

20.6.1  
621

ISSN 0136-3549  
0203-9788

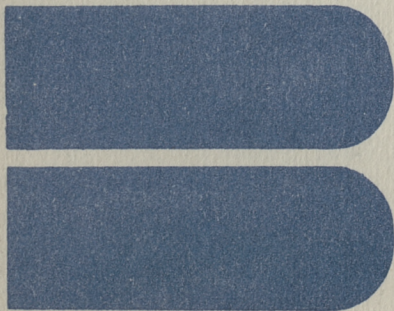
TALLINNA  
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI  
TOIMETISED

621

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО  
ИНСТИТУТА

**ТРИ**  
**'86**

ВОПРОСЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА  
ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ







621

**ТРИ  
'86**

**TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED**

**ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА**

УДК 663/664



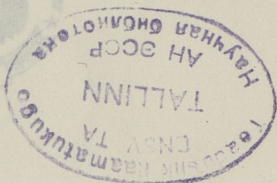
**ВОПРОСЫ  
ПОВЫШЕНИЯ  
КАЧЕСТВА  
ПИЩЕВЫХ  
ПРОДУКТОВ**

**Технология пищевых продуктов X1**

**Таллин 1986**

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

УДК 682.088



ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
ТРУДЫ ТПИ № 621  
ВОПРОСЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ  
Технология пищевых продуктов X1  
На русском языке  
Редактор Т. Хазак  
Техн. редактор Е. Зорина  
Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 6 марта 1986 года  
Подписано к печати 24 ноября 1986 года  
МВ-09639  
Формат 60x90/16  
Печ. л. 6,5 + 0,5 приложение  
Уч.-изд. л. 4,96  
Тираж 400  
Заказ № 522  
Ц е н а 75 коп.

Таллинский политехнический институт  
200108 Таллин, Эхитаяте tee, 5  
Ротапринт ТПИ  
200006 Таллин, ул. Коскла, 2/9



Т.Л. Либерт, В.А. Мандел, К.К. Мяги,  
Т.Э. Мянник, М.А. Варик

### ПРИМЕНЕНИЕ $\text{CO}_2$ -ХМЕЛЕВОГО ЭКСТРАКТА

Около 50 % мирового производства хмеля используется в виде соответствующих препаратов, в основном экстрактов и гранул, при этом доля их имеет тенденцию к возрастанию [1].

Применение хмелевых экстрактов в качестве заменителей хмеля имеет следующие преимущества:

- повышение эффективности использования горьких хмелевых веществ;
- высокая стойкость экстрактов при хранении;
- снижение затрат на хранение и транспортировку экстрактов по сравнению с хмелевыми шишками.

Наиболее пригодным растворителем при извлечении экстрактов хмеля является жидкая двуокись углерода, которая впервые была использована в Советском Союзе [2, 3].  $\text{CO}_2$ -хмелевые экстракты состоят главным образом из  $\alpha$ - и  $\beta$ -кислот и эфирного масла. Они не содержат твердых смол, танинов и зеленых пигментов [4]. Их можно добавить в пиво в разных стадиях технологического процесса, который зависит от условий брожения и от типа выпускаемого пива.

В связи с применением  $\text{CO}_2$ -экстрактов хмеля возник вопрос о значении полифенолов солода и хмеля в производстве пива. О роли полифенолов мнения ученых расходятся. Одни ученые сделали попытки извлечь из пива полифенолы с помощью поливинилполипирролидона, чтобы повысить коллоидную стабильность пива [5, 6]. Другие ученые подчеркивают положительное влияние полифенолов на качество пива [7-9].

Качество полифенолов определяется индексом полимеризации, который представляет собой отношение всего количества полифенолов к количеству низкомолекулярных полифенолов.



Свойства низко- и высокомолекулярных полифенолов отличаются друг от друга. Низкомолекулярные полифенолы обладают высокой реакционной способностью и улучшают вкусовую и коллоидную стабильность пива, в то время как высокомолекулярные полифенолы ухудшают цвет и коллоидную стабильность пива [9].

Основными поставщиками полифенолов в пиво являются ячмень и хмель. Около 20 % полифенолов солода и 70 % полифенолов хмеля растворимы в воде. Но так как количество солода во много раз превышает количество хмеля, около 80 % из полифенолов сусла составляют полифенолы солода. Однако индекс полимеризации полифенолов солода гораздо выше, чем у хмеля.

От дубильных веществ ячменного солода полифенолы хмеля отличаются большей химической активностью и более сильным выделением белков. Полифенолы хмеля осаждают протеины, которые не коагулируют или трудно коагулируют и полифенолами солода осаждаются в ничтожном количестве [10].

Исследовано изменение органолептических свойств и содержание горьких веществ при выдержке пива, изготовленного с применением  $\text{CO}_2$ -хмелевого экстракта, хмеля и по 50 % хмеля и хмелевого экстракта. Содержание изо- $\alpha$ -соединений снизилось наименьше при применении  $\text{CO}_2$ -хмелевого экстракта [11, 12].

Целью нашей работы являлось изучение возможностей замены хмеля хмелевым экстрактом при приготовлении 12-процентного пива "Сакусское светлое", причем особое внимание обращалось на процесс флотации пивного сусла.

#### Материалы и методы

На Сакусском экспериментальном пивоваренном заводе выработывали пиво сорта "Сакусское светлое" в цилиндрико-конических танках (ЦКТ) емкостью 100 м<sup>3</sup>. Сусло готовили по двухотварочному способу затирания, аэрировали воздухом и перекачивали во флотационные танки, где выдерживали 3-4 часа для удаления холодной муты. ЦКТ емкостью 100 м<sup>3</sup> заполняли 4-5 варками в течение одних-полутора суток. Брожение и дображивание вели в соответствии с технологической инструкцией.



В первом опыте (варки I-5) сусло кипятили с прессованным шишковым хмелем, во втором (варки 6-10) 50 % хмеля заменяли хмелевым экстрактом, в третьем (варки II-15) весь хмель добавляли в виде экстракта, причем во всех опытах расчетное содержание  $\alpha$ -кислот было равное.

Во время всего технологического цикла проводили анализы, при этом особое внимание обращали на процесс флотации. Содержание вицинальных дикетонов определяли с *o*-фенилендиамином [13]. Все другие анализы проводили по общепринятым методам [14, 15].

### Результаты и обсуждение

Показатели качества пивного сусла приведены в таблицах I-3. Из них видно, что при внесении в сусло прессованного шишкового хмеля (опыт I) наблюдается значительное выделение труба при флотации. Хотя мутность холодного сусла перед флотацией была наивысшей, сусло хорошо осветлилось и мутность холодного сусла была в среднем 15 ед. ЕВС. При внесении хмелевого экстракта мутность холодного сусла перед флотацией была невысокой, но сусло во время флотации осветлилось плохо, в связи с чем мутность флотированного сусла (опыт 3) была почти в 2 раза выше, чем в опыте I.

Так как  $\text{CO}_2$ -хмелевый экстракт не содержит полифенолы, опытные варки, изготовленные только с экстрактом (опыт 3), содержат примерно на 30 % полифенолов меньше, чем варки, изготовленные с прессованным шишковым хмелем. Вещества, выделяющиеся из хмеля, ускоряют коагуляцию белков. Так, фракция А, состоящая из высокомолекулярных белковых веществ, наименьшая в опытных варках I-5. Небольшая коагуляция белков приводит к плохому осветлению в период выдержки и склонности пива к холодному помутнению.

Опытные варки, кипяченые с хмелем, содержали в наименьшем количестве и общего азота.

Количество задаваемого хмеля и  $\text{CO}_2$ -хмелевого экстракта рассчитывали так, что количество  $\alpha$ -кислот во всех варках было равное. Содержание изогумулона в холодном сусле колебалось от 36,7 до 47,8 мл на литр.

Показатели качества 12-процентного сусла (опыт I)

Показатели	Номера варок				
	I	2	3	4	5
Получение осахаренного загара					
солод, кг	3500	3500	3500	3500	3500
хмель, кг	61	61	64	58	58
Мутность холодного сусла, ед. ЕВС					
перед флотацией	56	81	52	56	81
после флотации	16	15	12	16	15
Фракция белка А, мг/л					
перед флотацией	187	215	216	215	266
после флотации	176	125	148	125	231
Полифенолы, мг/л					
перед флотацией	244	266	259	231	265
после флотации	238	231	249	226	261
Вязкость, МПа·с	1,93	2,08	1,96	1,90	2,03
Общий азот, мг/л	1,07	1,07	0,98	0,96	0,98
Аминный азот, мг/л	206	211	197	207	234
Изогумулоны, мг/л	40,4	43,7	40,5	47,8	39,1
pH	4,90	5,21	5,15	5,29	5,24
Мальтоза, г/100 мл	11,1	8,9	9,5	9,6	10,6



Т а б л и ц а 2

## Показатели качества 12-процентного сусла (опыт 2)

Показатели	Номера варок					
	6	7	8	9	10	
Получение осахаренного затора						
солод, кг	3500	3500	3500	3500	3500	
хмель, кг	31	31	31	31	31	
Хмелевый экстракт, кг	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	
Мутность холодного сусла, ед. ЕВС						
перед флотацией	39	36	40	31	28	
после флотации	27	20	14	16	14	
Фракция белка А, мг/л						
перед флотацией	327	291	283	288	284	
после флотации	289	274	264	270	265	
Полифенолы, мг/л						
перед флотацией	244	231	266	246	243	
после флотации	238	226	231	213	202	
Вязкость, МПа·с	1,91	1,81	1,88	1,87	1,87	
Аминный азот, мг/л	1,09	1,05	1,05	1,18	1,02	
Изогумулоны, мг/л	36,3	44,3	40,9	43,5	40,0	
рН	5,25	5,35	5,26	5,25	4,70	
Мальтоза, г/100 мл	8,5	10,2	9,2	8,9	10,2	

Показатели качества I2-процентного сусла (опыт 3)

Показатели	Номера варок				
	I1	I2	I3	I4	I5
Получение осахаренного затора					
солод, кг	3500	3500	3500	3500	3500
Хмельный экстракт, кг	5	5	5	5	5
Мутность холодного сусла, ед. ЕВС					
перед флоатацией	33	41	37	40	40
после флоатации	26	33	33	37	37
Фракция белка А, мг/л					
перед флоатацией	291	233	236	262	234
после флоатации	268	209	224	200	229
Полифенолы, мг/л					
перед флоатацией	189	179	172	174	184
после флоатации	174	171	171	170	177
Вязкость, МПа·с	2,04	2,08	2,06	1,96	2,18
Аминный азот, мг/л	189	190	193	204	203
Общий азот, мг/л	1,12	1,19	1,16	1,15	1,07
Изогумулоны, мг/л	43,0	40,7	39,7	36,7	37,2
pH	5,24	5,25	5,15	5,24	5,30
Мальтоза, г/100 мл	10,3	10,3	9,3	9,3	8,9



Сусло сбразивалось в опытах I и 2 быстрее, чем в опыте 3. Этим сопровождалось и быстрое размножение дрожжей. Можно предполагать, что причиной этого является наличие в сусле большого количества мути (опыт 3), которая адсорбируется на дрожжах. Общеизвестно, что дрожжи флокулируют тем быстрее, чем выше мутность сусла (табл. 4).

Т а б л и ц а 4  
Характеристика интенсивности брожения

	Время главного брожения в сутках			
	2	3	4	6
Видимый экстракт, %				
опыт I	9,33	7,32	5,30	3,90
опыт 2	9,82	7,61	4,63	3,39
опыт 3	11,17	8,51	6,69	4,70
Число дрожжевых клеток, x 10 <sup>7</sup> в мл				
опыт I	7,86	4,58	2,42	0,97
опыт 2	3,88	4,00	2,88	1,04
опыт 3	2,62	3,35	3,51	1,07

Из физико-химических показателей, приведенных в таблице 5, видно, что опытные образцы пива различаются в содержании изогумулонов, азотистых веществ фракции А по Лундину и мутности. Наибольшие потери горьких веществ (около 50 %) в ходе брожения и выдержки пива наблюдаются при использовании прессованного шишкового хмеля. При замене половины количества хмеля экстрактом потери снижаются до 25 %, при применении только экстракта потери горьких веществ ничтожны. Так как при кипячении сусла с CO<sub>2</sub>-хмелевыми экстрактами происходит менее интенсивная коагуляция белка, готовое пиво содержит больше азотистых веществ. Мутность опытного пива, изготовленного только с экстрактом, превышала во много раз мутности других образцов.

Полученные данные подчеркивают важную роль полифенолов хмеля при получении высококачественного пива. По мнению чешских исследователей из-за отсутствия дубильных веществ в экстрактах им можно заменить максимально только 20 % хмелевых шишек [16]. Дегустация опытных образцов пива показала,

что при применении  $\text{CO}_2$ -хмелевых экстрактов, пиво приобрело грубую, резкую остающуюся горечь.

Т а б л и ц а 5

Показатели готового пива

Показатели	Опыт I	Опыт 2	Опыт 3
Концентрация начального сусла, %	12,0	12,1	12,0
Видимый экстракт, %	2,89	3,07	3,22
Действительный экстракт, %	4,62	4,75	4,86
Этанол, %	3,63	3,70	3,63
Цветность, мл 0,1 н раствора йода на 100 мл воды	0,90	1,17	1,07
Кислотность, мл 1 н раствора NaOH на 100 мл сусла	2,6	2,7	2,4
pH	4,11	4,20	4,27
Вициальные дикетоны, мг/л	0,15	0,17	0,14
$\alpha$ -аминный азот, мг/л	140	150	120
Ацетальдегид, мг/л	12,8	11,4	11,7
Высшие спирты, мг/л	6,5	6,4	6,9
Изогумулоны, мг/л	23,4	30,0	37,6
Полифенолы, мг/л	240	202	156
Фракция А, мг/л	125	175	159
Мутность, ед. ЕВС	1,0	1,4	12

При дегустации опытных образцов пива самую низкую оценку получило пиво, изготовленное с хмелевым экстрактом, прежде всего из-за опалесценции и грубой остающейся горечи. При замене половины хмеля экстрактом пиво "Сакусское светлое" приобретало несвойственный горький привкус.

Из вышеизложенного можно заключить:

1) замена прессованного шишкового хмеля экстрактом хмеля не должна превышать 50 % из-за повышенной мутности сусла и пива;

2) так как при применении экстрактов потери горьких веществ снижаются, можно уменьшить нормы расхода хмеля и экстракта;

3) для предотвращения несвойственного горького привкуса целесообразно заменить прессованный хмель хмелевым экс-



трактом при таких сортах пива, где нормы расхода хмеля невысокие.

## Л и т е р а т у р а

1. M a t o n A., V u v e r J. Lagerfähigkeit von Hopfen und Hopfenpräparaten. 1. Mitteilung. Bedeutung im Hinblick auf die Weltmarktverhältnisse. - Brauerei-Rundschau, 1985, Bd. 95, N 10, S. 173-176.

2. Пехов А.В., Пономаренко И.Я. Экстракция растительного сырья сжиженными газами. - Масло-жировая промышленность, 1968, № 6, с. 25-28.

3. Морозова С.С., Пехов А.В., Криулина Н.И., Бутто С.В. Получение и применение экстрактов хмеля в пивоварении. М.: ЦНИИТЭИПищепром, 1984. Серия 22, вып. 13.

4. L a w s D.R. Hop extracts. - J. Inst. Brew., 1981, vol. 87, N 1-2, p. 24-29.

5. Bier-Stabilisierung mit FVFP-Recycling auch für den Mittelstand interessant. - Brauindustrie, 1981, Bd. 66, N 2, S. 86-88.

6. M ü k e O., H e i d r i c h G., K ö r b e r K., P e u c k e r t W. Lebensmittelindustrie, 1983, Bd. 30, N 4, S. 173-178.

7. K r e t s c h m e r H. Die Tannoide im Brauprozess. - Brauwelt, 1982, Bd. 122, N 16, S. 676-679, 682-683.

8. N a r z i s s Z., R e i c h e n e d e r E., S c h r e n k e r J. Tannoide bei der Würzebereitung. - Brauwissenschaft, 1981, Bd. 34, N 9, S. 229-238.

9. K r e t s c h m e r K. Polyphenole, Anthocyanogene, Tannoide. - Brauindustrie, 1983, Bd. 68, N 7, S. 440-444.

10. B e l l m e r H.G. Hopfenpolyphenole im Brauprozess. - Brauwelt, 1981, Bd. 121, N 8, S. 240-245.

11. J ä g e r P. Hopstabil. Versuche zur Geschmacksstabilität unter definierten Lagerbedingungen bei Einsatz von HOPSTABIL-CO<sub>2</sub>-extract. - Mitt. Versuchsstat. Gärungsgewerbe Wien, 1984, Bd. 38, N 7-8, S. 84-87.

12. J ä g e r P. CO<sub>2</sub>-Extract. Versucher Geschmacksstabilität unter definierten Lagerbedingungen. - Brauwelt, 1984, Bd. 124, N 11, S. 424-426.

13. V a s a r h e l y i G.A. A sör diacetiltartálás és meghatározás. - Sörípar, 1976, köt. 23, N. 3, l. 105 - 108.

14. Химико-технологический контроль производства солода и пива / Под ред. П.М. Мальцева. М.: Пищевая промышленность, 1976. 447 с.

15. П о к р о в с к а я Н.В., К а д а н е р Я.Д. Биологическая и коллоидная стойкость пива. М.: Пищевая промышленность, 1978. 211 с.

16. Достижения в технологии солода и пива. М.: Пищевая промышленность, Прага, СНТЛ. Издательство технической литературы, 1980. 351 с.

17. Семенова Т.И., Михненко Т.А. Влияние полифенолов хмеля на показатель азотсодержащей фракции, осаждаемой сульфатом магния. Киев: Пищевая промышленность, 1982, № 4, с. 28-29.

T. Liebert, V. Mandel, K. Mägi,  
T. Männik, M. Varik

### Use of CO<sub>2</sub>-extracts of Hops

#### Abstract

In this paper the possibilities of replacing hops with CO<sub>2</sub>-extracts were studied. The role of polyphenols of hops is emphasized to precipitate high-molecular N-compounds.

It has been shown that using hop extracts in association with hops the amount of extract must not exceed 50 per cent. Otherwise it may lead to excessively high turbidity of wort and beer.



ПРИМЕНЕНИЕ АЭРАТОРА ИНЖЕКТОРНОГО ТИПА НА САКУСКОМ  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ПИВОВАРЕННОМ ЗАВОДЕ

Аэрация охлаждённого пивного сусла для активации размножения дрожжей растворенным кислородом может быть соединена процессом осветления сусла от тонких взвесей [1]. Совместное проведение этих двух процессов в течение ряда лет практикуется на Сакусском экспериментальном пивоваренном заводе, что позволяет обобщать как эксплуатационные данные, так и результаты теоретических и экспериментальных исследований, проведенных в целях усовершенствования и оптимизации способа.

Флотация сусла и отделение пенного слоя проводится в прямоугольных танках предварительного брожения размерами 3x3,6x4 м, которые освободились в связи с переходом на интенсивную технологию брожения в цилиндрико-конических танках. Сусло из варочного отделения, охлажденное в пластинчатом теплообменнике до +5 °С, смешивается с тонко диспергированным стерильным воздухом и полученная эмульсия подается во флотационный танк. После окончания заполнения танка эмульсия выдерживается в течение 1,5-3 часов, после чего осветленное сусло перекачивается в бродильное отделение, а пенный слой с осадком, оставшийся в танке, смывается. В качестве диспергаторов воздуха на заводе сперва применялись пористые патроны, изготовленные способом порошковой металлургии, однако в связи с быстрым забиванием микропор патронов и необходимостью их регулярной очистки, они были заменены инжектором типа трубы Вентури, свободным от этого недостатка. В настоящей работе представлены результаты исследования инжекторного диспергатора в роли обогатителя сусла кислородом и образователя пенного слоя, а также влияния времени отстаивания пенного слоя на величину эффекта осветления сусла.



## Закономерности обогащения сусла кислородом в инжекторе

Для получения ощутимого эффекта на размножение дрожжей и брожение сусла необходима концентрация кислорода в сусле не менее 6–8 мг  $O_2$ /л [1]. Действительная концентрация его при заданной температуре и заданной концентрации насыщения зависит главным образом от объемного соотношения воздуха и сусла, перемешиваемых в диспергаторе, и от степени диспергирования воздуха.

При этом максимальная концентрация  $C_{\text{макс}}$ , устанавливающаяся при достаточной поверхности контакта между пузырьками и жидкостью, определяется из баланса кислорода

$$C_{\text{макс}} = \frac{\rho \gamma U_0}{1 + E \gamma U_0} \text{ г/м}^3,$$

где  $\rho$  – плотность кислорода, равная 1260 г/м<sup>3</sup> при нормальных условиях;

$\gamma$  – объемная концентрация кислорода в воздухе, равная 0,21 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;

$E$  – константа Генри для кислорода,  $2,26 \cdot 10^3 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{г}}$ ;

$U_0$  – коэффициент инжекции, объемное соотношение воздуха и сусла, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

В реальных условиях концентрация кислорода в сусле не достигает  $C_{\text{макс}}$ , но при высокой степени диспергирования может составлять до 90 % от  $C_{\text{макс}}$ . Зависимость концентрации кислорода в сусле от коэффициента инжекции при полном и неполном насыщении представлена на рис. 1. Давление в системе принято  $1,5 \cdot 10^5$  Па (действительные условия работы инжектора). На рисунке показана также зона концентрации, регистрируемая во флотационном танке, что свидетельствует о достаточно полном насыщении сусла в инжекционном диспергаторе и, следовательно, о высокой степени диспергирования воздуха.

## Управление процессом диспергирования воздуха в инжекторе

Вторая задача аэрации – флотационное осветление сусла от тонких взвесей – основывается на поверхностных явлениях. Повышенное содержание мутеобразующих веществ способствует



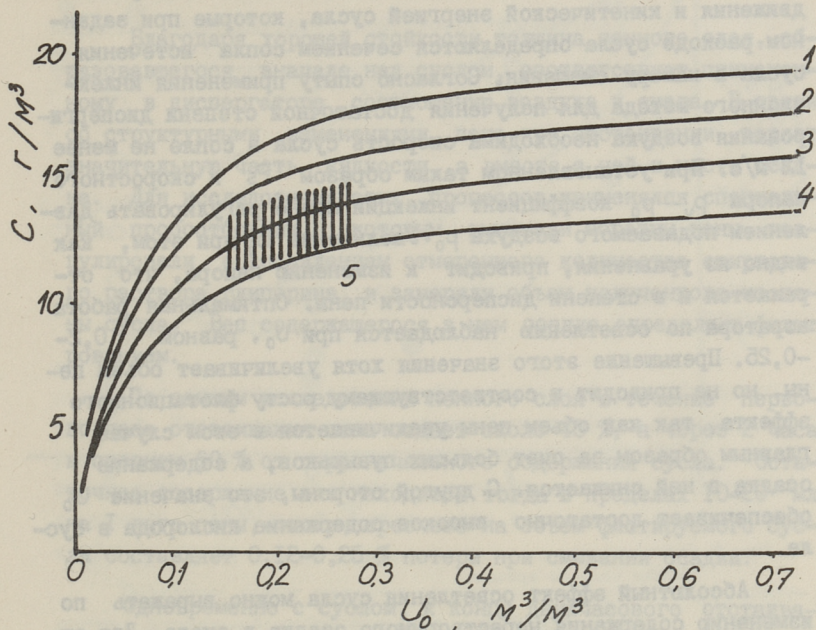


Рис. 1. Обогащение сусла кислородом воздуха в зависимости от коэффициента инъекции воздуха при температуре  $5^{\circ}\text{C}$  и давлении  $1,5 \cdot 10^5$  Па. Степень насыщения: 1 - 100%; 2 - 90%; 3 - 80%; 4 - 70%; 5 - эксплуатационные данные.

снижению горечи сусла и пива из-за адсорбции горьких веществ хмеля коллоидами сусла, снижает фильтруемость и коллоидную стойкость пива. Особенностью рассматриваемого процесса являются небольшие размеры выделяемых взвесей, охватывающие и диапазон размерности коллоидных частиц, и невозможность применения флотационных реагентов. В таких условиях получаемый эффект зависит главным образом от размеров пузырьков воздуха и от их количества [2].

Соотношение диспергированного воздуха и сусла  $U_0$  при инъекционном способе смешения определяется уравнением [3]

$$U_0 = 0,85 \left( \frac{P_v - P_0}{P_s - P_0} \right)^{1/2} - 1,$$

где  $P_v$  - давление сусла перед инжектором;

$P_s$  - давление сусла после инжектора;

$P_0$  - давление в камере смешения инжектора.

Степень диспергирования воздуха связана со скоростью движения и кинетической энергией суслу, которые при заданном расходе суслу определяются сечением сопла истечения суслу в камеру смешения. Согласно опыту применения инъекционного метода для получения достаточной степени диспергирования воздуха необходима скорость суслу в сопле не менее 12 м/с. При установленном таким образом  $P_2$  и скоростного напора  $p_v - p_0$  коэффициент инъекции можно регулировать давлением подаваемого воздуха  $p_0$ . Увеличение  $U_0$  при этом, как видно из уравнения, приводит к изменению напора, что отражается и в степени дисперсности пены. Оптимальная работа азуратора по осветлению наблюдается при  $U_0$ , равном 0,2-0,25. Превышение этого значения хотя увеличивает объем пены, но не приводит к соответствующему росту флотационного эффекта, так как объем пены увеличивается в этом случае главным образом за счет больших пузырьков, а содержание осадка в ней снижается. С другой стороны, это значение  $U_0$  обеспечивает достаточно высокое содержание кислорода в сусле.

Абсолютный эффект осветления суслу можно выражать по изменению содержания нерастворимого осадка в сусле. Для определения этого содержания были использованы метод фильтрования через плотный фильтр с последующим взвешиванием и метод оценки мутности суслу в единицах ЕВС.

В ходе эксплуатационной проверки флотационного способа осветления было установлено, что эффект по снижению содержания нерастворимого фильтруемого осадка колеблется в пределах от 40 до 75 %, составляя в среднем 60 %. По мутности суслу встречаются показатели от 20 до 60 %, в среднем 55 %. Данные по содержанию осадка в пенном слое, полученные при изучении динамики свойств пенного слоя и пересчитанные на объем суслу, согласуются с вышеуказанными результатами. Было установлено, что наблюдаемые широкие пределы варьирования эффекта не связаны с режимными параметрами работы инжектора, а скорее с исходным содержанием тонкого осадка в сусле и качеством солода. Корреляция эффекта осветления такими показателями суслу как кислотность и содержание аминного азота, при имеющемся количестве данных, не дала положительных результатов.



## Динамика сусло- и осадкосождения пенного слоя

Благодаря хорошей стойкости, толщина пенного слоя, образовавшегося вначале над суслон, соответствует примененному в диспергаторе соотношению воздуха и сусла. В связи со структурными изменениями пена при отстаивании теряет значительную часть жидкости, а вместе с ней и часть осадка. Для исследования этих процессов применялся специальный пробоотборник, которым вынимали образцы пены, коагулировали с добавлением отмеренного количества спиртового раствора глицерина и замеряли объем полученного из пены сусла. Вес содержащегося в нем осадка определяли фильтрованием.

По данным исследования пенного слоя в течение первого часа отстаивания пена отдает около 40 %, а через 2 часа в среднем 60 % от первоначального содержания сусла. Остаточное содержание его находится тогда в пределах 10–20 мл на 1 литр пены, что в пересчете на объем флотуруемого сусла составляет 0,12–0,25 % потери при смывании осадка.

Одновременно с суслон, к концу двухчасового отстаивания, пенный слой теряет также 30–40 % от первоначального содержания взвесей. При более длительном отстаивании эти потери увеличиваются. Представление о динамике изменения сусло- и осадкосождения пены даёт рис. 2. Сопоставлением полученных данных можно рекомендовать длительность отстаивания не более 2-х часов, иначе теряется оольшая доля первоначального эффекта осветления.

В итоге выполненных измерений примененный способ осветления можно считать достаточно эффективным, который одновременно выполняет и задачи азирования. При соблюдении вышеуказанных рекомендаций по времени отстаивания и по соотношению воздуха и сусла будет обеспечена эффективность осветления в пределах 40–75 % от исходного содержания осадка (тогда и достаточно высокая оценка готовой продукции и готовое пиво имеет высокие показатели качества). Нужно учесть, что чрезмерно высокая степень очистки от тонких взвесей может привести к ухудшению вкусовых качеств готовой продукции [1].

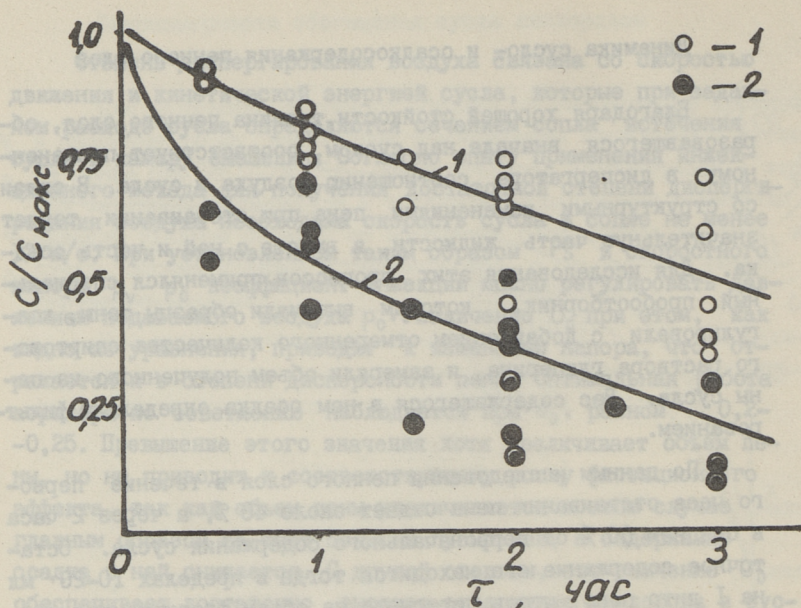


Рис. 2. Относительное изменение содержания взвесей (1) и сушла (2) в пенном слое во времени.

### Л и т е р а т у р а

1. Главачек Ф., Лхотский А. Пивоварение. М.: Пищевая промышленность, 1977. 623 с.
2. Тихомиров В.К. Пены. М.: Химия, 1975. 262 с.
3. Соколов Е.Я., Зингер М.М. Струйные аппараты. М.: Энергия, 1970. 380 с.

L. Pikkov, A. Kann, A. Treiman

### On the Use of an Injector Type Aerator at Saku Experimental Brewery

#### Abstract

Some data concerning the efficiency of an injector type aerator to furnish oxygen from air to wort and to facilitate the flotation effect in wort clarification are presented. Dynamics of wort and sediment content in froth and the influence of flotation method of wort clarification on the quality of final production have been studied.



Т.Л. Лиеберт, А.А. Сууртхаль, К.Э. Лаупя,  
И.И. Каннус, К.К. Мяги

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПИВОВАРЕННОМ СЫРЬЕ И СУСЛЕ

Пиво является продуктом биохимической деятельности дрожжей. Жизнедеятельность дрожжей в значительной мере определяется содержанием в сусле сбраживаемых сахаров, ассимилируемых азотистых веществ, витаминов и минеральных соединений. Минеральный состав сусла зависит от состава воды, солода и хмеля.

Развитие новых методов определения металлов, в частности атомно-абсорбционная спектрофотометрия, открыла большие возможности изучения влияния микроэлементов на физиологию брожения, а анализ таких элементов как железо, цинк и медь является важным методом контроля качества пива [1-6].

Из микроэлементов для пивных дрожжей особенно важны К, Na, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn и Zn. По данным Мэндла [1] содержание их в 12-процентном сусле следующее (в мг/л): К - 550; Na - 30; Ca - 35; Mg - 100; Cu - 0,10; Fe - 0,10; Mn - 0,15; Zn - 0,15.

Важность микроэлементов в жизнедеятельности дрожжей разная. Калий активирует ферменты гликолиза, стимулирует сбраживание сахаров и размножение дрожжей. Натрий необходим при транспорте калия. Кальций имеет большое значение для флокуляционной способности дрожжей. Он также замедляет дегенерацию дрожжей. Магний играет центральную роль при активации ряда ферментов. Несмотря на то, что медь, железо и цинк содержатся в сусле в очень маленьких количествах, они активируют многие ферменты.



Из вышеприведенных минеральных элементов наиболее часто встречается недостаток цинка, который ведет к серьезным нарушениям процесса брожения. Оптимальным считается содержание цинка в сусле 0,15–0,20 мг/л. При содержании цинка меньше 0,12 мг/л уменьшается скорость размножения дрожжевых клеток и падает их бродильная активность [2]. Отмечается и влияние цинка на содержание вицинальных дикетонов [1].

Солод содержит цинк в достаточном количестве. Однако по данным немецких ученых около 97–98 % цинка остается в дробине [1–3]. Противоречивы данные, полученные Андрущенко и Фертманом [4], по которым из солода и ячменя в сусло переходит около 71 % цинка.

Целью настоящей работы являлось определение содержания микроэлементов K, Na, Ca, Mg, Cu, Fe и Zn в пивоваренном сырье в условиях Сакусского экспериментального пивоваренного завода (ЭПЗ) и перехода их в пивное сусло.

#### Материалы и методы

Сусло приготовили на Сакусском ЭПЗ по двухотварочному методу и осветляли путем флотации.

Минеральные элементы K и Na определяли по эмиссионному методу; Ca, Mg, Fe, Cu, Zn по абсорбционному методу с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра "AAS-1" (Н/п "Карл Цейсс Йена", ГДР) [8, 9].

Навеску исследуемой пробы (до 10 г на аналитических весах) загружали в колбу Кьельдаля и добавляли 40 мл концентрированной азотной кислоты. Колбу нагревали на кипящей водяной бане до полного прекращения химических реакций. Прозрачный раствор количественно переливали в измерительную колбу на 100 мл и доводили объем ее дистиллированной водой до метки. Жидкость фильтровали через сухой складчатый фильтр. Полученный раствор I использовали для определения содержания железа, меди и цинка.

Для определения кальция и магния раствор I разбавляли 1:10, для определения натрия и калия – 1:50 и 1:100.

Для определения кальция в разбавленный раствор добавляли 1-процентный раствор лантана из расчета 1 мл на 10 мл конечного раствора.



## Т а б л и ц а I

Параметры работы "ААС-1" для анализа К, Na, Са, Mg, Fe, Сu, Zn

Элемент	Длина волны, нм	Ток лампы, мА	Коэффици- ент уси- ления	Напряжение ФЭУ	Ширина щели, мм	Постоянная времени, с	Диапазон измерения
К	766,35	-	3	6	0,06	2	0 - 100
Na	589,4	-	I	3	0,03	I	0 - 100
Ca	422,7	7	I	3	0,013- -0,03	I	80 - 100
Mg	285,2	2,4	I и 2	3	0,03	I	0 - 100
Fe	248,4	7	2	4	0,06	I и 2	50 - 100
Cu	324,75	4,5	I	3	0,03	I	80 - 100
Zn	213,9	10	3	5	0,06	4	50 - 100

Атомизацию растворов осуществляли в воздушно-пропановом (ацетиленовом) пламени. Анализ проводили с помощью калибровочных растворов, содержащих 0-5 мкг/мл железа, 0,9 мкг/мл кальция и 0,1 % лантана, 0-2,5 мкг/мл магния, 0-0,5 мкг/мл меди, 0-1,5 мкг/мл цинка, 0-5 мкг/мл натрия, 0-10 мкг/мл калия.

Параметры работы "AAS-1" для анализа определяемых элементов даны в таблице I.

### Результаты и обсуждение

Содержание минеральных элементов в пивоваренном сырье приведено в таблице 2. Сакуская вода бедна калием (в среднем 7 мг/л). Натрий встречается в количестве от 44 до 84мг/л.

Т а б л и ц а 2

Содержание минеральных элементов в пивоваренном сырье и в 12-процентном охмеленном сусле

	Минеральные элементы						
	K	Na	Ca	Mg	Cu	Fe	Zn
Вода, мг/л	7	57	43	9	0,4	0,4	0,2
Солод, мг/100 г	283	7	13	53	0,6	4,0	3,5
Хмель, мг/100 г	2364	21	628	219	5,0	26,3	4,4
12-процентное сусло, мг/л	634	72	51	59	0,27	6,4	0,2

Содержание щелочно-земельных металлов было невысоким:

- окись кальция - 60,2 мг/л
- окись магния - 15,0 мг/л
- общая жесткость - 2,9 мг-экв/л

По классификации природных вод по жесткости вода Сакусского ЭПЗ относится к мягким водам, которая наиболее пригодна для приготовления светлых сортов пива. Железо, медь и цинк наблюдались в количествах, не превышающих допустимой нормы.

Минеральный состав солода Сакусского ЭПЗ близкий к минеральному составу солода, приведенному Мэндлом [1]. Несколько



меньше содержали исследуемые нами образцы солода кальция и магния. Преобладающим металлом солода является калий (78 %), так как среди фосфорно-кислых солей солода преобладают соли калия.

Хмель очень богатый минеральными элементами. Преобладающим элементом является калий. Содержание кальция, магния и железа тоже высокое. Полученные нами данные почти совпадают с литературными данными [1, 3, 5].

Т а б л и ц а 3

Вносимые минеральные элементы (мг) с солодом, хмелем и водой на 1 л 12-процентного сусла

	Минеральные элементы						
	K	Na	Ca	Mg	Cu	Fe	Zn
С солодом	509	12	25	95	1,1	7,1	6,3
С хмелем	75	1	20	6	0,2	0,9	0,1
С водой	6	50	37	8	0,3	0,3	0,2
Сумма	590	63	82	109	1,6	8,3	6,6
12-процентное сусло	590	59	40	63	0,2	2,0	0,2
Потери, %	0	6	51	42	88	76	97

В таблице 3 с солодом, хмелем и водой на один литр 12-процентного сусла представлены вносимые минеральные элементы. С солодом поступает в сусло 95 % цинка, 87 % магния, 86 % железа и 85 % калия. Вода является основным поставщиком натрия (79 %) и кальция (45 %).

С солодом, хмелем и водой вносимое количество минеральных элементов сопоставлено с присутствующими в сусле минеральными элементами. Так как соли щелочных металлов хорошо растворимы в воде, то в сусло переходит почти все количество вносимого с сырьем калия и натрия. При кипячении с первичными фосфатами калия солода вступают в реакцию с бикарбонатом кальция, находящимся в воде в преобладающем количестве. Образуются нерастворимые вторичные фосфаты кальция. Реакция бикарбоната магния с фосфатами затора протекает аналогично, за исключением того, что вторичный фосфат магния растворим. При нагревании вторичный фосфат магния распадается в первичный и третичный фосфат магния, из которых послед-

ний нерастворим и выпадает в осадок [7]. Поэтому потери кальция превышают потери магния (соответственно 51 и 42 %). Сравнивая полученные нами данные с литературными, можно сказать, что содержание щелочных и щелочно-земельных металлов в сусле является достаточным [1, 3]. Потери микроэлементов меди, железа и цинка составляют от 76 до 97 %. Названные элементы образуют комплексные соединения с белком и выпадают в осадок, адсорбируются на trub, дробину и т.д. Надо отметить, что повышенное содержание железа или меди может быть обусловлено коррозией суслварочного котла. Потери важнейшего микроэлемента - цинка составляют 97 %. Несмотря на это, сусло содержало цинка в необходимом количестве - 0,2 мг/л. Так как основным поставщиком цинка является солод, очень важно содержание цинка в солоде, а также технология затирания. По литературным данным [1-3] нормальное содержание цинка в сусле 0,14-0,16 мг/л. Только по данным Андрущенко и Фертмана содержание цинка в сусле 2,78 мг/л.

Исследование минерального состава пивоваренного сырья и полученного от него сусла показало, что сусло является сбалансированным с точки зрения исследуемых минеральных элементов.

### Л и т е р а т у р а

1. M ä n d l B. Maßnahmen zur Steuerung der Gärung und Beeinflussung des Mineral Stoffgehaltes. - Brauwelt, 1975, 115, N 47, S. 1565-1568.

2. D o n h a u s e r I. Gärstörungen. Befunderhebung und Gegenmaßnahmen. - Brauwelt, 1981, 121, N 22, S. 816-821.

3. M ä n d l B. Beeinflussung der Gärung durch den Mineralstoffgehalt der Würze. - Brauwissenschaft, 1974, 27, S. 177-182.

4. А н д р у щ е н к о А.В., Ф е р т м а н Г.И. О распределении металлов - микроэлементов по этапам технологии пива. - Известия вузов. Пищевая технология, 1975, № 4, с. 90-93.

5. P o s t e l W., M e i e r B., M a r k e r t R. Blei, Cadmium, Aluminium, Zink, Eisen und Kupfer in Fla-



schen- und Dosenbier. - Monatsschrift für Brauwissenschaft, 1986, 36, N 9, S. 360-367.

6. L e r a g e M., B o r s J.J., B r a d l e y T., F r e y S W. et al. Atomic absorption spectrophotometry. - J. Amer. Soc. Brew. Chem., 1981, 39, N 3, p. 89-91.

7. М а л ь ц е в Т.М. Технология солода и пива. - Пищевая промышленность. М.: 1964. 858 с.

8. П р а й с В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Мир, 1976. 356 с.

9. Современные методы исследования качества пищевых продуктов / И.А. Снегирева, Ю.Н. Жванко, Т.Г. Родина, А.Н. Рукосуев. М.: Экономика, 1976. 222 с.

T. Liebert, A. Suurthal, K. Laupä,  
I. Kannus, K. Mägi

Determination of Mineral Substances in Raw Material  
of the Beer Industry and Wort

Abstract

The content of mineral substances in raw material and wort was studied. The fate of these constituents from their introduction in the raw materials up to the pitching wort is followed analytically. Practical experience has shown that there is no lack of studied mineral elements in spite of the great losses of Cu, Fe and Zn.





## ПИЩЕВАЯ ЦЕННОСТЬ НЕКОТОРЫХ ХЛЕБОБУЛОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Хлебные изделия, несмотря на некоторое снижение их потребления в наиболее развитых странах, занимают значительное место в питании населения. В результате потребления хлебных изделий удовлетворяется более чем на 1/3 потребность человека в калориях [1].

Пищевая ценность различных хлебобулочных изделий определяется содержанием в них не только основных пищевых веществ — белков, углеводов и жиров, но и эссенциальных — макро- и микроэлементов, витаминов. Несмотря на то, что хлебобулочные изделия являются существенным источником минеральных веществ и витаминов группы В в питании населения, содержание их в отдельных сортах хлебобулочных изделий Эстонии изучено недостаточно. Целью настоящей работы являлось изучение химического состава и пищевой ценности некоторых хлебобулочных изделий, производимых Таллинским П/О "Лейбур", и разработка новой нормативно-технической документации.

## Материалы и методы

Материалом исследования служили булки "Кунгла" и "Муху"; сепик "Ээсти" и хлеб "Вильявески".

В таблице I приводятся рецептуры приготовления теста для булки "Кунгла" и "Муху" сепика "Ээсти" и хлеба "Вильявески".

Анализы проводились из четырех различных партий продуктов. Для средней пробы отбирали пять батонов из каждой партии. Для определения химического состава использовали общепризнанные методы, согласованные с Бюро межведомственной комиссии по составлению "Таблиц химического состава пищевых продуктов" при Минздраве СССР [2].

Калорийность хлебобулочных изделий рассчитывалась по методике ФАО/ВОЗ [2].

Т а б л и ц а I

Рецептуры приготовления теста для булки "Кунгла" и "Муху", сепика "Ээсти" и хлеба "Вильявески" в П/О "Лейбур" (на 100 кг муки)

Наименование	Булка "Кунгла"	Булка "Муху"	Сепик "Ээсти"	Хлеб "Вильявески"
Мука пшеничная в/с, кг	100	100		
Мука пшеничная I/с, кг			20-40	
Мука пшеничная II/с, кг				10,0
Мука пшеничная, обойная, кг			60-80	
Мука ржаная, обойная, кг				85,0
Фермент. ржаной солод, кг				5,0
Соль, кг	1,0	1,7	1,5	1,5
Дрожжи, кг	3,0	3,0	2,0	0,3
Сахар, кг	12,0			
Масло сливочное, кг	8,0			
Маргарин, кг		2,0	3,5	
Яйцо, кг	6,0			
Творог 9 %, кг	10,0			
Сыворотка молочная сухая, кг		3,0		
Сироп, кг				2,0
Тмин, кг				0,4
Мак, кг	1,0			
Ванилин, кг	0,03			
Растительное масло, кг	0,2		0,15	

### Результаты и обсуждение

Для составления нормативно-технической документации необходимо было провести многочисленные анализы химического состава новых хлебобулочных изделий для получения математически достоверных данных. В таблицах 2, 3, 4 и 5 представлены данные о химическом составе изученных хлебобулочных изделий.

Все экспериментальные данные, приведенные в табл. 2-5, представляют собой средние результаты трех параллельных оп-



## Содержание пищевых веществ в булке "Кунгла"

Пищевые вещества	Партия I	Партия II	Партия III	Партия IV	Результаты математической статистики		
					среднее арифметическое	доверительные границы, ±	среднеквадратичное отклонение
Сухое вещество, %	72,0	63,6	66,5	63,0	66,3	9,7	4,11
Сырой белок (N x 5,7), %	8,1	7,4	7,4	8,0	7,7	0,9	0,39
Сырой жир, %	13,1	8,8	8,9	9,8	10,2	4,8	2,01
Минеральные вещества:							
зола, %	0,8	0,7	0,8	0,9	0,8	0,2	0,082
макроэлементы, мг %:							
калий	200	238	236	197	218	53	22,28
натрий	442	421	530	418	453	124	52,60
кальций	14,8	22,8	15,6	13,9	16,8	9,6	4,08
магний	18	20	20	26	21	8	3,46
микроэлементы, мг %:							
железо	2,2	1,8	3,8	2,1	2,5	2,1	0,90
Витамины мг %:							
ниацин	2,0	1,4	2,2	2,4	2,0	1,0	0,43
Углеводы, %	49	46	49	44	47	5,8	2,45
Калорийность, ккал	346	294	306	296	311	57,3	24,24

Т а б л и ц а 3  
Содержание пищевых веществ в булке "Муку"

Пищевые вещества	Партия				Партия		Результаты математической статистики		
	I	II	III	IV	Партия	Партия	среднее арифметическое	доверительные границы, ±	среднеквадратичное отклонение
Сухое вещество, %	62,3	64,7	64,5	64,8			64,1	2,81	1,19
Сырой белок (N x 5,7) %	6,2	9,0	9,2	6,2			7,7	3,97	1,68
Сырой жир, %	0,4	0,1	0,4	0,2			0,3	0,35	0,15
Минеральные вещества:									
зола, %	0,7	0,8	0,7	0,8			0,8	0,14	0,053
макроэлементы, мг %:									
калий	199	237	259	309			251	109	45,92
натрий	213	272	251	221			240	65	27,28
кальций	27	18	18	15			20	12	5,2
магний	15	16	15	16			16	1,36	0,58
микроэлементы, мг %:									
железо	3,8	4,0	3,5	3,2			3,6	0,83	0,35
Витамины, мг %:									
ниацин	3,6	2,8	2,9	2,8			2,4	0,92	-0,39
Углеводы, %	54,9	54,3	54,1	56,9			55,1	3,03	1,28
Калорийность, ккал	248	254	257	254			254	8,9	3,17



## Содержание пищевых веществ в сепике "Эсти"

Пищевые вещества	Партия	Партия	Партия	Партия	Партия IV	Результаты математической статистики	
	I	II	III	IV		среднее арифмети- ческое	доверитель- ные границы, ±
Сухое вещество, %	63,4	63,4	63,3	63,6	63,5	0,31	0,13
Сырой белок (N x 5,7) %	7,6	6,8	7,2	7,5	7,3	0,85	0,36
Сырой жир, %	4,9	4,8	4,5	5,3	4,9	0,78	0,33
Минеральные вещества: зола, %	1,2	1,2	1,3	1,4	1,3	0,23	0,096
макроэлементы, мг %:							
калий	219	258	236	225	235	41	17,18
натрий	461	363	455	439	430	107	45,30
кальций	10,7	10,0	12,4	11,8	11,2	2,5	1,08
магний	32	31	31	34	32	3,3	1,41
микроэлементы, мг %:							
железо	1,6	1,9	2,2	2,1	2,0	0,6	0,26
Витамины, мг %:							
ниацин	1,7	1,5	1,9	1,6	1,7	0,4	0,17
Углеводы, %:	48,7	49,6	49,3	48,4	49	1,3	0,56
Калорийность, ккал	269	269	267	270	269	3	1,25

## Содержание пищевых веществ в хлебе "Вильявески"

Пищевые вещества	Партия I	Партия II	Партия III	Партия IV	Результаты математической статистики		
					среднее арифметическое	доверительные границы, ±	среднеквадратичное отклонение
Сухое вещество, %	58,1	58,3	59,9	55,5	58,0	4,30	1,82
Сырой белок (N x 5,7), %	5,1	5,3	5,5	6,1	5,5	1,02	0,43
Сырой жир, %	3,0	3,2	2,7	3,1	3,0	0,51	0,22
Минеральные вещества:							
зола, %	1,1	1,2	1,2	1,0	1,1	0,23	0,10
макроэлементы, мг %:							
калий	281	287	420	349	334	154	64,91
натрий	323	403	368	349	361	79,6	33,67
кальций	13	11	12	14	12,5	3,06	1,29
магний	24	24	25	22	24	3,0	1,26
микроэлементы, мг %:							
железо	2,0	2,1	3,2	2,3	2,4	1,30	0,55
Витамины, мг %:							
ниацин	1,8	1,8	2,8	3,1	2,4	1,60	0,68
Углеводы, %	48,7	48,6	50,3	45,3	48,2	4,97	2,10
Калорийность, ккал	242	244	248	264	242	13,95	5,90





ределений. Полученные материалы свидетельствуют, что химический состав разных партий изученных продуктов довольно близок. Более значительные колебания в химическом составе в разных партиях булок "Кунгла" и "Муху".

При употреблении хлебобулочных изделий организм получает некоторое количество пищевых веществ, необходимых для поддержания нормальной жизнедеятельности. Определяли количество отдельных пищевых веществ в изучаемых изделиях, вычисляли их количество, получаемое человеком со 100 г продукта, и сравнивали полученные данные с формулой сбалансированного питания. Результаты сравнительного изучения содержания пищевых веществ в некоторых хлебобулочных изделиях представлены в таблице 6.

Витамин PP содержится в изученных продуктах в количестве от 1,7 до 2,4 мг %, что составляет 9 - 13 % от средней суточной потребности взрослого человека.

Сравнительные исследования показали, что в различных видах изученных продуктов содержится почти одинаковое количество минеральных веществ. Самое высокое содержание минеральных веществ обнаружено в хлебе "Вильявески". Установлено высокое содержание Fe в изученных продуктах. Содержание железа колеблется в пределах 2,0-3,6 мг %, что составляет 14-26 % от суточной потребности.

Следует, однако, отметить, что зерновые продукты являются плохим источником усвояемого железа [3].

Из анализа сравниваемых сортов хлебобулочных изделий (табл. 6) по основным факторам питания видно, что к оптимальному соотношению белков, жиров и углеводов, принятому в науке о питании 1:1,2:4,6 [4], более близка булка "Кунгла", в которой это соотношение равно 1:1,3:6,1.

В заключение следует отметить, что при производстве рассмотренных хлебобулочных изделий применяются биологически ценные вещества (табл. 1), которые делают продукты более сбалансированными по эссенциальным факторам питания.

По содержанию биологически наиболее ценных компонентов хлеб "Вильявески" и булка "Муху" превосходят другие изученные сорта. Их можно отнести к хлебобулочным изделиям с несколько пониженной калорийностью и повышенной пищевой ценностью.



Результаты настоящей работы учтены при разработке нормативно-технической документации и при составлении рекламных проспектов о химическом составе и пищевой ценности хлебобулочных изделий.

### Л и т е р а т у р а

1. Кузьминский Р.В., Патт В.А., Щербатенко В.В., Столярова Л.Ф. Пути повышения биологической ценности хлебобулочных изделий. М.: ЦНИИТЭИПищепром, 1970. 20 с.

2. Химический состав пищевых продуктов. Справочные таблицы содержания основных пищевых веществ и энергетической ценности блюд и кулинарных изделий / Под ред. И.М. Скурихина и В.А. Шатерникова. М.: Пищевая промышленность, 1984, с. 281-320.

3. Химический состав пищевых продуктов. Справочные таблицы содержания аминокислот, жирных кислот, витаминов, макро- и микроэлементов, органических кислот и углеводов / Под ред. М.Ф. Нестерина и И.М. Скурихина М.: Пищевая промышленность, 1979. 247 с.

4. Петровский К.С., Ванханен В.Д. Гигиена питания. М.: Медицина, 1982. 527 с.

5. Химический состав пищевых продуктов / Под ред. А.А. Покровского. М.: Пищевая промышленность, 1976. 226 с.

T. Veskus, A. Kann

### On the Nutritive Value of Some New Breadproducts

#### Abstract

In this paper the results of experimental studies of chemical composition of four new breadproducts produced by the bread factory "Leibur" of the Estonian SSR are presented. The nutritive value of these products was studied comparatively. It was found that the new products "Muhu" and "Viljaveski" correspond to the requirements of balanced diet the best.





Э.Р. Липре, Т.Р. Вескус,  
К.А. Нурмес, Р.Я. Панк

### ПРИМЕНЕНИЕ АВТОМАТИЧЕСКОГО АНАЛИЗАТОРА "КОНТИФЛО" ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕВОДОВ В НЕКОТОРЫХ ХЛЕБОБУЛОЧНЫХ ИЗДЕЛИЯХ

Определение углеводов в пищевых продуктах является довольно сложным и серьезным вопросом, поскольку до сих пор нет достаточно простого стандартного метода определения крахмала с воспроизводимыми результатами.

Метод Бертрана для определения редуцирующих сахаров является наиболее точным и распространенным из химических методов. Но названный метод трудоемок и требует большого навыка экспериментатора. Поэтому метод Бертрана не всегда пригоден для массовых анализов углеводов в пищевых продуктах.

Исходя из вышесказанного, нами изучена возможность применения автоматического анализатора "Контифло" для сокращения продолжительности определения и упрощения анализа при большом количестве определений углеводов в пищевых продуктах.

#### Материалы и методы

В настоящей работе из обширного углеводного комплекса были определены общее содержание сахара, содержание крахмала и суммарное содержание моно- и дисахаридов в хлебобулочных изделиях, производимых Таллинским Ц/О "Лейбур".

Для определения содержания углеводов использовали автоматический анализатор "Контифло". Метод основан на определении содержания редуцирующих сахаров [1]. Содержащиеся в диализованной пробе редуцирующие сахара в щелочной среде окисляют с неокупроином двухвалентной меди при темпе-

ратуре 92 °С. В это время восстановившиеся до одновалентной меди медные ионы образуют с неокупроином цветное комплексное соединение неокупроина одновалентной меди. Максимум поглощения образовавшегося соединения находится при 457 нм.

Интенсивность образовавшегося желтого цвета пропорциональна концентрации редуцирующих сахаров в растворе.

Специфической частью жидкостного проточного анализатора "Контифло" является аналитический модуль, в котором происходят химические реакции. При определении редуцирующих сахаров аналитический модуль снабжен термостатом (до 95 °С) и диализатором, в котором отделяются высокомолекулярные соединения, мешающие течению реакции и оптическому определению. В качестве диализирующей мембраны использовалась пленка ELKAYDM-C-2.

Принципиальная схема аналитического модуля для определения содержания редуцирующих сахаров приведена на рис. I. Подробнее данная методика описана ранее [2].

При определении содержания редуцирующих сахаров скорость анализа 60 проб в час, область измерения 10-500 мг редуцирующих сахаров в 100 мл раствора, точность измерения  $\pm 2\%$ .

Подготовка проб хлебобулочных изделий была проведена согласно общепринятой методике. Для определения содержания моно- и дисахаридов извлекали сахара 80 об. % этиловым спиртом, из полученных экстрактов удаляли спирт и фильтровали [3]. После легкого гидролиза определяли в фильтрате содержание редуцирующих сахаров.

Для определения содержания крахмала полученный остаток после извлечения моно- и дисахаридов обрабатывали 10-процентной соляной кислотой [3]. Экспериментально установили продолжительность гидролиза для хлебобулочных изделий - оптимальное время 20 минут. В фильтрате определяли содержание редуцирующих сахаров.

Определение общего содержания сахаров провели после кислотного гидролиза навески исследуемого материала.

Результаты определения регистрировали в виде хроматограммы на ленте самописца. По высоте сигналов анализируемой



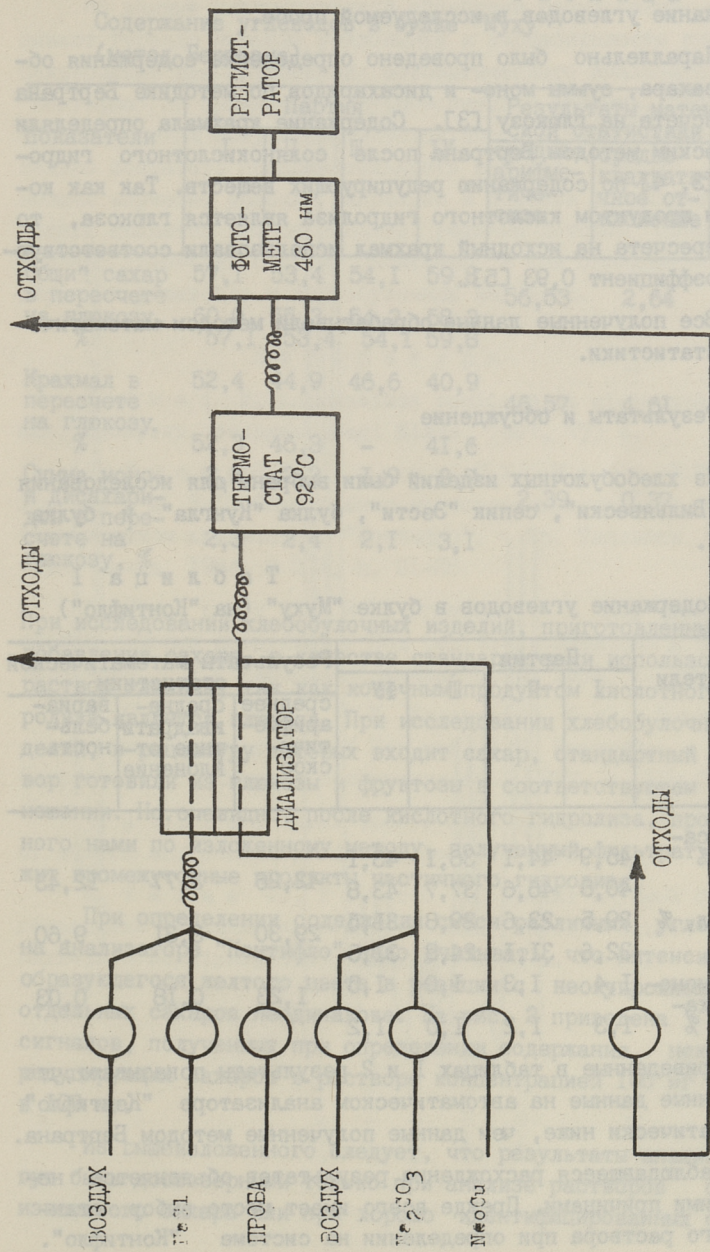


Рис. 1. Схема аналитического модуля определения содержания редуцирующих сахаров.

пробы и стандартного раствора сахара (глюкозы) определяли содержание углеводов в исследуемой пробе.

Параллельно было проведено определение содержания общего сахара, суммы моно- и дисахаридов по методике Бертрана в пересчете на глюкозу [3]. Содержание крахмала определяли химическим методом Бертрана после солянокислотного гидролиза [3, 4] по содержанию редуцирующих веществ. Так как конечным продуктом кислотного гидролиза является глюкоза, то для пересчета на исходный крахмал использовали соответствующий коэффициент 0,93 [5].

Все полученные данные обрабатывали методом математической статистики.

### Результаты и обсуждение

Из хлебобулочных изделий были выбраны для исследования хлеб "Вильявески", сепик "Эсти", булка "Кунгла" и булка "Муху".

Т а б л и ц а I  
Содержание углеводов в булке "Муху" (на "Контифло")

Показатели	Партия				Результаты математической статистики		
	I	II	III	IV	среднее арифметическое	средне-квадратичное отклонение	вариационность
Общий сахар, %	45,9	44,1	36,1	43,1	42,26	3,77	12,43
	40,8	46,6	37,7	43,8			
Крахмал, %	29,5	23,6	29,8	31,5	29,30	3,31	9,60
	32,6	31,1	24,8	31,5			
Сумма моно- и дисахаридов, %	1,4	1,3	1,0	1,5	1,23	0,18	0,03
	1,3	1,2	1,0	1,2			

Приведенные в таблицах I и 2 результаты показывают, что полученные данные на автоматическом анализаторе "Контифло" систематически ниже, чем данные полученные методом Бертрана.

Наблюдавшееся расхождение результатов объясняется несколькими причинами. Прежде всего имеет место выбор стандартного раствора при определении на системе "Контифло".



Т а б л и ц а 2

Содержание углеводов в булке "Муху"  
(метод Бертрана)

Показатели	Партия				Результаты математической статистики		
	I	II	III	IV	среднее арифметическое	средне-квадратичное отклонение	варианбельность
Общий сахар в пересчете на глюкозу, %	57,1	53,4	54,1	59,8	56,53	2,64	6,10
	60,0 57,1	55,3 53,4	54,2 54,1	58,3 59,8			
Крахмал в пересчете на глюкозу, %	52,4	44,9	46,6	40,9	46,57	4,61	18,23
	52,3	46,3	-	41,6			
Сумма моно- и дисахаридов в пересчете на глюкозу, %	2,3	2,3	1,9	2,7	2,39	0,37	0,12
	2,3	2,4	2,1	3,1			

При исследовании хлебобулочных изделий, приготовленных без добавления сахара, в качестве стандарта нами использовался раствор глюкозы, так как конечным продуктом кислотного гидролиза является глюкоза. При исследовании хлебобулочных изделий, в рецептуру которых входит сахар, стандартный раствор готовили из глюкозы и фруктозы в соответствующем соотношении. Но, очевидно, после кислотного гидролиза, проведенного нами по изложенному методу, полученный фильтрат содержит промежуточные продукты частичного гидролиза.

При определении содержания смеси различных углеводов на анализаторе "Контифло" надо учитывать, что интенсивность образующегося желтого цвета в реакции с неокупроином для отдельных сахаров неодинакова. На рис. 2 приведена высота сигналов, полученных при определении содержания некоторых редуцирующих сахаров в растворе концентрацией 100 мг сахара в 100 мг.

Из вышеизложенного следует, что результаты анализов могут быть достоверными только при анализе растворов одного известного сахара или при хорошо идентифицированных смесях.





Но данные математической обработки результатов показывают гораздо меньшие отклонения и вариабельность при использовании для определения автоматического анализатора "Контифло" по сравнению с ручным методом анализа. Кроме того, применение полуавтоматической системы позволяет значительно сократить продолжительность анализа. Поэтому дальнейшее изучение условий гидролиза и состава конечного гидролизата является важной задачей, решение которой позволяет успешно применять систему "Контифло" и при определении содержания углеводов в хлебулочных изделиях.

### Л и т е р а т у р а

1. O r s i F. Automatikus analizis az elelmiszzeriparban. Budapest, Mezőgazdasági Kiado, 1981, 173 o.

2. Л и п р е Э.Р., Т ы к к е С.А., К а н н Ю.М., Л у н и н а Л.Ю. Определение качества напитка кофе на автоматическом анализаторе "Контифло". - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1984, № 572, с. 21-28.

3. С к у р и х и н И.М. Углеводы. - В кн.: Химический состав пищевых продуктов / Под ред. И.М. Скурихина и В.А.Шатерникова. М.: Пищевая промышленность, 1984, с. 290-292.

4. С к у р и х и н И.М. Углеводы. - В кн.: Химический состав пищевых продуктов / Под ред. М.Ф. Нестерина и И.М. Скурихина. М.: Пищевая промышленность, 1979, с. 218-221.

5. R a d l e y S.A. (Ed.). Examination and analysis of starch and starch products. London, 1976.

6. V a l a s G., T e k e s L. Elelmi anyagok összszenhidrat tartalmának meghatározása "hütölli" antron módszerrel. - Édesipar, 1983, köt. 34, N 3, l. 80-81.

E. Lipre, T. Veskus, K. Nurmes,  
R. Pank

Determination of Carbo-hydrate in Breadproducts  
by Means of the Automatic Analyser "Contiflo"

Abstract

The possibilities of using the automatic analyser "Contiflo" when determining the carbo-hydrate content in some breadproducts have been studied. A method of the determination is described and the results of experimental studies are presented in this paper. A comparison with Bertrand method has been made.

It was found that the quality of experimental results obtained by means of the automatic analyser "Contiflo" depends on the process of hydrolyse of the polysaccharides.



Андрес Х. Хамбург, Ану Х. Хамбург

## ВЛИЯНИЕ БЕЛКОВЫХ ДОБАВОК НА СОДЕРЖАНИЕ N-НИТРОЗО-АМИНОКИСЛОТ В КОЛБАСНЫХ ИЗДЕЛИЯХ

Продовольственная программа СССР, утвержденная Майским (1982 г.) Пленумом ЦК КПСС, определяет перспективы развития пищевых отраслей промышленности, в том числе мясной промышленности, на период до 1990 г.

Достижение поставленных задач возможно как за счет интенсификации развития животноводства, так и путем более полного использования ресурсов животного сырья на пищевые потребности, получения продукта высокой пищевой ценности, стабилизации его качества в процессах транспортировки и хранения.

Наряду с использованием животного белка в мясной промышленности все большее применение находят растительные белки разного происхождения. Наибольший удельный вес принадлежит соевому белку, производство которого освоено в крупных промышленных масштабах. Растительные белки используются в качестве функциональных и обогащенных добавок, а также в виде структурированных продуктов, позволяющих производить замены мясного сырья в мясопродуктах в значительных размерах.

Отечественной промышленностью освоено производство казеинатов, копреципитатов, сухой белковой смеси на основе крови убойных животных, других пищевых добавок. Находится в стадии освоения производство белков подсолнечника, сои. Ведутся работы в области вовлечения в пищевое производство белков семян хлопчатника. Широкие возможности в колбасном производстве имеют белковые препараты, получаемые из натурального обезжиренного молока — казеинат натрия, копреципитаты, сывороточные белковые концентраты, обладающие



высокой биологической ценностью, и что не менее важно, нейтральные по вкусу и запаху. За годы истекшей пятилетки на выработку мясопродуктов направлено их 17,4 тыс. тонн, что позволило сэкономить и направить на реализацию населения 112 тыс. тонн мяса [1].

По содержанию белков и незаменимых аминокислот белки крови незначительно отличаются от мяса. Наиболее широкое применение при выработке мясопродуктов белки крови находят в виде плазмы (сыворотки).

Применение 4 кг плазмы крови при выработке колбасных изделий, мясных хлебов позволяет заменить 1 кг мяса [1].

Разработана технология осветления цельной крови и производства на ее основе сухой белковой смеси.

Применение осажденных белков плазмы позволяет сбалансировать химический состав продукта по белку, жиру и другим веществам в соответствии с физиологическими потребностями организма человека.

Осуществление мероприятия по выработке комбинированных мясных продуктов с использованием белков животного и растительного происхождения позволило в 10-й пятилетке сэкономить 644 тыс. тонн мяса для продажи населению. В 11-й пятилетке экономия мяса составит 1,1 млн. т и возрастет на 70 % [1].

Комбинированные мясопродукты должны соответствовать всем гигиеническим требованиям здравоохранения к продуктам питания, получаемым как из традиционных, так и новых источников сырья, к применению новых технологических процессов и пищевых добавок. Следует отметить необходимость контроля за содержанием канцерогенных N-нитрозосоединений (НС), одной группой которых образуют N-нитрозоамины (НА). Общеизвестно, что предшественниками последних могут быть неканцерогенные N-нитрозоаминокислоты (НАК) N-нитрозопролин (ННРО) и N-нитроzosаркозин (НСАР) [2].

Содержание НА и НАК зависит от применяемой технологии и от применяемого сырья. Поэтому исследования, направленные на выяснение зависимости содержания НАК в мясных продуктах от применяемого сырья (в том числе и белковых наполнителей), характера технологической обработки и изыскания способов снижения их содержания, имеют важное значение.



## Материалы и методы

При изучении образования НАК - НПРО и НСАР в мясных продуктах с белковыми наполнителями объектом исследований служили вареные колбасы, изготовленные на Таллинском мясокомбинате.

Для изучения влияния белковых наполнителей на образование НАК в колбасных изделиях были предварительно исследованы на содержание НАК и их прекурсоров все белковые добавки, применяемые в мясной промышленности ЭССР.

Содержание НАК в исследованных продуктах было определено по методу Ю.М. Канна и А.Х. Хамбурга [3].

Содержание сухого вещества определяли по общепринятому методу [4]. Для определения содержания остаточного нитрита применяли метод Грисса. рН продукта был определен на рН-метре "Druopta".

## Результаты и обсуждение

В данной работе исследовано влияние различных белковых наполнителей, применяемых в мясной промышленности ЭССР на образование и содержание НАК в колбасных изделиях.

Белковые наполнители были предварительно исследованы с точки зрения содержания НАК. Полученные результаты представлены в таблице I.

Т а б л и ц а I

Содержание N-нитрозаминокислот  
в белковых наполнителях

Белковый наполнитель	Содержание		
	сухого вещества, %	остаточного нитрита, млн	НПРО, мкг/кг
Сухое молоко			
- цельное	98,01	0	255
- обезжиренное	96,04	0	146
Казеинат натрия	97,32	0	23
Белковый стабилизатор	64,91	5,0	315
Крахмал	90,87	0	0
Пшеничная мука I сорта	94,35	0	0
Соевый изолят	97,71	0,5	112

В соответствии с полученными результатами остаточный нитрит был установлен только в соевом изоляте и белковом стабилизаторе.

Содержание нитрита в соевом белке объясняется применением минеральных удобрений в сельском хозяйстве, а в белковом стабилизаторе — особенностями сырья данного белкового наполнителя.

С точки зрения содержания нитрозирующего компонента и образования НАК надо считать более опасным именно соевый изолят и белковый стабилизатор.

В соответствии с вышесказанным относительно высокое содержание НПРО было установлено в соевом изоляте и в белковом стабилизаторе — соответственно 112 и 315 мкг/кг продукта.

Высокое содержание НПРО установлено также в таких белковых наполнителях, как сухое цельное молоко и сухое обезжиренное молоко — соответственно 255 и 146 мкг/кг продукта. В остальных белковых наполнителях содержание НПРО установлено в более низких концентрациях или вообще не установлено.

Учитывая вышесказанное, белковые наполнители, применяемые в мясной промышленности, могут явиться загрязнителем колбасных изделий с НПРО как прекурсором канцерогенного N-нитрозопирролидина (НПИР).

Белковые наполнители применяются в мясной промышленности отдельно или комбинированно.

В данной работе исследованы белковые наполнители и их комбинации, применяемые при производстве колбасных изделий, которые представлены на схеме.

Результаты исследований представлены в таблице 2.

По данным проведенных исследований установлено, что содержание остаточного нитрита в исследованных колбасных изделиях колебалось от 1,7 до 2,8 млн. Применение белковых наполнителей при производстве колбасных изделий увеличивает содержание НПРО в продуктах.

Относительно высокое содержание НПРО установлено в колбасных изделиях при частичной замене мяса сухим цельным



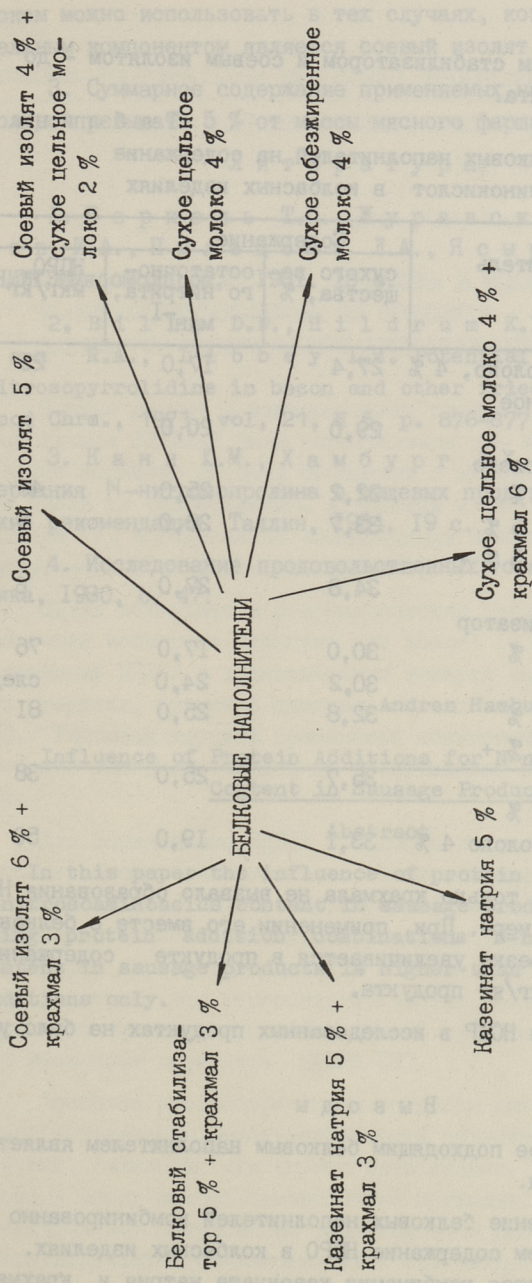


Схема. Белковые наполнители, применяемые в мясной промышленности ЭССР.

молоком, белковым стабилизатором и соевым изолятом - до 81 мкг/кг продукта.

Т а б л и ц а 2

Влияние белковых наполнителей на содержание N-нитрозоаминокислот в колбасных изделиях

Белковый наполнитель	Содержание		
	сухого вещества, %	остаточного нитрита, млн <sup>-1</sup>	НПРО, мкг/кг
Сухое цельное молоко, 4 %	27,4	17,0	25
Сухое обезжиренное молоко, 4 %	29,0	20,0	5
Сухое цельное молоко 4 % + крахмал 6 %	32,2	25,0	45
Казеинат натрия 5 %	33,7	28,0	5
Казеинат натрия 5 % + крахмал 3 %	34,8	27,0	6
Белковый стабилизатор 5 % + крахмал 3 %	30,0	17,0	76
Крахмал 7 %	30,2	24,0	следы
Соевый изолят 5 %	32,8	25,0	81
Соевый изолят 5 % + крахмал 3 %	35,7	25,0	38
Соевый изолят 2 % + сухое цельное молоко 4 %	33,1	19,0	50

Добавление только крахмала не вызвало образования НПРО в существенной мере. При применении его вместе с белковыми наполнителями резко увеличивается в продукте содержание НПРО: до 76 мкг/кг продукта.

Содержание НСАР в исследованных продуктах не было установлено.

#### В ы в о д ы

1. Наиболее подходящим белковым наполнителем является казеинат натрия.

2. Применение белковых наполнителей комбинированно увеличивает в общем содержание НПРО в колбасных изделиях. Исключением является комбинация казеината натрия и крахмала. Комбинацию соевого изолята с крахмалом и сухим цельным мо-



локом можно использовать в тех случаях, когда одним обязательным компонентом является соевый изолят.

3. Суммарное содержание применяемых наполнителей не должно превышать 5 % от массы мясного фарша.

#### Л и т е р а т у р а

1. Перкель Т.П., Журавская Н.К., Рогов И.А., Пыльцова Л.А., Ясырева В.А. М.: ЦНИТЭИМясомолпром, 1981. 15 с.

2. Bills D.D., Hildrum K.I., Scanlan R.A., Libbey L.M. Potential precursors of nitrosopyrrolidine in bacon and other fried foods. - J. Agr. Food Chem., 1973, vol, 21, N 5, p. 876-877.

3. Канн Ю.М., Хамбург А.Х. Определение содержания N-нитрозопролина в пищевых продуктах. Методические рекомендации. Таллин, 1984. 19 с.

4. Исследование продовольственных товаров. М.: Экономика, 1980, с. 47.

Andres Hamburg, Anu Hamburg

#### Influence of Protein Additions for N-nitrosoaminoacids Content in Sausage Products

#### Abstract

In this paper the influence of protein additions on the N-nitrosoaminoacids content in sausage products is determined. Using protein addition combinations N-nitrosoaminoacids content in sausage products is higher than when using protein additions only.





Ю.М. Канн, Р.Э. Калве, М.Х. Бакиров

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ВЫДЕЛЕНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ  
N-НИТРОЗОДИЭТАНОЛАМИНА ИЗ ПРОДУКТОВ  
ПАРФЮМЕРНО-КОСМЕТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Первые данные о канцерогенных свойствах N-нитрозодиэтанолamina (НДЭЛА) были опубликованы уже в 1967 г. [1], но большое внимание вызвали сообщения о возможности образования НДЭЛА из триметиламина и нитрита в имитирующих условиях желудка [2] и содержания значительных концентраций его в синтетических охлаждающих жидкостях [3].

НДЭЛА обнаружен и в косметических продуктах (кремы, красочная косметика, шампуни для волос) [4] и в табаке [5]. Содержание НДЭЛА в косметических товарах колеблется в широких пределах, причем в шампунях оно достигает до 260 мкг/кг [4]. Учитывая широкое применение косметических продуктов и особенно шампуней, последние представляют наибольший интерес.

Для определения НДЭЛА предложен ряд колориметрических и спектроскопических методов, основывающихся на разложении молекулы НДЭЛА [3, 6]. Из хроматографических методов применены метод тонкослойной хроматографии [7], жидкостная хроматография высокого давления в сочетании с хромато-масс-спектрометром или термоэнергетическим анализатором [4], прямая газовая хроматография [9, 10] или газовая хроматография различных дериватов НДЭЛА [8].

Наиболее распространенным способом газохроматографического определения нелетучих веществ является получение метиловых, силиловых или других производных. Превращение веществ в форму эфиров одновременно приводит, как правило, и к существенному возрастанию эффективности разделения (пики веществ получают симметричными и малоразмытыми).



По мнению авторов, наиболее подходящим является способ силирования, так как силирующие реагенты в большинстве случаев реагируют быстро и количественно.

Целью данной работы было изучение возможностей выделения и идентификации НДЭЛА в виде силильных производных из продуктов парфюмерно-косметической промышленности.

### Материалы и методы

Используемые химические реактивы должны иметь чистоту ЧДА или ХЧ. Применяемые органические растворители дополнительно очищают по общепринятым методам. Трихлорметан дополнительно очищают от следов этилового спирта экстрагированием водой (3 x 50 мл на 100 мл трихлорметана) и пропусканием через колонку с силикагелем. Для упаривания экстрактов применяют азот особой чистоты. Силирование НДЭЛА проводят с помощью МСТФА (N-метил-N-триметилсилилтрифторацетамид).

Для количественного определения применяют газовый хроматограф РУЕ-104 с термоэнергетическим анализатором ТЕА-502. Детектор оснащен интегратором И-02.

### Ход определения

Разработанная методика анализа НДЭЛА приведена на схеме.

Среднюю пробу исследованного продукта в количестве 5 г помещают в круглодонную колбу емкостью 100 мл, добавляют 10 мл дистиллированной воды, 40 мл трихлорметана, 5-6 г NaCl и встряхивают в течение 10 минут. Содержимое колбы переводят количественно в гильзу центрифуги (промывную воду добавляют) и центрифугируют 30 мин (при 5000 об/мин). Фазу трихлорметана удаляют, а водную фазу экстрагируют в делительной воронке трихлорметаном (2 x 40 мл). Затем проводят колончатую экстракцию. Для этого в колонку емкостью 50 мл добавляют 10 г экстрелюта, уплотняют слой и наливают в колонку водную фазу предыдущей экстракции. После равномерного распределения водной фазы в колонке в течение 15 минут НДЭЛА вымывают при помощи 40 мл гексана и полученный экстракт сразу собирают в аппаратуру для упаривания. Предварительное упаривание экстракта до 5-7 мл проводят на водяной бане при 70 °С. На дно приемной пробирки помещают



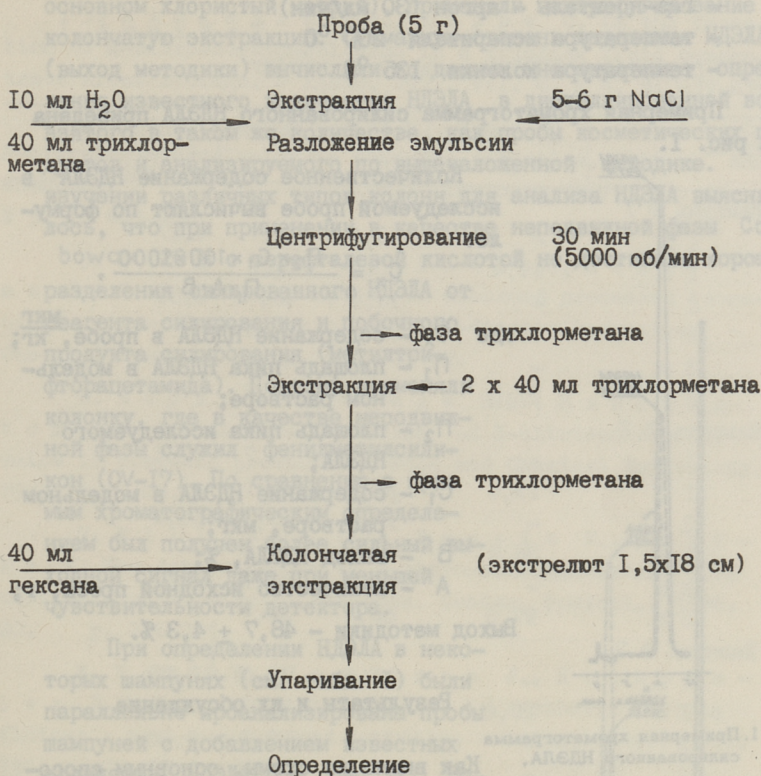


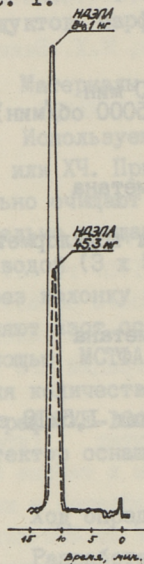
Схема 1. Методика анализа НДЭЛА.

несколько кусков стеклянного капилляра для обеспечения равномерного кипения. Затем экстракт упаривают до объема 0,5 мл под током чистого азота, переводят количественно в микропробирку, которую закрывают резиновой прокладкой. Экстракт упаривают насухо под током чистого азота. Вход и выход азота обеспечивают тонкими металлическими капиллярами. Сухой остаток растворяют с МСТФА (60 мкл). МСТФА добавляют микрошприцем через прокладку, ополаскивая при этом внутренние стенки микропробирки. Реакционную смесь выдерживают 24 часа при комнатной температуре. Оптимальные условия хроматографирования:

- стеклянная колонка I,5 x 4 мм
- носитель Инертон AW-HMDS
- неподвижная фаза 6 % OV-17

- газ-носитель - аргон (30 мл/мин)
- температура испарителя 200 °С
- температура колонки 135 °С

Примерная хроматограмма силированного НДЭЛА приведена на рис. 1.



Количественное содержание НДЭЛА в исследуемой пробе вычисляют по формуле:

$$C_x = \frac{\Pi_2 \times C_1 \times 100 \times 1000}{\Pi_1 \cdot A \cdot B},$$

- где  $C_x$  - содержание НДЭЛА в пробе,  $\frac{\text{мкг}}{\text{кг}}$ ;  
 $\Pi_1$  - площадь пика НДЭЛА в модельном растворе;  
 $\Pi_2$  - площадь пика исследуемого НДЭЛА;  
 $C_1$  - содержание НДЭЛА в модельном растворе, мкг;  
 $B$  - выход НДЭЛА, %;  
 $A$  - количество исходной пробы, г;

Выход методики -  $48,7 \pm 4,3$  %.

#### Результаты и их обсуждение

Рис. 1. Примерная хроматограмма силированного НДЭЛА.

Как видно из схемы, основным способом выделения НДЭЛА из продуктов является жидкостная экстракция. Из растворителей, применяемых для выделения нелетучих НА, более подходящим для НДЭЛА является смесь трихлорметана с водой, так как НДЭЛА не растворяется в трихлорметане, а в воде растворяется хорошо. Кроме того, эксперименты показали, что в трихлорметане растворяется некоторая часть органической фазы косметических продуктов. Основной проблемой выделения НДЭЛА из косметических продуктов является то, что они представляют собой стойкие эмульсии. Следует отметить, что предшественник НДЭЛА - триметиламин, входящий в состав косметических продуктов, является хорошим эмульгатором. Таким образом, применение простой жидкостной экстракции не обеспечивает достаточно точного выделения НДЭЛА из смесей, содержащих триэтаноламин.

Следовательно, во время экстракции должно происходить и разложение эмульсии. Для этого добавляли электролиты (в



основном хлористый натрий), применяли центрифугирование и колончатую экстракцию. Суммарную степень выделения НДЭЛА (выход методики) вычисляли по данным многократного определения известного количества НДЭЛА в дистиллированной воде, взятого в таком же количестве, как пробы косметических продуктов и анализируемого по вышеизложенной методике. При изучении различных типов колонн для анализа НДЭЛА выяснилось, что при применении в качестве неподвижной фазы Carbowax 20 M с терефталевой кислотой не достигали хорошего разделения силированного НДЭЛА от реагента силирования и побочного продукта силирования (метилтрифторацетамида). Поэтому применяли колонку, где в качестве неподвижной фазы служил фенилметилсиликон (OV-17). По сравнению с прямым хроматографическим определением был получен более сильный выходной сигнал даже при меньшей чувствительности детектора.

При определении НДЭЛА в некоторых шампунях (см. табл. I) были параллельно проанализированы пробы шампуней с добавлением известных количеств НДЭЛА (см. рис. 2). Выяснилось, что степень выделения НДЭЛА в отдельных пробах шампуней значительно не отличалась от полученного ранее среднего выхода методики. Однако имеются данные [4] о значительном колебании значений выходов НДЭЛА при анализе шампуней (от II до 103 %). Поэтому применение способа "добавок" для анализа каждого вида шампуней, и тем более других видов косметических товаров, следует считать целесообразным.

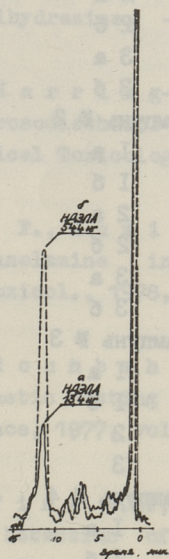


Рис. 2. Хроматограмма НДЭЛА (шампунь № 1):  
 а) без добавления НДЭЛА;  
 б) с добавлением НДЭЛА (97,0 нг).

В дальнейшей работе предполагается уделить особое внимание уточнению разработанной методики относительно других продуктов парфюмерно-косметической промышленности.

Т а б л и ц а I

Содержание НДЭЛА в шампунях, мкг/кг

Проба	Добавлено, нг	Найдено, нг	Выход, %	Содержание в продукте, мкг/кг
<b>Шампунь № 1</b>				
I а	-	10,4	48,7	4,27
I б	19,4	20,5	52,3	-
2 а	-	13,4	48,7	5,50
2 б	38,8	32,3	48,6	-
3 а	-	9,4	48,7	3,86
3 б	97,0	54,4	46,3	-
<b>Шампунь № 2</b>				
I а	-	15,4	48,7	6,32
I б	19,4	25,5	52,1	-
2 а	-	10,1	48,7	4,15
2 б	38,8	27,2	44,3	-
3 а	-	16,2	48,7	6,65
3 б	97,0	65,4	50,7	-
<b>Шампунь № 3</b>				
I а	-	5,6	48,7	2,29
I б	19,4	15,4	50,3	-
2	-	11,3	48,7	4,64
3	-	7,1	48,7	2,89
<b>Шампунь № 4</b>				
I а	-	11,8	48,7	4,85
I б	19,4	20,4	44,2	-
2	-	6,3	48,7	2,59
3	-	7,8	48,7	3,20

### Л и т е р а т у р а

1. Druckey H., Preussmann R., Ivan -  
kovic S., Schmähl D. Organotrope carcinogene  
Wirkung bei 65 verschiedenen N-Nitroso-Verbindungen an BD-  
Ratten. - Z. Krebsforsch., 1967, 69, S. 103-201.

2. Zingmark P.A., Rappe C. On the formation  
of N-nitrosodiethanolamine from a grinding fluid under si-  
mulated gastric conditions. - Ambio, 1976, vol. 5, N 1, p.  
80-81.



3. Z i n g m a r k P.A., R a p p e C. On the formation of N-nitrosodiethanolamine in a grinding fluid (concentrate after storage). - *Ambio*, 1977, vol. 6, N 4, p. 237-238.

4. F a n T.Y., G o f f U., S o n g I., F i n e D.H. N-nitrosodiethanolamine in consumer cosmetics, lotions and shampoos. - *Food and Cosmetics Toxicology*, 1977, vol. 15, N 5, p. 423-430.

5. S c h m e l t z I., A b i d i S., H o f f m a n n D. Tumorigenic agents in unburned processed tobacco: N-nitrosodiethanolamine and 1,1-dimethylhydrazine. - *Cancer Letters*, 1977, 2, p. 125-132.

6. T u n i c k M., V e a l e H.S., H a r r i n g t o n G.W. Qualitative detection of N-nitrosodiethanolamine in cosmetic products. - *Food and Chemical Toxicology*, 1982, vol. 20, N 4, p. 473-474.

7. W i l l i a m s D.T., B e n o i t F., M u z i k a K. The determination of N-nitrosodiethanolamine in cutting fluids. - *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, 1978, 20, p. 206-211.

8. F a n T.Y., M o r r i s o n J., R o u n b e h l e r D.P. N-nitrosodiethanolamine in synthetic cutting fluids: a part-per-hundred impurity. - *Science*, 1977, vol. 196, p. 70-71.

9. E d w a r d s G.S., P e n g M., F i n e D.H., S p i e g e l h a l d e r B., K a n n J. Detection of N-nitrosodiethanolamine in human urine following application of a contaminated cosmetic. - *Toxicol. Lett.*, 1979, N 4, p. 217-222.

10. К а н н Д.М. Методика прямого газохроматографического анализа диэтанолнитрозамина. - *Тр. Таллинск. политехн. ин-та*, 1980, № 489, с. 3-13.

J. Kann, R. Kalve, M. Bakirov

On the Possibilities of Identification and Separation  
of N-Nitrosodiethanolamine from Cosmetic Products

Abstract

This paper presents a method of determining N-nitrosodiethanolamine (NDELA) in various cosmetic products.

Analyses are carried out after first extracting the samples with a chloroform-water mixture. The water fraction is then passed through a silica gel column and evaporated to dryness. The dry residue of the NDELA fraction is silylated and NDELA is detected by a gas chromatograph-thermal energy analyzer.



УДК 615.3:547.23I

Л.А. Кульдяэ, Ю.М. Канн

## ИЗУЧЕНИЕ НИТРОЗИРУЕМОСТИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Вопросами изучения возникновения канцерогенных нитро-зосоединений (НС) в желудке экспериментальных животных и его значения для человека стал в начале семидесятых годов заниматься J. Sander [1, 2]. В опытах на крысах изучалось канцерогенное и токсичное действие комбинации алкиламидов и нитрита, применявшихся в различных дозах в течение 20 - 150 дней при сроках наблюдения до двух лет. В обсуждении подчеркивается значение этих данных для человека в условиях повышенного притока нитрита в организм (медикаменты, пищевые продукты, вода, бактериальное восстановление нитратов).

J. Sander вместе с F. Schweinsberg в 1972 году проводят свои исследования на образование и возможное канцерогенное действие нитрозоаминов (НА) в организме человека и животных при попадании в организм вторичных и третичных аминов или алкиламидов, а также на образование их в пищевых продуктах [3, 4].

Изучением нитрозируемости аминов в пищеварительном тракте некоторых лабораторных животных занимались и O. Szylił et al. [5].

При одновременном скармливании животным нитрита натрия и вторичных аминов в желудке могут образоваться НА, многие из которых канцерогены. J. Sander et al. изучали образование опухолей при одновременном добавлении в корм нитрита натрия и различных вторичных аминов, присутствующих в окружающей среде [6].

Проведены токсикологическое, пищевое и гистологическое исследования влияния введения крысам с пищей  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$  [7].



S. R. Tannenbaum et al. рассматривают возможность образования канцерогенных НС непосредственно в организме человека при участии нитритов и других азотсодержащих соединений [8].

J. Barnard et al. изучали содержание НС в желудке человека в нормальных условиях и в различных клинических ситуациях [9]. Показано, что содержание нитрита и общее содержание НС значительно варьирует на протяжении суток.

Оказывается, что фоновое содержание N-нитрозодиметил-амин (НДМА) в крови у людей в среднем  $0,6 \pm 0,4$  нг/мл [10]. Содержание НДМА в крови у женщин ( $0,8 \pm 0,4$  нг/мл) выше, чем у мужчин ( $0,4 \pm 0,2$  нг/мл). Также обнаружено присутствие НДМА в крови здоровых людей и пациентов с различными заболеваниями. Общее заключение состоит в том, что концентрация этого НА в крови плохо отражает степень поступления как эндогенного, так и экзогенного НА в организм и общего содержания его в теле [11].

Огромный интерес во всем мире уделяется нитрозируемости амидопирина (АП). Многие исследователи изучали подострое введение нитрита и АП в организм подопытного животного [12, 13].

S. A. Shively et al. изучали влияние различных режимов приемов пищи и голодания на дневное распределение АП [14]. Оказалось, что пища снижает связывание АП с белками плазмы, приводит к увеличению периода полусуществования и кажущегося объема распределения, возможно, вследствие повышенного поглощения АП тканями.

Кроме АП установлено заметное образование НС из этамбутола, циннаризина, пиридиноккарбамата и амфепрамона, а заметным мутагенным действием обладал только продукт взаимодействия нитрита с пиридиноккарбаматом [15, 16].

Целый ряд исследователей исследовали нитрозируемости лекарственных средств типа вторичных аминов. В. A. Bartolomew et al. изучали роль НС в канцерогенезе у больных злокачественной анемией, характеризующейся повышенным риском развития рака желудка, а также у больных, подвергавшихся длительному лечению циметидином [17].



Доказано и образование НА "in vitro" из пармидина и хондроитинсульфата натрия [18, 19].

Таким образом, вполне возможно, что образование НС в организме из относительно безвредных предшественников не менее существенно, чем поступление в организм НА из окружающей среды, с пищевыми продуктами и лекарственными препаратами.

Учитывая вышесказанное, целью настоящей работы было:

- определить фоновое содержание нитритов, нитратов и нитрозоаминов в некоторых более потребляемых лекарственных препаратах, структура соединений которых содержит замещенные аминокруппы, для выяснения потенциальной опасности на здоровье человека;

- выяснить возможность дополнительного синтеза НА в организме из лекарственных препаратов и нитрита на модели желудка.

#### Материалы и методы

В литературе выведены данные о сравнении условий опытов "in vivo" и "in vitro" [20, 21]:

- обе реакции происходят в гомогенных условиях опыта;
- в реакциях "in vitro" смешивание происходит равномерно в течение всего процесса, а в желудке после приема пищи смешивание происходит медленно и только после разбавления пищи с желудочным соком ускоряется;

- важным фактором является рН среды и время удерживания лекарственного препарата в желудке. В значении рН 4-6, которое соответствует положению после еды, протекает реакция нитрозирования довольно медленно и воздействуют только реакции длительного действия в течение 1-2 часов;

- как известно, при переваривании значение рН изменяется. Если пища содержит много углеводов, понижается значение рН до 2 уже в течение 20-40 мин. А жирная и богатая белками пища вызывает понижение рН до 3 только через 2-3 часа. Это указывает на то, что распределение кислотности в желудке не равномерное;

- емкость пустого желудка около 50 мл, после нормального обеда 500 мл и изменяется в течение всего процесса пищеварения, а при опытах "in vitro" объем постоянный;



- в желудок человека выделяется 2000-3000 мл желудочного сока в сутки и его количество и состав зависят от состава продуктов, попадавших в желудок, но при опытах "in vitro" использовался желудочный сок определенного состава;
- образование НА зависит и от концентрации предшественников, которые входят в состав содержимого желудка;
- в зависимости от своего состава испражнения удерживаются в желудочно-кишечном тракте всего от 3 до 10 часов.

Так как мы не можем полностью дублировать комплектность и динамическую ситуацию желудка, придется согласиться с тем, что результаты, полученные на упрощенной модели желудка, могут расходиться с естественными.

В мировой практике для изучения нитрозируемости лекарственных препаратов действителен WHO NAP. Test (Nitrosation Assay Procedure) [22]:

- 1) концентрация лекарственного препарата 10 мМол/л
- 2) концентрация  $\text{NO}_2^-$  40 мМол/л.
- 3) температура 37 °C .
- 4) pH 3-4 .
- 5) продолжительность реакции 1 и 4 часа.

Исходя из вышеизложенного, для проведения опытов "in vitro" на модели желудка.выбирали следующие параметры:

- 1) концентрации лекарственных препаратов
  - а) 10 мМол/л;
  - б) максимально допустимая однократная фармацевтическая доза.
- 2) концентрация  $\text{NO}_2^-$ 
  - а) 40 мМол/л;
  - б) 5 мМол/л - максимальная доза, полученная человеком с едой.
- 3) температура 37 °C .
- 4) pH 3 .
- 5) продолжительность реакции 1 час .
- 6) растворитель натуральный желудочный сок pH = 3,0.

Многими авторами [24, 25, 26, 27, 28] опубликованы данные опытов нитрозирования на модели желудка, но все эти модели своими недостатками полностью не удовлетворяют нас для применения в требуемых условиях данного эксперимента. По-



этому на первом этапе разработаны условия эксперимента на ситуацию, где имитируют прием лекарственного препарата на пустой желудок.

Все изучаемые лекарственные препараты получены из аптеки № 12 и выбраны из актуального ассортимента ЭССР. Для исследования предназначались лекарственные препараты в виде таблеток, драже, капсул, растворов и суппоситоров. Во всех препаратах определено первоначальное содержание N-нитрозоамина, нитрита и нитрата.

Все используемые реактивы были проверены на фоновое содержание  $\text{NA}$  и  $\text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-$ . Желудочный сок "Пепсидил", приготовленный на Конотопском мясокомбинате из серии 130285,  $\text{pH} = 1,5$ . Для подщелачиваний использовали концентрированный раствор  $\text{NaOH}$  и для нейтрализации  $\text{I}$  и  $\text{NaOH}$ .

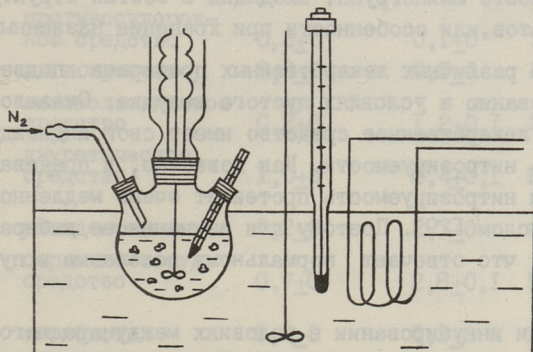


Рис. Опытная установка для инкубирования проб.

Все используемые пересчитанные количества препаратов и желудочного сока соизмеримы с естественными. 10 мМол или максимально допустимую однократную дозу (с учетом наполнителей) изучаемого препарата растворяют в желудочном соке, добавляют нужное количество  $\text{NO}_2^-$  в виде  $\text{NaNO}_2$ , закрывают систему и продувают инертным газом ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$  - 15 мл/мин) в течение всего процесса. Реакционную смесь при температуре  $37^\circ\text{C}$  при непрерывном смешивании инкубируют 60 мин (см. рис.). После этого нейтрализуют реакционную смесь  $\text{I}$  и  $\text{NaOH}$  и определяют  $\text{NA}$ .

Подготовку к анализу и последующий анализ можно провести по заранее разработанной нами методике [28] или использовать систему "Contiflo" или "Pacer".



## Результаты и их обсуждение

В медицинской практике СССР используется около 150 наименований лекарственных средств, структура соединений которых содержит замещенные аминогруппы, включая таблетки, драже, суппозитории, ампулы, сиропы. В данной работе продолжается определение содержания нитритов, нитратов и N-нитрозоаминов в медицинских препаратах для выяснения их потенциальной опасности на здоровье человека. Результаты представлены в таблице I.

Из результатов видно, что содержание N-нитрозоаминов, нитритов и нитратов в изучаемых препаратах изменяется весьма значительно. Причинами этого могут быть особенности технологического оформления производства и высокая реакционная способность аминогрупп, входящих в состав структуры этих препаратов, или особенности при хранении названных средств.

24 различных лекарственных препарата подвергали нитрозированию в условиях пустого желудка. Оказалось, что каждое лекарственное средство имеет свой индивидуальный уровень нитрозируемости. Как известно, в пределах  $\text{pH} = 7 - 4$  общая нитрозируемость протекает очень медленно и с низким выходом [29]. Поэтому для изучения ее выбирали предел  $\text{pH} = 3$ , что отвечает нормальному положению в пустом желудке.

При инкубировании в условиях международного теста образуются N-нитрозоамины в пределах 17,5 - 87,3 % от теоретического, а в условиях использования терапевтических доз в пределах 4,1 - 63,4 % от теоретического (см. табл. 2).

Лучше всего подвергаются нитрозированию препараты, содержащие амидопирин, некоторые антигистаминные препараты, нейролептики и антибиотики.

Если сравнивать между собой нитрозируемости препаратов по международному тесту и по терапевтическим дозам, оказывается, что концентрация предшественников имеет значительное влияние на образование N-нитрозоаминов. Разница в концентрации лекарственного препарата достигает до 50 раз и разница в содержании нитрита до 8 раз.



Т а б л и ц а I

Содержание НДМА, НДЭА, нитрита и нитрата  
в некоторых лекарственных препаратах

Наименование	Группа	Среднее содержание		
		NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , мг/кг	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/кг	NA, мкг/кг
I	2	3	4	5
Делагил *	противомалярий- ный препарат	0,1±0	0,5±0	12±1
Этимизол	аналептик	0,2±0	0,8±0	13±1
Тизерцин	нейролептик	0,2±0	0,6±0	5±0
Пропазин	нейролептик	0,2±0	0,1±0	5±0
Хлорпротик- сен	нейролептик	0,2±0	2,4±0	3±0
Хлоракон	противосудорож- ное средство	0,2±0	0,1±0	7±0
Пармидин	ангиопротектор	0,2±0	0,3±0	4±0
Галидор	спазмолитическое средство	0,2±0	1,2±0,1	2±0
Фуросемид	диуретическое средство	1,0±0	2,4±0,1	8±0
Амитрипти- лин	антидепрессант	0,2±0	2,7±0	4±0
Хлорацизин*	сердечно-сосуд. средство	0,7±0	2,8±0,1	5±0
Оксациллин натрия	антибиотик	0,4±0	1,3±0	2±0
Мелипрамин	антидепрессант	0,2±0	2,3±0,1	4±0
Динезин*	холинолитическое средство	0,4±0	1,9±0	5±0
Ампиокс	антибиотик	0,3±0	0,5±0,1	4±0
Оксафенамид	желчегонное средство	0,3±0	1,5±0	3±0
Мезатон	адреномиметиче- ский препарат	0,1±0	1,3±0,1	10±0
Эргометрина малеат	то же	0,2±0	3,0±0	12±0
Бутамид	гипогликемиче- ский препарат	0,2±0	7,0±0	10±0
Супрастин	антигистаминный препарат	0,3±0	3,9±0	7±0
Бензилпени- циллина на- триевая соль	антибиотик	0,2±0	0,6±0	20±0

1	2	3	4	5
Бициллин-3	антибиотик	0,1±0	1,2±0	16±0
Бициллин-5	антибиотик	0,1±0	1,0±0	2±0
Стерильная вода		0	3,6±0	2±0
Стрептомицина сульфат	антибиотик	0,2±0	1,5±0	2±0
Сульфамонметоксин	сульфаниламидный препарат	0,6±0	1,5±0,1	следы
Трихопол <sup>ж</sup>	антипротозойный препарат	27,0±0,1	81,8±0,9	0
Реопирин	ненаркотический анальгетик	0,1±0	1,5±0,1	1±0
Сульфален	сульфаниламидный препарат	0,2±0	2,1±0,4	0
Анаприлин	антиадренергический препарат	0,2±1	2,5±0,1	0
Нуредаль <sup>ж</sup>	антидепрессант	0,3±0	0,9±0	0
Тримекаин <sup>ж</sup>	местоанестезирующее средство	0,8±0	0,2±0	0
Линкомицина гидрохлорид	антибиотик	0,1±0	0,8±0,1	0
Левомецетин	антибиотик	3,1±0	4,9±0,2	2±0
Феноксиметилпенициллин	антибиотик	0,8±0	0	5±0
Аминохинол <sup>ж</sup>	антипротозойный препарат	4,1±0	5,2±0,2	2±0
Кальция пантотенат	витамин	0,4±0	1,6±0,1	0
Метациклина гидрохлорид	антибиотик	0	0	0
Олеандомицина фосфат	антибиотик	0	0	4±0
Ацефен	ноотронный преп.	0	0	2±0
Индометацин	ненаркотическ. анальгетик	0	0	2±0
Дипразин	антигистаминный препарат	0	0	2±0
Дигидроэрготамин	антиадренергический препарат	0,4±0	0	1±0
Ампициллин тригидрат	антибиотик	0	0	1±0

<sup>ж</sup> Содержат НДЭА.



Т а б л и ц а 2

Сравнительные данные нитрозируемости лекарственных препаратов

Наименование	Среднее содержание				
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , мг/кг	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/кг	НА мкг/кг	НА, мкг/кг по N A P Test	НА, мкг/кг по макс. допу- стим. дозам
I	2	3	4	5	6

## Ненаркотические анальгетики

Амидопирин	0,2 <sub>±</sub> 0	0,1 <sub>±</sub> 0	7 <sub>±</sub> 0	6721 <sub>±</sub> 112	551 <sub>±</sub> 11
Амидопирин- фенацетин	0,5 <sub>±</sub> 0	1,4 <sub>±</sub> 0,2	3 <sub>±</sub> 0	6326 <sub>±</sub> 61	917 <sub>±</sub> 23
Амидопирин- бутадион	0,1 <sub>±</sub> 0	1,5 <sub>±</sub> 0,1	1 <sub>±</sub> 0	7235 <sub>±</sub> 49	989 <sub>±</sub> 26
Пирабутол	2,4 <sub>±</sub> 0,1	9,8 <sub>±</sub> 0,5	1 <sub>±</sub> 0	5506 <sub>±</sub> 102	326 <sub>±</sub> 0
Фенацетин <sup>ж</sup>	0,1 <sub>±</sub> 0	2,0 <sub>±</sub> 0	0	88 <sub>±</sub> 8	53 <sub>±</sub> 1
Парацетамол	1,6 <sub>±</sub> 0	1,9 <sub>±</sub> 0,1	1 <sub>±</sub> 0	46 <sub>±</sub> 7	14 <sub>±</sub> 1
Ацетилсалициловая кислота	0,2 <sub>±</sub> 0	2,4 <sub>±</sub> 0,2	0	72 <sub>±</sub> 2	35 <sub>±</sub> 2

## Сульфаниламидные препараты

Стрептоцид растворимый	0,1 <sub>±</sub> 0	0,6 <sub>±</sub> 0	5 <sub>±</sub> 1	56 <sub>±</sub> 7	41 <sub>±</sub> 4
Норсульфазол	0,9 <sub>±</sub> 0	1,3 <sub>±</sub> 0,1	7 <sub>±</sub> 0	158 <sub>±</sub> 14	89 <sub>±</sub> 7
Сульфацил натрий	0,2 <sub>±</sub> 0	0,8 <sub>±</sub> 0	6 <sub>±</sub> 0	35 <sub>±</sub> 0	16 <sub>±</sub> 2
Уросульфан	0,2 <sub>±</sub> 0	0,9 <sub>±</sub> 0	1 <sub>±</sub> 0	313 <sub>±</sub> 21	13 <sub>±</sub> 0
Сульгин <sup>ж</sup>	0,3 <sub>±</sub> 0	2,6 <sub>±</sub> 0,1	0	133 <sub>±</sub> 1	26 <sub>±</sub> 0
Сульфадимезин	0,2 <sub>±</sub> 0	3,2 <sub>±</sub> 0	1 <sub>±</sub> 0	21 <sub>±</sub> 2	18 <sub>±</sub> 3
Холинолитики					
Динезин <sup>ж</sup>	0,4 <sub>±</sub> 0	1,9 <sub>±</sub> 0	5 <sub>±</sub> 0	192 <sub>±</sub> 9	49 <sub>±</sub> 2
Спазмолитин <sup>ж</sup>	0,1 <sub>±</sub> 0	3,1 <sub>±</sub> 0,1	5 <sub>±</sub> 0	54 <sub>±</sub> 2	26 <sub>±</sub> 3

## Антигистаминные препараты

Дипразин	0	0	2 <sub>±</sub> 0	1176 <sub>±</sub> 16	667 <sub>±</sub> 18
Димедрол	0,1 <sub>±</sub> 0	0	6 <sub>±</sub> 0	62 <sub>±</sub> 6	56 <sub>±</sub> 2
Нейролептик					
Пропазин	0,2 <sub>±</sub> 0	0,1 <sub>±</sub> 0	5 <sub>±</sub> 0	826 <sub>±</sub> 26	528 <sub>±</sub> 6

I	2	3	4	5	6
<b>Местноанестезирующий препарат</b>					
Новокаин*	0,1 $\pm$ 0	2,0 $\pm$ 0,1	0	676 $\pm$ 18	26 $\pm$ 3
<b>Сердечно-сосудистые средства</b>					
Хлорацизин*	0,7 $\pm$ 0	2,8 $\pm$ 0,1	5 $\pm$ 0	79 $\pm$ 4	18 $\pm$ 0
Ганглерон*	0,4 $\pm$ 0	0	5 $\pm$ 0	75 $\pm$ 9	18 $\pm$ 1
<b>Антибиотик</b>					
Тетрациклин гидрохлорид	0,1 $\pm$ 0	0,8 $\pm$ 0,1	0	635 $\pm$ 12	168 $\pm$ 4
<b>Адреномиметический препарат</b>					
Мезатон	0,1 $\pm$ 0	1,3 $\pm$ 0,1	10 $\pm$ 1	50 $\pm$ 0	19 $\pm$ 2
<b>Витамин</b>					
Кислота фолиевая	1,1 $\pm$ 0	0,3 $\pm$ 0	5 $\pm$ 0	41 $\pm$ 1	32 $\pm$ 0

\* Содержат НДСА.

В таких жестких условиях эксперимента (по международному тесту) образуется N-нитрозоаминов примерно в 26 раз больше, чем при инкубации с фармацевтическими дозами.

Как можно предполагать из данных эксперимента, на образование канцерогена влияет множество факторов: род амина, содержание предшественников, взаимоотношение между ними, pH, время и т.д.

В заключение можно высказать, что для получения более подробных и достоверных данных надо провести дополнительные эксперименты. Но полученные результаты подтверждают еще раз заранее выраженный вывод о том, что нежелательно принимать лекарственные препараты на пустой желудок в максимальных дозах.



## Л и т е р а т у р а

1. S a n d e r J. Untersuchungen über die Entstehung carcero gener Nitrosoverbindungen im Magen von Versuchstieren und ihre Bedeutung für die Menschen. 2. Mitt. - Arzneimittel-Forsch., 1971, Bd. 21, N 11, S. 1707-1713.

2. S a n d e r J. Untersuchungen über die Entstehung carcenogener Nitrosoverbindungen im Magen von Versuchstieren und ihre Bedeutung für die Menschen. 3. Mitt. - Arzneimittel-Forsch., 1971, Bd. 21, N 12, S. 2034-2039.

3. S a n d e r J., S c h w e i n s b e r g F. Wechselbeziehungen zwischen Nitrat, Nitrit und kanzerogenen N-Nitrosoverbindungen. 1. Mitt.: Nitrat, Nitrit und nitrosierbare Aminoverbindungen der Nahrungs-, Genuß- und Arzneimittel, Chemie der N-Nitrosoverbindungen. - Zbl. Bakteriол., Parasitenk., Infektionskrankh. und Hyg., 1972, Abt. 1 - Orig., Bd. 156, N 4-5, S. 299-320.

4. S a n d e r J., S c h w e i n s b e r g F. Wechselbeziehungen zwischen Nitrat, Nitrit und kanzerogenen N-Nitrosoverbindungen. 2. Mitt.: Untersuchungen über die Entstehung von Nitrosaminen und Nitrosamiden im Menschen, im Tier und in Nahrungsmitteln. - Zbl. Bakteriол., Parasitenk., Infektionskrankh., und Hyg., 1972, Abt. 1 - Orig., Bd. 156, N 4-5, S. 321-340.

5. S z y l i t O., D u c l u z e a n R., C h a m p M., K l e i n D. La formation des nitrosamines dans le tube digestif. - Ann. nutr. et alim., 1976, vol. 30, N 5-6, p. 805-812.

6. S a n d e r J., B ü r k l e G., S c h w e i n s b e r g F. Induction of tumors by nitrite and secondary amines or amides. - Top. Chem. Carcinogenesis. - Proc. 2nd Int. Symp. Princess Takamatsu Cancer Res. Fund., Tokyo, 1972, p. 297-312.

7. F r i t s c h P., C a n a l M.-T., S a i n t - B l a n q u a t G., H o l l a n d e E. Impacts nutritionnels et toxicologiques des nitrats et des nitrites administrés chroniquement (6 mois) chez le rat. - Ann. nutr. et alim., 1980, vol. 34, N 5-6, p. 1097-1114.

8. Tannenbaum S.R., Green L.C., Izurtaga K.R., Gordillo G., Ullman L., Young V.R. Endogenous carcinogenesis: nitrate, nitrite and N-nitroso compounds. - Carcinog.: Fundam. Mech. and Environ. Eff. Proc. 13th Jerusalem Symp. Quantum Chem. and Biochem., 1980, Dordrecht e.a., p. 287-296.

9. Barnard J., Bavin P.M.G., Brimblecombe R.W., Darkin D.W., Durant G.J., Keighley M.R.B. Gastric juice, nitrite and nitroso compounds. - Nitrosamines and Hum. Cancer. Cold Spring Harbor, N.Y., 1982, p. 369-377.

10. Lakritz L., Simenoff M.L., Dunn S.R., Fiddler W. N-nitroso-dimethylamine in human blood. - Food and Cosmet. Toxicol., 1980, vol. 18, N 1, p. 77-79.

11. Simenhoff M.L., Dunn S.R., Kirkwood R.G., Fiddler W., Pensabene J.W. Presence of nitrosamines in blood of normal and diseased human subjects. - Nitrosamines and Hum. Cancer. Cold Spring Harbor, N.Y., 1982, p. 283-293.

12. Parodi S., Taningher M., Pala M., Brambilla G., Cavanna M. Detection by alkaline elution of rat liver DNA damage induced by simultaneous subacute administration of nitrite and aminopyrine. - J. Toxicol. and Environ. Health, 1980, vol. 6, N 1, p. 167-174.

13. Chan W.C., Wong F.W.T., Fong L.Y.Y. Do chronic urinary tract infections induce cancer in the rat fed nitrate and aminopyrine? - JARC Sci. Publ., 1980, N 31, p. 693-704.

14. Shively C.A., Simons R.J., Pasananti T.G., Dvorchin B.H., Vesell E.S. Dietary patterns and diurnal variations in aminopyrine disposition. - Clin. Pharmacol. and Ther., 1981, vol. 29, N 1, p. 65-73.

15. Al Sarraj S., Roth H.J. Nitrosaminbildung aus Arzneistoffen, 2. Mitt. Nitriteinwirkung auf amfepramon. - Arch. Pharm. 1978, Bd. 311, N 5, S. 441-445.



16. Takeda Y., Kanaya H. Formation of nitroso compounds and mutagens from cinnarizine, ethambutol, piromidic acid, pyridinol carbamate and tiaramide by drug/nitrite interaction. - Cancer Lett., 1982, vol. 15, N 1, p. 53-59.

17. Bartholomew B.A., Hill M.J., Hudson M.J., Walters C.L., Ruddell W.S.J. Gastric bacteria, nitrate, nitrite and nitrosamines in patients with pernicious anaemia and in patients treated with cimetidine. - JARC Sci. Publ., 1980, N 31, p. 595-608.

18. Sajgo K., Csalay L., Sohar P. Nitrosation under physiological conditions: a carbamate-type drug as source of an in vivo formed nitroso compound. - Proc. 19th Hung Annu. Meet. Biochem. Organiz. Int. Particip. 25th Anniv. Biochem. Sect Hung. Chem. Soc., Budapest, 1979., Budapest, 1979, p. 39-40.

19. Yamada T., Yamamoto M., Tahimura A. Acceleration of nitrosamine formation by contaminant(s) in sodium chondroitin sulfate preparations. - J. Agr. and Food Chem., 1984, vol. 32, N 3, p. 480-483.

20. Физиология пищеварения. Л.: Наука, 1974, с. 271-279.

21. Татаринов В.Г. Анатомия и физиология человека. М.: Мир, 1968, с. 101-109.

22. Eisenbrand G. N-Nitrosoverbindungen in Nahrung und Umwelt. - Stuttgart, 1981, S. 96.

23. Groenen P.J., De Cock-Bethbeder M.W., Bowman J., Dhont J.H. Formation of N-nitrosamines and N-nitrosamino acids from food product and nitrite under simulated gastric conditions. - JARC Sci. Publ., 1980, N 31, p. 215-229.

24. Kubacki S.J., Kupryszewski. The formation chemistry and stability of N-nitrosocarbaryl under simulated stomach conditions. - JARC Sci. Publ., 1980, N 31, p. 245-257.

25. Lijinski W. Reaction of drugs with nitrous acid as a source of carcinogenic nitrosamines. - Cancer. Res., 1974, N 34, p. 255-258.

26. Rao G.S., Krishna G. Drug-nitrite interactions: formation of N-nitroso, C-nitroso and nitro compounds from sodium nitrite and various drugs under physiological conditions. - J. Pharm. Sci., N 64, p. 1579-1581,

27. Ziebarth D., Teichmann B. Nitrosation of orally administered drugs under simulated stomach conditions. - JARC Sci. Publ., 1980, N 31, p. 231-244.

28. Кульдяэ Л.А. Обнаружение и суммарное определение N-нитрозоаминов в пищевых продуктах, лекарственных средствах и в других средах. Таллин, 1984. 15 с.

29. Ziebarth D. Bildung flüchtiger kanzerogener N-nitrosoverbindungen aus Arzneimitteln unter simulierten Bedingungen des menschlichen Magens. - Arch. Geschwulstforsch., 1985, N 55, S. 81-109.

L. Kuldmäe, J. Kann

Nitrosation of Drugs under Simulated  
Gastric Conditions

Abstract

Nitrosation of 24 drugs approved for commercial application in the USSR was investigated under simulated gastric conditions. The chemical structure of the drugs included in this study contained N,N-dialkylamino groups.

N-nitrosodimethylamine was formed as a result of nitrosation of 17 drugs investigated. 7 drugs yielded N-nitrosodiethylamine.

The samples were cleaned up by steam distillation and a modified complex determination method was used for the quantitative analysis of volatile N-nitroso compounds.



ИММОБИЛИЗАЦИЯ ФЕРМЕНТОВ В ПЛЕНКУ ЦЕЛЛОИДИНА  
С ПОМОЩЬЮ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА  
БИСИМИНОАДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ

В качестве мягких ацилирующих агентов белков рекомендованы иминоэфиры карбоновых кислот. Образующиеся связи стабильны и в принципе позволяют получить стойкие внутри и межмолекулярные конъюгаты белков. На этой основе бифункциональные иминоэфиры следует считать весьма интересными реагентами для стабилизации или иммобилизации биоактивных белков, в частности, ферментов. С этой точки зрения значительный интерес представляет диэтиловый эфир бисиминоадипиновой кислоты (ДБК) в форме свободного основания, растворимый в органических растворителях. Работая с ацетоном, мы избегаем реакцию гидролиза ДБК, который значительный в водных растворах [1].

В пленку целлоидина с помощью ДБК иммобилизовали уреазу как фермент, сохраняющий свою активность в ацетоне.

Иммобилизованный препарат уреазы необходим для устранения мочевины из диализной жидкости при создании аналитических систем определения мочевины и т.д. [2].

По литературным данным известно много способов получения иммобилизованных ферментов. В данной работе выбрана иммобилизация ферментов в пленку целлоидина. В этом случае одновременно можно ковалентно присоединить функциональные группы белка с помощью ДБК на целлоидин через его реакционноспособные группы и включить молекулы белка в пленку целлоидина. Таким образом можно получить активные и стабильные иммобилизованные препараты.

Целью настоящей работы являлось получение нерастворимых, иммобилизованных в пленку целлоидина ферментных препаратов при помощи синтезированного нами ДБК.



## Материалы и методы

Объектом иммобилизации служила уреаза (Е.С. 3.5.1.5) из семян арбуза.

Активность фермента уреазы определялась на основе реакции гидролиза 0,13 М раствора мочевины в условиях рН-статирования при рН 7,6 в 0,1 М фосфатном буфере и термостатирования при 37 °С. Ферментативная активность уреазы вычислялась по графику зависимости количества добавленной 0,1 НСl для нейтрализации выделенного  $\text{NH}_3$  от времени [3], выданного самописцем титратора "Titrigraph SBR-3" ("Radiometr", Дания). Ферментативная активность препарата уреазы по мочеvine составляла 8 мккат/г.

Активность иммобилизованных препаратов вышеупомянутых ферментов определялась в тех же условиях, что для свободных ферментов, но только в термостатированной ячейке, снабженной магнитной мешалкой.

Активность свободных ферментов выражена в мккат на 1 г сухого фермента, а активность иммобилизованных ферментов выражена в мккат на 1 г сухого носителя.

Для иммобилизации фермента использовали целлоидин ("Apolca", ГДР). При приготовлении связующего раствора взвешивался целлоидин, который растворяли в ацетоне. После растворения целлоидина добавляли связывающий агент, перемешивали и полученный связующий раствор был готов к употреблению сразу после приготовления.

Для связывания фермента уреазы брали муку делипидированных арбузных семян (активность 32 мккат), помещали в чашу Петри и смешивали со связующим раствором до пастообразной консистенции. Пастообразная масса помещалась в термостат при температуре 40–50 °С, где связывание уреазы происходило в течение 2–3 часов. Время связывания зависело от толщины слоя пленки. Полученный иммобилизованный препарат уреазы применили в виде пленки.

## Результаты и обсуждение

Уреазу иммобилизовали в пленку целлоидина и стабильность иммобилизованного препарата исследовали при разных условиях: рН, температура при хранении и перемешивании.



Температурная зависимость определена в пределах от 20 до 65 °С при pH 7,6 в фосфатном буфере, содержащем 0,13 М мочевины (рис. 1). Оптимальная температура для препарата в пределах 35–45 °С, но все-таки лучше использовать препарат при температуре 35–40 °С.

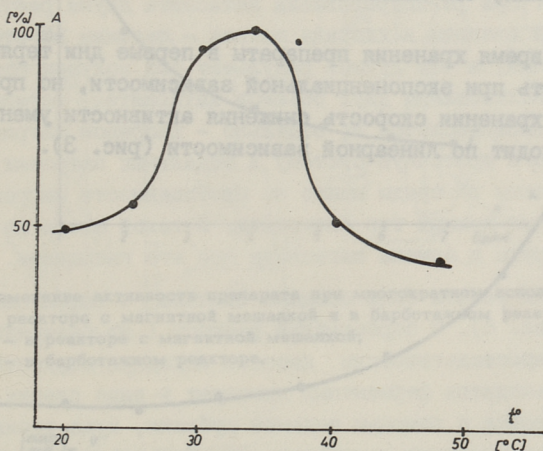


Рис. 1. Температурная зависимость уреазного препарата при pH = 7,6 в фосфатном буфере, содержащем 0,13 М мочевины.

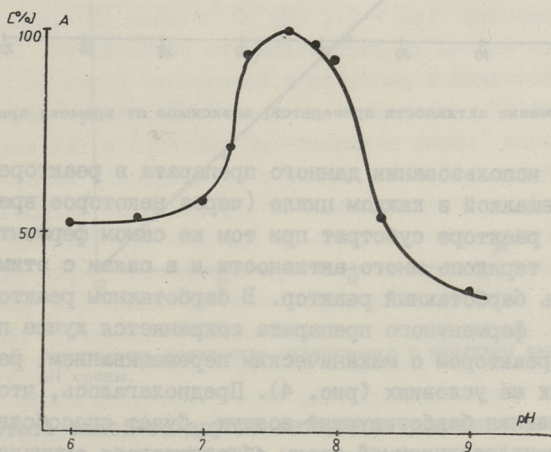


Рис. 2. pH-зависимость уреазного препарата при температуре 37 °С в фосфатном буфере, содержащем 0,13 М мочевины.

pH-зависимость определена при температуре 37 °С и изменении pH от 6,0 до 9,0 (рис. 2). Максимальная активность препарата в пределах от 7,2 до 7,8. Имобилизованный препарат в экстремальных условиях (pH > 9 или pH < 6) более стойкий, чем нативный.

Во время хранения препараты в первые дни теряют свою активность при экспоненциальной зависимости, но при длительном хранении скорость снижения активности уменьшается и происходит по линейной зависимости (рис. 3).

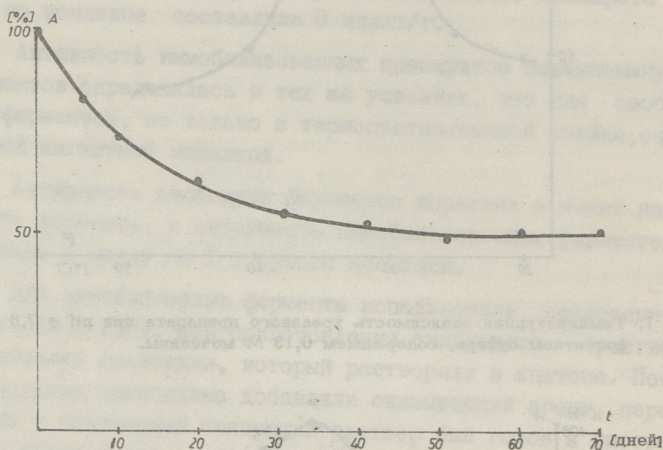


Рис. 3. Снижение активности препаратов, зависящее от времени хранения.

При использовании данного препарата в реакторе с магнитной мешалкой в каждом цикле (через некоторое время изменяли в реакторе субстрат при том же самом ферментном препарате) терялось много активности и в связи с этим решили применять барботажный реактор. В барботажном реакторе активность ферментного препарата сохраняется лучше по сравнению с реактором с механическим перемешиванием, работающим в тех же условиях (рис. 4). Предполагалось, что кроме перемешивания барботирующий воздух будет способствовать удалению из реакционной среды образующегося аммиака. Но в опытах выяснилось, что аммиак быстро распределяется в водной фазе и только при pH > 10 удалось выделить аммиак из раствора в виде газовой фазы (рис. 5). Поэтому надо было



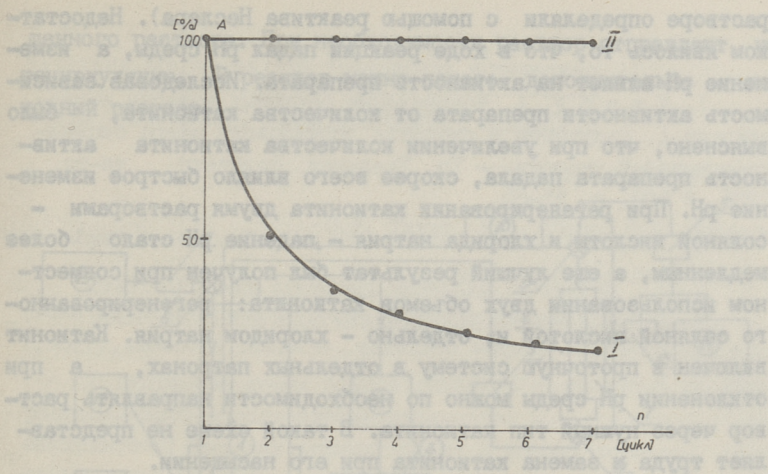


Рис. 4. Изменение активности препарата при многократном использовании в реакторе с магнитной мешалкой и в барботажном реакторе:  
 I - в реакторе с магнитной мешалкой;  
 II - в барботажном реакторе.

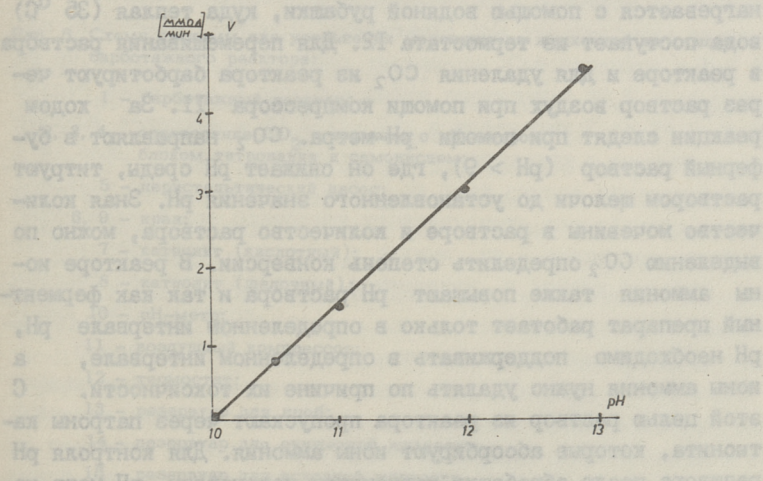


Рис. 5. Зависимость количества отделяемого с воздухом аммиака от pH среды.

разработать какой-то другой метод для удаления аммиака. Был использован катионит КУ-2-8, который был обработан соляной кислотой. Катионит связывал ионы аммония (их отсутствие в

растворе определяли с помощью реактива Неслера). Недостатком явилось то, что в ходе реакции падал рН среды, а изменение рН влияет на активность препарата. Исследовав зависимость активности препарата от количества катионита, было выяснено, что при увеличении количества катионита активность препарата падала, скорее всего влияло быстрое изменение рН. При регенерировании катионита двумя растворами — соляной кислоты и хлорида натрия — падение рН стало более медленным, а еще лучший результат был получен при совместном использовании двух объемов катионита: регенерированного соляной кислотой и, отдельно — хлоридом натрия. Катионит включен в проточную систему в отдельных патронах, а при отклонении рН среды можно по необходимости направлять раствор через нужный тип катионита. В такой схеме не представляет труда и замена катионита при его насыщении.

Для работы была создана система с барботажным реактором (рис. 6). В барботажный реактор I из резервуара I5 подают перистальтическим насосом исходную жидкость. В реакторе находится ферментный препарат в виде пленки. Раствор нагревается с помощью водяной рубашки, куда теплая (35 °C) вода поступает из термостата I2. Для перемешивания раствора в реакторе и для удаления  $\text{CO}_2$  из реактора барботируют через раствор воздух при помощи компрессора II. За ходом реакции следят при помощи рН-метра.  $\text{CO}_2$  направляют в буферный раствор (рН > 9), где он снижает рН среды, титруют раствором щелочи до установленного значения рН. Зная количество мочевины в растворе и количество раствора, можно по выделению  $\text{CO}_2$  определить степень конверсии. В реакторе ионы аммония также повышают рН раствора и так как ферментный препарат работает только в определенном интервале рН, рН необходимо поддерживать в определенном интервале, а ионы аммония нужно удалять по причине их токсичности. С этой целью раствор из реактора пропускают через патроны катионита, которые абсорбируют ионы аммония. Для контроля рН раствора после обработки катионитом установлен рН-метр, который управляет кранами 6 и 9 при изменении рН (при повышении рН направляет раствор через кислотный ионит и при понижении через щелочный). После катионитных патронов предусмотрена возможность отбора проб для определения степени конверсии и отсутствия ионов аммония, а также выпуска очи-



щенного раствора. При необходимости раствор отправляют на рециркуляцию. В реактор можно подать дополнительно исходный раствор.

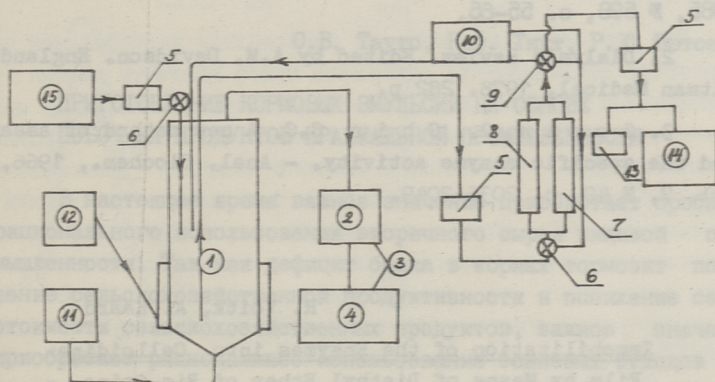


Рис. 8. Схема системы для устранения мочевины из жидкостей на основе барботажного реактора:

- 1 - барботажный реактор;
- 2, 3, 4 - определение  $\text{CO}_2$  в системе с pH-метром, блоком титрования и самописцем;
- 5 - перистальтический насос;
- 6, 9 - кран;
- 7 - катионит (кислотный);
- 8 - катионит (щелочной);
- 10 - pH-метр;
- 11 - воздушный компрессор;
- 12 - термостат;
- 13 - резервуар для проб;
- 14 - резервуар для очищенной жидкости;
- 15 - резервуар для исходной жидкости.

## Л и т е р а т у р а

1. К я э р д А. Модификация белковых веществ имино-эфирами. I. Получение и свойства диэтилового эфира бисиминоадипиновой кислоты. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1985, № 598, с. 55-65.

2. Dialysis Review. Edited by A.M. Davidson. England: Pitman Medical, 1978. 282 p.

3. G o r i n G., C h i n C.C. A new method of assay and the specific enzyme activity. - Anal. Biochem., 1966, vol. 7, N 49, p. 2036-2049.

R. Voitk, A. Käär

### Immobilization of the Enzymes into Celloidine Film by Means of Diethyl Ether of Bis-imino-adipic Acid

#### Abstract

The possibility of the immobilization of urease by means of synthesized diethyl ether of bis-imino-adipic acid (DEA) into celloidine film has been investigated. The immobilization of enzymes was carried out in organic medium (acetone).

Conditions for immobilizing urease into celloidine film have been found. The activity and stability of preparations have been studied. Active and stable immobilized preparations of urease have been attained. DEA as soluble in organic solvents is recommended for the modification and immobilization of proteins into celloidine film.



О.В. Таутс, Р.Э. Тяхт, Р.Ю. Пютсепп

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КОРМОВЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ  
ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ КРАХМАЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В настоящее время важное значение приобретает проблема рационального использования вторичного сырья пищевой промышленности. Так как дефицит белка в кормах тормозит повышение сельскохозяйственной продуктивности и понижение себестоимости сельскохозяйственных продуктов, важное значение приобретает рациональное использование белковых отходов пищевой, в том числе и крахмальной, промышленности.

Отходом крахмальной промышленности является клеточный сок картофеля, которого выделяется при производстве крахмала от 4 до 6 м<sup>3</sup> на I тонну картофеля. Сок содержит 4,5-7 % сухого вещества, в котором белки составляют 40 % и минеральные вещества - 20 % [1, 2], в частности, К до 24,7 г на I кг золы. В соке содержится мало метионита и аргинина, но довольно много лизина (16,8 г на I кг сухого вещества) [2]. Картофельный сок позволяет удовлетворить потребность сельскохозяйственных животных в лизине, но в настоящее время не находит целенаправленного применения, и ценная добавка к корму выбрасывается.

Одной из возможностей рационального использования картофельного сока является переработка в кормовые эмульсии. Добавляя эмульсии к корму сельскохозяйственных животных, можно получить питательный продукт с хорошей усвояемостью и высокой питательной ценностью. Кроме того, можно использовать эмульсии для кормления рыб. При кормлении рыб гранулированным кормом известно, что одним из недостатков его является шероховатость поверхности, что может оказаться причиной катара кишечника и воспаления слизистой поверхности рта. Пропитывание гранул эмульсией позволяет избежать этого.

При приготовлении кормовых эмульсий на основе картофельного сока в качестве липидного компонента можно использовать растительное масло, рапсовое масло и рыбий жир [3].

### Материалы и методы

Для приготовления эмульсии употребляли картофельный сок, в качестве стабилизатора применяли сухой яблочный пектин и картофельный крахмал, а в качестве липидного компонента подсолнечное масло. Эмульгирование осуществляли в две стадии. На первом этапе в смесителе лопастной мешалкой размешивали картофельный сок, пектин и крахмал. Размешивание проводили при скорости 500 об/мин в течение 20 минут. Для определения оптимального температурного режима диспергирования эксперименты проводились при температурах раствора 20, 60 и 80 °С. На первом этапе происходило набухание стабилизатора. В конце этого этапа к раствору прибавляли липидный компонент. На втором этапе осуществлялось собственно эмульгирование на измельчителе тканей РТ-1 при скорости 8000 об/мин в течение 3 минут при температурах 20, 60 и 80 °С.

Полученные эмульсии анализировались по методу микрофотографирования на микроскопе "Эргавал" при увеличении в 600 раз. Средний диаметр капель вычисляли по формуле Далла-Валле [4]

$$D_e = \frac{\sum nD^2}{\sum nD},$$

где  $n$  - число капель;

$D$  - диаметр капель масла,  $\mu$ .

Были изучены влияние температуры на процесс эмульгирования, время и скорость эмульгирования, влияние количества добавляемого стабилизатора на свойства эмульсий.

### Результаты и обсуждение

Для изучения оптимальной температуры эмульгирования опыты проводили при температурах 20, 60 и 80 °С и содержании масла в эмульсии 20 %. На основе полученных данных средних размеров капель в эмульсии на рис. 1 приведены дифференциальные кривые распределения капель масла по размеру. Выяснилось, что оптимальная температура эмульгирования 60 °С. При более низких температурах и остальных одинаковых усло-



виях эмульгирования получили более глубокую эмульсию, а при температуре  $80^{\circ}\text{C}$  интенсировался процесс коалесценции.

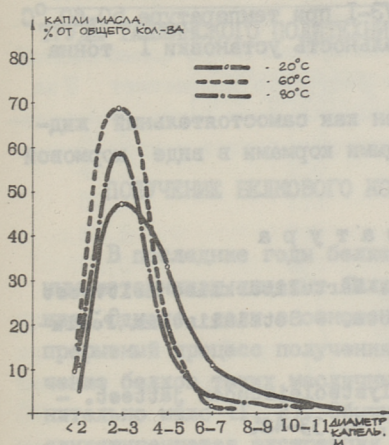


Рис. 1.

Дифференциальные кривые распределения капелек масла по размеру при разных температурах эмульгирования (при содержании масла 20 %).

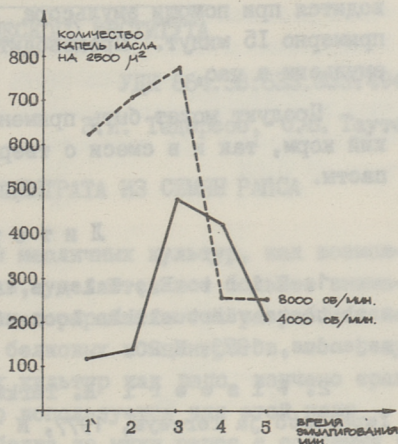


Рис. 2.

Зависимость дисперсности эмульсий от времени и частоты эмульгирования.

Для определения зависимости дисперсности от времени и скорости эмульгирования проводились опыты при скорости гомогенизирования 4000 и 8000 об/мин. Установили, что оптимальное время эмульгирования 3 минуты. При более длительном времени начинался резкий процесс коалесценции (рис.2).

Эмульсии приготавливали по 12 рецептурам, где содержание масла варьировалось от 20 до 40 %. В качестве стабилизатора употребляли 0,6 % крахмала в сочетании с пектином. Выяснилось, что с увеличением жировой фазы количество стабилизатора, требующегося для получения стабильной эмульсии, уменьшается. Нужное количество стабилизатора (пектина) составляло от 0,4 до 1,0 %.

Полученные эмульсии обладали высокой агрегатной устойчивостью. При центрифугировании со скоростью 1500 об/мин в течение 10 минут не наблюдалось расслоения эмульсии. Эмульсии могли 7 дней храниться при комнатной температуре без признаков расслоения и микробальной порчи.

Для производства кормовой эмульсии в промышленных масштабах нами разработана установка, где эмульгирование проводится при помощи эмульсора УЭ-1 при температуре 50-60 °C примерно 15 минут. Производительность установки 1 тонна эмульсии в час.

Продукт может быть применен как самостоятельный жидкий корм, так и в смеси с твердыми кормами в виде кормовой пасты.

### Л и т е р а т у р а

1. K i r t E., I l u s A. Kartulitärklise heitveest saab toota väärtuslikku loomasööta. - Sotsialistlik Põllumajandus, 1973, N 20.

2. V i s e e r i K. Tärkelysteoleisuuden jätteet. - Ympäristö ja Terveys, 1977, N 1, s. 33-42.

3. Т я х т Р.Ф., Т а у т с О.В., К а н н Д.М. Получение эмульсии на основе белковых побочных продуктов пищевой промышленности. - Тезисы докладов Всесоюзного совещания "Физическая химия структурирования пищевых белков". Таллин, 1983.

4. S h e r m a n P. Emulsion science. London and New York, 1968.

O. Tauts, R. Täht, R. Pütsepp

#### Preparing Fodder Emulsions from Secondary Products of the Starch Industry

##### Abstract

The possibilities of using potatoe juice for fodder emulsions have been studied.

The optimum content of fat in these emulsions ranges between 20-40 % and that of stabilizing agent between 0,4-1,0 %. The optimum temperature for preparing the emulsions is 60 °C.

These fodder emulsions can be used to steep feeds for pisciculture or cattle-breeding.



## ПОЛУЧЕНИЕ БЕЛКОВОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ СЕМЯН РАПСА

В последние годы белкам масличных культур, как возможным источникам пищевых белков, уделяется все большее внимание. Однако, если в отношении переработки сои разработан непрерывный процесс получения белковых концентратов, то получение белков таких масличных культур как рапс, изучено сравнительно мало [1, 2]. Обычно используется для этой цели двухступенчатая экстракция белка из муки рапса с соевыми и щелочными растворами с последующим осаждением их в изоэлектрической точке [2, 3].

Целью нашей работы было изучение растворимости и выделение белка в широком диапазоне рН при различной ионной силе раствора.

## Материалы и методы

В качестве исходного материала были использованы обезжиренные семена низкоэрукового сорта рапса "Карат". Содержание протеина в измельченных семенах составляло 37,4%. Образцы обезжиренной муки обрабатывали в соотношениях 1:10 и 1:6 водными растворами гексаметафосфата натрия ( $\text{ГМФNa}$ ) в течение 30 минут при различных рН. Необходимые значения рН среды установили при добавлении в экстракт 0,1 н раствора  $\text{NaOH}$  или  $\text{HCl}$ . В экстрактах, а также в осадках определяли содержание белка в виде азота анализатором  $\text{CHN}$ , модель I85 фирмы "Hewlett-Packard" (время сгорания 50 секунд, температура печи 1050 °C, вес анализируемой пробы 0,6–0,8 мг).

Белок осаждали в условной изоэлектрической точке, промывали водой и высушивали при 105 °C.

## Результаты и обсуждение

Экспериментальными данными установлено, что растворимость рапсовых белков сильно зависит от pH среды (рис. 1). В интервале pH 6-8 растворяются глобулины и при более высоких pH (8-10) содержание белка в экстракте возрастает за счет увеличения растворимости связанных форм белка. Оптимальным диапазоном при растворении рапсовых белков можно считать pH 9-10.

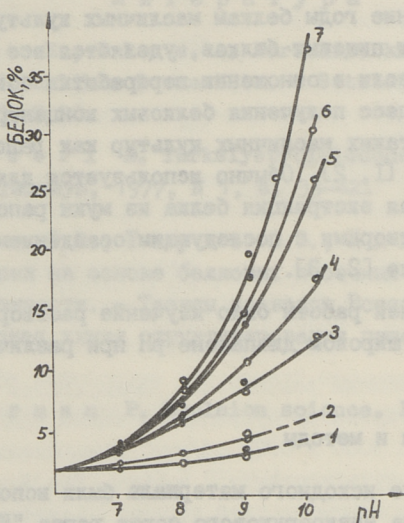


Рис. 1. Растворимость белка от общего содержания рапсовой муки при различных условиях экстракции:

- 1 - экстракция с водой при 20 °С; 2 - экстракция с 0,25 % ГМФ Na, 1 : 10 при 60 °С; 3 - экстракция с 0,5 % ГМФ Na, 1 : 10 при 20 °С; 4 - экстракция с 0,5 % ГМФ Na, 1 : 10 при 60 °С; 5 - экстракция с 1 % ГМФ Na, 1 : 10 при 60 °С; 6 - экстракция с 2 % ГМФ Na, 1 : 10 при 60 °С; 7 - экстракция с 2 % ГМФ Na, 1 : 6 при 60 °С.

В таблице I приведены результаты выделения белка при разных условиях экстракции, pH среды было 9,5.

Из приведенных данных видно, что растворимость белка повышается с увеличением концентрации ГМФ Na в растворе и повышении температуры среды. Лучшие результаты были по-



Таблица I

Выход белка при разных условиях экстракции

Выход белка, %	Условия экстракции		
	гексаметафос- фат натрия, %	температура, °C	кратность экстракции
41,5	1,0	20	I
46,3	2,0	20	I
50,1	1,0	60	I
53,5	2,0	60	I
75,0	2,0	60	2

лучены при двукратной экстракции муки 2-процентным раствором ГМФ Na (соотношение муки и раствора 1:6) при 60 °C и pH 9,5.

Для осаждения растворенного белка определяли условную изоэлектрическую точку белка и оптимальную температуру среды (рис. 2 и 3). Было установлено, что осаждение белка идет эффективнее при высших температурах экстракта в интервале pH 2-3.

При полученных оптимальных условиях общий выход белка составляет 62 %, продукт без ощутимого вкуса, запаха и имеет светлосерый цвет.

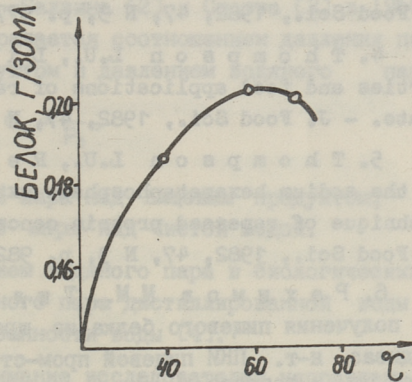


Рис. 2. Осаждение белка при различных температурах экстракта.

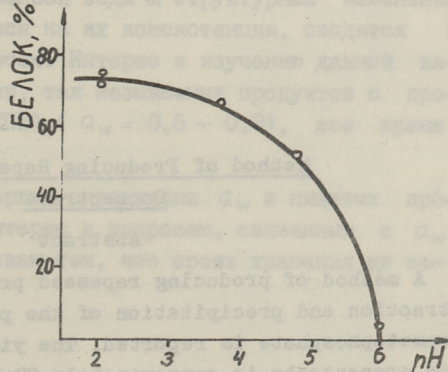


Рис. 3. Осаждение белка при различных pH экстракта.

## Л и т е р а т у р а

1. Экстракция белков и сопутствующих веществ из подсолнечного шрота / П.П. Раковский, В.А. Дементий, Л.М. Горшкова и др. - Масло-жировая промышленность, 1983, № 12, с. 6.

2. Производство соевых белковых концентратов и изолятов. - Масло-жировая промышленность, 1983, № 3, с. 3.

3. L i u R.F., T h o m p s o n L.U., J o n e s J.D. Yield and nutritive value of rapeseed protein concentrate.- J. Food Sci., 1982, 47, N 3, p. 977-981.

4. T h o m p s o n L.U., L i u R.F. Functional properties and food applications of rapeseed protein concentrate. - J. Food Sci., 1982, 47, N 4, p. 1175-1180.

5. T h o m p s o n L.U., R e y e s E. Modification of the sodium hexametaphosphate extraction - precipitation technique of rapeseed protein concentrate preparation. - J. Food Sci., 1982, 47, N 3, p. 982-988.

6. Р а х и м о в М.М., Т и л л я б а е в а И.С. Способ получения пищевого белка из шрота масличных культур. Среднеаз. н-т. ПКИ пищевой пром-сти. А.с. 718964. Заявл. 15.08.78. № 2659608.

7. Р у б и н а Л.В., Г о р ш к о в а Л.М. Определение оптимальных условий осаждения белка. - Масло-жировая промышленность, 1978, № 9, с. 12.

E. Tedersoo, O. Tauts

### Method of Producing Rapeseed Protein Concentrate

#### Abstract

A method of producing rapeseed protein concentrate by extraction and precipitation of the proteins using sodium hexametaphosphate is reported. The yield of rapeseed protein concentrate is approximately 62 % under optimum investigation conditions.



## АКТИВНОСТЬ ВОДЫ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ ЭСТОНСКОЙ ССР. I

Понятие "активность воды" ( $a_w$ ) было впервые применено Скоттом [1], а дальнейшее физико-химическое обоснование этого понятия дано в работах Салвина [2] и Скотта [3] в 1950 годах. Активность воды выражается соотношением давления паров воды над пищевым продуктом и давлением водяного пара над чистой водой:

$$a_w = \frac{P}{P_0},$$

где  $a_w$  — активность воды;

$P$  — давление водяного пара над пищевым продуктом;

$P_0$  — давление водяного пара над чистой водой.

Разницу между давлением водяного пара в биологических системах и давлением водяного пара дистиллированной воды обуславливает степень связанности воды [4].

В настоящее время внимание исследователей направлено на получение устойчивых к хранению пищевых продуктов путем удаления минимального количества влаги, достаточного для предотвращения микробной порчи. В таких продуктах сохраняется исходное количество связанной воды и структурные изменения, отрицательно сказывающиеся на их консистенции, сводятся к минимуму или не наблюдаются. Интерес к изучению данной категории пищевых продуктов, так называемых продуктов с промежуточной влажностью (ППВ) ( $a_w = 0,6 - 0,9$ ), все время возрастает [5-10].

В данной работе впервые определена  $a_w$  в пищевых продуктах Эстонской ССР. Интерес к вопросам, связанным с  $a_w$  в пищевых продуктах, вызван тем, что сроки хранения их зависят от  $a_w$ .

## Материалы и методы

Основой при определении  $a_w$  был экспресс-метод определения  $a_w$  [11]. Вместо использования насыщенных растворов различных неорганических солей при измерении  $a_w$  в продуктах пользовались калибровочной кривой, которая получена при помощи определения изменений веса насыщенных растворов неорганических солей, имеющих определенные значения  $a_w$  в атмосфере с относительной влажностью 100 % и с температурой 25 °С. Относительная влажность 100 % в системе получена с помощью дистиллированной воды. Воздух в замкнутой системе перекачивался перистальтическим насосом. Навеска пищевого продукта 2 г и время удерживания в системе 15 минут.

## Результаты и обсуждение

$a_w$  определено в 27 образцах пищевых продуктов. Исследованию подвергнуты пищевые продукты из разных групп с целью получения представления в них о  $a_w$ . Результаты исследований приведены в таблице I.

Т а б л и ц а I  
Активность воды в пищевых продуктах Эстонской ССР

№ п/п	Пищевой продукт	Активность воды
1	2	3
I	Молоко (жирность 3,3 %)	0,954 ± 0,016
2	Сметана (жирность 25 %)	0,934 ± 0,028
3	Сыр "Тартуский"	0,892 ± 0,016
4	Куриное яйцо:	
	- желток	0,927 ± 0,039
	- белок	0,921 ± 0,016
5	Хлеб "Виру"	0,937 ± 0,032
6	Белый хлеб "Ориссааре"	0,916 ± 0,031
7	Колбаса "Обыкновенная"	0,956 ± 0,011
8	Колбаса "Молочная"	0,940 ± 0,018
9	Колбаса "Детская"	0,964 ± 0,019
10	Колбаса "Весенняя"	0,971 ± 0,021
11	Сосиски "Эстонские"	0,934 ± 0,025
12	Картофель (свежий)	0,978 ± 0,021



1	2	3
13	Картофель (выдержанный при комнатной температуре на протяжении недели)	0,942 ± 0,031
14	Морковь (свежая)	0,980 ± 0,025
15	Морковь (выдержанная при комнатной температуре на протяжении недели)	0,948 ± 0,020
16	Помидор	0,949 ± 0,023
17	Яблоко (свежее)	0,966 ± 0,021
18	Яблоко (выдержанное при комнатной температуре на протяжении недели)	0,898 ± 0,013
19	Крахмал (картофельный)	0,727 ± 0,005
20	Пшеничная мука (высший сорт)	0,720 ± 0,027
21	Пшеничная мука (первый сорт)	0,776 ± 0,009
22	Горох	0,683 ± 0,025
23	Чай грузинский (черный, байховый, высший сорт)	0,757 ± 0,012
24	Мёд	0,707 ± 0,016
25	Шоколад "Аленка"	0,733 ± 0,023
26	Печенье "Лимонное"	0,643 ± 0,017
27	Пепси Кола (дегазированная)	0,975 ± 0,014

Значения  $a_w$  в пищевых продуктах, полученные нами, совпадают с литературными данными [5, 6, 9, II].

Приведенные в таблице результаты показывают, что большинство из наших обыденных пищевых продуктов имеют  $a_w$  выше 0,9, то есть их можно отнести к малоустойчивым к хранению.

При выдержке овощей и фруктов при комнатной температуре происходит их высушивание и снижение показателя  $a_w$  (картофель 0,978 → 0,942; морковь 0,980 → 0,948; яблоко 0,966 → 0,898). Из этого следует, что для получения достоверного результата надо измерять  $a_w$  в продуктах в их свежем виде.

К группе ППВ можно отнести крахмал, пшеничную муку, горох, чай грузинский, мёд, шоколад и печенье. Названные товары — традиционные пищевые продукты с большим сроком хранения.

Из полученных данных вытекает новый вопрос: как снизить значение  $a_w$ , например, у колбасных изделий. Целью ре-

шения данного вопроса является удлинение сроков хранения колбасных изделий.

Кроме пищевых продуктов определили  $a_w$  в основных белковых наполнителях, используемых в мясной промышленности. Полученные данные представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Активность воды в белковых наполнителях

№ п/п	Белковый наполнитель	Активность воды
1	Соевый изолят	$0,610 \pm 0,031$
2	Казеинат натрия	$0,623 \pm 0,020$
3	Маринбиф	$0,700 \pm 0,007$
4	Сухое обезжиренное молоко	$0,767 \pm 0,005$
5	Сухое цельное молоко	$0,769 \pm 0,005$

Кроме приведенных в таблице 2 белковых наполнителей в мясной промышленности используют пшеничную муку (I сорт и высший сорт) и крахмал.  $a_w$  в этих наполнителях приведен в таблице 1.

Как показывают результаты, все белковые наполнители принадлежат к группе ППВ. Низкое значение  $a_w$  в белковых наполнителях — один из факторов, обеспечивающих их долговременную сохранияемость.

Дальнейшие исследования пищевых продуктов направлены на получение более полноценной характеристики отдельных групп пищевых продуктов. Это дает возможность оценить сроки хранения пищевых продуктов.  $a_w$  является также одним из показателей качества пищевых продуктов.

#### Л и т е р а т у р а

1. S c o t t W.J. Water relations of *Staphylococcus aureus* at 30 °C. — Aust. J. Biol. Sci., 1953, vol. 6, p. 549.
2. S a l w i n H. Defining minimum moisture contents for dehydrated foods. — Food Technol., 1959, vol. 13, p.594.



3. S c o t t W.J. Water relations of food spoilage microorganism. - In: Adv. Food Res., vol. III, Academic Press, New York, 1957.

4. P o e s i k S., T i g y i J. Water binding in biological systems measured by thermodynamic methods. - Studia Biophysica, 1971, vol. 84, p. 35-36.

5. Пищевые продукты с промежуточной влажностью / Под ред. Р. Девиса, Г. Берча, К. Паркера. М.: Пищевая промышленность, 1980. 208 с.

6. B o n e D. Water activity in intermediate moisture foods. - Food Technol., 1973, vol. 27, N 4, p. 71, 72, 74, 76.

7. P l i t m a n M., P a r k Y., G o m e z R., S i n s k y A.J. Viability of staphylococcus aureus in intermediate moisture meats. - J. Food Sci., 1973, vol. 38, N 6, p. 1004-1008.

8. V i g o M.S., C h i r i f e J., S c o r z a O.C., C a t a n e o P., B e r t o n M.H., S a r r a l h P. Estudios sobre alimentos tradicionales de humedad intermedia elaborados en la Argentina. Determinación de la actividad acuosa, pH, humedad y solidos solubles. - Rev. Agroquim. y Technol. de Alimentos (Spain), 1981, vol. 21, N 1, p. 91-99.

9. Р о л ь ф и Е. Дж. Место продуктов с промежуточной влажностью. - В кн.: Пищевые продукты с промежуточной влажностью / Под ред. Р. Девиса, Г. Берча, К. Паркера. М.: Пищевая промышленность, 1980, с. 7-9.

10. A l z a m o g a S.M., C h i r i f e J., F o n t a n C.F. A note on the effect of surface active agents on water activity of I M food solutions. - J. Food Sci., 1981, vol. 46, N 6, p. 1974-1975.

11. M u l t o n J.L., S a v e t B., B i z o t H. A fast method measuring the activity of water in foods. - Lebensm. - Wiss. und Technol., 1980, N 13, S. 271-273.

Andres Hamburg, Anu Hamburg

Water Activity in Foods in the Estonian SSR. I

Abstract

In this paper for the first time in Estonia the water activity in foods was determined. For measuring the activity of water in foods we used the fast method of Multon, Savet and Bizot (1980) in a changed way. 27 foodproducts and 5 protein additions were analysed. 40 % of them belong to intermediate moisture foods. This indicator gives us the possibility to appreciate the keeping quality of foods. To get more exact picture of water activity in foods we must analyse a greater number of foodproducts.



Н.Т. Смольский, В.И. Криштафович,  
Л.М. Коснырева, Р.Э. Калве

### КАЧЕСТВО КОЛБАСЫ, ВЫРАБОТАННОЙ ИЗ МЯСА, ИМЕВШЕГО КОНТАКТ С АММИАКОМ

При авариях аммиачной системы холодильников возможно проникновение аммиака в камеры хранения мяса, сопровождающееся увеличением рН, изменением запаха и цвета сырого мяса, а также изменением вкуса и консистенции вареного мяса [1,2].

Качество такого мяса зависит, прежде всего, от концентрации и продолжительности действия аммиака на мясо. Проведенные ранее исследования показали, что одним из возможных путей использования мяса, содержащего не более 0,10 % аммиака, может быть применение его для изготовления вареных колбас [3]. Качество колбасы при этом не только не ухудшается, но по цвету, консистенции, водоудерживающей способности превосходит контрольные образцы колбас, выработанных из обычного мяса.

Однако при длительном пребывании мяса в атмосфере аммиака его содержание в мясе может значительно превышать 0,10 %. Мясо и мясопродукты, выработанные из такого мяса, приобретают интенсивный аммиачный запах.

Использование такого мяса в колбасном производстве возможно только после полной или частичной (до концентрации 0,10 %) нейтрализации аммиака пищевыми кислотами.

Целью данной работы явилось изучение качества вареных колбас, выработанных из мяса, имевшего контакт с аммиаком и последующую его нейтрализацию.

#### Материалы и методы

Объектом исследования служили образцы вареной колбасы "Диетическая". Исследовали 4 варианта колбасы:



- 1) контрольный - выработанный из говядины I сорта;
- 2) опытный - выработанный из говядины, содержащей 0,25 % аммиака;
- 3) опытный - выработанный из говядины, обработанной аммиаком до концентрации аммиака 0,25 %, а затем уксусной кислотой;
- 4) опытный - выработанный из говядины, обработанной аммиаком до концентрации его 0,25 %, а затем молочной кислотой.

Количество нейтрализатора добавляли в мясо с таким расчетом, чтобы связать 0,15-0,20 % аммиака. Нейтрализатор добавляли в фарш в процессе его куттерования.

Колбасу изготовляли в соответствии с действующей технологической инструкцией. Тепловую обработку опытных и контрольных образцов проводили одновременно в одной и той же камере.

При исследовании качества колбас определяли величину pH потенциометрическим путем, содержание остаточного нитрита по ГОСТ 85-58-I-78, содержание влаги - высушиванием до постоянной массы в сушильном шкафу при 105 °C, содержание аммиака - методом обратного титрования при связывании аммиака 5-процентным раствором трихлоруксусной кислоты, водоудерживающую способность - методом прессования. Органолептическая оценка вкуса, запаха и цвета колбасы определялась по 5-балльной шкале. Выделение и количественное определение летучих с водяным паром N-нитрозоаминов проводили в Таллинском политехническом институте по методике Ю. Канна [4].

#### Результаты и обсуждения

Приведенные в таблице I данные свидетельствуют о том, что поглощение мясом аммиака сопровождается значительным увеличением pH фарша и готового продукта. При нейтрализации аммиака уксусной или молочной кислотой можно довести pH до значений контрольного образца.

От величины pH зависят многие технологические свойства фарша и, в конечном счете, качество готового продукта. Сдвиг pH в щелочную сторону от изoeлектрической точки приводит к увеличению водосвязывающей способности сырого фарша, в ре-



зультате чего при дальнейшей тепловой обработке весовые потери значительно уменьшаются.

Т а б л и ц а 1  
Физико-химические показатели фарша колбас,  
обработанных аммиаком

Вариант	Количество аммиака, %		рН		
	в сыром фарше		готовой колбасы	сырого фарша	готовой колбасы
	до нейтрализации	после нейтрализации			
1	-	-	-	6,85±0,04	6,81±0,03
2	0,25	0,25	0,19	8,38±0,05	8,12±0,08
3	0,25	0,05	0,03	6,96±0,17	6,94±0,02
4	0,25	0,05	0,03	7,03±0,06	7,00±0,04

Т а б л и ц а 2  
Содержание влаги и органолептические показатели  
вареных колбас

Вариант	Содержание влаги, % к навеске	Прочносвязанная влага, % к общей влаге	Органолептическая оценка, балл				
			вкус	цвет	запах	консистенция	сочность
1	71,8±1,76	65,2±1,31	5	4	5	4,5	4
2	73,8±1,13	70,0±1,15	3	5	3	4	4,5
3	71,6±0,44	60,2±2,01	4,5	4	5	4	4
4	71,5±0,71	63,6±1,70	4,5	4	5	4,5	4

Как видно из таблицы 2, варианты 1, 3, 4 по содержанию общей влаги существенно не отличались между собой, в то время как в варианте 2 количество общей влаги было на 2-3 % больше по сравнению с ними.

Доля прочносвязанной влаги в варианте 2 была наибольшей, а в варианте 3 - наименьшей. Варианты 1 и 4 по содержанию прочносвязанной влаги существенно не отличались между собой.



Таким образом, наибольшей водосвязывающей способностью обладает зааммиаченное мясо, а нейтрализация аммиака в мясе молочной кислотой позволяет лишь удержать водосвязывающую способность мяса на уровне исходного (контрольного) варианта. Использование в качестве нейтрализатора уксусной кислоты приводит к некоторому ухудшению водосвязывающей способности.

Известно, что водоудерживающая способность мяса оказывает большое влияние на такие показатели готового продукта как сочность и консистенция. Опытные образцы колбасы, выработанные из зааммиаченного мяса (вариант 2), имели более плотную консистенцию и были более сочными по сравнению с контрольными образцами. Образцы варианта 4 по этим показателям существенно не отличались от контрольных образцов, в то время как образцы варианта 3 имели более рыхлую консистенцию.

Как видно из представленных данных, использование мяса со значительным содержанием аммиака приводит к ухудшению вкуса и аромата готового продукта. В то же время аммиак оказывает благоприятное влияние на формирование цвета колбас, который в образцах варианта 2 оказался более интенсивным, более привлекательным. Между образцами 3, 4 и I по этим показателям не было выявлено существенных различий.

Поскольку мясо может содержать значительное количество аммиака, нейтрализатора и веществ, образующихся в результате нейтрализации аммиака, необходимо было изучить возможность образования канцерогенных N-нитрозоаминов (НА) в испытуемых образцах колбасы.

Результаты определения содержания летучих НА и остаточного нитрита представлены в таблице 3.

Из летучих НА в контрольных и опытных образцах был обнаружен только диметилнитрозоамин (ДМНА). Из представленных данных следует, что по содержанию ДМНА опытные образцы существенно не отличались от контрольных. Следовательно, введение в фарш аммиака и последующая нейтрализация его уксусной или молочной кислотой не оказывает влияния на реакцию нитрозирования и накопление летучих НА.

Во все варианты колбас в фарш вводилось одинаковое количество нитрита натрия (7,5 мг %). По содержанию остаточного



нитрита образцы вариантов 1, 3, 4 существенно не отличались между собой, в то время как в образцах варианта 2 было определено более высокое содержание остаточного нитрита. Вместе с тем образцы варианта 2 имели более интенсивную окраску, чем другие образцы (табл. 2). Следовательно, несмотря на то, что на цветообразование колбасы варианта 2 израсходовано значительно меньше нитрита, ее цвет оказался более ярким. Это указывает на участие аммиака в цветообразовании колбасы, что подтверждает предыдущие исследования некоторых авторов данной статьи.

Т а б л и ц а 3

Содержание ДМНА и остаточного нитрита  
в образцах вареных колбас

Показатели		Варианты			
		1	2	3	4
Содержание ДМНА, мг/кг	Среднее значение	1,53	1,62	1,69	1,68
	Пределы колебания	1,05- -2,83	1,17- -2,04	0,94- -2,90	1,40- -2,12
Содержание остаточного нитрита, мг %		4,43± +0,38	5,36± +0,12	4,17± +0,31	4,54± +0,45

#### Выводы

1. Мясо, содержащее значительное количество аммиака (более 0,10 %), нуждается в его нейтрализации для устранения аммиачного запаха.

2. В качестве нейтрализатора рекомендуется использовать молочную или уксусную кислоту, причем по качественным показателям предпочтительнее молочная кислота.

3. Вареные колбасы, выработанные из мяса, содержащего аммиак с последующей его нейтрализацией, по качественным показателям не отличаются от контрольных образцов колбасы.

4. Аммиак участвует в цветообразовании колбас, делая их окраску более интенсивной, привлекательной.

#### Л и т е р а т у р а

1. Головкин Н.А., Кузьмин М.П., Мильчина Е.И. Влияние паров аммиака на качество пищевых про-

дуктов при холодильном хранении. - Холодильная техника, 1969, № 9, с. 45.

2. G o o d f e l l o w S.J. Assuring quality after ammonia leaks. - Food Prod. Develop., 1973, vol. 12, N 9, p. 32.

3. С м о л ь с к и й Н.Т., К р и ш т а ф о в и ч В.И. Качество вареных колбас, выработанных из мяса с повышенным значением рН. - В сб.: Товароведение пищевых продуктов. Издание МИНХ им. Г.В. Плеханова, 1983, в. 13, с. 22.

4. К а н н Ю. Обнаружение и количественное определение летучих с водяным паром N-нитрозоаминов в пищевых продуктах. Методические рекомендации. Таллинский политехнический институт, Таллин, 1981. 17 с.

N. Smolsky, V. Krishtafovich,  
L. Kosnyreva, R. Kalve

Quality of Sausage Produced from Meat  
Contacted with Ammonia

Abstract

The quality of sausage produced from meat neutralized after ammonia contamination has been investigated. Meat containing above 0.1 % of ammonia requires neutralization. Lactic acid as neutralizing agent has been recommended. It has been found that the neutralization does not influence significantly the quality of produced sausage.



## С о д е р ж а н и е

1.	Т.Л. Лиеберт, В.А. Мандел, К.К. Мяги, Т.Э. Мянник, М.А. Варик. Применение $\text{CO}_2$ -хмелевого экстракта.....	3
2.	Л.М. Пикков, А.Г. Канн, А.А. Трейман. Применение азуратора инжекторного типа на Сакусском экспериментальном пивоваренном заводе.....	13
3.	Т.Л. Лиеберт, А.А. Сууртхаль, К.Э. Лаупя, И.И. Каннус, К.К. Мяги. Определение минеральных элементов в пивоваренном сырье и сусле.....	19
4.	Т.Р. Вескус, А.Г. Канн. Пищевая ценность некоторых хлебобулочных изделий.....	27
5.	Э.Р. Липре, Т.Р. Вескус, К.А. Нурмес, Р.Я. Панк. Применение автоматического анализатора "Контифло" при определении содержания углеводов в некоторых хлебобулочных изделиях.....	37
6.	Андрес Х. Хамбург, Ану Х. Хамбург. Влияние белковых добавок на содержание N-нитрозоаминокислот в колбасных изделиях.....	45
7.	Ю.М. Канн, Р.Э. Калве, М.Х. Бакиров. Изучение возможностей выделения и идентификации N-нитрозодиэтанолamina из продуктов парфюмерно-косметической промышленности. ....	53
8.	Л.А. Кульдмяэ, Ю.М. Канн. Изучение нитрозируемости лекарственных препаратов.....	61
9.	Р.К. Войтк, А.Я. Кяэрд. Имобилизация ферментов в пленку целлоидина с помощью диэтилового эфира бисиминоадипиновой кислоты.....	75
10.	О.В. Таутс, Р.Ф. Тяхт, Р.Ю. Пютсепп. Приготовление кормовых эмульсий на основе побочных продуктов крахмальной промышленности.....	83
11.	Э.И. Тедерсоо, О.В. Таутс. Получение белкового концентрата из семян рапса.....	87
12.	Андрес Х. Хамбург, Ану Х. Хамбург. Активность воды в пищевых продуктах Эстонской ССР. I.....	91
13.	Н.Т. Смольский, В.И. Криштафович, Л.М. Коснырева, Р.Э. Калве. Качество колбасы, выработанной из мяса, имевшего контакт с аммиаком.....	97







EESTI AKADEEMILINE RAAMATUKOGU



1 0200 00089551 0

№ 75 кол.