

ЛАЗЕРНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КРАХМАЛОПРОДУКТОВ

В. С. Бураков^{а*}, Н. В. Тарасенко^а, В. И. Журавлёва^а,
В. В. Кирис^а, В. В. Литвяк^б, А. Б. Степаненко^в

УДК 543.42:664.2

^а Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси,
220072, Минск, просп. Независимости, 68; e-mail: lldp@bas-net.by

^б Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию, Минск

^в Белорусский национальный технический университет, Минск

(Поступила 12 мая 2011)

Развиты методы лазерного спектрального анализа (ЛСА) для контроля качества крахмалопродуктов на стадии исходного сырья и после термомеханической переработки (экструзии). Показана возможность построения единой калибровочной зависимости для определяемых элементов в различных типах анализируемых образцов, т. е. установлено отсутствие влияния матрицы материала на результаты анализа.

Ключевые слова: лазерный спектральный анализ, эмиссионная спектроскопия, лазерная плазма, спектрометр с индуктивно-связанной плазмой, крахмал.

Methods of laser spectral analysis (LIBS) for quality inspection of starch products at a stage of initial materials and after their thermomechanical treatment (extrusion) have been developed. The possibility of constructing a single calibration curve for the elements to be determined in various types of samples has been shown, i.e. the lack of the matrix effect on the results of analysis has been established.

Keywords: laser spectral analysis, emission spectroscopy, laser-induced plasma, inductively coupled plasma spectrometer, starch.

Введение. В последнее время активно ведутся работы по созданию высокоэффективных пищевых продуктов функционального назначения с подобранным сбалансированным составом и пищевой ценностью. В частности, в крахмалопаточной отрасли пищевой промышленности все чаще создаются новые виды крахмалопродуктов с определенными свойствами. Необходимые целевые свойства эти продукты приобретают после различного рода технологической обработки химическими, физическими, физико-химическими или биохимическими способами [1]. Весьма перспективно создание подобных пищевых продуктов методом термомеханической обработки (экструзии). В результате экструзии крахмал или крахмалосодержащее сырье переходит из дисперсного сыпучего состояния в упруговязкопластичную массу. Это происходит под действием высоких температур и давления. Уплотняясь, крахмал или крахмалосодержащее сырье нагревается за счет сил трения частиц о поверхности вращающихся рабочих органов и деформации сдвига в самом продукте, а также за счет дополнительного регулируемого нагрева от внешнего источника теплоты. Вследствие резкого перепада температуры и давления происходит мгновенное испарение влаги. Аккумулированная продуктом энергия высвобождается, что приводит к клейстеризации (разрушению крахмальных гранул и частичной деструкции полимерных цепей

LASER SPECTRAL ANALYSIS OF STARCH PRODUCTS

V. S. Burakov^{а*}, N. V. Tarasenko^а, V. I. Zhuravlova^а, V. V. Kiris^а, V. V. Litvjak^б, A. B. Stepanenko^в
(B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 68 Nezavisimosti Ave., Minsk, 220072, Belarus; e-mail: lldp@bas-net.by; ^б Scientific-Practical Center for Foodstuffs, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk; ^в Belarusian National Technical University, Minsk)

крахмала: амилозы и амилопектина), образованию пористой структуры и увеличению объема экструдата.

В работе [2] предложен способ получения модифицированного крахмала путем экструзии, в [3] разработан способ получения экструдированного продукта высокой пищевой ценности. В то же время в крахмалопаточной отрасли и в пищевой промышленности в целом весьма актуально развитие экспрессных методик для контроля качества продукции. Здесь первоочередные следующие задачи: установление на качественном уровне основы продукта, идентификация типа органического соединения (белок, жир, углевод); количественное и качественное определение минерального состава продукта (содержания макро- и микроэлементов); установление токсичности продукта (качественное и количественное определение содержания тяжелых металлов, регламентируемых техническими нормативными правовыми актами). Кроме того, для нативных (картофельного и кукурузного) крахмалов обязателен контроль по такому показателю, как массовая доля общей золы и золы (песка), не растворимой в 10 %-ной соляной кислоте. Эти показатели в настоящее время определяются методами анализа золы по результатам сжигания в муфельной печи определенной навески анализируемого материала [4—6].

Данная работа посвящена рассмотрению возможностей метода лазерного спектрального анализа (ЛСА) для решения перечисленных выше задач крахмалопаточной отрасли пищевой промышленности как наиболее перспективного для анализа крахмалопродуктов в связи с его экспрессностью, возможностью выполнения в режиме реального времени, проведения одновременного определения макро-, микро- и следовых содержаний элементов.

Объекты и условия исследования. Объекты исследования — нативные [4, 5] и экструзионные [7] картофельный, тапиоковый и кукурузный крахмалы, картофельная мезга. С целью сопоставления проведен качественный анализ спектров декстрина [8], глюкозы [9], катионного картофельного крахмала [10]. Все исследуемые продукты произведены на предприятиях Беларуси, кроме нативного тапиокового крахмала (Вьетнам).

Отбор проб крахмалопродуктов осуществлялся в соответствии с ГОСТ 7698 [6] и другими действующими техническими нормативными правовыми актами. Отобранные для анализа пробы гомогенизировались и прессовались при нагрузке 5 т в форме таблеток диаметром 15 мм, толщиной 1—2 мм.

Изучение элементного состава представленных образцов крахмалопродуктов и катионсодержащего агента проводилось с помощью лазерных спектрометров, один из которых работал в режиме одиночных импульсов, второй — сдвоенных импульсов. Абляция и возбуждение вещества анализируемых образцов в режиме одиночных импульсов осуществлялись излучением Nd:YAG-лазера (модель LS 2134U белорусско-японской фирмы “Лотис ТИИ”) при следующих основных параметрах: $\lambda_{\text{изл}} = 1064$ нм, энергия и длительность импульса генерации 180 мДж и 8 нс. Излучение лазера фокусировалось линзой ($F = 50$ мм) на поверхность мишени в пятно диаметром ~ 100 мкм, что обеспечивало плотность мощности $\sim 3 \cdot 10^{11}$ Вт/см². Свечение облака лазерной плазмы с помощью кварцевой линзы ($F = 61$ мм) отображалось в масштабе 1:1 на входной щели полихроматора с дифракционной решеткой 600 штр/мм, относительным отверстием 1.0:4.9 и фокусным расстоянием 380 мм. Спектр регистрировался оптическим многоканальным анализатором (“Орминс”, Беларусь) на основе ПЗС-линейки (Toshiba 1205D).

Режим сдвоенных импульсов реализован с помощью частотного двухимпульсного Nd:YAG-лазера и системы регистрации излучения создаваемого плазменного факела в ранее отлаженном варианте анализа образцов почвы [5]. В качестве спектрального прибора использован спектрограф ДФС-458С с блоком регистрации на базе ПЗС-линеек. Параметры лазерного излучения: $\lambda_{\text{изл}} = 1.06$ мкм, длительности каждого импульса 10 нс, их энергия 0.04—0.05 Дж; временной интервал между импульсами, составляющими сдвоенный импульс, 8 мкс; частота 10 Гц; плотность мощности при резкой фокусировке лазерного излучения на поверхность $\sim 1.7 \cdot 10^{11}$ Вт/см². Спектральный блок обеспечивает работу ЛСА-анализатора в диапазоне 230—350 нм при обратной линейной дисперсии 0.6 нм/мм и разрешаемом спектральном интервале ≤ 0.03 нм. Каждый спектр формировался при воздействии 20 сдвоенных импульсов в одну точку поверхности об-

разца при расфокусировке внутрь образца. Для контроля содержания элементов в образцах проверен сравнительно широкий набор спектральных линий как атомов, так и ионов.

Результаты и их обсуждение. В режиме одиночных импульсов регистрировался оптимальный участок спектра в диапазоне 270—390 нм. Типичный спектр излучения лазерной плазмы образцов крахмалов состоит главным образом из линий, соответствующих кальцию, магнию и углероду. Другие обнаруженные спектральные линии принадлежат железу, алюминию, титану и молекулярным полосам, включая наиболее интенсивные полосы, относящиеся к CN. Спектральные линии указанных и других элементов расположены (и часто маскируются) на интенсивном непрерывном фоне. Это наглядно видно в приведенных на рис. 1 спектрах. Подобный фактор приводит не только к недостоверным оценкам содержания элементов в образцах, но и к неудовлетворительным результатам качественного анализа. Так, не выявлено наличия кремния и алюминия в экструзионных картофельном и кукурузном крахмалах. В некоторых из них не обнаружено железа.

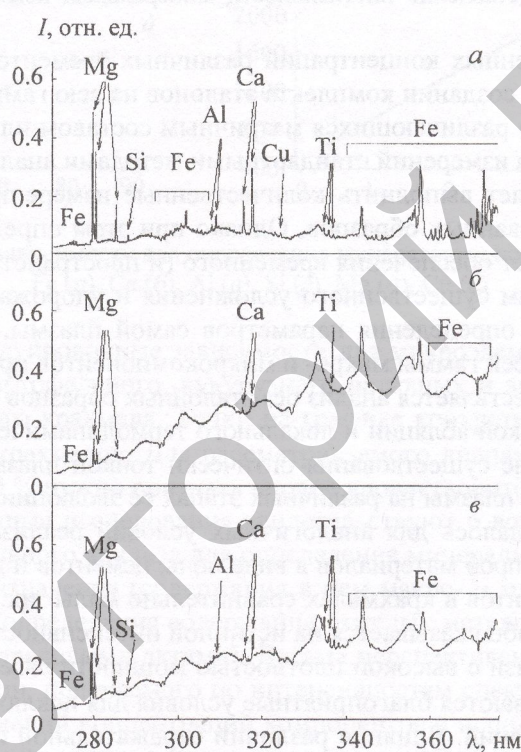


Рис. 1. Спектры излучения образцов картофельной мезги (а), картофельного экструзионного (б) и картофельного нативного (в) крахмалов в режиме одиночных лазерных импульсов

Более детальная характеристика различных образцов осуществлена по данным измерения интенсивности аналитических спектральных линий в режиме сдвоенных лазерных импульсов с применением описанного выше ЛСА-спектрометра. Ожидаемое преимущество перехода к этому варианту измерений — более резкое снижение интенсивности фона непрерывного спектра в силу сравнительно высокой дисперсии спектрального аппарата и особенностей возникновения и развития второго (сдвоенного) импульса. При этом обеспечивается более высокая интенсивность спектральных линий при одновременном снижении фактора их реабсорбции.

Результаты качественного анализа исследуемых образцов крахмала приведены на рис. 2, где представлены в сопоставимом масштабе относительные интенсивности спектральных линий определяемых элементов. В качестве аналитических выбраны спектральные линии Fe 321.3 нм, Mg 279.5 нм, Ca 317.9 нм, Si 251.5 нм, Al 305.7 нм и Cu 324.7 нм.

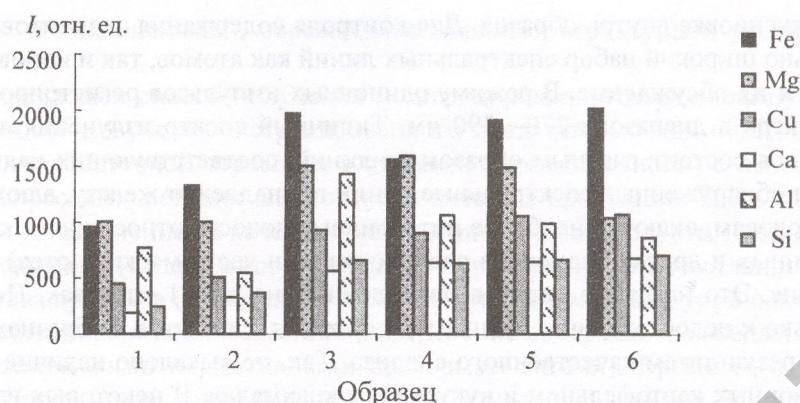


Рис. 2. Диаграммное представление интенсивности минеральных компонентов в крахмалах

Установление количественных концентраций различных элементов для всей совокупности образцов возможно лишь при создании комплекта эталонов на всю гамму элементов, причем для материалов (проб), несколько различающихся матричным составом или структурой. Неизбежно выполнение обширного цикла измерений стандартными методами аналитической химии.

ЛСА в принципе позволяет выполнить количественные измерения содержания элементов без применения сертифицированных образцов. Однако при этом определение концентраций на уровне долей процента требует обеспечения временного (и пространственного) разрешения создаваемой плазмы и тем самым существенного усложнения и удорожания комплекса аппаратуры [11], а также детального определения параметров самой плазмы. Тем более, такой метод применим при определении всей гаммы макро- и микрокомпонентов пробы.

Независимо от того, осуществляется анализ без эталонных образцов или на их основе, необходимо наличие стехиометрической абляции и локального термодинамического равновесия (ЛТР) в плазме [12, 13], важно условие существования оптически тонкой плазмы. Эти условия требуют детального знания параметров плазмы на различных этапах ее эволюции. Действительно, наличие ЛТР неоднократно подтверждалось для аналогичных условий реализации подобных режимов лазерной плазмы при анализе проб материалов в виде почв, цементов и других объектов [14—16]. Для выбранной группы элементов в крахмалах сравнительно малы их концентрации в плазменном факеле и реабсорбция слабо сказывается на истинной интенсивности выбранных аналитических линий. Кроме того, в связи с высокой плотностью мощности лазерного излучения мишени ($\sim 10^{11} - 10^{13}$ Вт/см²) обеспечиваются благоприятные условия для исключения влияния матричного состава объектов исследований. Влияние различий отражательной способности поверхности образцов в значительной степени нивелируется благодаря начальной серии их обжига.

В целом можно предположить, что для всех видов крахмалов, нативных и подвергнутых экструзии, могут быть единые калибровочные зависимости. Основой для такого предположения служат родственная близость структуры этих материалов, интенсивный режим эрозии вещества, исключаяющий его фракционное поступление, ослабленная реабсорбция аналитических спектральных линий в сдвоенном импульсном лазерном разряде. Проверка этой идеи осуществлена путем измерения интенсивностей аналитических спектральных линий (см. рис. 2) и определения концентраций элементов в разных видах крахмалов с использованием спектрометров с индуктивно-связанной плазмой (ИСП). Для ИСП-спектрометров разработана аналитическая процедура с применением жидкостных стандартных эталонов. Образцы крахмалов тщательно гомогенизировались, их навеска 0.8 г растворялась в 5 мл концентрированной азотной кислоты в автоклаве при давлении 50 атм и температуре 240 °С в течение 20 мин. Затем полученные растворы разбавлялись деионизованной водой в соотношении 1:5 и анализировались на ИСП-спектрометре IRIS Intrepid II XDL, оснащенный генератором, работающим на частоте 27.12 МГц. Анализ проводился в режиме аксиального наблюдения плазмы при мощности генератора 1150 Вт. Потоки аргона составляли: охлаждающий 15.0 л/мин, плазмообразующий 1.0 л/мин, несущий 1.0 л/мин; скорость подачи пробы 2.0 мл/мин.

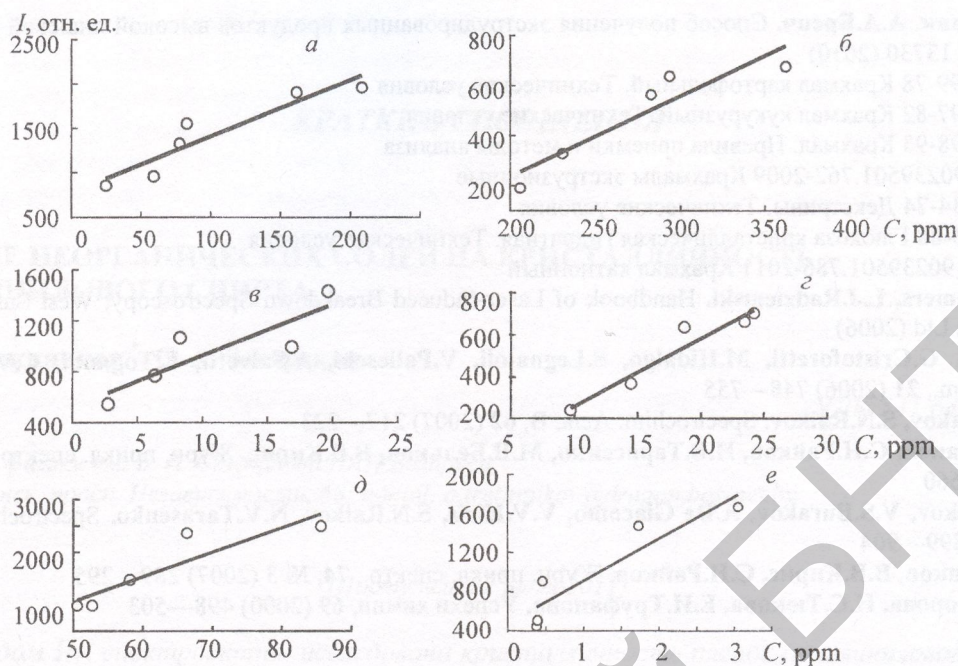


Рис. 3. Калибровочные зависимости для определения минеральных компонентов в крахмалах: Fe (а), Ca (б), Al (в), Si (г), Mg (д), Cu (е)

На рис. 3 показаны градуировочные зависимости для микроэлементов минерального характера, входящих в состав картофельного, кукурузного нативных и экструзионных крахмалов, а также тапиокового нативного крахмала. Точки на графике конкретного элемента принадлежат семейству анализируемых крахмалов. Для рассматриваемого диапазона концентраций ($\sim 10^{-3}$ — 10^{-2} %) погрешность 20—30 % нужно признать вполне удовлетворительной.

Заключение. Проведенные исследования свидетельствуют о возможности успешного применения лазерного спектрального анализа для определения минерального состава пищевых продуктов функционального назначения (содержания в нем макро- и микроэлементов); установления токсичности продукта (определения содержания тяжелых металлов, регламентируемых техническими нормативными правовыми актами). Весьма перспективен прием трансформации обширного объема информации, получаемого по интенсивностям спектральных линий, к установлению количественных значений концентраций компонентов с использованием данных анализа контрольного образца на спектрометре с индуктивно-связанной плазмой.

Перечисленные подходы по использованию лазерного спектрального анализа полностью применимы также при анализе сбалансированных кормов и кормовых добавок для разных групп сельскохозяйственных животных. В последнее время большое внимание уделяется созданию биологически эффективных кормовых продуктов для сельскохозяйственных животных на основе отходов пищевых производств (например, клеточного картофельного сока, который имеет богатый минеральный состав). Метод лазерного спектрального анализа также может быть использован для оценки и идентификации разных типов химически модифицированных крахмалов — основных рецептурных компонентов различных пищевых добавок (в частности, фосфатных крахмалов) [1]. Перспективно применение этого метода при разработке технологии биоразлагающихся полимерных материалов на основе крахмалов и полиолефинов (полиэтилена и полипропилена), а также оксибиоразлагающих добавок [17]. Исследования в этом направлении заслуживают особого внимания.

[1] З.В.Ловкис, В.В.Литвяк, Н.Н.Петюшев. Технология крахмала и крахмалопродуктов, Минск (2007)

[2] В.В.Литвяк, З.В.Ловкис, Н.Н.Петюшев, М.И.Котов. Способ получения модифицированного крахмала, патент РБ № 10715 (2008)

- [3] **В.В.Литвяк, А.А.Бренч.** Способ получения экструдированных продуктов высокой пищевой ценности, патент РБ № 13730 (2010)
- [4] ГОСТ 7699-78 Крахмал картофельный. Технические условия
- [5] ГОСТ 7697-82 Крахмал кукурузный. Технические условия
- [6] ГОСТ 7698-93 Крахмал. Правила приемки и методы анализа
- [7] ТУ ВУ 190239501.762-2009 Крахмалы экструзионные
- [8] ГОСТ 6034-74 Декстрины. Технические условия
- [9] ГОСТ 975-88 Глюкоза кристаллическая гидратная. Технические условия
- [10] ТУ ВУ 190239501.786-2011 Крахмал катионный
- [11] **D.A.Cremers, L.J.Radziemski.** Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, West Sussex, John Wiley & Sons Ltd (2006)
- [12] **M.Corsi, G.Cristoforetti, M.Hidalgo, S.Legnaioli, V.Palleschi, A.Salveti, E.Tognoni, C.Vallebona.** Appl. Geochem., **21** (2006) 748—755
- [13] **V.S.Burakov, S.N.Raikov.** Spectrochim. Acta, B, **62** (2007) 217—223
- [14] **В.С.Бураков, С.Н.Райков, Н.В.Тарасенко, М.В.Бельков, В.В.Кирис.** Журн. прикл. спектр., **77**, № 5 (2010) 645—660
- [15] **M.V.Belkov, V.S.Burakov, A.De Giacomo, V.V.Kiris, S.N.Raikov, N.V.Tarasenko.** Spectrochim. Acta, B, **64** (2009) 899—904
- [16] **В.С.Бураков, В.В.Кирис, С.Н.Райков.** Журн. прикл. спектр., **74**, № 3 (2007) 289—295
- [17] **А.И.Суворова, И.С.Тюкова, Е.И.Труфанова.** Успехи химии, **69** (2000) 498—503