

Рентгенофлуоресцентный анализ элементного состава сахаросодержащего сырья

Г.А. ЛЕЗЕНКО, А.О. ВДОВЕНКО, В.А. ПАВЛЕНКО, И.В. ПОПОВА, Л.М. ХОМИЧАК
 Национальный университет пищевых технологий (Киев)

Проблема качества сахаросодержащего растительного сырья в значительной мере зависит от содержания в нем микроэлементов как необходимых для нормального функционирования человеческого организма, так и вредных для него.

Кроме того, изучение микроэлементного состава сахаросодержащего сырья дает возможность оценить вероятное влияние микроэлементов на технологический процесс производства сахара, а также установить наличие этих микроэлементов в конечном продукте сахарного производства, что приобретает особое значение с точки зрения функционального питания в связи с расширением ассортимента вырабатываемой на сахарных заводах продукции, в частности производства желтого сахара и обогащенных Сахаров.

Задача качественного определения

отдельных микроэлементов в пищевом сырье и количественного определения их содержания является актуальной с учетом изучения влияния агрометеорологических условий выращивания растительного сырья. Из литературных данных [2] известно, что агрометеорологические характеристики в значительной мере влияют на химический состав растений, в частности на содержание и соотношение углеводов и других органических компонентов. Группа авторов из Нидерландов [2] проводила такие исследования касательно углеводного состава на протяжении последних 40 лет. Однако данные о соответствующих исследованиях микроэлементного состава в литературе не были обнаружены.

Микроэлементный состав перспективного для пищевой промышленности растительного сырья, в том

числе сахаросодержащего, был изучен авторами на примере цикория при помощи рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Выбор этого метода был обусловлен тем, что все применяемые в настоящее время методы определения содержания микроэлементов являются деструктивными, например сжигание образца, анализ выделившихся газов, экстрагирование рядом растворителей. Кроме того, известные методы требуют значительных затрат времени для анализа. Логичным выходом из этой ситуации стал поиск и использование не деструктивных методов, один из которых рентгенофлуоресцентный анализ, приобретающий в последнее время все большую популярность.

В работе были использованы образцы цикория, выращенного в Хмельницкой области Украины в 2003-2005 гг. Корнеплоды отбирали из общей массы растений, которая поступала на цикориеперерабатывающее производство (Славутский цикорие-сушильный завод) в период с сентября (начало уборки корнеплодов) по

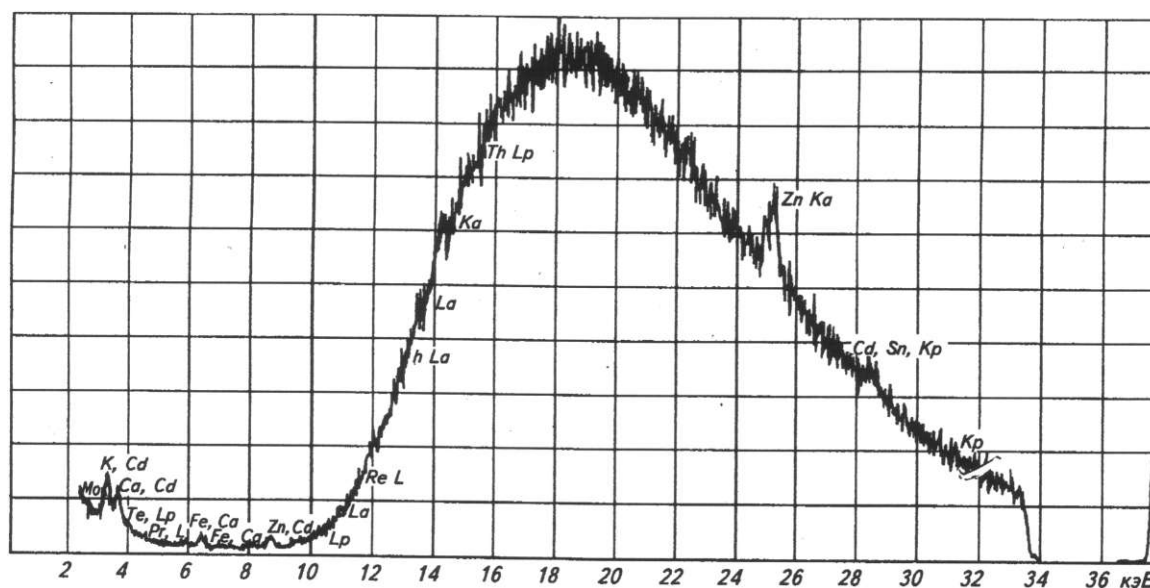


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентный спектр образца цикория

октябрь (окончание сбора урожая) 2003-2005 гг. Листья и стебли отбирали в тот же период в ряде хозяйств, поставляющих корнеплоды на вышеуказанное предприятие. Отобранные образцы проходили соответствующую требованиям производства технологическую подготовку.

Отобранные из производства, а также приготовленные в лаборатории воздушно-сухие образцы корнеплодов и листьев со стеблями измельчали на дезинтеграторе до размера 0,005 мм, что в дальнейшем обеспечило равномерное распределение элементов в массе образца.

Для определения влияния предварительной обработки на содержание и соотношение химических элементов в исследуемых образцах, полученных в результате дезинтеграции, порошкообразный материал делили на равные части, одну из которых подвергали озолению в муфельной печи при температуре 600 °С, а другую - исследовали без дополнительной термообработки.

Рентгенофлуоресцентный анализ содержания элементов проводили на приборе фирмы Elyasъ Ш и Kгаb'з.

На первом этапе исследовали содержание химических элементов в корнеплодах цикория на приборе Elyasъ в автоматическом режиме для поиска 60-ти элементов, присутствие которых считалось наиболее вероятным.

Качественное определение осуществляли в двух режимах работы рентгеновской трубки - при силе тока 15 и 35 мА. В изученных образцах было зарегистрировано присутствие от 13 до 15 элементов из заданных 60-ти, что свидетельствует о полном отсутствии незарегистрированных элементов или об их содержании в следовых количествах. Определенные элементы и их относительное содержание приведены на рентгенофлуоресцентном спектре (рис. 1).

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, наблюдается преимущественное присутствие таких классических нутритивных элементов, как Са и К. В заметных количествах содержатся Ре, Мп, Си и 5п, в значительно меньшем - РЬ, Ссl и Те.

Сравнительный анализ результатов

микроэлементного состава цикория на протяжении 2003-2005 гг. определил колебание содержания ряда минеральных элементов в зависимости от года уборки и сроков хранения урожая. Результаты наших опытов также подтвердили подобную зависимость.

В частности, во время хранения корнеплодов на протяжении нескольких месяцев наблюдалось увеличение содержания серы (рис. 2), которое можно объяснить выделением последней за счет разрушения серусодержащих белков. Такой результат позволяет рекомендовать производителям сокращать сроки переработки свежих корнеплодов цикория с целью сохранения белкового состава растений.

Авторами также была отмечена интересная закономерность изменения содержания микроэлементов в зависимости от термической обработки, в частности в жестких условиях. Нарис. 3 приведены диаграммы, которые демонстрируют изменения содержания некоторых нутритивных элементов (т.е. таких, которые необходимы для нормального функционирования организма человека) в разных частях растения цикория. Во всех случаях' наблюдалось накопление этих элементов при термической обработке.

В отличие от них, для другой группы элементов (рис. 4), наоборот, отмечено уменьшение их содержания в аналогичных условиях.

Информация о химическом составе растительного сырья необходима при решении различных заданий пищевых технологий. В рамках рентгенофлуоресцентного метода вариант неструктурного РФА составляет основу аналитических определений [3].

В частности, такой метод был применен для определения тяжелых металлов в растительном сырье [1,4] способом а-коррекции с теоретическими коэффициентами влияния таких факторов, как углы отбора флуоресцентных излучений, напряжение, толщина окна, сумма измеряемых элементов и т.д. Положительной характеристикой такого метода является точность получаемых результатов. К негативным характеристикам следует отнести необходимость применения довольно сложного математичес-

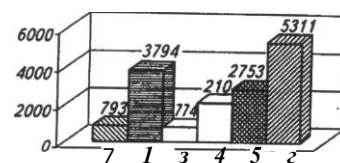


Рис. 2. Зависимость содержания серы в растении цикория от сроков хранения: 1 - корни осенью; 2 - сушеные корни осенью; 3 - озолонные корни весной; 4 - сушеные корни весной; 5 - озолонные листья; 6 - сушеные листья

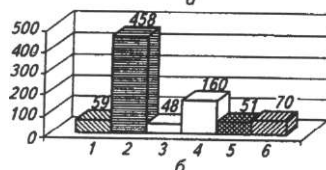
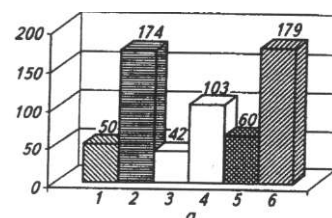


Рис. 3. Зависимость содержания магния (а) и фосфора (б) в растении цикория от термической обработки: 1 - корни осенью; 2 - сушеные корни осенью; 3 - озолонные корни весной; 4 - сушеные корни весной; 5 - озолонные листья; 6 - сушеные листья

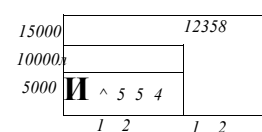


Рис. 4. Зависимость содержания кобальта (а) и станума (б) в растении цикория от термической обработки: 1 - корни осенью сушеные; 2 - корни осенью озолонные

кого аппарата как для предварительных вычислений, так и для обработки результатов измерений. Такой подход к решению задачи был вызван практически полным отсутствием стандартных образцов состава растений.

В связи с этим авторы попробовали разрешить данную проблему следующим образом. Во-первых, необходимо было изучить степень влияния матрицы на результаты анализа (здесь и далее матрицей будем называть углеводов, на фоне которого определяется микроэлемент, поскольку

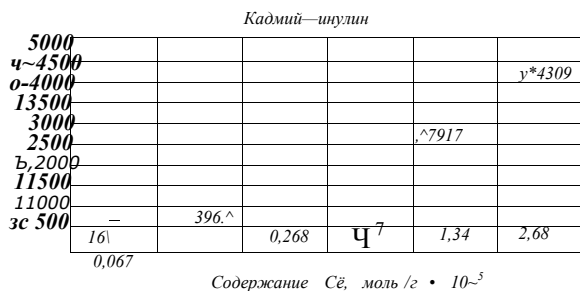


Рис. 5. Калибровочная кривая для определения кадмия

основная масса растений содержит значительное количество различных углеводов). Для решения этой задачи необходимо было взять ряд углеводов (моно-, ди- и полисахаридов) одинаковой фиксированной массы с переменными количествами солей соответствующих металлов.

Если тип матрицы (углевода) не влияет на количественное определение микроэлемента, то можно решать вторую часть проблемы — составить серии стандартных образцов для определения каждого элемента.

Третий этап - построение калибровочных кривых для определения содержания минеральных компонентов в образцах растительного сырья.

Для изучения влияния матрицы (углевода) на результаты анализа, брали ряд углеводов квалификации х.ч. (химически чистые), наиболее распространенных в растительном сырье, в частности в составе инулиносов: моносахариды - глюкозу, фруктозу, дисахарид - сахарозу, полисахариды — декстрин и инулин в количествах 1,0 или 1,5 г с переменными количествами солей кадмия, цинка, ртути и свинца, а точнее от $0,1 \cdot 10^{-5}$ до $4,0 \cdot 10^{-5}$ моль соответствующей соли. Интенсивность рентгенофлуоресцентного излучения изучали относительно соотношения количества моль элемента к массе углевода. Это дало возможность на следующем этапе исследований, во время анализа растительных образцов, определять содержание микроэлемента непосредственно в навеске образца.

Все полученные кривые зависимостей имеют нелинейный вид очевидно по той причине, что при разных соотношениях микроэлемент: углевод образуются комплексы различного со-

става (1:4, 1:2, 1:1), что в свою очередь обуславливает отклонение зависимости от прямой пропорциональности. После нанесения результатов измерений на график полученная кривая была усреднена (построена линия тренда при помощи полиномиальной аппроксимации и сглаживания). При этом выяснилось, что кривые зависимости интенсивности рентгенофлуоресцентного излучения от содержания определенного элемента (выраженного в моль микроэлемента на грамм углевода) практически совпадают ши всех углеводов при анализе данного микроэлемента.

В исследованиях было установлено, что тип углевода, на фоне которого определяется минеральный компонент, практически не влияет на результат анализа.

На основании полученных данных авторами была создана серия стандартных образцов для определения таких элементов как Сс1, 2п, РЬ и Н§ и построены калибровочные кривые, примеры которых приведены на рис. 5—6.

При помощи полученных калибровочных кривых нами было установлено содержание этих микроэлементов в растительном сырье, в частности в образцах свежих корнеплодов цикория, клубней топинамбура, а также в промышленных образцах сушеного и обжаренного цикория. При этом наблюдалось близкое соответствие данным, полученным другими методами.

Таким образом, предложен способ неструктивного анализа микроэлементного состава растительного сырья, в том числе и сахаросодержащего, с помощью рентгенофлуоресцентного метода.

При помощи метода рентгенофлу-

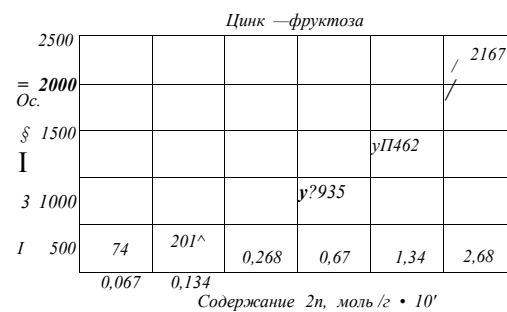


Рис. 6. Калибровочная кривая для определения цинка

оресцентного анализа изучено содержание нутритивных микроэлементов и элементов-контаминантов в растении цикория в зависимости от сроков хранения и условий термической обработки.

Установлено накопление нутритивных элементов при термической обработке цикория и уменьшение содержания элементов-контаминантов в аналогичных условиях.

Изучена возможность использования углеводов как матрицы для количественного определения содержания микроэлементов в сахаросодержащем растительном сырье, например цикории, сахарной свекле, сахарном тростнике и др. Для этого составлены серии стандартных образцов для определения каждого элемента при помощи углеводов.

Построены калибровочные кривые для определения содержания минеральных компонентов в образцах сахаросодержащего растительного сырья для определения содержания микроэлементов, в том числе в промышленных образцах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуничева Т.Н., Чупарина Е.В., Белоголова Г.А. Оценка пригодности ГСО биологических материалов для градуирования при прямом рентгенофлуоресцентном анализе растительных материалов // Аналитика и контроль. - 2001. - Т. 5. - № 1. - С.59-64.
2. InuHn anё 1пи1ш-сop1aиипе Сгорз (ЕсШей by APиcHз) — Аш51erc1аш — Ёойюп — Уогк - Токуо. - 1993. - 418 с.
3. МагкеП В. Тье Ёlo1o§oa1 \$Ыет оГ 1He e1eten1\$ (B5E) For 1errez1па1 pian1з (\$1усорbye1e\$) // Тье зс1ence o!" Ёье Ю1a1 етагоптеп1. - 1994. - Vo1.155. - С.221-228.
4. Чупарина Е.В., Гуничева Т.Н. Рентгенофлуоресцентное определение ряда элементов в растительных материалах без разрушения образца // Журнал аналитической химии. - 2003. - Т. 58. - № 9. - С.960-966.