

УДК 53.087.92
PACS number(s): 47.80

ІНТЕЛЕКТУАЛЬНА СИСТЕМА КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ ЗЕРНА: ПЕРСПЕКТИВИ І ШЛЯХИ ЗАСТОСУВАННЯ

П. Болтовець, Ю. Шварц, Б. Снопок

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАНУ
просп. Науки, 41, 03028 Київ, Україна
e-mail:pboltovec@mail.ru*

Термометричні та п'єзоелектричні резонансні методи є найперспективнішими для створення масивів фізичних перетворювачів, на поверхні яких сформовані тонкоплівкові чутливі архітектури з рецепторними центрами різноманітної природи. Інтелектуальна система активного моніторингу стану зерна та зернопродуктів "GRAINOSE" поєднує модуль активної термометрії та блок хімічного аналізу на основі сенсорного масиву п'єзокварцових резонаторів. Проведені дослідження з використанням розробленого лабораторного прототипу дали змогу успішно класифікувати три типи зерна та наявність активізації мікрофлори у випадку його зволоження. Визначення кінетичних особливостей цього процесу та наявність біохімічних маркерів дозволить проводити експрес-ідентифікацію збудників процесу розвитку мікрофлори і вогнища самозігрівання в зерновій масі. Використання безконтактного газоаналітичного способу значно підвищує ефективність контролю за зерном, що зберігається.

Ключові слова: активна термометрія, передавачі температури, п'єзокварцові резонатори.

Проблема контролю якості зерна на різних стадіях його зберігання є однією з ключових для аграрного сектора економіки різних країн світу, зокрема, України. Ураження зернопродуктів різноманітною мікрофлорою є одним з основних чинників, що призводить до зниження якості зерна і зумовлює необхідність як його експрес-аналізу, так і моніторингу великих обсягів протягом знаходження у сховищах. Фізико-хімічні й біохімічні процеси, які супроводжують розвиток потенційно патогенної мікрофлори в зерновій масі, супроводжуються як виділенням тепла так і специфічних молекулярних компонент (які є продуктами метаболізму відповідних збудників) в навколишнє газове середовище. Найбільш поширеним підходом для визначення наявності процесів ненормативного росту мікрофлори при зберіганні зерна в елеваторах, є пошук ділянок самозігрівання зернової маси [1]. Вчасно, на початковій стадії, не виявлений процес самозігрівання зерна спричинює не тільки до зниження його якісних показників, але й до суттєвого підвищення температури зерна (понад 35°C) у зоні вогнища самозігрівання та накопичення токсинів різноманітного типу [2]. За цих умов пошук нових підходів щодо виявлення ділянок з підвищеною біохімічною активністю та виявлення домінуючої в них мікрофлори є, безумовно, вкрай актуальним. Одним зі шляхів вирішення цього

завдання є застосування інтелектуальних систем діагностики на основі сенсорних масивів, що поєднані з процедурами розпізнавання образів та базами даних еталонних образів об'єкта моніторингу в різноманітних умовах [3-TSF 2002]. У випадку зерна комбінація термометричних [4-Shwartz ref] та п'єзоелектричних методів [5-SQO 2004] є найперспективнішим для розробки таких масивів фізичних перетворювачів, які забезпечують створення компактних аналізаторів (або розподільних систем контролю з можливістю дистанційного керування) на основі систем активної термометрії та багатofакторного газового аналізу.

Інтелектуальна система активного моніторингу стану зерна та зернопродуктів "GRAINOSE", яка розроблена в Інституті фізики напівпровідників ім.В.Є. Лашкарьова НАН України, поєднує модуль активної термометрії (масив розподільних передавачів температури з системою формування температурного профілю) та блок-хімічного аналізу на основі сенсорного масиву п'єзокварцових резонаторів типу "електронний ніс". "GRAINOSE" є новим поколінням чутливих та селективних засобів контролю забруднення сільськогосподарської продукції домішками органічних речовин, у тому числі продуктами метаболізму патогенних мікроорганізмів. Основні елементи системи та загальний вигляд приладу показано на рис. 1.



Рис. 1. Загальний вигляд приладу (а) та блок-схема системи "GRAINOSE" (б)

Основою методів активної термометрії з системою розподільних передавачів температури в об'ємі проби є принцип унікальності рішень рівняння теплопровідності і суперпозиції теплових полів у просторово-часовому континуумі для заданої конфігурації системи. Це забезпечує формування унікального для цього класу зразків розподілу залежних від часу температурних градієнтів у заданій геометрії вимірювальної системи, і в кінцевому підсумку, розподілу температури в об'ємі проби. Отож, використання багатоточкового моніторингу гетерогенних зразків зерна дає змогу виділити характерний саме для нього температурний профіль і, використовуючи оптимальну процедуру параметризації відгуків фізичних перетворювачів сформувати найінформативніший образ системи, – це дасть змогу класифікувати пробу відповідно до її характерних ознак (наявність – відсутність зараження тощо) і, використовуючи системи розпізнавання образів, ідентифікувати пробу відповідно до еталонних зразків.

Враховуючи той факт, що стаціонарний розподіл температури у замкненій системі не містить суттєвої інформації щодо специфічних характеристик проби, для аналізу було обрано кінетичний режим вимірювання, оскільки динамічна поведінка системи істотно залежить саме від фізико-хімічних параметрів гетерогенного середовища проби. Справді, просторово-часовий розподіл температури, визначається як процесом

перенесення тепла (теплопровідність), так і здатністю системи до його акумуляції (теплоємність). Очевидно, що дисперсність зразка, особливості на границі зерен, наявність вологи чи джерел термічної активності (синтез білка) створюватимуть унікальні особливості системи в цілому.

Процеси перенесення в гетерогенних системах з системою міжелементних бар'єрів – яка б не була їхня фізична природа – можуть бути описані на основі стохастичного підходу, що враховує просторову неоднорідність системи. Виразом таких особливостей у кінетичному сенсі є прояв неекспоненційних релаксаційних залежностей типу розтягнутої експоненти [6S&A 2005]:

$$T = T_0 \cdot (1 - \exp(-t/\tau))^\beta \quad (1)$$

Параметр β характеризує розподіл висот бар'єрів i , відповідно, домінуючий механізм процесу, τ – константа швидкості підвищення температури.

Проведені дослідження з використанням системи "GRAINOSE" дали змогу успішно класифікувати три типи зерна (пшениця, жито та овес). З показаних на рис. 2 графіків видно, що безпосереднє використання кінетичних залежностей зміни температури зразків зерна недостатньо інформує, оскільки залежності досить подібні. Водночас, використання параметрів β і τ , отриманих апроксимацією експериментальних залежностей рівняння (1) дозволяє адекватно класифікувати всі зразки.

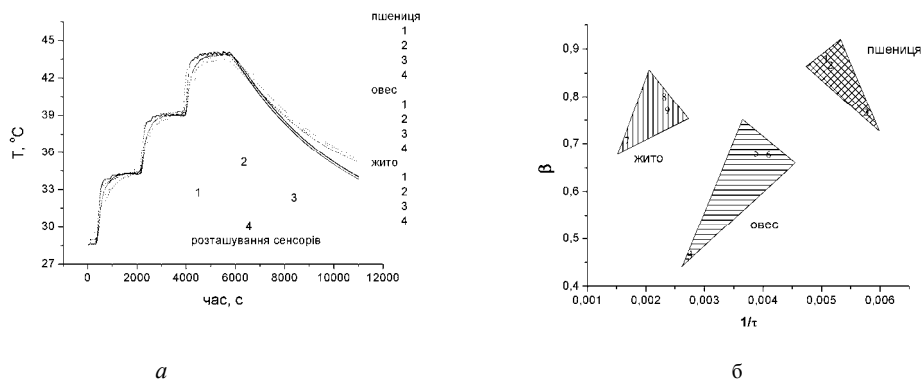


Рис. 2. Кінетичні залежності (а) зміни температури сенсорів при встановленні температури нагрівача 35/40/45 °С. Класифікація зразків (б) зразків зерна в системі координат $\beta - \tau$

Проведені дослідження зерна різного ступеня зволоженості (i – експозиція зразків на ніч у вологій камері (герметично закритий ексикатор з наливою на дно водою); ii – експозиція попередньо змочених у воді зразків на ніч у вологій камері; iii – експозиція зразків, залитих водою, на три ночі у вологій камері) дають підстави стверджувати, що температурний профіль зерна залежить від ступеня його зволоженості, що і зумовлює дискримінацію еталонного зерна і зерна, в якому почалися процеси розвитку потенційно патогенної мікрофлори (рис. 3)

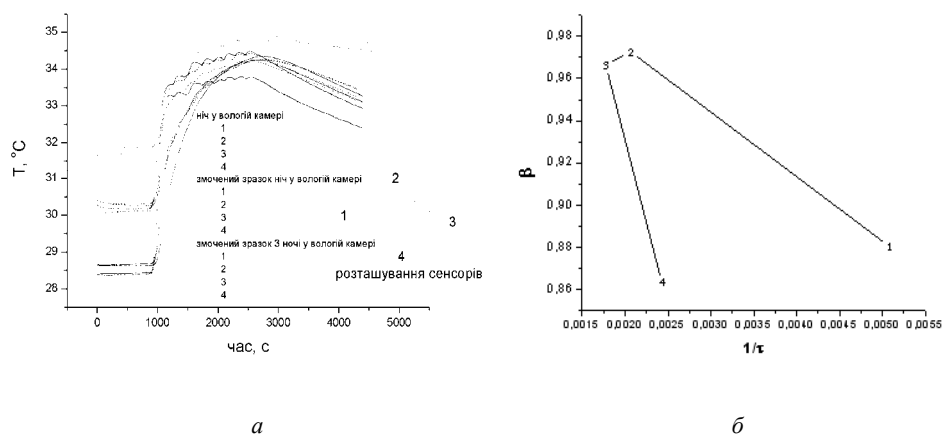


Рис. 3. Кінетичні залежності (а) зміни температури сенсорів під час визначення температури нагрівача 35°C для зразків зерна з різним рівнем зволоження. Зміна параметрів координат β і τ для різних ступенів зволоження зерна: 1 – інтактне зерно; 2 – ніч у вологій камері; 3 – змочений зразок – ніч у вологій камері; 4 – змочений зразок – три ночі у вологій камері

Щоб показати зміни газового складу зразків у різних умовах зберігання [7] було досліджено зразки зерна пшениці в сухому стані, витриманого у вологій камері протягом ночі. Дослідження проводили для двох температурних діапазонів – $+20\dots+30^\circ\text{C}$ та $+30\dots+40^\circ\text{C}$ з подальшим охолодженням. Перед кожною зміною температури через камеру пропускали аргон для очищення сенсорних елементів від залишків фізсорбованих молекул.

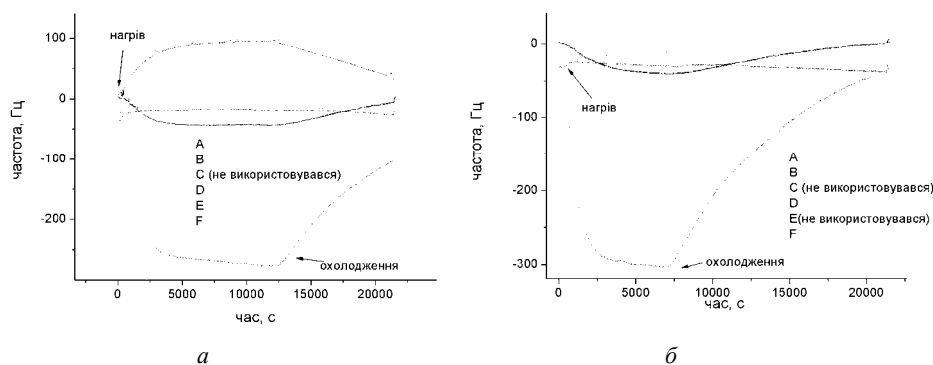


Рис. 4. Дослідження газової фази сухого (а) та зволоженого (б) зерна. Сенсори: А – $\text{C}[6]\text{A}$ каліксарен, В – кальцеїн, С – $\text{H}_2\text{TТА}$ – дибензотетразаанулен, D – H_2Pc – фталоцианін, Е – порфірин, F – PbPc – фталоцианін свинцю

Дані, наведені на рис. 4, свідчать про можливість використання сенсорних масивів акустичних перетворювачів в умовах зміни температурного профілю для визначення особливостей гетерогенних зразків зерна. Наприклад, показано, що досліджувані покриття мають неоднакову чутливість до зміни газової фази над поверхнею зерна. Зокрема, найбільший відгук у розглянутих випадках показав сенсор з покриттям

кальцеїну (відгуки від 100 до 300 Гц). В межах 50 Гц спостерігалися зміни для сенсора з С[6]А каліксареном. Варто зазначити, що в обох серіях експериментів більші відгуки спостерігалися в температурному діапазоні +30...+40°C. Істотним є те, що виявлено різницю в поведінці сенсорів залежно від того, сухий чи вологий зразок досліджувався. Показано, що як для температурного діапазону +20...+30 °С так і для температурного діапазону +30...+ 40 °С відгуки на зразок, витриманий у вологій камері, значно більші. Крім того, різняться і кінетика процесу – у випадку вологого зерна характерний час росту сигналу зменшується.

Виявлені закономірності свідчать про те, що кінетичні особливості виходу специфічних газоподібних органічних молекул у надзерновий простір залежать від особливостей процесу розвитку мікрофлори тощо. Встановлення кінетичних особливостей цього процесу та наявність біохімічних маркерів дасть змоги проводити експрес-ідентифікацію збудників процесу розвитку мікрофлори і вогнища самозігрівання в зерновій масі.

Використання безконтактного газоаналітичного способу (у відібраній пробі) значно підвищує ефективність контролю за зерном, що зберігається. У разі виявлення відхилень щодо еталонних зразків в пробах зерна співробітники виробничо-технічної лабораторії зможуть надійно встановлювати стадію самозігрівання та його причини й вчасно вживати необхідних заходів щодо подальшої обробки й зберігання зерна.

Робота була виконана за часткової фінансової підтримки Національної Академії наук України (проект 1.3.5 та 25) та міжнародної програми INTAS.

1. *Козаков Е.Д.* Методы определения качества зерна. М.: Колос, 1987. 287 с.
2. Федоренко В.С. Система термоконтроля в силосах элеватора // Комбикорма. 2003. № 8.
3. *Snopok B.A., Kruglenko I.V.* Multisensor systems for chemical analysis: state-of-the-art in electronic nose technology and new trends in machine olfaction // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 418. P. 21–41.
4. *Шварц Ю. М., Иващенко А. Н., Шварц М. М.* и др. Метрологическое обеспечение диодной термометрии // *Приборы*. 2007. Т. 86. № 8. С. 7–11.
5. *Kruglenko I.V., Snopok B.A., Shirshov Yu.M., Rowell F. J.* Multisensor systems for gas analysis: optimization of the array for the classification of the pharmaceutical products // *Semicond. Phys., Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2004. Vol. 7. N 2. P. 207–216.
6. *Snopok B.A., Kruglenko I.V.* Nonexponential relaxations in sensor arrays: forecasting strategy for electronic nose performance. *Sensors and Actuators B: Chem.* 2005. Vol. 106. № 1. P. 101–113.
7. *Olsson J., Borjesson T., Lundstedt T., Schnurer J.* Volatiles for mycological quality grading of barley grains: determinations using gas chromatography–mass spectrometry and electronic nose // *International J. of Food Microbiol.* 2000. Vol. 59. P. 167–178.

**INTELLECTUAL SYSTEM OF THE CORN QUALITY CONTROL:
PERSPECTIVES AND APPLICATIONS****P. Boltovets, Yu. Schwarts, B. Snopok**

*V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences
41 Prospect Nauki, 03028 Kyiv, Ukraine
e-mail: pboltovec@mail.ru*

Thermometric and piezoelectric resonans methods are the most perspective for the creation of the physical transducers with the thin-film sensitive architectures with different receptor centers at their surface. The intellectual system "GRAINOSE" for the active monitoring of the corn and corn products joins the modul of the active thermometry and the block of the chemical analysis on the base of the sensor array of the piezo quartz resonators. The testing experiments allowed to classify three types of corn and the presence of the microflora activation in the case of wetting. The determination of the kinetic features of this process will allow to carry out the express identification of the micro flora expression agents and loci of the self-heating in the corn mass. The use of the non-invasive gas analytic method considerably raises the effectiveness of the storing corn control.

Key words: active thermometry, temperature detectors, piezo quartz resonators.

**ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНАЯ СИСТЕМА КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ЗЕРНА:
ПЕРСПЕКТИВЫ И ПУТИ ПРИМЕНЕНИЯ****П. Болтовец, Ю. Шварц, Б. Снопок**

*Институт физики полупроводников им. В.Е.Лашкарева НАНУ
просп. Науки, 41, 03028 Киев
e-mail: pboltovec@mail.ru*

Термометрические и пьезоэлектрические резонансные методы являются наиболее перспективными для создания массивов физических преобразователей, на поверхности которых сформированы тонкопленочные чувствительные архитектуры с рецепторными центрами разнообразной природы. Интеллектуальная система активного мониторинга состояния зерна и зернопродуктов "GRAINOSE" совмещает модуль активной термометрии и блок химического анализа на основе сенсорного массива пьезокварцевых резонаторов. Проведенные исследования с использованием разработанного лабораторного прототипа позволили успешно классифицировать три типа зерна и наличие активизации микрофлоры в случае его увлажнения. Определение кинетических особенностей этого процесса и наличие биохимических маркеров позволит проводить экспресс идентификацию возбудителей процесса развития микрофлоры и очага самосогревания в зерновой массе. Использование бесконтактного газоаналитического способа значительно повышает эффективность контроля за хранением зерна.

Ключевые слова: активная термометрия, датчики температуры, пьезокварцевые резонаторы.

Стаття надійшла до редколегії 17.09.2008

Прийнята до друку 20.07.2009