH	6,61	6,63	6,80
Проводимость (мСм/см)	5,90	6,01	7,21
Cl^-	0,09	0,13	0,16
Na^+	0,05	0,09	0,11
K^+	0,18	0,16	0,13

Изменения состава молока, полученного от больных маститом коров, его электропроводности, кислотности и вязкости будут приводить к изменению частотной зависимости импеданса молока. При высоких частотах приложенного электрического поля, когда поле меняется значительно быстрее, чем ориентация диполей белковых молекул, содержащихся в молоке, величина импеданса будет определяться только ионной составляющей. На частотах выше 1 МГц клетки не препятствуют прохождению тока и не вносят вклад в общий импеданс, а на частотах выше 1 ГГц свойства системы полностью определя-

ются проводящими свойствами раствора [2]. Поэтому при высоких частотах остаточные сопротивления соответствуют сопротивлению объема среды (раствора) между электродами.

В настоящее время для экспресс-диагностики субклинического мастита у коров по изменению электропроводности молока используется кондуктометрический метод. Среди несомненных достоинств кондуктометрического метода можно выделить: высокую чувствительность (нижняя граница определяемых содержаний ионов солей $10^{-4} - 10^{-5}$ моль/л), простоту методик, доступность аппаратуры, возможность титрования мутных, окрашенных, непрозрачных растворов. В то же время недостатком данного метода является значительно меньшая чувствительность по сравнению со стандартным микроскопическим методом измерения числа соматических клеток в молоке. Кроме того, электропроводность молока может естественно варьироваться в зависимости от лактационного периода, породы животных и других факторов, влияющих на состав и кислотность молока.

Комплексная диэлектрическая проницаемость молока на различных частотах определяется поляризацией компонентов молока, а, следовательно, различные профили изменения состава молока будут приводить к разному частотному отклику электрохимической системы.

В простейшем случае учет поляризационных эффектов компонентов молока на основании уравнения Дебая (1) приводит к зависимости мнимой части импеданса ϵ'' от действительной ϵ' (диаграмма Коула-Коула) в виде полуокружности с центром на оси абсцисс на расстоянии $(\epsilon + \epsilon_\infty)/2$ от начала координат и с радиусом $(\epsilon - \epsilon_\infty)/2$. Диаграммы Коул-Коула, получаемые в эксперименте, для сложных гетерогенных систем существенно отклоняются от полуокружности. Для таких систем время релаксации перестает быть дискретной величиной, а описывается некоторым распределением около своего среднего значения. Угол, на который полуокружность Коул-Коул диаграммы молока опускается под ось абсцисс, прямо связан с шириной распределения времени релаксации и является важным параметром при обработке экспериментальных данных. Дуга может искажаться за счет релаксационных процессов, среднее время релаксации которых существенно (на 2 и более порядка) отличается от характерного для данной полуокружности. Так, характерные времена релаксации для клеток составляют порядка 10^{-5} с, белков и шариков жира – $10^{-7} - 10^{-6}$ с.

Рост числа соматических клеток в молоке обусловлен в первую очередь накоплением лейкоцитов (нейтрофилов, макрофагов), которые в процессе фагоцитоза генерируют активные формы кислорода, что

может приводить к усилению окислительно-восстановительных и электрохимических реакций в приэлектродной области сенсора. Диффузионные процессы и протекающие электрохимические реакции будут приводить к дополнительному искривлению и перекрытию окружностей в экспериментальных спектрах. Моделирование и подбор наиболее точной эквивалентной электрической схемы необходимы для корректного анализа получаемых экспериментальных данных.

В работе [17] показано, что экспериментальные данные хорошо описываются эмпирической 6-ти параметрической формулой

$$\underline{Z}(j\omega) = K \frac{(1 + j\omega / z_1)^{\alpha_1} (1 + j\omega / z_2)^{\alpha_2}}{(j\omega)^\beta},$$

где \underline{Z} – импеданс молока;

$K, z_1, z_2, \alpha_1, \alpha_2, \beta$ – параметры модели.

Величины коэффициентов β и z_2 зависят от кислотности молока, содержания белков, жиров и кальция; коэффициент α_2 определяется только содержанием сахара.

Изменения в кислотности, вязкости, содержании жира, количестве ферментов (каталаза, липаза) в молоке, полученном от больных маститом коров, будут приводить к изменению зависимости импеданса молока от частоты.

При моделировании диэлектрических свойств молока предпочтительнее основываться на модели Духина-Шилова (3), рассматривая в качестве непроводящих включений шарики жира, которые погружены в проводящую среду. В первом приближении можно пренебречь фракцией глобулярных белков и соматических клеток, и рассматривать в качестве полярной среды солевой раствор водной фазы молока. Так как для молока на стадии субклинического мастита характерны изменения не только в ионной, но и в белковой и клеточной фракциях, то выбранная модель не может быть ограничена одним релаксационным процессом. Простой учет релаксации белков и соматических клеток можно выполнить на основании формул (2), добавив соответствующие слагаемые к результирующей диэлектрической проницаемости, найденной по формуле (3). Для более точного описания необходимо использовать, так называемые, дробно-степенные модели (fractional models), такие, как распределение Девидсона-Коула и формула Гаврильяка-Негами [19].

Основными элементами эквивалентных схем за-

мещения компонентов молока в импедансных моделях выступают резисторы и электрические емкости. Импеданс резистора имеет только вещественную составляющую, которая частотно независима и характеризует величину тепловых потерь в исследуемом образце. Емкость – реактивный элемент. В схеме она означает отрицательное значение мнимой составляющей импеданса и с увеличением частоты она пропорционально частоте уменьшается.

Моделирование импеданса молока методом эквивалентных электрических схем сводится к своеобразной электрохимической ячейке, подобной плоскому конденсатору. Комплексная емкость конденсатора \underline{C} :

$$\underline{C} = \frac{\varepsilon_0 S}{\int_0^d \frac{dx}{\varepsilon_r^*(x)}},$$

где S – площадь электродов ячейки, м²;

d – межэлектродное расстояние, м.

Комплексная входная проводимость измерительной ячейки:

$$\underline{Y}_{вх} = j\omega \underline{C} = \frac{\gamma S}{d} + j\omega \frac{\varepsilon_a S}{d} = g + jb,$$

где g, b – активная и реактивная составляющие проводимости, См.

Известно, что на границе раздела электрод – исследуемая среда образуется двойной электрический слой, обладающий значительной емкостью. Для модели Дебая эквивалентная схема представляет собой параллельное соединение емкостного и резистивного элементов. Простая эквивалентная электрическая схема электрохимической ячейки с молоком [15] параллельно с емкостью двойного электрического слоя C , формирующегося на границе с электродом, включает резистор R (характеризует активную составляющую проводимости молока) и емкость C_1 , обусловленную поляризацией белковых молекул и жировой фракции (рис. 1а). Импеданс такой цепи выражается формулой:

$$\underline{Z} = Z' - jZ'' = \frac{C_1^2 R}{C^2 C_1^2 R^2 \omega^2 + (C + C_1)^2} - j \frac{(C C_1^2 R^2 \omega^2 + C + C_1)}{C^2 C_1^2 R^2 \omega^3 + \omega(C + C_1)^2}. \quad (4)$$

Диаграмма Коул-Коула для этой цепи имеет вид слабо искаженной полуокружности (рис. 2а).

Чтобы смоделировать диффузионные процессы,

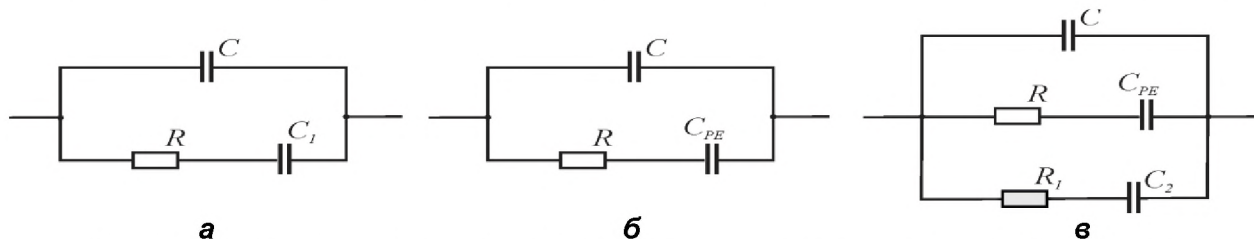


Рисунок 1. Варианты эквивалентных электрических схем электрохимической ячейки с молоком:

а – простая эквивалентная схема молока; б – схема с учетом диффузии (с элементом постоянной фазы); в – схема с учетом диффузии и протекающей электрохимической реакции

требуется последовательно с резистивным элементом включить элемент постоянной фазы (C_{PE}) [15] или элемент Варбурга, как показано на рис. 1б. Импеданс элемента с постоянной фазой определяется выраже-

$$\underline{Z}_{C_{PE}} = \frac{1}{A(j\omega)^n},$$

где A – константа, показатель степени n определяет фазовый сдвиг и лежит в диапазоне от 0 до 1.

Тогда импеданс ячейки может быть представлен в следующем виде:

$$\underline{Z} = \frac{1 + RA(j\omega)^n}{j\omega C + A(j\omega)^n(1 + j\omega CR)}. \quad (5)$$

Наличие элемента постоянной фазы описывает диффузию жировых шариков и соматических клеток в приэлектродной области сенсора. Для описания протекающих на поверхности электрохимических реакций могут быть использованы – модель Максвелла или лестничные модели [28], выражаемые в виде цепной дроби, число звеньев в которой варьируется в зависимости от протекающих электрохимических реакций. Для нашего рассмотрения ограничимся дополнительной RC -цепочкой, как показано на рисунке 1в. Импеданс такой электрической цепи определяется формулой:

$$\underline{Z} = \left[(1 + jC_2R_1\omega)(1 + AR(j\omega)^n) \right] \times \\ \times \left[A(j\omega)^n(CR\omega(C_2R_1\omega - j) - jC_1\omega(R + R_1) + \omega(CC_2R_1\omega - j(C + C_2))) \right]^{-1}. \quad (6)$$

Соответствующая диаграмма Коул-Коула представлена на рисунке 2в.

На основании полученных формул (4)-(6) была

проведена оценка величины изменения импеданса при 10 %-м повышении удельной проводимости молока. Результаты моделирования представлены на рисунке 2. Как видно из сравнения сплошных и пунктирных кривых, наибольшие изменения импеданса регистрируются в низкочастотной области, в то же время наличие сложных многорелаксационных процессов поляризации, диффузии и электрохимических реакций может приводить к нивелированию эффектов проводимости в некоторых частотных областях.

Из результатов моделирования можно сделать вывод о том, что для развития высокочувствительных электрохимических методов диагностики mastitis на субклинических стадиях необходимо проводить измерения в достаточно широком диапазоне частот, так как многофакторность системы может проявляться в слабом отклике или его отсутствии при некоторых частотах.

Заключение

Анализ подходов к теоретическому моделированию диэлектрических свойств гетерогенных жидких сред показал, что наиболее подходящей моделью поляризации молока является модель Духина-Шилова, учитывающая диффузное распределение заряда двойного электрически заряженного слоя Гельмгольца. Учет релаксации белков и соматических клеток предложено выполнять как вклады в комплексную диэлектрическую проницаемость независимых релаксационных процессов.

На основании метода эквивалентных электрических схем проведено математическое моделирование процессов изменения электрофизических характеристик несортного молока в широком частотном диапазоне. Показано, что наличие диффузии и электрохимических реакций, обусловленных наличием в молоке соматических клеток и белковой фракции, могут

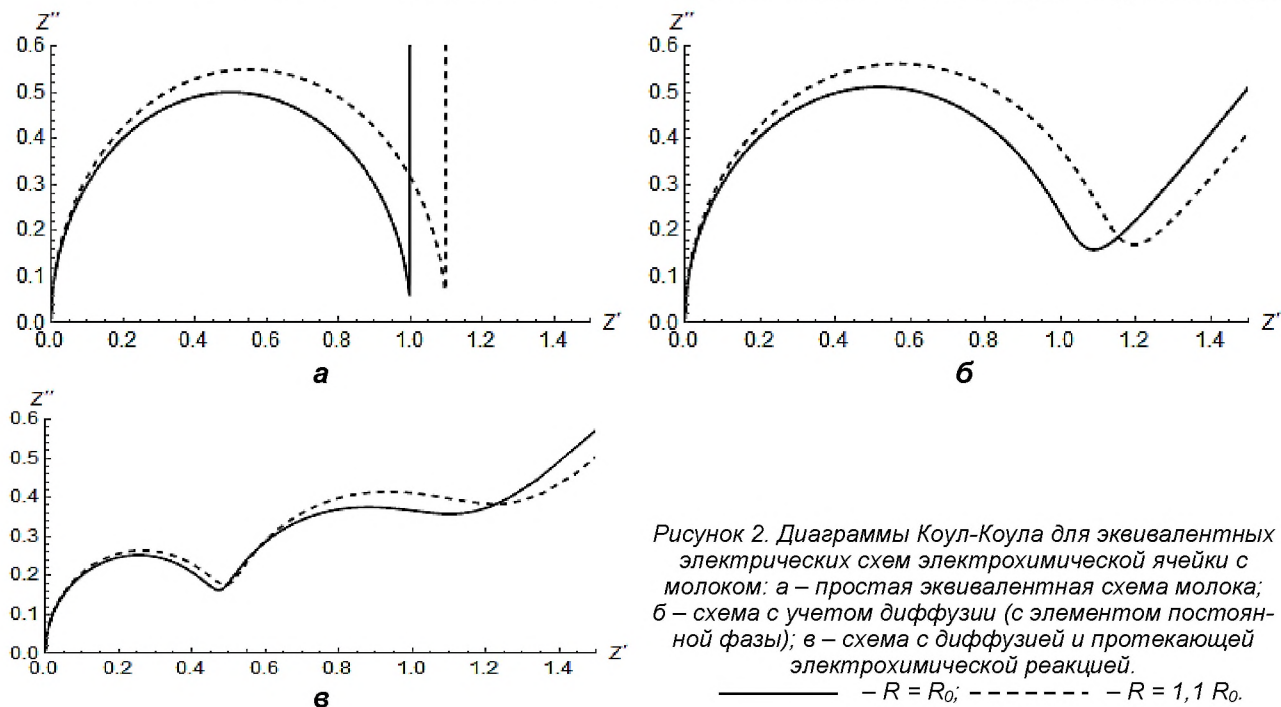


Рисунок 2. Диаграммы Коул-Коула для эквивалентных электрических схем электрохимической ячейки с молоком: а – простая эквивалентная схема молока; б – схема с учетом диффузии (с элементом постоянной фазы); в – схема с диффузией и протекающей электрохимической реакцией.
————— $- R = R_0$; - - - - - $- R = 1,1 R_0$.

приводить к отсутствию отклика системы на некоторых частотах. Полученные результаты позволяют учесть возможные ошибки при разработке электрохимических датчиков мониторинга качества молока.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Impedance Spectroscopy and Biosensing / O. Pänke [et al.] // *Advanced Biochemistry Engineering*. – 2008. – Vol. 109. – P. 195-237.

2. Bioimpedance Spectroscopy / B. Klösgen [et al.] // *BetaSys: Systems Biology of Regulated Exocytosis in Pancreatic β -Cells* / B. Boß-Bavnbeek [et al.]; red. S. Choiudg. – New York: Springer Publishing Company. – 2011. – Vol. 2. – P. 241-271.

3. Electrical impedance spectroscopy for quality assessment of meat and fish: a review on basic principles, measurement methods, and recent advances / X. Zhao [et al.] // *Hindawi Journal of Food Quality* – 2017. – Vol. 2017. – Article ID 6370739.

4. Paniel, N. Development of an electrochemical biosensor for the detection of aflatoxin M1 in milk / N. Paniel, A. Radoi, J.-L. Marty // *Sensors*. – 2010. – Vol. 10. – P. 9439-9448.

5. Таран, Е.Н. Контроль жирности молока в системе автоматизированного мониторинга молочной фермы: дис. ... канд. техн. наук: 05.20.02 / Е.Н. Таран. – Зерноград, 2011. – 167 с.

6. Perspective electrochemical sensors for soil quality assessment / Md. A. Ali [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2020. – Vol. 167. – Article 037550.

7. Jocsak, I. Electrical impedance measurement on plants: a review with some insights to other fields / I. Jocsak, G. Vegvari, E. Vozary // *Theor. Exp. Plant Physiol.* – 2019. – Vol. 31. – P. 359-375.

8. Ковалев, А.В. Диэлектрическая фурье-спектроскопия в оценке состояния деревьев в очагах массового размножения короедов / А.В. Ковалев, R. Jakuš, Е.Н. Пальникова, В.Г. Суховольский // *Хвойные boreальной зоны*. – 2016. – Т. XXXIV. – № 1-2. – С. 44-51.

9. Biosensors for on-farm diagnosis of mastitis. / S.A.M. Martins [et al.] // *Front. Bioeng. Biotechnol.* – 2019. – Vol. 7. – Article 186.

10. Emerging Electrochemical Sensors for Real-Time Detection of Tetracyclines in Milk / M.R. Raykova [et al.] // *Biosensors* – 2021. – Vol. 11. – P. 232.

11. 9 Barry, S. Electrochemical nanosensors: advances and applications / S. Barry, A. O’Riordan // *Reports in Electrochemistry*. – 2016. – Vol. 6. – P. 1-14.

12. Zhu, Z. Recent developments on rapid detection of main constituents in milk: a review / Z. Zhu, W. Guo // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. – 2020. – DOI: 10.1080/10408398.2020.1731417.

13. 11 Mastitis detection: current trends and future perspectives / C. Viguier [et al.] // *Trends Biotechnol.* – 2009. – Vol. 27. – P. 486-493.

14. 12 Rapid diagnostic device for mastitis based on electrochemical detection of superoxide produced from neutrophils in fresh milk / K. Okada [et al.] // *IEEE SENSORS 2009 Conference*. – 2009. – P. 1772-1775.

15. Abdelkafi, A. Impedance investigation of milk dilution / A. Abdelkafi, P. Büschel, A. Fendri, O. Kanoun // *Proc. AMA Sensor and Test*. – May 2015. – P. 156-159.

16. Das, C. On-chip detection and quantification of soap as an adulterant in milk employing electrical impedance spectroscopy / C. Das, S. Chakraborty, A. Karmakar and S. Chattopadhyay // *Int. Symposium on Devices, Circuits and Systems (ISDCS)*, 2018. – P. 1-4. Doi: 10.1109/ISDCS.2018.8379634.

17. Lopes, A.M. Milk characterization using electrical impedance spectroscopy and fractional models / A.M. Lopes, J. A. T. Machado, E. Ramalho, V. Silva // *Food Anal. Methods*. – 2018. – Vol. 11. – P. 901-912.

18. Oshima, M. Empirical formula for correcting electrical conductivity values of milk in relation to temperature / M. Oshima // *Jpn. J. Zootech. Sci.* – 1978. – Vol. 49. – № 3. – P. 180-188.

19. Гусев, Ю.А. Основы диэлектрической спектроскопии: учеб. пособие / Ю.А. Гусев. – Казань: КГУ, 2008. – 112 с.

20. Методы измерения в электрохимии / Под ред. Э. Егера и А. Залкинда. – М.: Мир, 1977. – Т. 2. – 577 с.

21. Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов [и др.]. – М.: Наука, 1991. – 328 с.

22. Macdonald, J.R. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications / J.R. Macdonald ; ed. E. Barsoukov. – 2nd ed. – New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc., 2005. – 595 p.

23. The Impedance Measurement Handbook: A Guide to Measurement Technology and Techniques. – Agilent Technologies Co. Ltd., 2006. – 126 p.

24. Духин, С.С. Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах / С.С. Духин, В.Н. Шилов – Киев: Наукова думка, 1972. – 206 с.

25. Богатова, О.В. Химия и физика молока: учеб. пособие / О.В. Богатова, Н.Г. Догарева. – Оренбург: ОГУ, 2004. – 137 с.

26. Бактериальный мастит у коров / А.И. Краевский [и др.]. – Сумы: Сумский Национальный аграрный ун-т, 2014. – 215 с.

27. Alhussien, M.N. Milk somatic cells, factors influencing their release, future prospects, and practical utility in dairy animals: An overview. *Veterinary World*, EISSN: 2231-0916 / M.N. Alhussien, A.K. Dang. – May 2011. – Vol. 11. – P. 562-577.

28. Импедансная спектроскопия: теория и применение: учеб. пособие / Ю.В. Емельянова [и др.]; под общ. ред. Е.С. Буяновой / Министерство образования и науки Рос. Федерации; Уральский федер. ун-т. – Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2017. – 156 с.

ПОСТУПИЛА В РЕДАКЦИЮ 17.07.2023