

ELŻBIETA PŁOCHARSKA-JANKOWSKA, MARIA SZPAKOWSKA

MOŻLIWOŚĆ ZASTOSOWANIA OSCYLATORA ZAWIERAJĄCEGO KATIONOWY SURFAKTANT DO ROZPOZNAWANIA CZĄSTECZEK SUBSTANCJI SMAKOWYCH

Streszczenie

Zbadano wpływ substancji wywołujących wrażenia smakowe na przebieg oscylacji różnicy potencjału elektrochemicznego w oscylatorze z grubowarstwową membraną ciekłą, zawierającym kationowy surfaktant. Wyniki przeanalizowano sporządzając histogramy obrazujące zależność między częstotliwością a liczbą pików występujących na krzywych oscylacyjnych. Stwierdzono, że otrzymane charakterystyki oscylacyjne różnią się od siebie w zależności od rodzaju substancji odpowiedzialnej za wrażenia smakowe, należącej do jednego z czterech podstawowych rodzajów smaku (słodki, kwaśny, słony, gorzki).

Słowa kluczowe: oscylatory z membraną ciekłą, ciekłe membrany, oscylacje, surfaktant kationowy.

Wstęp

Sensor chemiczny jest urządzeniem przetwarzającym informację chemiczną na sygnał użyteczny analitycznie (elektryczny, optyczny lub akustyczny). Zaawansowane są prace dotyczące sensorów zapachu zwanych elektronicznym nosem, które znalazły już wiele zastosowań, m.in. w analizie żywności, medycynie oraz monitoringu zanieczyszczeń środowiska [1]. Badania nad sensorami smaku są znacznie mniej zaawansowane.

Jednym z takich urządzeń jest potencjometryczny sensor smaku, w przypadku którego pomiar odbywa się za pomocą elektrod z membraną lipidowo-polimerową [2, 6]. Za pomocą tego sensora przeanalizowano smak różnych produktów żywnościowych m.in. różnych gatunków kawy, herbaty i piwa [6]. W literaturze opisano również sensory smaku oparte na technice voltametrii pulsowej oraz metodach impedancyjnych [7, 8]. Ciągłe jednak poszukuje się sensorów smaku, które powinny charakteryzować się odpowiednią zdolnością rozróżniania smaków, powtarzalnością i trwałością.

Do rozpoznawania cząsteczek substancji odpowiedzialnych za wrażenia smakowe wykorzystane mogą być również oscylatory z grubowarstwową membraną ciekłą [4, 5, 9, 10]. Są to układy składające się z trzech faz: dwóch faz wodnych (donorowej i akceptorowej) rozdzielonych fazą organiczną (membraną). Fazę donorową układu stanowi wodny roztwór substancji powierzchniowo czynnej i alkoholu, natomiast w fazie akceptorowej znajduje się wodny roztwór substancji wywołującej wrażenie smakowe. Po obu stronach membrany ciekłej wytwarza się różnica potencjału elektrochemicznego oscylacyjnie zmieniająca się w czasie. Może być ona mierzona za pomocą czułego miliwoltomierza po umieszczeniu elektrod chlorosrebrnych w fazach wodnych układu.

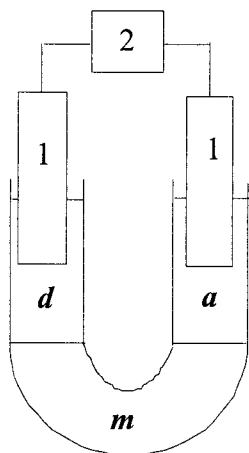
Dotychczas wykazano, że rodzaj substancji smakowej znajdującej się w fazie akceptorowej ma wpływ na przebieg krzywych oscylacyjnych w układach zawierających anionowy surfaktant [10]. W przypadku układów zawierających kationowy surfaktant przeanalizowano wpływ rodzaju cukru rozpuszczonego w fazie akceptorowej na przebieg oscylacji potencjału elektrochemicznego [9]. W innej pracy sugerowano, że struktura cząsteczek substancji smakowych wpływa na przebieg oscylacji potencjału elektrochemicznego [3]. Należy podsumować, że jak dotąd zbyt mało jest prac badawczych pozwalających na stwierdzenie, że oscylatory z membraną ciekłą mogą stanowić podstawę działania sensora smaku.

Celem pracy było zbadanie wpływu podstawowych substancji odpowiedzialnych za cztery rodzaje smaków na krzywe oscylacyjne układu zawierającego kationowy surfaktant, chlorek benzylodimetylotetradecyloamoniowy (BDMTAC). Przedyskutowano również możliwość zastosowania takiego układu do rozróżniania cząsteczek odpowiedzialnych za smak.

Materialy i metody badań

W niniejszej pracy zbadano oscylatory membranowe, w których w fazie donorowej rozpuszczony był surfaktant kationowy, BDMTAC, w mieszaninie alkohol etylowy – woda, natomiast w fazie akceptorowej znajdował się roztwór wodny substancji smakowej. Membranę stanowił roztwór kwasu pikrynowego w nitrometanie. Pomiary prowadzono w termostатовanej U – rurce ($T = 25 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$) o średnicy 12 mm (rys. 1), w której umieszczono fazę organiczną, a następnie powoli wprowadzono dwie fazy wodne: donorową i akceptorową. Początkowy skład poszczególnych faz oscylatora był następujący:

- faza donorowa (4 ml): BDMTAC ($5 \cdot 10^{-3}$ M) w mieszaninie etanol (1,5 M) – woda;
- membrana ciekła (5 ml): kwas pikrynowy ($1,5 \cdot 10^{-3}$ M) w nitrometanie;
- faza akceptorowa (4 ml): wodny roztwór substancji smakowej (0,05 M lub 0,1 M).



Rys. 1. Schemat układu badawczego; d – faza donorowa, a – faza akceptorowa, m – membrana ciekła; 1 – elektrody chlorosrebrne, 2 – miliwoltomierz kontrolowany komputerem.

Fig. 1. Diagram of liquid membrane oscillator: d- aqueous donor phase; m – liquid membrane; a – aqueous acceptor phase; 1 – Ag/AgCl/Cl⁻ electrodes, 2 – computer-aided millivoltmeter.

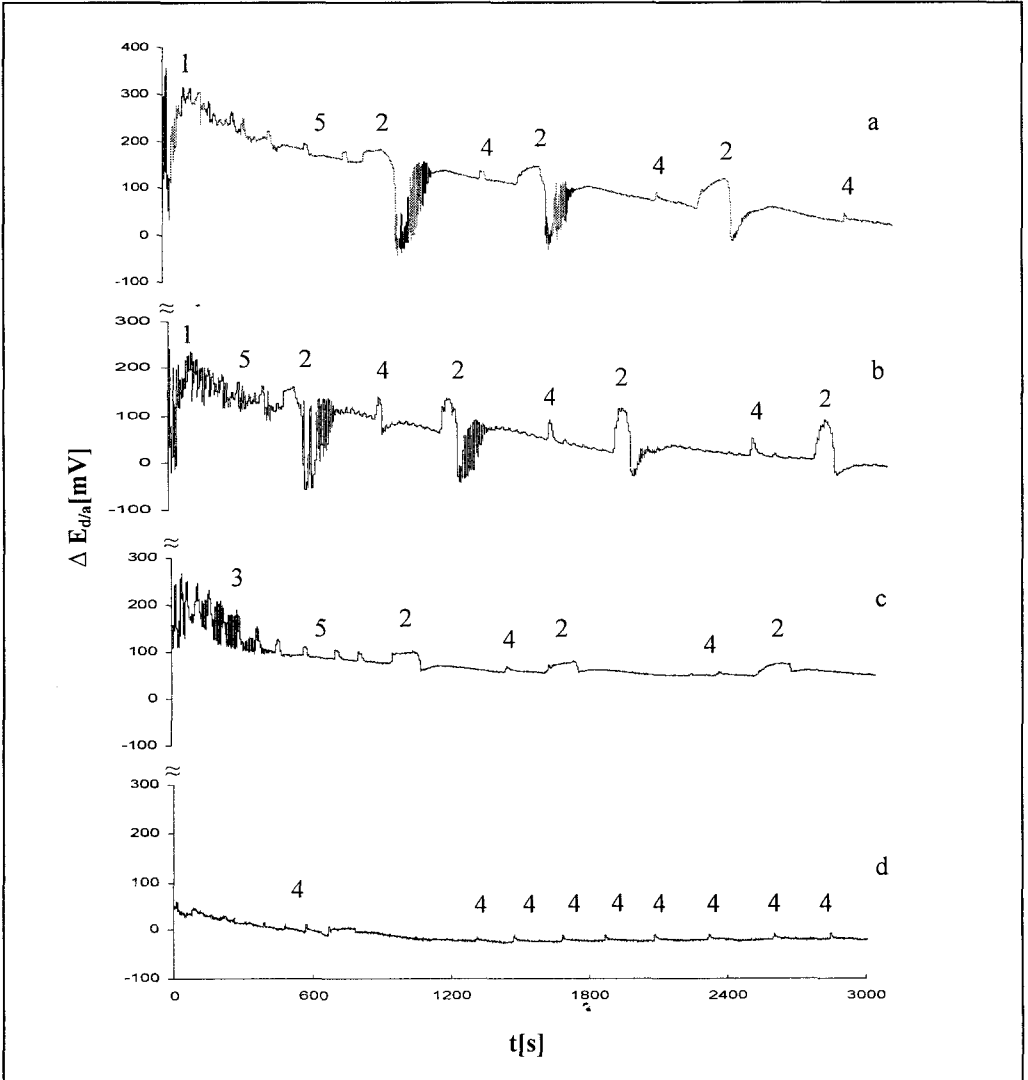
Różnice potencjałów elektrochemicznych między fazami wodnymi ($\Delta E_{d/a}$) mierzono przy zastosowaniu elektrod chlorosrebrnych podłączonych do skomputeryzowanego układu miliwoltomierza sprzężonego z kartą graficzną. Częstość pomiaru wynosiła $4s^{-1}$. Krzywe oscylacji różnicy potencjału elektrochemicznego każdego układu wykonano co najmniej 4-krotnie. Otrzymywano krzywe podobne do siebie, zgodnie z chaotycznymi właściwościami badanych układów. Na podstawie uzyskanych krzywych oscylacyjnych sporządzano histogramy za pomocą pakietu MS Office 2000.

Wyniki i dyskusja

Wpływ rodzaju substancji smakowej na przebieg charakterystyk oscylacyjnych oscylatora z grubowarstwową membraną ciekłą zawierającego BDMTAC przedstawiono na rys. 2. Oscylacje rozpoczynały się natychmiast po naniesieniu faz

wodnych. Przeanalizowano przebiegi krzywych oscylacyjnych wyodrębniając 5 typów pików. W przypadku układu zawierającego sacharozę lub kwas octowy w fazie akceptorowej, na krzywych oscylacyjnych bezpośrednio po rozpoczęciu pomiarów zaobserwowano intensywne, nieregularne piki oznaczone nr 1. Stwierdzono również, że na wszystkich uzyskanych krzywych oscylacyjnych (rys. 2a, b, c) z wyjątkiem krzywej otrzymanej w obecności chlorowodoru chininy w fazie akceptorowej (rys. 2d), po pewnym czasie występują szerokie piki wykazujące często strukturę subtelną (nr 2). Amplituda tych pików jest duża w obecności sacharozy (124–221 mV, rys. 2a) oraz kwasu octowego (117–213 mV, rys. 2b).

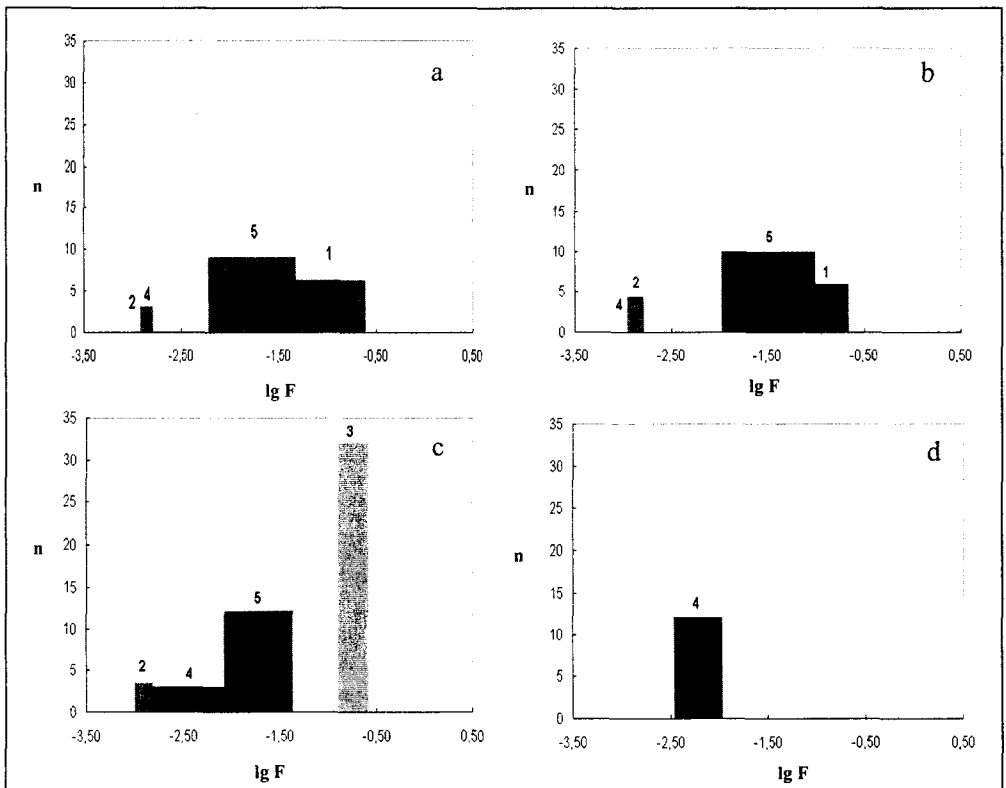
Uzyskane krzywe oscylacyjne różnią się pod względem rodzaju i liczby poszczególnych pików. Charakteryzują się one również różnymi wartościami początkowej różnicy potencjału elektrochemicznego, $\Delta E_{d/a}^0$, które maleją w następującym szeregu: $\Delta E_{d/a}^0$ (sacharoza) > $\Delta E_{d/a}^0$ (kwas octowy) > $\Delta E_{d/a}^0$ (chlorek sodu) > $\Delta E_{d/a}^0$ (chlorowodorek chininy).



Rys. 2. Krzywe oscylacyjne oscylatora z membraną ciekłą o składzie: faza donorowa: BDMTAC ($5 \cdot 10^{-3}$ M) w mieszaninie etanol (1,5 M) – woda; membrana: kwas pikrynowy ($1,5 \cdot 10^{-3}$ M) w nitrometanie; faza akceptorowa: roztwór wodny substancji smakowej: a) sacharoza (0,1 M), b) kwas octowy (0,1 M), c) chlorek sodu (0,1 M), d) chlorowodorek chininy (0,05 M).

Fig. 2. Oscillation curves of a liquid membrane oscillator with nitromethane consisting of: a) BDMTAC ($5 \cdot 10^{-3}$ M) donor phase in a mixture of ethanol (1.5 M) and water, membrane made up of a ($1.5 \cdot 10^{-3}$ M) picric acid in nitromethane; and an aqueous acceptor phase: a) sucrose (0.1 M), b) acetic acid (0.1 M), c) sodium chloride (0.1 M), d) quinine hydrochloride (0.05 M).

Znajomość początkowych wartości potencjału elektrochemicznego jest jednak niewystarczająca, gdyż nie pozwala na jednoznaczne rozróżnienie substancji smakowych znajdujących się w fazie akceptorowej układu. W celu ilościowej interpretacji uzyskanych wyników, charakterystyki oscylacyjne opracowano w postaci histogramów, czyli zależności uwzględniających liczbę danych typów pików (n) od wyrażonej w skali logarytmicznej częstotliwości (F) pojawiania się ich na krzywych oscylacyjnych (rys. 3). Częstotliwość pojawiania się pików zmienia się w czasie. Szerokość prostokątów obrazuje zakres częstotliwości pojawiania się danego pików: im szerszy prostokąt tym pojawianie jest bardziej nieregularne.



Rys. 3. Histogramy układów zawierających: a) sacharozę, b) kwas octowy, c) chlorek sodu, d) chlorowodorek chininy w fazie akceptorowej.

Fig 3. Histograms of systems containing: a) sucrose; b) acetic acid; c) sodium chloride; and d) quinine hydrochloride in the acceptor phase.

Histogramy układów zawierających w fazie akceptorowej substancje smakowe należące do czterech rodzajów (smak słodki, słony, kwaśny i gorzki) różnią się od siebie. Piki nr 3 obserwuje się tylko w przypadku charakterystyki oscylacyjnej uży-

skanej, gdy w fazie akceptorowej układu znajdował się chlorek sodu. Na wszystkich analizowanych krzywych występują piki nr 4. Zaobserwowano, że w przypadku chlorowodoru chininy przebieg różnicy oscylacji potencjału elektrochemicznego zasadniczo różni się od krzywych oscylacyjnych pozostałych substancji smakowych. W tym przypadku obserwuje się regularne występowanie tylko jednego typu piku (nr 4). Stwierdzono, że analiza uzyskanych wyników za pomocą histogramów pozwoliła na rozróżnienie substancji odpowiedzialnych za wrażenia smakowe znajdujących się w fazie akceptorowej układu.

Prowadzone są dalsze prace związane z czułością oscylatorów z kationowym surfaktantem (BDMTAC) na różne stężenia tych substancji. Planuje się również zbadanie wpływu innych substancji smakowych należących do czterech podstawowych klas smaku na krzywe oscylacyjne.

Wnioski

1. Krzywe oscylacyjne układów zawierających substancje smakowe, należące do czterech rodzajów smaku (słodki, kwaśny, słony, gorzki) różnią się zasadniczo, w szczególności w przypadku układu zawierającego substancję gorzką.
2. Histogramy wyrażające zależność pomiędzy częstotliwością danych pików i ich liczbą są różne w przypadku układów zawierających substancje smakowe należące do czterech podstawowych rodzajów smaku.
3. Na podstawie otrzymanych wyników nie można jednoznacznie stwierdzić czy układy oscylacyjne nadają się do rozpoznawania cząsteczek substancji odpowiedzialnych za wrażenia smakowe.

Literatura

- [1] Chmielewski J., Koziół J.: Electronic nose and its applications, Proceedings of the 13th IGWT Symposium 'Commodity Science in Global Quality Perspective', Maribor, 2001, 1, 555-559
- [2] Haya Shi K., Yamanaka M., Toko K., Yamafuji K.: Multichannel taste sensor using lipid membranes, *Sensors Actuators*, 1990, **B2**, 205-213
- [3] Show P., Coddington J.M.: Possible prediction of taste quality using a liquid membrane, *Biophys. Chem.*, 1995, **55**, 209-213
- [4] Szpakowska M., Czaplicka I., Magnuszewska A., B. Nagy O.: On the possibility of using liquid membrane oscillators as a taste sensor, Proceedings of the 13th IGWT Symposium 'Commodity Science in Global Quality Perspective', Maribor, 2001, 1, 757-761
- [5] Szpakowska M., Czaplicka I., Szwacki J., B. Nagy O.: Oscillatory phenomena in systems with bulk liquid membranes, *Chem. Pap.*, 2000, **56**, 20-23
- [6] Toko K.: A taste sensor. *Meas. Sci. Technol.*, 1998, **9**, 1919-1936
- [7] Toko K., Akiyana M., Chishaki H., Ezaki S., Toyota T., Yamafuji K.: Detection of taste substances using impedance change in lipid/polymer membranes, *Sensors Mater.*, 1997, **9**, 321-329
- [8] Winquist F., Krantz – Rülcker C., Wide P., Lundström I.: Monitoring of freshness of milk by electronic tongue on the basis of voltammetry, *Meas. Sci. Technol.*, 1998, **9**, 1937-1946

- [9] Yoshikawa K., Omochi T., Matsubara Y.: Chemoreception of sugars by an excitable liquid membrane, *Biophys. Chem.*, 1986, **23**, 211-214
- [10] Yoshikawa K., Shoji M., Nakata S., Maeda S., Kawakami H.: An excitable liquid membrane possibly mimicking the sensing mechanism of taste, *Langmuir*, 1988, **4**, 759-762.

ON THE POSSIBILITY OF USING AN OSCILLATOR WITH A CATIONIC SURFACTANT TO IDENTIFY MOLECULES OF TASTE SUBSTANCES

S u m m a r y

In this paper, it was investigated an impact of taste inducing substances on the oscillation progress of electrochemical potential difference in a liquid membrane oscillator containing cationic surfactant. While analyzing the results obtained, there were applied histograms showing a correlation between the frequency and the number of peaks appearing on the oscillation curves. It was stated that the oscillation characteristics of systems with taste substances belonging to four basic taste classes (sweetness, sourness, saltiness, and bitterness) significantly differ from each other. The final conclusion is that the taste inducing substances have different impact on the oscillation characteristics depending on the taste class (one of four basic taste classes: sweetness, sourness, saltiness, and bitterness) they belong to.

Key words: liquid membrane oscillator, liquid membranes, oscillations, cationic surfactant. ☒