

УДК 546.422.8

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОШКЕ МОЛОКА И ОЦЕНКА ИХ ВЛИЯНИЯ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Т.Н.Гуничева, Г.В.Пашкова, А.Л.Финкельштейн
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1А
tng@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 7 февраля 2006 г.

Обсуждены результаты изучения распределений элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Zr в излучателях из порошков молока. Оценено влияние флюктуаций биоорганического состава на интенсивность аналитического сигнала при РФА порошков молока.

Гуничева Татьяна Николаевна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: недеструктивный РФА компонентов окружающей среды, качество экогеоаналитических данных.

Автор более 180 научных работ.

Пашкова Галина Валерьевна – аспирант, ст. лаборант-исследователь лаборатории рентгеновских методов анализа Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: недеструктивный РФА биологических материалов растительного и животного происхождения.

Автор 8 публикаций.

Финкельштейн Александр Львович – заведующий лабораторией рентгеновских методов анализа ИГХ СО РАН, кандидат технических наук.

Область научных интересов: рентгено-спектральный анализ горных пород и других природных и техногенных сред, взаимодействие рентгеновского излучения с веществом.

Автор более 80 научных работ.

Введение

Содержания воды, белков, жиров, углеводов, минеральных веществ, витаминов, обуславливающих своеобразие биохимического состава и физических свойств молока, варьируют в нем в значительных пределах. По данным [1] сумма содержаний неорганических компонентов в коровьем молоке изменяется в пределах 0,6–0,8% мас. и напрямую зависит от окружающей среды (состава почвы, воды, атмосферы), времени года, рациона кормления животного, его породы, физиологических особенностей, а также от условий обработки и хранения молока. Поэтому количественный и элементный состав молока всё чаще начинает использоваться как в качестве биомонитора при оценке экологической ситуации и мониторинге окружающей среды, так и при оценке пищевой и биологической ценности молока.

Основным ограничением инструментальных методов (атомно-абсорбционного, масс спектрального с индуктивно связанный плазмой) при анализе продуктов, основанных на молоке, является необходимость озления для разрушения органической составляющей материалов. Поэтому ценность методик анализа, в которых исходное состояние проб претерпевает минимальное изменение, неизбежно возрастает. В рамках рен-

ттенофлуоресцентного метода основу таких методик составляет вариант недеструктивного РФА. В работе [2], с целью разработки методики недеструктивного рентгенофлуоресцентного анализа порошков сухого молока, выбраны и обоснованы условия прессования без связки излучателей массой, не превышающей 2 г, оценены погрешности пробоподготовки $S_{\text{пп}}$. Установлено, что для порошка сухого молока с содержанием молочного жира менее 10% (1,3% жира в исходном молоке) для элементов Na, Mg, P, S, K, Ca, Ni, Rb и Sr погрешности $S_{\text{пп}}$ незначимы на фоне погрешностей воспроизводимости измерений, для элементов Al, Si, Cl, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn - значительно ее превышают. Высказано предположение, что для последних элементов на величину $S_{\text{пп}}$ влияет неравномерность распределения элементов в порошке молока, обусловленная множественностью форм соединений минеральных элементов и органической составляющей [1, 3, 4], а также недостаточной дисперсностью порошков молока и присутствием конгломератов жира, прежде всего из-за использования несовершенного способа измельчения. Следует отметить, что публикации

по изучению распределений элементов в молоке и молочных продуктах начали появляться совсем недавно [5], после разработки инструментальных методов, способных решать подобные задачи.

Цель настоящей работы состояла в изучении распределений элементов в порошке молока, необходимых для разработки модели порошка молока, требуемой для расчета интенсивности аналитического сигнала при РФА. Изучены распределения элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Zr в излучателях, масса которых не превышает 2 г.

Эксперимент

Интенсивности излучений аналитических линий и фона измеряли на рентгеновском спектрометре с волновой дисперсией S4 Pioneer фирмы Bruker (Германия) в вакуумном режиме. Использовалась рентгеновская трубка с Rh - анодом. Ве-окном толщиной 0,0075 см и углами падения первичного и отбора вторичного излучения, равными 63° и 45°, соответственно. Условия возбуждения и регистрации рентгеновской флуоресценции суммированы в табл. I.

Таблица 1

Условия возбуждения и регистрации рентгеновской флуоресценции в спектрометре S4 Pioneer

Элемент	Положение измерения 2θ °			Кристалл	Детектор	Время (с)	kV	mA	Коллиматор (°)
	Кα ₁	фон							
Na	24,90	23,87	25,89	OVO-55	ПС	100	30	40	0,46
Mg	20,58	-	21,96	OVO-55	ПС	30	30	40	0,46
Al	144,61	-	145,82	PET	ПС	60	30	40	0,23
Si	108,99	-	109,78	PET	ПС	30	30	40	0,23
P	89,43	-	91,40	PET	ПС	10	30	40	0,46
S	75,75	74,77	-	PET	ПС	10	30	40	0,46
Cl	65,41	-	66,87	PET	ПС	10	30	40	0,46
K	136,67	-	139,54	LiF(200)	ПС	10	30	40	0,46
Ca	113,11	-	115,17	LiF(200)	ПС	10	30	40	0,46
Mn	62,97	62,26	63,72	LiF(200)	ПС	30	50	40	0,23
Fe	57,52	-	58,28	LiF(200)	ПС	30	50	40	0,23
Ni	48,66	48,17	49,08	LiF(200)	CC	30	50	40	0,23
Cu	45,04	44,40	45,71	LiF(200)	CC	30	50	40	0,23
Zn	41,75	40,98	42,53	LiF(200)	CC	30	50	40	0,23
Rb	26,61	26,08	27,23	LiF(200)	CC	30	50	40	0,23
Sr	25,14	24,61	25,62	LiF(200)	CC	30	50	40	0,23
Zr	22,51	21,74	23,21	LiF(200)	CC	30	50	40	0,23
Rh	18,47	-	-	LiF(200)	CC	10	50	40	0,23

Примечание: прочерк – фон не измерялся

Для изучения распределений элементов на излучатель помещали спрессованную из микрокристаллической целлюлозы (SigmaCell

Cellulose, S5504, Type 50) маску (толщиной 3 мм) с отверстием диаметром 1 см. Вращая маску по поверхности излучателя, измеряли интенсивно-

сти излучений аналитических линий изучаемых элементов от разных участков поверхности излучателя. На рис. 1 серым цветом показан излучатель, а белым - участки диаметром 1 см, для которых последовательно измеряли интенсивности флуоресценции.

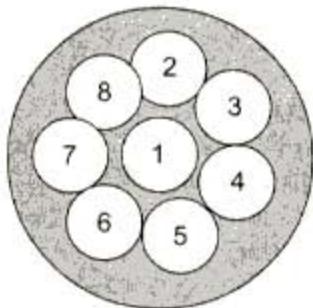


Рис.1. Поверхность излучателя из порошка молока с выделенными для измерения областями

В итоге были выделены 8 не перекрывающихся площадей. Чтобы исключить вклад флуоресценции деталей прибора в интенсивности флуоресценции элементов, для которых излучающий слой не является неопределенно толстым, с тыльной поверхности излучателя помещалась такая же, но монолитная маска. В табл. 2 для излучателей из целлюлозы (МКЦ) и стандартного образца молока IAEA-153 [6] приведены интенсивности излучения аналитических линий элементов, для которых чистые интенсивности превышают измеренный рядом с линией фон по 3σ -критерию. Они дают представление о возможном вкладе со стороны подложки. Паспортные значения концентраций для IAEA-153 [6] позволяют грубо оценить концентрации приведенных элементов в МКЦ.

Таблица 2
Интенсивности аналитических линий для излучателей
МКЦ и IAEA-153

Элемент	Интенсивность, кИмп/с		С, мг/кг IAEA - 153 [6]
	МКЦ	IAEA - 153	
Mn	0,007	0,003	0,19
Fe	0,942	0,493	2,53
Ni	0,284	0,200	-
Cu	1,577	1,286	0,57

Изучение выполнено на порошках молока, отличающихся способом обработки, измельчения, хранения и биоорганическим составом. В качестве объектов исследования использовали стандартный образец IAEA-153 порошка молока, порошок измельченной до пудры молочной лепешки домашнего изготовления, привезенной из Монголии (МЛДИ), а также порошки обезжиренного и жирного молока (около 30 % молочного

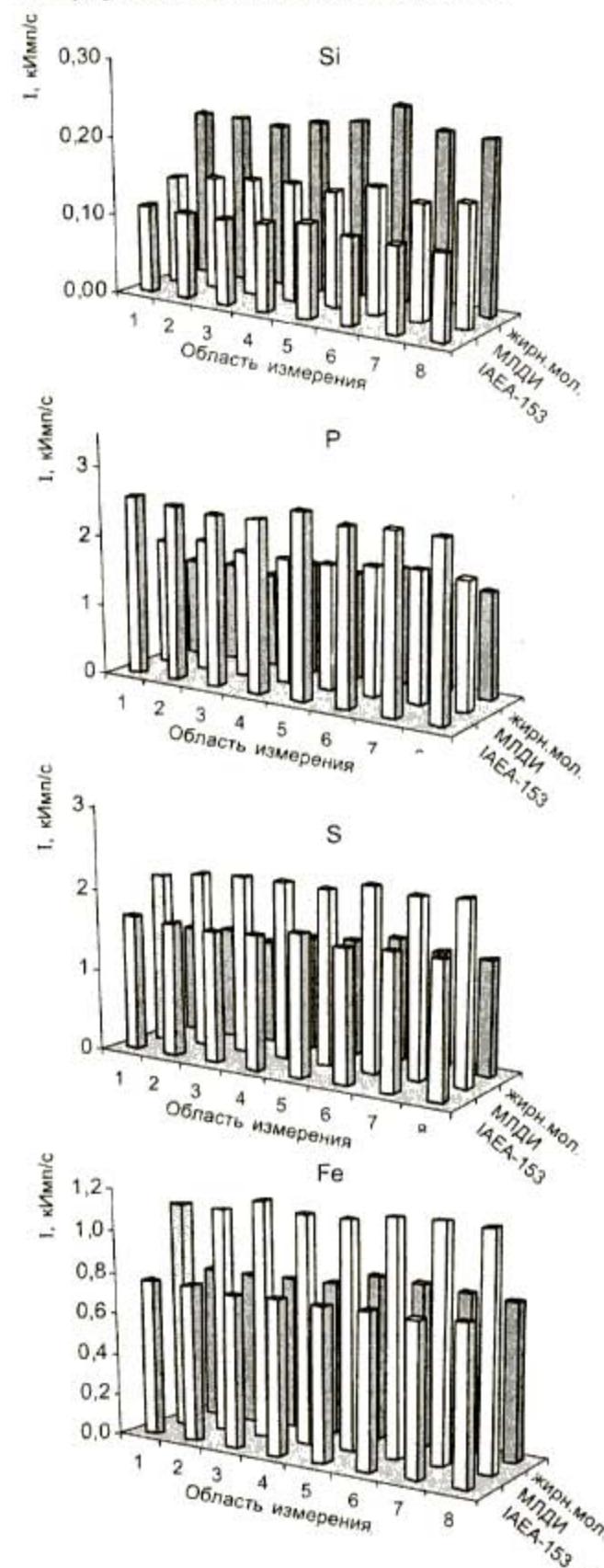
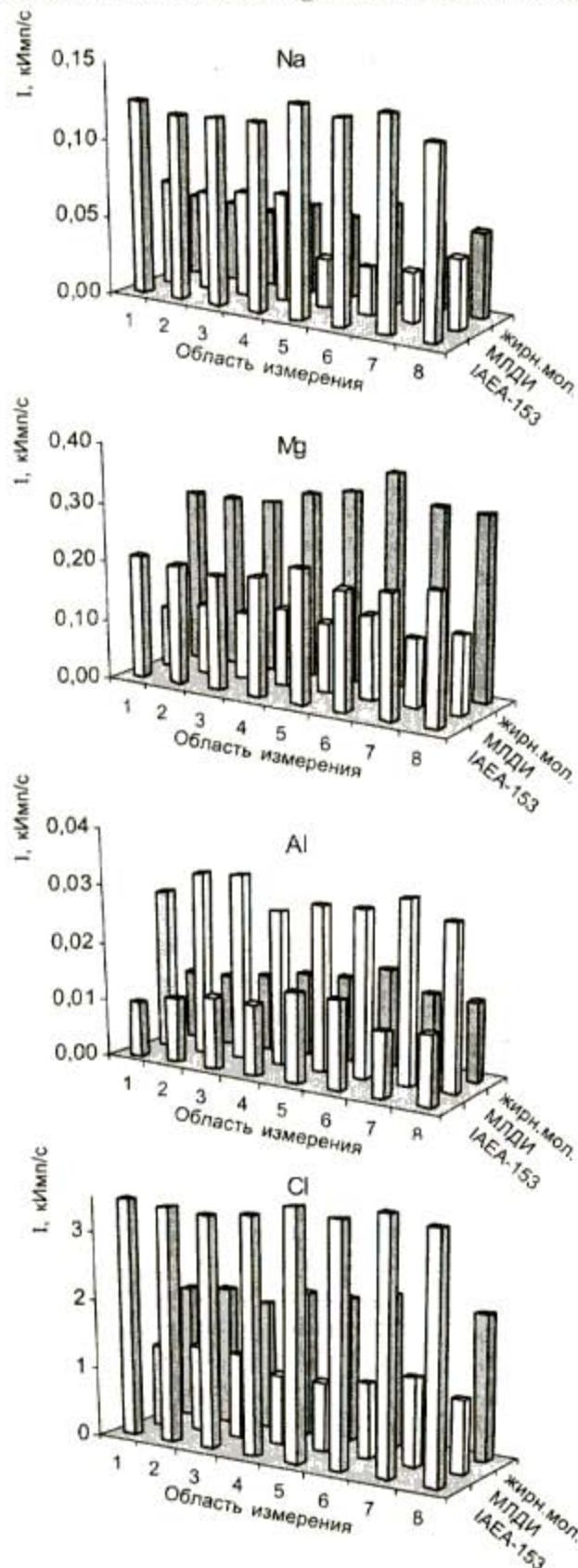
жира), приготовленные в лабораторных условиях путем просушивания до постоянной массы и дальнейшего ручного истирания в ступке.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены гистограммы распределений интенсивностей излучений аналитических линий изучаемых элементов в излучателях из порошков IAEA-153, МЛДИ и жирного молока. В указанной последовательности излучателей содержание жира возрастает на порядок величины: от ~3 до 30 %. Для элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K и Ca приведенные распределения есть распределения интенсивностей по поверхности, так как для них толщина насыщенного слоя на порядок меньше толщины излучателя. Для Fe и Zn - по объему из-за малости использованной для прессования излучателя массы по сравнению с массой, обеспечивающей для них неопределенную толстую слой [2]. Для элементов Mn, Ni, Cu, Rb, Sr и Zr распределения не приведены, так как сигнал не превышал фон по 3σ -критерию. Этот результат, вызывающий желание убрать перечисленные элементы из числа изучаемых, важен тем, что выделен круг элементов в молоке, количественному определению которых на спектрометре S4 Pioneer должна предшествовать серьезная работа по улучшению метрологических характеристик определений за счет оптимизации съемки и градуировки. Фактически, подтверждена встречающаяся в публикациях мысль, согласно которой для изучения распределений этих элементов необходимо иметь другой инструментарий [7]. Из гистограмм видно, что для излучателя из гомогенизированного тонкого порошка IAEA-153 с минимальным содержанием жира при почти равномерном распределении Si, K, S, Ca, Fe, Zn и слабо проявленной неравномерности в распределениях Cl и P, фиксируется четко выраженная неравномерность распределений Na, Mg и Al. Этот факт не является неожиданным, так как установлено, что в молоке Na и Mg присутствуют преимущественно в форме соединений хлоридов, фосфатов и цитратов [1, 3, 4], а большая часть Al привносится извне через используемые упаковки, оборудование, ёмкости [8]. Что касается других элементов, то для них минеральные формы соединений существуют повсеместно с комплексными и органоминеральными формами. Для излучателя из порошка МЛДИ - идентичного IAEA-153 по дисперсности, но менее гомогенному из-за способа обработки на этапе переведения в твердое состояние, перечень элементов с неравномерным распределением расширя-

ется за счет добавления Si и Fe. В излучателе из порошка жирного молока, менее дисперсном из-за конгломератов шариков жира, неравномерность распределения возрастает для всех элементов. Связь катионов Ca, Mg, Na, K, Fe и Zn в молоке

с отрицательно заряженными группами белков оболочек шариков жира, приводящая к их сорбированию на поверхности раздела фаз [1], можно рассматривать как наиболее правдоподобную интерпретацию выявленной тенденции.



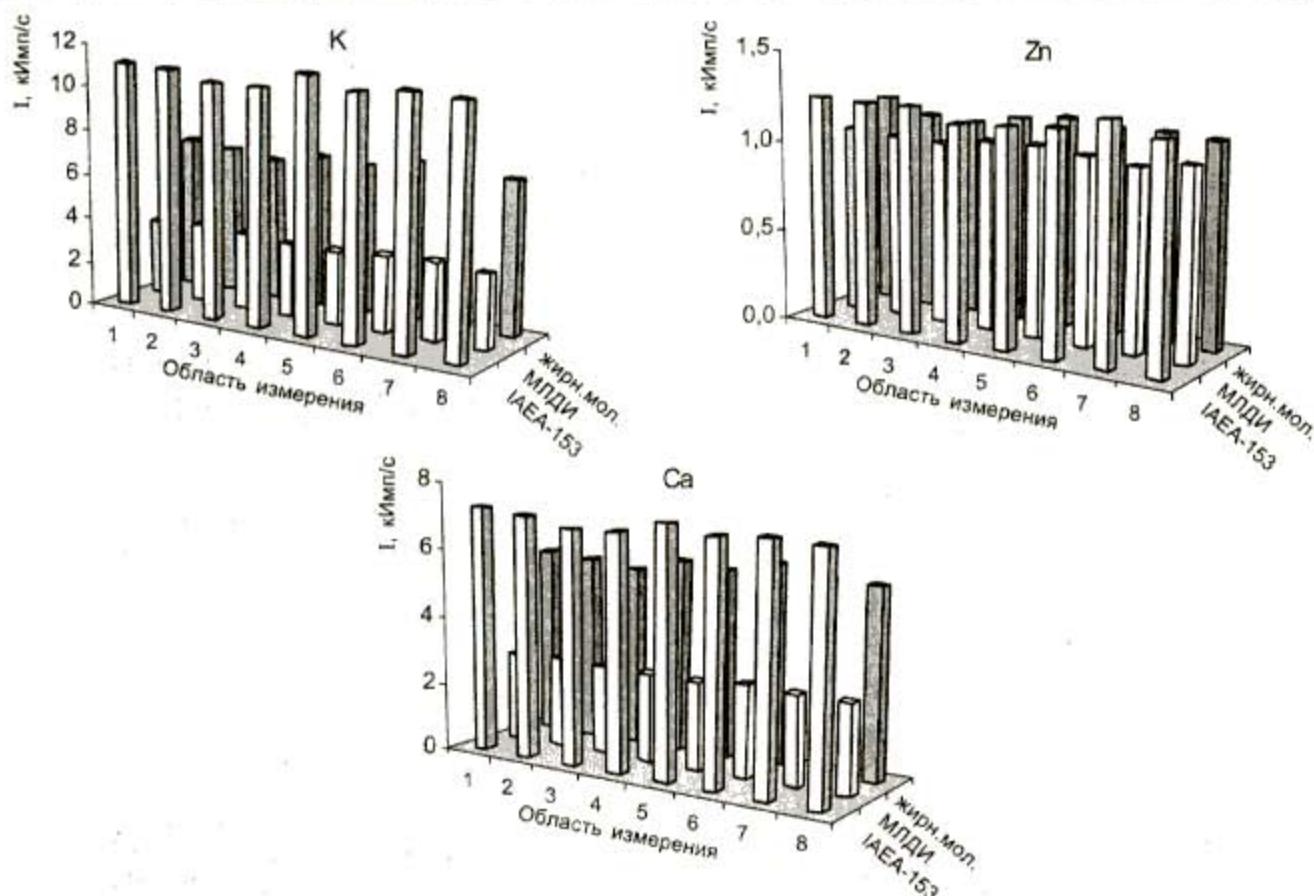


Рис.2. Гистограмма распределений интенсивностей аналитических линий в излучателях из порошков IAEA-153, МЛДИ и жирного молока

В табл. 3 приведены полученные по схеме одноФакторного дисперсионного анализа погрешности $S_{\text{гнеод}}$, обусловленные неравномерным распределением элементов в рассматриваемых порошках молока. Заливкой отмечены наибольшие значения $S_{\text{гнеод}}$ для каждого из изучаемых элементов.

Таблица 3

Погрешности, обусловленные неравномерным распределением элементов в излучателях из порошков молока, %

Эле- мент	$S_{\text{гв}}$	IAEA-153	МЛДИ	Жирное молоко	t
		$S_{\text{гнеод}}$	$S_{\text{гнеод}}$	$S_{\text{гнеод}}$	
Na	4,2-0,9	4,4	40	6,3	10,4
Mg	2,7-1,3	4,3	8,9	12,5	9,9
Al	7,2-4,5	11	5,0	13	2,9
Si	2,1-1,0	2,9	4,0	6,5	8,2
P	2,0-0,6	2,5	2,7	7,1	8,2
S	2,1-0,7	2,2	2,3	4,4	3,1
Cl	2,2-0,9	2,0	11	4,6	1,4
K	1,3-0,5	2,2	3,2	2,8	0,4
Ca	1,3-0,5	2,1	1,7	3,4	10,8
Fe	1,5-0,6	1,0	2,1	3,3	3,9
Zn	2,0-1,0	1,0	1,4	1,5	6,8

Примечание: $t_{0,05} = 2,36$

Видно, что на фоне погрешностей $S_{\text{гв}}$ воспроизводимости измерений погрешности $S_{\text{гнеод}}$ выявлены для всех элементов. Их значения варьируют в пределах 1-40 % в зависимости от элемента и способа обработки материала. Для всех элементов, кроме Al, величины погрешностей $S_{\text{гнеод}}$ минимальны для IAEA-153, тонкодисперсного и с минимальным содержанием жира. Общее увеличение погрешностей для образца МЛДИ (в 1,1-9 раз) даёт представление о тенденции изменения величин $S_{\text{гнеод}}$ при работе с реальными не очень жирными пробами молока, при условии, что порошок доведен до тонкодисперсного состояния. Зафиксированное более неравномерное распределение элементов Na и Cl в этом образце отчасти является следствием относительно низкого содержания этих элементов (см. рис. 2). Для порошка жирного молока, приготовленного в лабораторных условиях при ручном измельчении в ступке, для всех элементов, кроме Ca,

Na, Cl и K, величины погрешности $S_{\text{гнеод}}$ являются наибольшими в рассматриваемом ряду. Так, например, для P, S, Cl и Fe они выше в 1,5-2 раза. В столбце t таблицы 3 приведены значения t -коэффициентов, полученных при сравнении распределений интенсивностей, измеренных для

излучателей из порошка цельного молока (I_{m}) и порошка обезжиренного молока (I_o). Табличное значение t -коэффициента для 5%-го уровня значимости дано в примечании к таблице. Для всех элементов, кроме Cl и K, значения t -коэффициентов выше $t_{0.05}$, что свидетельствует о систематическом расхождении между интенсивностями. Для K и Cl ряды измеренных интенсивностей I_{m} и I_o принадлежат одной генеральной совокупности, для Na, Mg, Si $I_{\text{m}} > I_o$ и для элементов P, S, Ca, Fe, Zn (Al) $I_{\text{m}} < I_o$. Изучение зависимости величины систематических расхождений от содержания жира является предметом самостоятельных исследований и пока не проведено.

Таким образом, выявлено, что распределения элементов в молоке и появление/отсутствие систематических расхождений в измеренных интенсивностях зависят от наличия и уровня содержания жира в пробе. Самый простой способ, позволяющий минимизировать эти влияния – анализировать только обезжиренное молоко. Однако в этом случае теряется возможность следить за перераспределением эссенциальных, жизненно важных элементов (Mg, Ca, Si, Cl) и элементов, в техногенных условиях действующих как экотоксиканты (Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Rb), и на этой основе оценивать состояние окружающей среды.

Подобные исследования могут проводиться с привлечением результатов анализа проб цельного молока [9, 10]. Использование рентгенофлуоресцентного метода для решения подобных биогеохимических задач весьма перспективно, так как РФА является единственным методом, позволяющим анализировать молоко, независимо от наличия жира. Чтобы реализовать потенциальные возможности РФА при решении данной аналитической задачи, в модели порошка молока, используемой для расчета интенсивности аналитического сигнала, должен учитываться биоорганический состав.

Влияние флюктуаций биоорганического состава на аналитический сигнал качественно оценили на модельном эксперименте с использованием расчетных интенсивностей. Органическую компоненту молока представили бинарной смесью лактозы и молочного жира, содержание которого ($C_{\text{ж}}$) варьировали в пределах 0–50 %. В табл. 4 представлены рассчитанные массовые коэффициенты ослабления μ_m для излучения аналитических линий элементов во вмещающих матрицах состава молочного жира и лактозы [12]. Видно, что массовые коэффициенты ослабления в жире для всех аналитических линий элементов меньше по сравнению с таковыми в лактозе в ~1,6 раз.

Таблица 4

Характеристики для молочного жира (I) и лактозы (II)

Матрица	Состав, %			Массовые коэффициенты ослабления для К α -линий, см 2 /г										
	C	O	H	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn
I	77	11	12	1952	1157	711	452	295	198	136	68	49	9,3	3,7
II	42	52	6	2965	1781	1106	708	465	314	216	109	79	15,1	6,0

Погрешности в интенсивностях флуоресценции, обусловленные флюктуациями биоорганического состава молока за счет изменения содержания жира $C_{\text{ж}}$, оценили для трех моделей порошков. Модель 1 представляет порошок молока как среду, в которой лактоза и молочный жир полностью разделены, а содержание определяемого элемента в каждой из биоорганических составляющих одно и то же. Модели 2 и 3 представляют молоко, в котором определяемый элемент находится только в лактозе и только в молочном жире, соответственно. В предположении углов падения первичного излучения и отбора вторичного излучения, равных 90° [11], выражения для интенсивности рентгеновской флуоресценции $I_{\text{сиг}}$ могут быть приведены к виду:

$$I_{\text{сиг}} = \text{Const} \cdot C_t \left[\frac{C_{\text{ж}}}{\mu_{m1}} + \frac{1 - C_{\text{ж}}}{\mu_{m2}} \right], \quad (1)$$

$$I_{\text{сиг}} = \text{Const} \cdot C_t \left[\frac{1 - C_{\text{ж}}}{\mu_{m2}} \right], \quad (2)$$

$$I_{\text{сиг}} = \text{Const} \cdot C_t \left[\frac{C_{\text{ж}}}{\mu_{m1}} \right], \quad (3)$$

соответственно для 1-ой, 2-ой и 3-ей моделей.

В выражениях (1–3) C_t – концентрация определяемого элемента в порошке молока, μ_{m1} и μ_{m2} – массовые коэффициенты поглощения излучения линии элемента в молочном жире и лактозе, соответственно. Флюктуации состава молока от точки к точке, обусловленные вариабельностью $C_{\text{ж}}$ моделировали с помощью случайных чисел r , равномерно распределенных в интервале (0, 1). Расчеты проводили с помощью программы Microsoft Excel при использовании 100 случайных чисел. Интенсивность $I_{\text{сиг}}$ рассчитывали при замене в выражениях (1–3) $C_{\text{ж}}$ на $C_{\text{ж}} \cdot r$. Величины относи-

тельных стандартных отклонений $S_{\text{нест}}$, характеризующих изменения интенсивностей флуоресценции при изменении среднего содержания жира в интервале 2-50 %, оценивали при использовании не менее 10 серий из 100 случайных чисел. Установлено, что для интенсивностей, рассчитанных для моделей 1, 2 и 3, величины $S_{\text{нест}}$ изменялись в интервалах 0,5-2 %, 0,8-7 %, 10-20 %, соответственно. Резкое возрастание величины $S_{\text{нест}}$, полученной для модели 3, тождественной порошку молока, в котором элементы сорбированы на шариках жира, еще раз подчеркивает сложность задачи анализа цельного молока.

Чтобы показать, к каким погрешностям может привести неопределенность модели образца, используемой при расчетах интенсивностей флуоресценции, изучили зависимости расхождений Δ между интенсивностями, рассчитанными для приближений гомогенного и гетерогенного образцов, от содержания молочного жира. Для гомогенного образца интенсивность рентгеновской флуоресценции $I_{\text{гом}}$ рассчитывалась по выражению:

$$I_{\text{гом}} \sim \text{Const} \cdot \frac{C_i}{\tilde{N}_x \mu_{m1} + (1 - C_x) \mu_{m2}}, \quad (4)$$

Расхождения нормированы на $I_{\text{гом}}$:

$$\Delta = (I_{\text{гом}} - I_{\text{дем}}) / I_{\text{гом}}$$

В качестве примера на рис. 3 приведены зависимости, полученные для Na K α -линии. Рис. 3 иллюстрирует, что при случайных флюктуациях биохимического состава молока величины расхождений Δ зависят от состава компонента, в котором присутствует определяемый элемент. Расхождение между интенсивностями, рассчитанными для приближений гомогенного и гетероген-

ного образцов, не превышает 7-8 % при одинаковом распределении элемента в лактозе и молочном жире. При концентрировании элемента только в лактозе расхождение может достигать 40 %. Если определяемый элемент связан только с молочным жиром, наблюдается обратная по сравнению с предыдущими двумя зависимость Δ от C_x . С увеличением содержания молочного жира отклонение от интенсивности гомогенного образца уменьшается, но для крайней правой точки интервала C_x оно наибольшее среди рассматриваемых моделей образца. Для всех исследованных в работе элементов полученные тенденции были подобными.

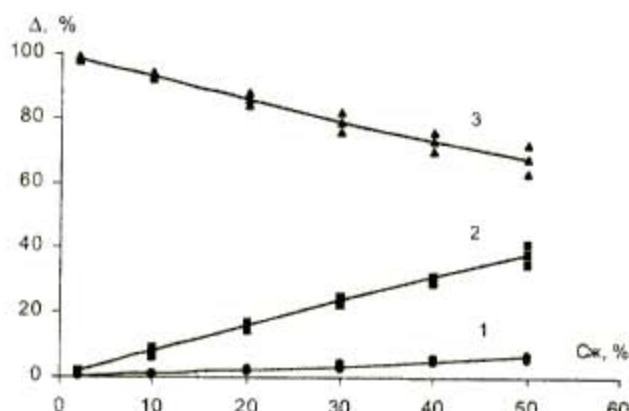


Рис.3. Зависимость Δ от содержания жира (C_x) в порошке молока. Графики 1, 2 и 3 – расчет для моделей 1, 2, 3, соответственно.

Полученные экспериментально и с помощью численного моделирования данные свидетельствуют о необходимости учета биохимического состава порошков молока при реальном анализе. Разработка способа введения поправки на содержание жира является предметом дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- Горбатова К.К. Биохимия молока и молочных продуктов. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. 343 с.
- Пашкова Г.В. Оценка результатов недеструктивного РФА проб сухого молока ограниченной массы / Г.В.Пашкова, Т.Н.Гуничева // Аналитика и контроль. 2005. Т.9, № 4. С.433-439.
- Goff D. Dairy Chemistry and Physics // Режим доступа: <http://www.foodsci.uoguelph.ca/dairyedu/chem.html>.
- Hurley W. L. Minerals and vitamins // Режим доступа: <http://www.classes.aces.uiuc.edu/AnSci308/mineralvitamin.html>.
- Rivero Martino F.A. The potential of double focusing – ICP-MS for studying elemental distribution patterns in whole milk, skimmed milk and milk whey of different milks / F.A. Rivero Martino, M.L. Fernandez Sanchez, A. Sanz-Medel // Anal. Chim. Acta. 2001. 442. P. 191-200.
- Report: IAEA/AL/010 Reference Data Sheet revised: December 1997. P. 100.
- Perring L. Wavelength-dispersive x-ray fluorescence measurement on organic matrices: application to milk-based products / L. Perring, D. Andrey // X-Ray Spectrom. 2004. V.33. P. 128-135.
- Кузубова Л.И., Шуваева О.В., Аношин Г.Н. Элементы-экотоксикианты в пищевых продуктах. Гигиенические характеристики, нормативы содержания в пищевых продуктах, методы определения: Аналит. обзор. Новосибирск, 2000. 67 с. (Сер. экология. Вып. 58)
- Ребров В.Г., Громова О.А. Витамины и микроэлементы. М.: «АЛЕВ-В», 2003. 670 с.

10. Орлов А.С., Безуглова О.С. Биогеохимия. Учебник для студентов высших учебных заведений. – Ростов н / Д: «Феникс», 2000. 320 с.
11. Бахтиаров А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии. Л.: Недра, 1985. 144 с.
12. Маренков О.С., Комяк Н.И. Фотонные коэффициенты взаимодействия в рентгенорадиометрическом анализе: Справочник.- Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. Отделение, 1988. 224 с.

* * * *

STUDYING DISTRIBUTION OF ELEMENTS IN DRIED MILK SAMPLES AND EVALUATING THESE DISTRIBUTIONS EFFECT ON X-RAY FLUORESCENCE INTENSITIES

T.N.Gunicheva, G.V.Pashkova, A.L.Finkelshtein

The results of studying distribution of elements Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Zr in dried milk samples are discussed in this report. These are essential for development of milk powder model to be required in calculating analytical signal intensity under X-ray fluorescence analysis. Effect of bioorganic composition fluctuations on analytical signal is also evaluated.