

Определение содержания макро- и микроэлементов в порошках сухого остатка коровьего молока рентгенофлуоресцентным методом

Т. Н. Гуничева

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
ул. Фаворского, 1А, 664033, Иркутск, Россия; e-mail: tng@igc.irk.ru

Поступила: 13 июня 2007 / Принята к опубликованию: 28 марта 2008

Разработана методика рентгенофлуоресцентного определения содержания элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr в порошках сухих остатков коровьего молока. Основными достоинствами методики являются пробоподготовка без деструкции проб, использование для градуировки стандартных образцов растительных материалов, исключение необходимости обезжиривания молока и, как следствие, отсутствие ограничений на жирность молока. Иллюстрируется перспективность использования результатов РФА порошков сухих остатков коровьего молока для многоплановых интерпретаций в биогеохимии окружающей среды.

T.N. Gunicheva. Determination of major and trace elements in powders of cow milk solid residues by x-ray fluorescence spectrometry – The WDXRF method is presented for determination of seventeen major and trace elements, namely Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr and Zr in powders of cow milk solid residues. A simple preparation, which does not require sample decomposition, using reference standard samples of plant materials to calibrate and absence of milk fatness limitations are its main advantages. The availability of using XRF results of cow milk solid residue powders for multidimensional interpretations in environment biogeochemistry is illustrated.

Ключевые слова: сухой остаток коровьего молока · Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr · РФА.
Keywords: cow milk solid residue · Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr · XRF- spectrometry.

Специфика биохимического состава молока обусловлена наличием большого числа органических, органо-минеральных, комплексных и минеральных соединений. Компонентный состав молока варьирует в значительных пределах, причем диапазон изменения содержания каждого из компонентов сухого остатка молока тесно связан с величиной размера его частиц [1–4]. Наибольший размер и вариации размера присущи шарикам жира, что отчасти объясняет остроту проблемы неоднородности порошка сухого остатка жирного молока [5]. Уменьшение размера частиц соединения в значительной мере сужает вариации его содержания.

На настоящий момент для аналитической химии порошки сухого молока являются представителями продуктов питания, методы анализа которых (ICP-OES [6], ICP-MS [7], AAS [8–11]) направлены преимущественно на оценивание их пищевых качеств и аналитический контроль соответствия установленным требованиям нормативных докумен-

тов. Для решения таких задач применительно к детским смесям, основанным на молоке, рентгенофлуоресцентный метод (РФА) стал использоваться сравнительно недавно [12–14]. Более ранние работы [15–18] весьма фрагментарны и посвящены определению отдельных или нескольких элементов в женском молоке.

Антропогенное воздействие, вовлечение токсичных веществ в биогеохимические циклы, накопление токсичных элементов в кормах, органах и тканях животных неизбежно приводят к загрязнению молочных продуктов и *a priori* делают их состав носителем информации о состоянии окружающей среды. Поэтому правомерно предположить, что аналитические данные об элементном составе молока могут быть эффективными при интерпретации транспорта элементов в сопряженных средах.

Привлечение результатов РФА порошков сухого молока для изучения влияния антропогенного воздействия на состояние окружающей среды является

новым для экологической биогеохимии направлением. Частично это можно объяснить тем, что порошки сухого молока являются нетипичными для РФА средами вследствие сложного биоорганического компонентного состава, низкого суммарного содержания минеральных компонентов и из-за отсутствия многокомпонентных стандартных образцов (СО) состава порошков сухого молока.

В данном сообщении излагается методика экспрессного РФ определения содержания 17 элементов в порошках сухих остатков коровьего молока, ориентированная на последующее использование получаемых аналитических данных при изучении особенностей поступления металлов в растения и пищевые цепи человека. Основными достоинствами методики являются пробоподготовка без деструкции проб, использование для градуировки стандартных образцов растительных материалов, исключение необходимости обезжиривания молока и, как следствие, отсутствие ограничений на жирность молока.

Инструментарий и материалы

Интенсивности излучений аналитических линий и фона измеряли на рентгеновском с волновой дисперсией спектрометре S4 Pioneer фирмы Bruker (Германия) в вакуумном режиме. Для измерения интенсивностей были выбраны следующие условия: ток рентгеновской трубки 40 мА; напряжение для аналитических линий Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K и Ca – 30 кВ, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Zr – 50 кВ. Время одного измерения интенсивности излучения не менее 10 с и не более 60 с. Суммарное время измерения одной пробы около 19 мин. Исчерпывающая информация об условиях возбуждения и регистрации рентгеновской флуоресценции в спектрометре S4 Pioneer для излучений каждого из перечисленных элементов содержится в [5].

Сорок проб молока разной жирности были отобраны сотрудниками лаборатории проблем геохимического картирования и мониторинга ИГХ СО РАН им. А.П. Виноградова в Осинском, Баяндаевском, Эхирит-Булагатском и Черемховском районах Иркутской области. С учетом места отбора были объединены в одну группу пробы, отобранные в техногенной зоне (г. Свирск, Хомутово); в другую – в сельскохозяйственной зоне (Усть-Ордынский округ). Во второй группе были выделены в самостоятельные подгруппы пробы обезжиренного и цельного молока. В первой группе оказались пробы только цельного молока.

На анализ пробы поступили уже в виде порошков сухих остатков. Сухие остатки готовились в анали-

тической группе лаборатории проблем геохимического картирования и мониторинга медленным просушиванием 500 мл молока на водяной бане при $T=60\pm 3^\circ\text{C}$ до постоянной массы с последующим тщательным истиранием в агатовой ступке. Масса сухого остатка изменялась в пределах 45–75 г, содержание жира – в пределах 0–40% (в пересчете на порошок массой 100 г).

Излучатели из порошка сухого остатка молока массой 4 г прессовали под давлением 4 тонны при комнатной температуре. В таблице 1 приведены относительные стандартные отклонения, величины которых характеризуют погрешности воспроизводимости измерений интенсивности s_{rv} и пробоподготовки $s_{гпр}$ излучателей. Там же приведены величины относительных стандартных отклонений (s_{rcc}), характеризующих погрешность статистики счёта $1/\sqrt{N}$ (N-число импульсов) и диапазоны $N_{мин}-N_{макс}$. Оценки получены при обработке результатов измерений, выполненных по схеме однофакторного дисперсионного анализа [19–20]. Видно, что почти для всех определяемых элементов основной вклад в s_{rv} вносит статистика счёта. В таблице 2 представлены пределы обнаружения, рассчитанные по 3 σ -критерию (в скобках – полученные на начальном этапе разработок [21]).

Таблица 1. Погрешности, % воспроизводимости измерений s_{rv} и $s_{гпр}$ пробоподготовки для излучателей порошка сухого молока

Аналит	s_{rv}	$s_{гпр}$	s_{rcc}	$N_{мин}-N_{макс}$, имп
Na	0,8	2,0	1,5–0,2	4670–222500
Mg	0,8	2,1	1,7–0,4	3504–56034
Al	16,8	34,2	22,4–1,9	20–2790
Si	7,2	23,4	2,6–0,8	1470–15250
P	0,5	0,8	0,6–0,2	28433–230416
S	1,0	1,6	0,5–0,2	37675–181178
Cl	1,1	1,0	0,4–0,1	58210–654693
K	0,6	1,2	0,2–0,1	222416–1121204
Ca	0,5	1,1	0,2–0,1	204883–898387
Mn	36,5	29,4	12,9–2,0	60–2382
Fe	1,4	8,2	1,4–1,0	4859–10805
Ni	5,7	3,6	1,4–1,1	4851–8007
Cu	1,2	1,0	0,7–0,6	22790–26520
Zn	0,6	1,1	0,4–0,3	69678–145722
Rb	3,5	1,8	0,7–0,3	22827–103710
Sr	3,2	4,3	1,0–0,4	10875–76644
Zr	12,2	7,1	4,7–0,7	459–18801

Таблица 2. Пределы обнаружения, ррт для элементов, определяемых при РФА порошков молока

Аналит	C _{пр}	Аналит	C _{пр}
Na	5 (20)	Mn	0,6 (2,8)
Mg	12 (22)	Fe	2 (2,6)
Al	8 (8)	Ni	0,4 (0,8)
Si	4 (7)	Cu	0,5 (1,4)
P	6 (10)	Zn	0,6 (1,1)
S	3 (6)	Sr	1,3 (1,8)
Cl	19 (20)	Rb	0,5 (1,6)
K	5 (8)	Zr	0,3
Ca	7 (9)		

Результаты исследований и их обсуждение

Для градуировки использовали стандартные образцы (СО) состава растительных материалов, как единственно доступные, объединённые с сухим остатком молока общим понятием “биологические материалы”. В градуировочную выборку были включены СО состава листьев тополя (GSV-3), веток и листьев кустарника (GSV-1 и GSV-2), чая (GSV-4) [22]; листа березы (ЛБ), травосмеси (ТР) и элодеи канадской (ЭК) [23] и картофеля (СБМК-02), пшеницы (СБМП-02) и травосмеси (СБМТ-02) [24] и микроцеллюлоза Sigmacell Cellulose, Type 50, S5504. Возможные вариации концентраций определяемых элементов в порошках молока [25], кроме Р, не выходят за пределы диапазонов содержаний элементов, представленных данной градуировочной выборкой. В результате исследований и осмысления в калибровочную выборку были включены аминокислоты, проанализированные атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой, и детские питательные смеси на основе молока с заданными значениями содержаний по ряду элементов. В итоге для элементов Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Rb, Zr процент числа градуировочных образцов, представляющих область их содержаний в порошках молока, вырос с 12% до 53%, что позволило для этих элементов улучшить C_{пр} (см. таблицу 2).

С помощью расчетных интенсивностей рентгеновской флуоресценции изучено влияние неадекватности составов органической матрицы растений и молока на результаты анализа порошков сухих остатков молока [26]. Органическая матрица моделировалась для растительных материалов целлюлозой (С – 44,4%, О – 49,4%, Н – 6,2%), для порошков обезжиренного и цельного молока лактозой (С – 42,1%, О – 51,5%, Н – 6,4%) и смесью лактозы и молочного жира, соответственно. Состав молочного жира (С – 77%, О – 11%, Н – 12%) представили триглицеридами

пальмитиновой, миристиновой, стеариновой и олеиновой кислот. Содержание органической матрицы находили как $1 - \sum C_i$, где C_i – сумма содержаний определяемых элементов в стандартном образце. Установлено, что при использовании единых градуировок

$$C_i = f_i(I_i^{\text{раст}}), \quad (1)$$

параметры которых определены с помощью СО растительных материалов (вариант градуировки в программном обеспечении S4 Pioneer), для обеспечения правильности результатов анализа сухих остатков молока необходимо вводить поправку на содержание молочного жира $C_{\text{ж}}$. Предложено интенсивность $I_i^{\text{мол}}$ излучения линии элемента i , измеренную для пробы сухого остатка молока, исправлять на содержание жира по выражению:

$$I_i^{\text{раст}} = (a_{0i} + a_{1i} \cdot C_{\text{ж}}) \cdot I_i^{\text{мол}} \quad (2)$$

Значения параметров a_{0i} и a_{1i} для каждого элемента были определены из зависимости отношений рассчитанных интенсивностей $I_i^{\text{раст}}$ и $I_i^{\text{мол}}$ от $C_{\text{ж}}$ (для диапазона содержания молочного жира от 0 до 30%), аппроксимированной линейной регрессией. При аппроксимации точка пересечения осей ($I_i^{\text{раст}}/I_i^{\text{мол}}$, 0) фиксировалась как ответственная за воспроизведение систематического расхождения между расчетными интенсивностями для органической матрицы растительных материалов и обезжиренного молока. Выражение (2) позволяет уточнить содержания, полученные на S4 Pioneer, с помощью, например, программы MS Excel. Вклад поправки на поглощение растёт с содержанием жира. Как показали расчеты, при содержании $C_{\text{ж}}$ более 20% он может возрастать в 2 раза по сравнению с таковым для обезжиренного молока. Поправка на содержание жира фактически исключила необходимость обезжиривания молока, отмеченное нами в [19] как условие, обеспечивающее требуемую точность и справедливое на тот момент изученности проблемы.

В таблице 3 результаты РФА стандартных образцов состава порошков молока IAEA-A-11 и IAEA-153 сравниваются с аттестованными значениями для A-11 [6,27] и представленными в [28] данными для IAEA-153. Последний стандартный образец находится в стадии межлабораторного эксперимента. Для всех элементов, кроме Cu, результаты РФА не выходят за пределы доверительного интервала. Высокие, по сравнению с определенными другими методами концентрации для Cu, подобные приведенным в таблице 3, авторы [29] отмечают как типичные при РФА биологических объектов, в том числе и порош-

Таблица 3. Оценка правильности результатов РФА СО состава порошков сухого молока

Элемент	СО IAEA A-11		СО IAEA-153	
	$C_{атт}$, мг/кг	Найдено методом РФА, мг/кг	Доверительный предел ($\alpha = 0,05$)	Найдено методом РФА, мг/кг
Na	4420 (330)	4070±230	(3870–4440)	4470±200
Mg	1100 (800)	1010±170	(1000–1150)	1080±95
Al	–	32±2	–	30±1
Si	–	130±6	–	100±2
P	9100 (580)	9360±270	(9010–11040)	9730±270
S	–	3260±230	–	3260±220
Cl	9080 (330)	8600±300	–	8550±300
K	17170 (250)	16290±800	(16480–18760)	16260±800
Ca	12900 (2000)	12950±350	(12540–13170)	13290±300
Mn	0,257 (0,009)	0,3±0,2	(0,12–0,26)	0,2±0,2
Fe	3,65 (1,76)	2,7±2,0	(1,66–3,47)	2,4±1,8
Ni	–	1,6±1,0	–	1,6±1,0
Cu	0,378 (0,030)	1,1±1,0	(0,1–1,32)	1,5±0,8
Zn	38,9 (7,3)	37±7	(37,56–41,23)	37±7
Rb	30,8 (10,3)	33±3	(12,27–16,10)	14±3
Sr	–	4,1±0,7	(3,49–4,73)	4,2±0,7
Zr	–	0,3±0,3	0,4±0,2	0,4±0,2

Примечание: “–” – информация по данному элементу отсутствует.

ков молока. Это обусловлено высоким аппаратурным фоном на $Cu K\alpha$ -линии вследствие присутствия меди во всех деталях спектрометра S4 [30].

В таблице 4 для 15 проб порошков молока сопоставляются результаты РФА и рутинного атомно-абсорбционного анализа. Назначение этой таблицы – показать, что методы, точность которых обуславливается разными источниками, дают подобные результаты. Статистическая обработка отсутствует в связи с заявленной исполнителями атомно-абсорбционного анализа необходимостью уточнения результатов за счёт снижения холостого опыта.

В таблице 5 содержания определяемых элементов (РФА), средние для исследуемой выборки проб, приведены среди найденных в литературе подобных данных, полученных другими методами. Все результаты пересчитаны на литр жидкого молока. Данные [7, 11, 31] для проб молока, отобранных на специализированных фермах, получены пламенной фотометрией и атомно-абсорбционной спектрометрией с электротермической атомизацией. Несмотря на различие использованных методов анализа, порядки концентраций и ряд уменьшения содержания элементов $Ca > Mg > Zn > Fe > Cu$ подобны для всех данных. Исключение составляет РФА результат для

Fe, который на порядок выше по сравнению с результатами, приведенными в других источниках. Мы полагаем, что изучение транспорта Fe через сопряженные среды в точках отбора проб, начиная с почв в местах пастбищ, а также его форм вхождения в молоко объяснит получаемые аналитические данные. С другой стороны, интервалы содержания элементов в продуктах детского питания на основе молока, приведенные в столбце [13], делают это превышение не стольстораживающим.

Согласно [1, 25], все представленные в таблице 5 содержания эссенциальных элементов Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, P и Zn [32], в первую очередь обуславливающих биологическую ценность молока, не выходят за установленные пределы содержания этих элементов в молочных продуктах. На рисунке 1 показано расположение данных [1, 3] в интервале ($C_{мин} - C_{макс}$), где $C_{мин}$ и $C_{макс}$ есть минимальное и максимальное содержание определяемого элемента, соответственно, в изучаемой выборке проб молока. Для всех элементов, кроме Cl, K, Ca, литературные данные лежат вблизи нижней границы коридора или ниже, что не является неожиданным, так как места отбора проб в Иркутской области являются экологически неблагополучными [33].

Таблица 4. Сопоставление результатов РФА (I) с данными ААС (II) для партии порошков сухого молока.

п/п	Ca, %		Mg, %		Na, %		K, %		Zn, мг/л		Sr, мг/л		Rb, мг/л		Cu, мг/л		Mn, мг/л		Fe, мг/л	
	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I
1	0,800	0,973	0,0742	0,093	0,230	0,407	1,440	1,423	27	31	<4	2,8	7,9	8,2	<0,3	<0,3	0,24	0,5	<2	3,1
2	0,805	1,025	0,0762	0,095	0,240	0,447	1,150	1,103	27	32	<4	2,4	5,2	5,1	<0,3	1,4	0,40	0,6	<2	2,2
3	0,980	1,305	0,0858	0,122	0,990	0,237	0,560	0,606	23	21	20,5	10,8	<2	10	<0,3	1,3	0,70	0,3	<2	3,4
4	0,810	1,068	0,0762	0,098	0,240	0,273	1,200	1,14	32	34	<4	4,7	3,1	3,1	0,675	1,2	0,17	1,1	<2	2,5
5	0,720	0,999	0,0715	0,091	0,225	1,146	1,290	1,235	38	41	9,5	6,9	3,5	7,5	0,49	1,3	0,35	0,5	<2	2,7
6	0,925	1,175	0,0695	0,086	0,230	0,27	1,435	1,405	28	31	6	5,4	4,8	13,5	<0,3	1,3	0,25	<0,6	<2	4,3
7	0,845	1,057	0,0710	0,084	0,245	0,226	1,270	1,259	29	33	10	7,3	5	4,6	<0,3	1,4	0,34	1	<2	2,7
8	0,855	1,025	0,0650	0,092	0,400	0,244	1,410	1,363	30	31	12,5	7,1	11	13,4	<0,3	1,4	0,20	0,8	<2	3,2
9	0,960	1,125	0,0792	0,119	0,310	0,233	1,815	1,698	30	33	<4	3,6	10	9,3	<0,3	1,4	0,22	0,6	<2	2,3
10	1,460	1,632	0,1300	0,154	1,350	0,415	0,840	0,734	26	26	29,5	17,1	2,5	15,5	<0,3	1,8	0,43	0,5	<2	2,9
11	0,940	1,017	0,0840	0,094	0,260	0,308	1,360	1,453	38	33	7	3,3	2,8	6,2	<0,3	1,3	0,32	0,4	<2	2,2
12	0,755	1,022	0,0688	0,097	0,220	1,474	1,245	1,268	38	41	11	6,6	3,2	8	<0,3	1,3	0,18	0,3	<2	2,1
13	1,125	1,348	0,0828	0,111	0,305	0,276	1,775	1,721	36	34	8,5	5,6	6,2	14,8	<0,3	1,3	<0,1	<0,6	<2	3,7
14	0,875	1,146	0,0772	0,121	0,300	0,256	1,250	1,364	30	31	14,5	7,5	5,2	6,1	<0,3	1,4	0,31	0,3	<2	2,1
15	0,980	1,173	0,0735	0,099	0,285	0,327	1,410	1,438	37	36	13	8,2	6,5	5,4	<0,3	1,4	0,14	0,2	<2	3,2

Примечание: в таблице приведены значения, которые являются средними 3-х и 2-х определений соответственно для I и II.

Таблица 5. Сравнение результатов РФА молока с литературными данными

Элемент	Литература							
	РФА	[4]	[18]	[25]	[7]	[11]	[31]	[13]
	Содержание							
Na, г/кг	0,47	0,5	0,507±0,03	–	–	0,27–0,73	–	0,12–0,34
Mg, г/кг	0,19	0,13	0,112±0,009	0,165±0,038	0,116±0,003	0,07–0,20	–	0,03–0,08
Al, мг/кг	2,4	0,3	0,026±0,003	–	–	0,01–1,18	0,53–4,03	–
Si, мг/кг	8,3	2,0	–	–	–	1,36–34,9	–	–
P, г/кг	1,22	0,92	–	–	–	0,59–1,95	–	0,14–0,72
S, г/кг	0,38	0,29	–	–	–	0,19–0,68	–	0,13–0,34
Cl, г/кг	0,96	1,1	–	–	–	–	–	0,30–0,83
K, г/кг	1,68	1,48	–	–	–	0,73–1,60	–	0,49–1,25
Ca, г/кг	1,25	1,22	–	1,40±0,32	1,25±0,05	0,56–1,98	–	0,29–0,92
Fe, мг/кг	4,4	0,7	0,237±0,017	0,13±0,02	0,46±0,10	0,05–0,75	–	3,66–9,79
Zn, мг/кг	4,95	4,0	3,8±0,3	0,51±0,16	3,70±0,22	1,98–10,9	0,30–0,83	2,01–8,85
Mn, мг/кг	0,07	0,06	0,053±0,004	–	–	0,001–0,05	0,02–0,15	0,04–0,09
Cu, мг/кг	0,12	0,12	0,06±0,005	0,38±0,12	0,16±0,02	0,015–0,18	0,04–0,37	0,33–0,40
Ni, мг/кг	0,03	0,02	0,0095±0,001	–	–	–	0,06–1,75	–
Sr, мг/кг	0,83	0,05	0,675±0,022	–	–	0,2–1,26	–	–

Примечание: “–” - информация по данному элементу в указанной ссылке отсутствует.

В [3, 9, 11, 34–36] отмечается, что наряду с известными корреляциями содержаний элементов с содержанием жира и протеинов, в “живом” молоке существует высокая корреляция между содержаниями отдельных минеральных компонентов. На рисунке 2 для примера приведены корреляции между содержаниями пар элементов Na–Cl, P–S, P–Ca, Fe–Ni. Пары выбраны с учётом возможности присутствия в одной форме их соединений в молоке [2]. Видны прямые корреляции, хорошо согласующиеся с приводимыми в литературе. В таблице 6 сравниваются коэффициенты корреляции, взятые из ссылок, и полученные по результатам РФА для упоминаемых в ссылках пар элементов. Близость коэффициентов корреляций очевидна. Данные, приведенные в таблицах 5 и 6, а также на рисунке 1, косвенно подтверждают приемлемое качество результатов РФА порошков молока.

Чтобы проиллюстрировать, какую информацию можно извлечь из результатов РФА порошков сухих остатков молока, в таблице 7 для разных по техногенной нагрузке мест отбора проб молока приведены средние содержания элементов и интервалы (C_1 – C_2), где C_1 и C_2 – минимальное и максимальное значения содержания в исследуемой выборке. N – число проб

в подгруппе; “*” отмечены содержания, ниже предела обнаружения

Для каждого элемента выделены максимальные, средние и предельные (минимальные и максимальные) содержания в выборке. Данные таблицы 7 позволяют утверждать, что наблюдается четкое различие в содержаниях эссенциальных элементов Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu и Zn и металлов Al, Ni, Rb, Sr и Zr в пробах, отобранных в выделенных зонах. Наибольшие содержания и (C_1 – C_2) эссенциальных элементов Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Si и Zn характерны для сельскохозяйственной зоны; элементов Fe, Mn, Cu, Ni, Sr и Rb, в техногенных условиях действующих как экотоксиканты [37], – для района г. Свирска с большими техногенными выбросами и загрязненностью почв [33]. Коррелированное понижение содержания эссенциальных элементов в сухих остатках молока г. Свирска дополнительно подчеркивает неблагоприятное экологическое обстановка в данном районе Иркутской области.

Большой размах для Al не коррелирует с техногенной эмиссией. Влияние на содержание этого элемента в молоке материалов оборудования и тары, используемой в сельской местности [3, 38], является наиболее правдоподобным объяснением данного

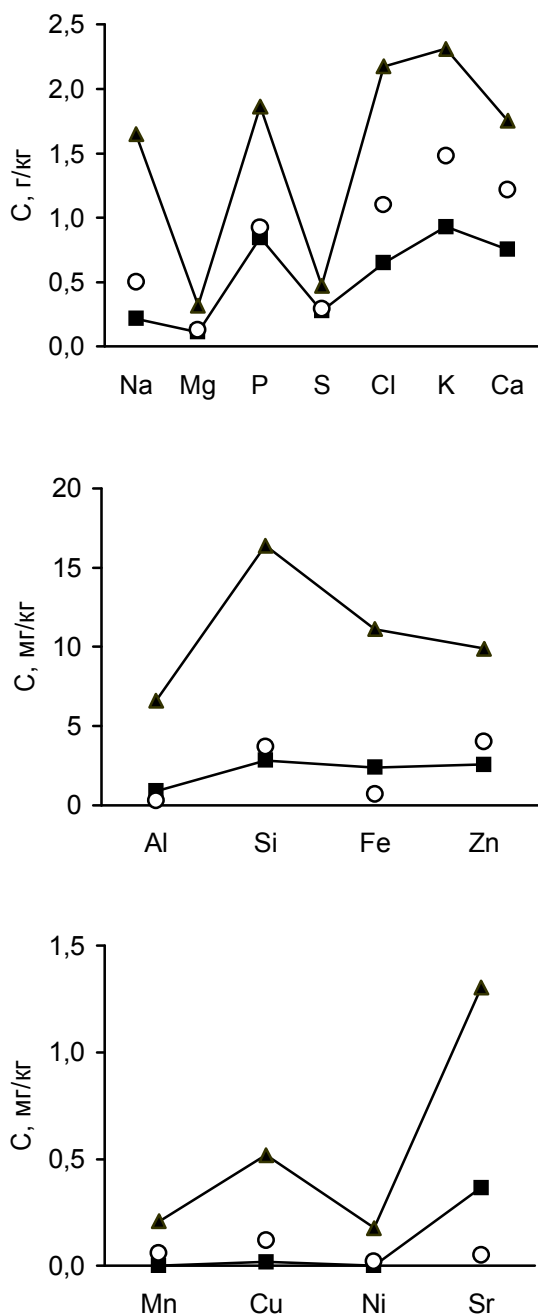


Рис. 1. Расположение литературных данных (i) в интервале $C_{\min}(n) - C_{\max}(p)$.

факта. В пробах цельного молока сельскохозяйственной зоны для большинства элементов верхние границы диапазонов ($C_1 - C_2$) смещены в направлении больших значений относительно таковых в обезжиренном молоке. Эта четко выраженная тенденция, приемлемо интерпретируемая как следствие сорбции элементов на шариках жира при сепарировании молока [3].

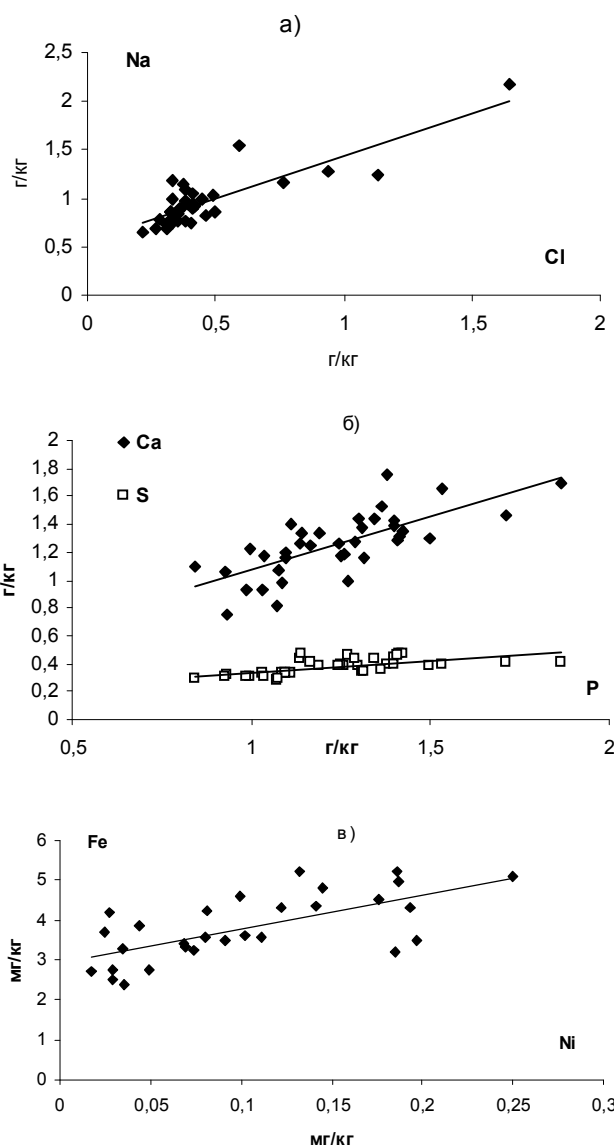


Рис. 2. Корреляция между содержаниями элементов: а) Na и Cl; б) Ca, S и P; в) Fe и Ni

Заключение

Представленные в статье результаты показывают, что РФА является быстрым методом количественной оценки содержаний элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr в порошках сухих остатков молока.

Тенденции, обозначенные с помощью результатов РФА порошков сухих остатков молока, не противоречат закономерностям, признаваемым в биогеохимии окружающей среды, подтверждают удовлетворительное качество результатов РФА и иллюстрируют перспективность их использования для многоплановых интерпретаций.

Таблица 6. Сопоставление результатов корреляционного анализа с подобными данными, найденными в литературных ссылках

Пары элементов	Коэффициенты корреляции			
	РФА	ААА, [8]	ААА, [9]	РФА, [13]
Al-Ni	0,659	-	0,532	-
Cu-Ni	0,790	-	0,760	-
Mn-Ni	0,684	-	0,662	-
Zn-Cu	0,427	0,629	0,661	-
Fe-Cu	0,817	0,613	-	-
Mn-Fe	0,760	0,641	-	-
Zn-Ca	0,752	0,669	-	-
Ca-P	0,860	-	-	0,902
Na-Cl	0,919	-	-	0,864

Примечание: “-” - соответствующая информация в указанной ссылке отсутствует.

Литература

- Hurley W.L. Minerals and vitamins //University of Guelph. Электронный ресурс: <http://www.classes.aces.uiuc.edu/AnSci308/mineralvitamin.html>.
- Goff D. Dairy Chemistry and Physics //University of Guelph. Электронный ресурс: <http://www.foodsci.uoguelph.ca/dairyedu/chem.html>
- Горбатова К.К. Химия и физика молока. Учебник для вузов. – СПб.: ГИОРД, 2004. – 288 с.
- Горбатова К.К. Биохимия молока и молочных продуктов. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 343 с.
- Гуничева Т.Н., Пашкова Г.В. Изучение распределений элементов в порошке молочной флуоресценции элементов // Методы и объекты химического анализа. – 2007. – 2, № 2. – С. 169–176.
- Ribeiro A.S., Moretto A.L., Arruda M.A.Z., Cadore S. Analysis of Powdered Coffee and Milk by ICP OES after Sample Treatment with Tetramethylammonium Hydroxide // Microchim. Acta. – 2003. – 141. – P. 149–155
- Martino F.A.R., Sanchez M.L.F., Sanz-Medel A. The potential of double focusing-ICP-MS for studying elemental distribution patterns in whole milk, skimmed milk and milk whey of different milks // Anal. Chim. Acta. – 2001. – 442. – P. 191–200.
- Rodriguez Rodriguez E.M., Sanz Alaejos M., Diaz Romero C. Chemometric Studies of Several Minerals in Milks // J. Agric. Food Chem. – 1999. – 47. – P. 1520–1524.
- Garcia E., Lorenzo M.L., Cabrera C., Lorez M.C., Sanchez J. Trace element determination in different milk slurries // J. Dairy Research. – 1999. – 66. – 569–578.
- Bermejo Barrera P., Dominguez Gonzalez R., Bermejo Baarrera A. Direct copper determination in whole milk, non-fat milk and whey milk by electrothermal atomic absorption spectrometry // Analyt. Bioanalyt. Chem. – 1997. – 357, № 4. – P. 457–461.
- Sikiric M., Brajenovic N., Pavlovic I., Havranek J.L., Plavljanic N. Determination of metals in cow's milk by flame atomic absorption

Таблица 7. Результаты определения содержания основных микроэлементов в порошках сухих остатков проб молока из контрастных по техногенной нагрузке мест отбора методом РФА.

Элемент	Сельскохозяйственные районы		Свирск
	обезжиренное	цельное	цельное
	N = 12	N = 22	N = 6
Na, г/кг	<u>0,38</u> 0,27–0,76	<u>0,45</u> 0,22–1,65	<u>0,37</u> 0,33–0,41
Mg, г/кг	<u>0,18</u> 0,11–0,27	<u>0,20</u> 0,13–0,32	<u>0,16</u> 0,12–0,19
P, г/кг	<u>1,03</u> 0,85–1,31	<u>1,28</u> 1,00–1,54	<u>1,25</u> 1,03–1,40
S, г/кг	<u>0,31</u> 0,29–0,34	<u>0,39</u> 0,28–0,47	<u>0,40</u> 0,34–0,44
Cl, г/кг	<u>0,82</u> 0,69–1,16	<u>0,97</u> 0,65–2,18	<u>0,98</u> 0,83–1,18
K, г/кг	<u>1,31</u> 1,12–1,47	<u>1,70</u> 0,93–2,31	<u>2,04</u> 1,88–2,15
Ca, г/кг	<u>1,05</u> 0,75–1,20	<u>1,30</u> 0,82–1,75	<u>1,26</u> 0,94–1,45
Al, мг/кг	<u>1,5</u> 0,9–2,9	<u>2,2</u> 1,2–6,6	<u>2,2</u> 1,2–3,5
Si, мг/кг	<u>6,3</u> 2,8–8,7	<u>8,9</u> 5,4–16,4	<u>7,7</u> 4,8–10,5
Fe, мг/кг	<u>3,7</u> 2,4–6,7	<u>3,9</u> 2,8–5,1	<u>6,7</u> 3,2–11,1
Zn, мг/кг	<u>4,1</u> 3,3–5,4	<u>5,4</u> 3,5–9,9	<u>4,7</u> 2,6–5,9
Mn, мг/кг	<u>0,04</u> *-0,08	<u>0,07</u> *-0,21	<u>0,09</u> 0,04–0,15
Cu, мг/кг	<u>0,05</u> *-0,20	<u>0,10</u> 0,03–0,25	<u>0,22</u> 0,06–0,52
Ni, мг/кг	<u>0,01</u> *-0,09	<u>0,03</u> *-0,09	<u>0,08</u> 0,01–0,18
Sr, мг/кг	<u>0,38</u> 0,56–1,14	<u>0,45</u> 0,55–1,44	<u>0,56</u> 0,37–0,82
Rb, мг/кг	<u>0,38</u> 0,41–1,47	<u>0,45</u> 0,76–2,22	<u>1,24</u> 0,65–2,45

Примечание: в числителе приведены средние содержания, в знаменателе – интервалы (C₁–C₂). “*” отмечены содержания ниже C_{пр}.

spectrophotometry // Czech J. Abim Sci. – 2003. – 48, № 11. – P. 481–486.

12. Perring L., Andrey D. ED-XRF as a Tool for Rapid Minerals Control in Milk-Based Products // J.Agric.Food.Chem. – 2003. – 51, № 15. – P. 4207–4212.

13. Perring L., Andrey D. Wavelength-dispersive x-ray fluorescence measurement on organic matrices: application to milk-based products // X-Ray Spectrom. – 2004. – 33. – P. 128–135.

14. *Perring L., Andrey D., Dasic-Dvorzak M., Hammer D.* Rapid quantification of iron, copper and zinc in food premixes using energy dispersive X-ray fluorescence // *J. food composition and analysis.* – 2005. – 18. – P. 655–663.
15. *Alvaraz M., Mazo-Gray V.* Determination of Potassium and Calcium in Milk Powder by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry // *X-Ray Spectrom.* – 1990. – 19. – P. 285–287.
16. *Jastrzebska A., Brudka B., Szymanski T., Szlyk E.* Determination of phosphorus in food samples by X-ray fluorescence spectrometry and standard spectrophotometric method // *Food Chemistry.* – 2003. – 83. – P. 463–467.
17. *Ekinci N., Ekinci R., Polat R., Budak.* The determination of calcium concentrations in human milk with energy dispersive X-ray fluorescence // *J. Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer.* – 2005. – 91. – P. 155–160.
18. *Pelaez Puerto P., Fresno Baquero M., Rodrigues Rodriguez E.M., Darias Martin J., Diaz Romero C.* Chemometric studies of fresh and semi-hard goat's cheeses produced in Tenerife (Canary Islands) // *Food Chemistry.* – 2004. – 88. – P. 361–366.
19. *Пашкова Г.В., Гуничева Т.Н.* Оценка результатов неструктивного РФА проб сухого молока ограниченной массы // *Аналитика и контроль.* – 2005. – № 4. – С. 433–439.
20. *Гуничева Т.Н., Пашкова Г.В., Чупарина Е.В.* Результаты изучения применимости способа горячего прессования для неструктивного РФА растительных материалов // *Аналитика и контроль.* – 2005. – № 3. – С. 273–279.
21. *Пашкова Г.В., Гуничева Т.Н.* Определение содержания макро- и микроэлементов в порошках сухого молока рентгенофлуоресцентным методом // *Аналитика и контроль.* – 2006. – № 3–4. – С. 313–320.
22. *Certificate of Certified Reference Material Human Hair, Bush Twigs and Leaves, Poplar Leaves and Tea (GSV-1,2.3.4 and GSH-1) / Institute of Geophysical and Geochemical Exploration. Langfang China.* – 1990.
23. *Каталог стандартных образцов состава природных и техногенных сред.* РАН, СО ИГХ, Иркутск. 2008; www.igc.irk.ru.
24. *Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: Методические рекомендации / Составитель Н.В. Арнаутов.* – Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР. – 1987. – 204 с.
25. *Химический состав пищевых продуктов: Справ. Табл. содержания пищевых веществ и энергетической ценности пищевых продуктов / Под ред. А.А. Покровского.* – М.: Пищевая промышленность. 1988. – 228 с.
26. *Пашкова Г.В., Гуничева Т.Н.* Влияние неадекватности органической матрицы стандартных образцов растительных материалов и порошков молока при неструктивном рентгенофлуоресцентном анализе порошков молока // *Аналитика и контроль.* – 2006. – № 2. – С. 200–204.
27. *Iyengar G.V., Kasperek K., Feinendeger L.E., Wang Y.X. AND Weese H.* Determination of Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Sb, Se and Zn in milk samples // *Sci. Tot. Environ.* – 2003. 24, № 3. – P. 267–274.
28. *Strachnov V.I., Schelenz R.F.W., Dekner R., Zeiller E., Burns K.* Report on the Intercomparison Run IAEA-153: Trace Elements in Milk Powder. IAEA/AI/010, IAEA, Vienna, Austria. 1989.
29. *Iyengar G.V.* Elemental Analysis of Biological Systems. – 1989. – P. 75–78.
30. *Сборник инструкций "SPECTRAPLUS" для пользователей спектрометра S4 EXPLORER.* – Karlsruhe: Bruker AXS Center, 2002.
31. *Del Petere V., Stanislao F.* Di Trace elements in cow milk sold in March Region // *Nuovi Ann. Ig. Microbiol.* – 1984. – 35. – P. 313–323.
32. *Markert B.* Presence and significance of naturally occurring chemical elements of the periodic system in the plant organism and consequences for future investigations on inorganic environmental chemistry in ecosystems // *Vegetario.* – 1992. – 103. – P. 1–30.
33. *Экогеохимия городов Восточной Сибири / Ломоносов И.С., Макаров В.Н., Хаустов А.П. и др.* Якутск: Институт мерзлотоведения СО РАН, 1993 г. – 108 с.
34. *Hermansen J.E., Badsberg J.H., Kristensen T., Gundersen V.* Major and trace elements in organically or conventionally produced milk // *Journal of Dairy Reserch.* – 2005. – № 72. – P. 362–368.
35. *Zuerera-Cosano G. R., Moreno-Rojas, Amaro-Lopez M.* Effect of processing on contents and relationships of mineral elements of milk // *Food Chem.* – 1994. – 51. – P. 75–78.
36. *Vano N., Naeem M., Khan H.H.* Trace metal studies in milk, milk products and eggs // *J. Nat. Sci. Math.* – 1985. – 25. – P. 67–74.
37. *Кузубова Л.И., Шуваева О.В., Аношин Г.Н.* Элементы-экоотоксиканты в пищевых продуктах. Гигиенические характеристики, нормативы содержания в пищевых продуктах, методы определения. Аналит. обзор. Сер. Экология // Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2000. – Вып. 58. – 67 с.
38. *Барсукова В.С.* Физиолого-генетические аспекты устойчивости растений к тяжелым металлам. Аналит. обзор. Сер. Экология // Новосибирск: ГПНТБ СО РАН. – 1997. – Вып. 47. – 63 с.

