TALLINN

TALLINNA
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI
TOIMETISED
447

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА

TPI
'78

ВОПРОСЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Технология пищевых продуктов У11

447

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРИ '78

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 663.664

ВОПРОСЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Технология пищевых продуктов У11

Таллин 1978

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 447 1978

УДК 664.8/.9.002.237

К.А.Каск, Л.А.Кульдмяэ, Т.Р.Вескус

ПИЩЕВАЯ ЦЕННОСТЬ ДЕТСКИХ И ОБЕДЕННЫХ КОНСЕРВОВ

Решающий шаг в становлении современных представлений о полезности пищевых продуктов был сделан благодаря детальным химическим исследованиям пищи, открытию основных входящих в ее состав компонентов и обоснованию принципов проведения балансовых исследований в целях характеристики влияния пищи на различные виды обмена веществ.

В настоящее время, при тенденции увеличения производства и потребления все более концентрированных и рафинированных продуктов, создается ситуация определенных перегрузок рационов питания "пустыми калориями", что,конечно, вызывает полноту и сопровождается болезнями цивилизации.Чтобы избежать все это, приходится систематически изучать химический состав пищевых продуктов для составления новых рецептур и планирования потребности в пищевых продуктах.

В питании детей, а особенно детей грудного возраста, имеются некоторые существенные отличия по сравнению с питанием взрослых.

В связи с быстрым ростом малышам необходимо большее количество пищи на один килограмм веса тела и их пища должна содержать больше пластических пищевых веществ, необходимых для роста новых тканей, чем пища взрослых людей.

У младенцев в желудочно-кишечном тракте мало ферментов для расщепления клетчатки, и поэтому детские консервы не должны содержать клетчатки более 1% и поваренной соли 0,5–0,6%.

В детских овощных консервах часто нежелательными при-

месями являются нитраты и нитриты. Прямую опасность нитраты в небольших количествах для здоровья людей не представляют. В количестве 2 г нитраты вызывают некоторое раздражение и расстройство организма, а в количестве 8-I5 г вызывают смерть. С такими высокими концентрациями нитратов мы обычно не имеем дело. Так, например, в ФРГ, где среда сильно загрязнена, люди получают только 75 мг нитратов и 3,3 мг нитритов в день [I].

Нитриты во много раз опаснее по сравнению с нитратами, так как последние в определенных условиях могут оказаться предшественниками N-нитрозаминов или же вызывать метгемоглобинию.

Свежие овощи и фрукты содержат мало нитритов. При хранении, особенно в неблагоприятных условиях, при технологической обработке консервов до стерилизации, также в желудочно-кишечном тракте при повышенной pH нитраты могут под действием денитрифицирующих микроорганизмов восстанавливаться до нитритов.

Относительно больше содержат нитратов шпинат, свекла, тыква, сельдерей, петрушка и ревень. Во фруктах и ягодах сравнительно мало нитратов [2,3,4]. По рекомендации ФАО/ВОЗ количество нитрата и нитрита, попадающих в организм человека, не должно превышать соответственно 3,6 и 0,27 мг на один килограмм веса тела в день.

Материалы и методы

В данной работе изучали детские и обеденные консервы Тартуского консервного завода. Анализ проводился в промежутке времени от I974 до I977 года. Для получения достоверных данных каждый раз анализировали 2-3 банки консервов. Анализы каждого вида консервов проводились 2-3 раза через определенные промежутки времени.

Химико-технические анализы консервов проводились по методикам, приведенным в соответствующих действующих ГОСТах.

Клетчатку определяли по методу Кюршнера и Ганака в модификации Когана [5], а нитраты и нитриты - по методу Стойя колориметрически [6,7]. Принцип метода состоит в том, что ионы нитратов под действием металлического цинка

редуцируются в нитриты и после диазотирования их можно определять колориметрически по характерной красной окраске.

Калорийность продуктов рассчитывалась по методике ФАО/ВОЗ [8]. Полученные по этой методике данные о калорийности сравнительно близки к данным, полученным по общепринятой методике [9]. Разницу, в размере 2-4%, наблюдали лишь в консервах с бобовыми растениями.

Для сравнения калорийностей отдельных проб вычисляется математическим методом центр распределения. При оценке центра распределения исходят из гипотезы равенства средних генеральных совокупностей по критериям Стьюдента [10].

Результаты и обсуждения

У детских консервов (таблица I) "Пюре из печени с рисом" и "Суп-пюре мясо-овощной с томатом" энергетическая ценность и содержание белков достаточно высокие. Эти консервы отвечают требованиям сбалансированного питания младенцев. "Пюре из тыквы с рисом" и "Пюре из моркови с рисом" имеют также высокую энергетическую, но низкую белковую ценность. Калорийность остальных изученных детских консервов сравнительно невысокая и основными энергетическими питательными веществами в них являются углеводы. Эти консервы являются дополнительной пищей для младенцев и помогают удовлетворять потребность в минеральных веществах и витаминах. Содержание нитратов высокое только в консервах, содержащих свеклу или тыкву. Содержание аскорбиновой кислоты в исследованных консервах было низкое и для повышения витаминной ценности консервов целесообразно добавлять в консервы аскорбиновую кислоту. Например, в консервы "Сок морковный с мякотью" добавляют при приготовлении аскорбиновую кислоту в количестве 0,3 г/кг, и после 14-месячного хранения эти консервы содержали аскорбиновую кислоту 13 мг % или 0,13 г/кг.

Исследования показали, что срок хранения детских консервов не должен превышать I года, так как по истечении этого срока вкусовые качества консервов ухудшаются и витаминная ценность уменьшается.

Таблица I

Пищевая ценность детских консервов

№	Наименование	Сухие вещества, %	Белки, %	Жиры, %	Углеводы, %	Клетчатка, %	Зола, %
I	2	3	4	5	6	7	8
I.	Пюре из печени с рисом	20,4	6,4	6,0	6,7	0,2	I,3
2.	Суп-пюре мясо-овощной с томатом	I5,5	6,2	5,8	2,2	0,2	I,0
3.	Суп-пюре овощной для младенцев	7,3	0,5	2,0	3,7	0,4	0,8
4.	Пюре из моркови и яблок	I2,3	0,3	0,4	I0,6	0,4	0,6
5.	Пюре из тыквы и яблок	I2,6	0,3	0,2	II,3	0,6	0,2
6.	Пюре из моркови, тыквы и яблок	II,5	0,7	0,2	9,6	0,4	0,6
7.	Пюре из тыквы с рисом	24,9	I,I	5,I	I7,4	0,3	I,0
8.	Пюре из моркови с рисом	I5,9	2,0	3,7	9,3	0,2	0,7
9.	Сок яблочный с мякотью с сахаром	I4,2	0,2	0,2	I3,4	0,2	0,2
I0.	Сок морковный с мякотью	9,3	0,8	0,4	7,7	0,2	0,2

№	Хлористый натрий, %	Аскорбиновая кислота, мг%	Нитраты, мг/кг	Нитриты, мг/кг	Каротин, мг%	Калорийность ккал/I00 г	Калорийность белков от общ., %
I	9	I0	II	I2	I3	I4	I5
I.	0,9	5,0	6	следы		I08 ±2	25
2.	0,8	I,3	I9	0,4	0,7	88 ±6	29
3.	0,7	2,I	I46	следы		32 ±I	5
4.	0,5	6,0	40	0,2	2,7	44 ±2	2
5.		6,0	230	0,2		45 ±I	2
6.	0,5	3,0	70	I,0	0,8	38 ±2	7
7.	0,9	I,5	3I5	0,2		I23 ±2	4
8.	0,7	I,0	60	следы	I,5	76 ±3	I0
9.		3,2	7	следы		57 ±0	I
I0.		2,0	90	0,5	2,2	33 ±0	6

Таблица 2

Пищевая ценность обеденных консервов

№	Наименование	Сухие вещества, %	Белки, %	Жиры, %	Углеводы, %	Клетчатка, %	Зола, %
I	2	3	4	5	6	7	8
I.	Суп из квашеной капусты без мяса	I9,2	2,2	2,6	II,I	I,50	I,8
2,	Суп тартуский	24,7	3,6	6,I	II,3	I,30	2,4
3.	Борщ с квашеной капустой со свининой	29,3	4,I	I3,0	8,I	I,40	2,6
4.	Борщ мясной украинский со свежей капустой	27,0	5,2	7,3	I0,6	I,40	2,5
5.	Рассольник с мясом	29,7	5,6	6,9	I4,5	0,80	2,0
6.	Рассольник	23,7	2,4	5,5	I2,5	0,70	2,4
7.	Овощи тушеные со свининой	30,8	4,0	2I,0	2,8	I,34	I,6
8.	Свежая капуста тушеная с бараниной	20,8	5,I	I0,8	2,6	I,48	I,2
9.	Мульгикапсад	I4,I	3,4	I4,0	4,3	0,70	I,6
I0.	Капуста квашеная тушеная на свином жире	2I,5	0,8	9,7	7,7	I,20	2,2
II.	Макароны с мясом	27,9	6,9	II,4	8,I	0,24	I,2
I2.	Каша перловая со свининой	36,6	7,9	I6,0	I0,0	0,88	I,8
I3.	Горох со свининой	33,2	7,4	9,5	I3,6	I,50	I,3
I4.	Горох тушеный с языком	26,4	6,6	I,7	I5,2	I,45	I,5
I5.	Бобы тушеные со свининой	3I,4	I2,8	8,I	7,0	I,90	I,6

Продолжение таблицы 2

№	Хлористый натрий, %	Аскорбиновая кислота, мг/%	Нитраты, мг/кг	Нитриты, мг/кг	Калорийность, ккал/ 100 г	Калорийность белков от общ., %	Калорийность жиров от общ., %
I	9	I0	II	I2	I3	I4	I5
I.	I,3	4,0	I70	следы	73 ±5	I0	32
2.	I,9	4,0	220	I,0	II2 ±6	I2	49
3.	2,I	6,0	470	I,7	I65 ±II	I0	7I
4.	2,0	I0,0	69	0,8	I27 ±I0	I7	52
5.	I,6	5,0	I40	I0,0	I40 ±5	I7	44
6.	I,8	2,0	60	2,0	I07 ±2	8	46
7.	I,I	7,2	364	0,2	2I6 ±2I	8	86
8.	0,7	I,6	2I6	0,4	I26 ±7	I6	76
9.	I,I	3,0	280	следы	I56 ±II	9	8I
I0.	I,8	3,0	340	следы	II7 ±2	2	75
II.	I,0	2,6	I6	0,6	I62 ±II	I8	62
I2.	I,2	2,8	44	I,6	2I2 ±6	I4	67
I3.	0,8	I,0	30	0,8	I70 ±I0	I8	50
I4.	I,I	2,2	I6	следы	I00 ±2	24	I4
I5.	0,9	7,I	I0	следы	I56 ±I2	35	47

В большинстве случаев мясо добавляют в консервы кусками (таблица 2), которые имеют неодинаковую жирность. Этим объясняется разница в химическом составе и в пищевой ценности даже у консервов одной партии. Например, в консервах "Овощи тушеные со свининой" калорийность изменяется в пределах от I36 до 262 ккал/I00 г, калорийность белков от общей в пределах 2-I4%, калорийность жиров от общей в пределах 74-94%.

При сбалансированном питании весовое соотношение белков и жиров составляет I:I, калорийность белков от общей - I2-I3%, калорийность жиров - 35%. Таким требованиям отвечают из изученных консервов только "Горох тушеный с языком" и "Бобы тушеные со свининой". В большинстве вторых обеденных консервах содержание жира очень высокое и составление меню для обеда, отвечающего требованиям рационального питания, весьма сложно.

Рецептуры для мясо-овощных консервов, которые в настоящее время выпускаются промышленностью, вырабатывались в то время, когда люди больше занимались трудной физической работой, чем в настоящее время. В этом периоде пищевую ценность оценивали в основном на основе калорийности. В настоящее время такой подход к оценке пищевой ценности продуктов явно устарел. В данное время I/3 часть населения занимается умственной работой и лишь незначительная часть - трудной физической работой.

Важно понять, что вредны не только недостаточность отдельных эссенциальных факторов, но и их избыток, включая избыточное количество калорий и отдельных веществ.

Концепция сбалансированного питания оказывает определяющее влияние на решение важнейших практических проблем, связанных с обоснованием физиологических норм питания, разработкой специальных продуктов и рационов изысканием новых ресурсов пищевых веществ, повышением биологической ценности уже известных продуктов - детских, плодо-овощных консервов и т.п.

Литература

I. Selenka, F., Grand-Grimm, D. Nitrat und Nitrit in der Ernährung des Menschen. "Zbl. Bakt.Hyg.", 1. Abt. Orig. B 162, 1976, 449-466.

2. Heisler, E.G. et al. Changes in nitrate and nitrite content and search for nitrosoamines in storage - abused spinach and beets. "J. Agr. and Food Chem.", 1974, 22, No 6, 1029-1032.

3. Siciliano, J. et al. Nitrate and nitrite content of some fresh and processed market vegetables. "J.Agr. and Food Chem.", 1975, 23, No 3, 461-464.

4. Рсома М.Я. О содержании нитратов, нитритов и гидроксиламина в пищевых продуктах. "Гигиена и санитария", I97I, № 8, с. 46-50.

5. Бурштейн А.И. Методы исследования пищевых продуктов. Киев, Госмедиздат УССР, I963, 643 с.

6. S t o y a, W. Vereinfachte Nitratbestimmung in Lebensmitteln - insbesonder in Fleischwaren. "Dtsch. Lebensmittel-Rdsch." 1969, 5, 144-147.

7. W o l l e y, T., H i c k s, G.P., H a g e m a n, R.H. Rapid Determination of Nitrate and Nitrite in Plant Material. "J. Agr. and Food Chem.", 1960, 8, No 6 481-482.

8. Энергетические и белковые потребности. Доклад специального объединения комитета экспертов ФАО/ВОЗ. Женева, Всемирн. организ. здравоохр., 1974, 143 с.

9. Химический состав пищевых продуктов. Под ред. А.А. П о к р о в с к о г о. М., "Пищ. пром-сть", 1976, 228 с.

10. С м и р н о в Н.В., Д у н и н - Б а р к о в с к и й И.В. Курс теории вероятностей и математической статистики для технических приложений, М., "Наука", 1965.

K. Kask, L. Kuldmäe, T. Veskus

About the Nutritive Value of Canned Lunch and Canned Food for Children

Summary

Canned food products for children and canned lunch produced by Tartu Canning Plants have been studied in this paper. It was found that most of the canned products did not meet the requirements of a balanced diet. Hence, it would be advisable to improve the present canned foods and develop new ones.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 447 1978

УДК 664.84.036.2

А.Г.Канн, Т.Л.Лиеберт, В.А.Мандель,
А.А.Суортхаль

РАЗРАБОТКА РЕЖИМА СТЕРИЛИЗАЦИИ ДЛЯ КОНСЕРВОВ "МОРКОВЬ НАТУРАЛЬНАЯ", "СВЕКЛА НАТУРАЛЬНАЯ", "ГОРОХ ТУШЕНЫЙ С ЯЗЫКОМ" И "БОБЫ ТУШЕНЫЕ СО СВИНИНОЙ"

Наиболее термоустойчивым возбудителем порчи консервов "Морковь натуральная", "Свекла натуральная", "Горох тушеный с языком" и "Бобы тушеные со свининой" является облигатный анаэроб Clostridium sporogenes 25. У всех этих консервов pH > 4,2 и они относятся к первой группе по классификации консервов в отношении разработки режимов стерилизации [I].

При разработке режимов стерилизации устанавливали требуемую и фактическую летальность процесса стерилизации, проводили лабораторную проверку разработанных режимов стерилизации для всех изучаемых консервов и промышленную проверку предложенного режима для консервов "Бобы тушеные со свининой".

Материалы и методы

Согласно общепринятой методике [I] тест-культурой при разработке режимов стерилизации для изучаемых консервов применяли Clostridium sporogenes 25. Споры Cl. sporogenes 25 выращивали в среде Китта-Тарроции, и термоустойчивость спор определяли капиллярным методом [2]. Показатели термоустойчивости определяли графическим методом [4]. Обработка данных проводилась на электронно-вычислительной машине "Canola F-20P". Температуру в консервной банке измеряли хромель-копелевой термопарой по ранее описанной методике [5]. Химико-технические и органолептические по-

казатели определяли по соответствующим ГОСТам. Клетчатку определяли по методу Кюршнера и Ганака в модификации Когана [5], нитраты и нитриты – по методу Стойя колориметрически [6,7]. Герметичность консервов проверяли по ГОСТу 8756. I8-70, внешний вид контролировали по ГОСТу I0444. 0-75.

Результаты и обсуждение

Для полной характеристики изучаемых консервов проводили химические анализы, результаты которых приведены в таблице I.

В качестве показателей термоустойчивости микроорганизмов принимали константы Д и Z.

Предварительно проверяли термоустойчивость спор тест-культуры Clostridium spor. 25 в фосфатном буфере при pH = 7,0. Нагревание капилляров проводилось при температурах II5, II8 и I2I °С. Продолжительность прогрева капилляров варьировалась в диапазоне от 0,5 до 3 минут. На основе полученных данных, представленных на фиг. I и 2, определены константы термоустойчивости тест-культуры: $Д_{I2I,I} = 0,67$ усл.минут и $Z = I0°C$. Полученные величины констант термоустойчивости соответствуют предъявленным требованиям, по которым для Clostridium sporogen. $Д_{I2I,I} \geqslant 0,60$ усл. минут и $Z = I0°C$ [I].

Выживаемость спор Cl. sporogenes 25 в вытяжках исследуемых консервов изучали при тех же температурах и временах нагревания. Результаты представлены на фиг. 3, 4, 5 и 6.

По найденным величинам Д при I2I,I°С были определены нормативные значения стерилизующего эффекта (требуемой летальности процесса) для банки СКО 83-I для изучаемых консервов.

Применяли формулу $F^{z°}_{I2I,I} = Д_{I2I}(n + x)$,

где $Д_{I2I,I°C}$ – константа термоустойчивости микроорганизмов, представляющая собой период времени (в минутах) при температуре I2I,I°С, в течение которого количество микроорганизмов уменьшается до 90%.

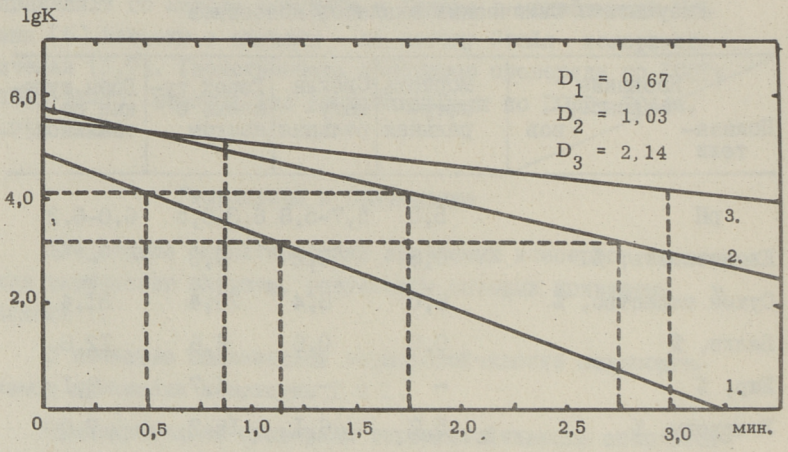
Таблица I

Результаты химических анализов консервов

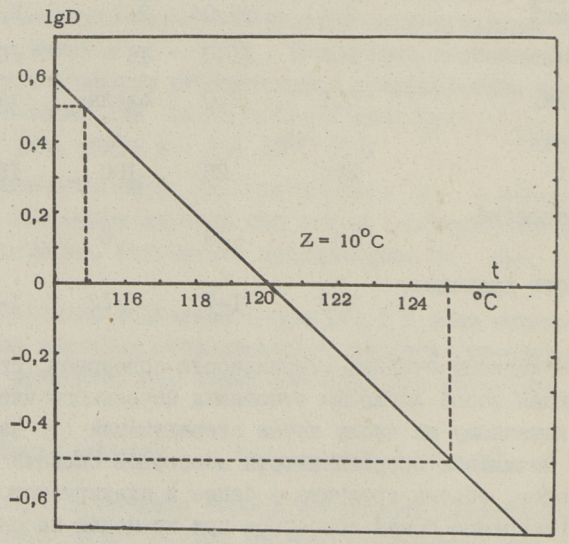
Показатели \ Название консервов	Морковь натуральная	Свекла натуральная	Горох тушеный с языком	Бобы тушеные со свининой
pH	5,5	5,7-5,8	6,3-6,5	6,0-6,3
Кислотность, %	0,8	0,2	0,3	-
Сухое вещество, %	8,0	8,4	26,4	3I,4
Белки, %	0,6	0,6	6,6	I2,8
Жир, %	-	-	I,7	8,I
Углеводы, %	5,7	6,I	I5,2	7,0
Клетчатка, %	0,47	0,40	I,45	I,90
Зола	I,2	I,3	I,5	I,6
$NaCl$,%	0,97	I,0	I,I	0,9
Аскорбиновая кислота, мг%	2,4	6,0	2,2	7,I
NO_3^-, мг/кг	I06	II40	I6	I0
NO_2^-, мг/кг	0,I	3,0	следы	следы
Калорийность ккал/I00 г	24	25	I00	I56
Число повторений анализов	3	9	6	6
Длительность хранения, месяцы	I-3	I-7	I-I2	I-I5

n - необходимая степень стерильности консервов, представляющая собой логарифм отношения начального числа спор к конечному их числу после стерилизации (n зависит от начальной обсемененности консервов спорами анаэробов, объема продукта в банке и планируемого биологического брака консервов при хранении на складе);

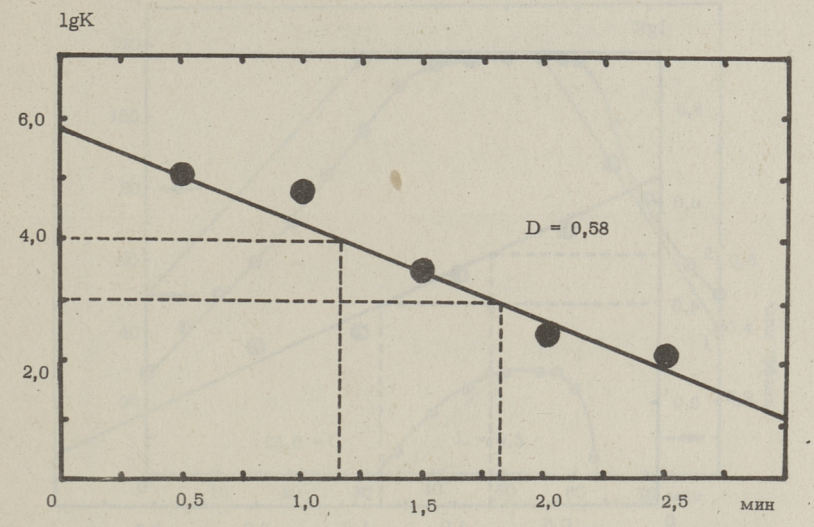
x - поправка, учитывающая отклонение числа выживших после прогревания микроорганизмов от логарифмического порядка отмирания.



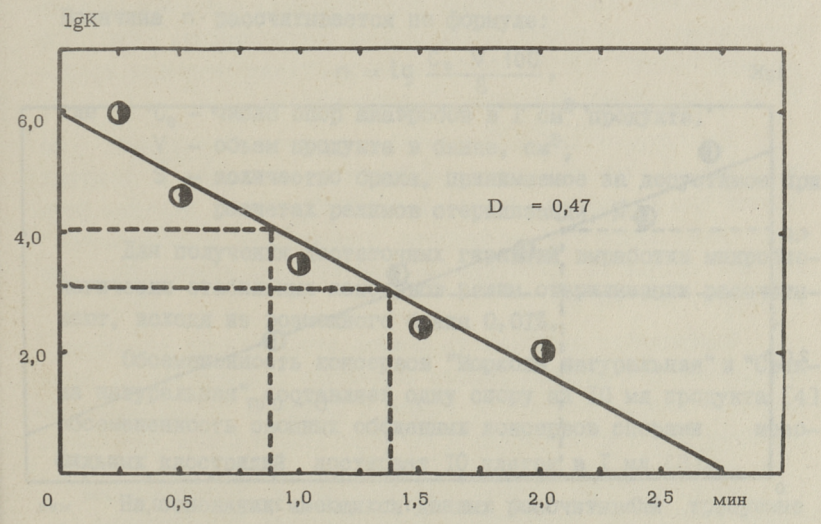
Фиг. 1. Кривые выживаемости спор Cl sporogenes 25 при различных температурах в буферном растворе при 7,0: 1 - 121 °C, 2 - 118 °C, 3 - 115 °C



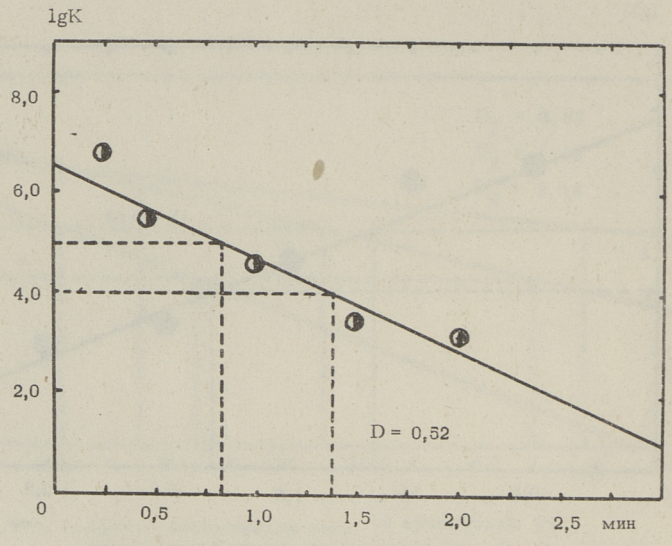
Фиг. 2. Кривая термического летального времени



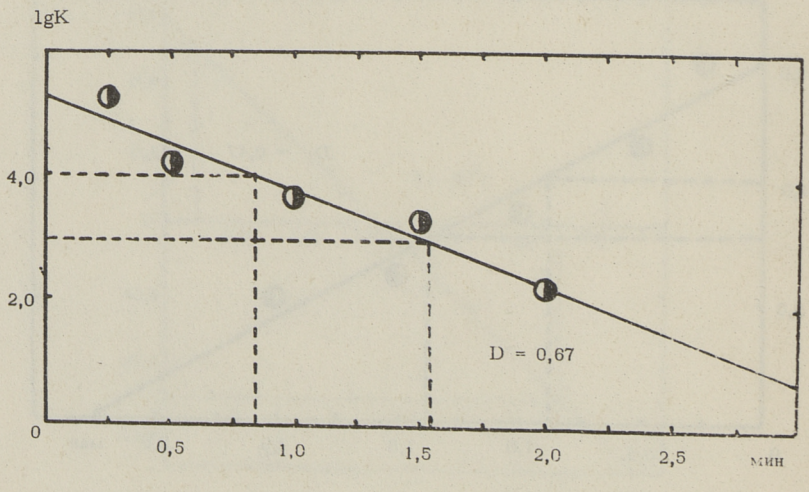
Фиг. 3. Кривая выживаемости спор Cl. sporogenes 25 в вытяжке консервов "Морковь натуральная"



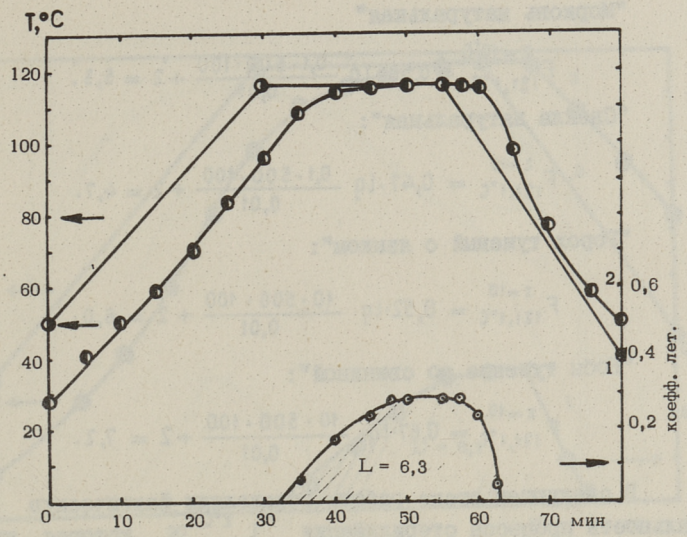
Фиг. 4. Кривая выживаемости спор Cl. sporogenes 25 в вытяжке консервов "Свекла натуральная".



Фиг. 5. Кривая выживаемости спор Cl. sporogenes 25 в вытяжке консервов "Горох тушёный с языком"



Фиг. 6. Кривая выживаемости спор Cl. sporogenes 25 в вытяжке консервов "Бобы тушёные со свининой"



Фиг. 7. Кривые прогреваемости консервов "Морковь натуральная" в банке СКО 83 - 1 и стерилизующего эффекта при режиме стерилизации $\frac{30 - 25 - 25}{116^{o}C}$:

1 - в автоклаве
2 - в центре банки
L - стерилизующий эффект

Величина n рассчитывается по формуле:

$$n = \lg \frac{C_0 \cdot V \cdot 100}{S},$$

где C_0 - число спор анаэробов в I см^3 продукта;
V - объем продукта в банке, см^3;
S - количество брака, принимаемое за допустимое при расчетах режимов стерилизации, %.

Для получения достаточных гарантий выработки микробиологически стабильных консервов режим стерилизации рассчитывают, исходя из возможного брака 0,01%.

Обсемененность консервов "Морковь натуральная" и "Свекла натуральная" составляет одну спору на 10 мл продукта [4], обсемененность овощных обеденных консервов спорами мезофильных клостридий достигает 10 клеток в I мл [3].

На основании имеющихся данных рассчитывали требуемые стерилизующие эффекты для изучаемых консервов в банках СКО 83-I.

"Морковь натуральная"

$$F_{121,1^\circ C}^{z=10^\circ C} = 0,58 \cdot lg \frac{0,1 \cdot 500 \cdot 100}{0,01} + 2 = 5,3.$$

"Свекла натуральная":

$$F_{121,1^\circ C}^{z=10} = 0,47 \cdot lg \frac{0,1 \cdot 500 \cdot 100}{0,01} + 2 = 4,7.$$

"Горох тушеный с языком":

$$F_{121,1^\circ C}^{z=10} = 0,52 \cdot lg \frac{10 \cdot 500 \cdot 100}{0,01} + 2 = 6,0.$$

"Бобы тушеные со свининой":

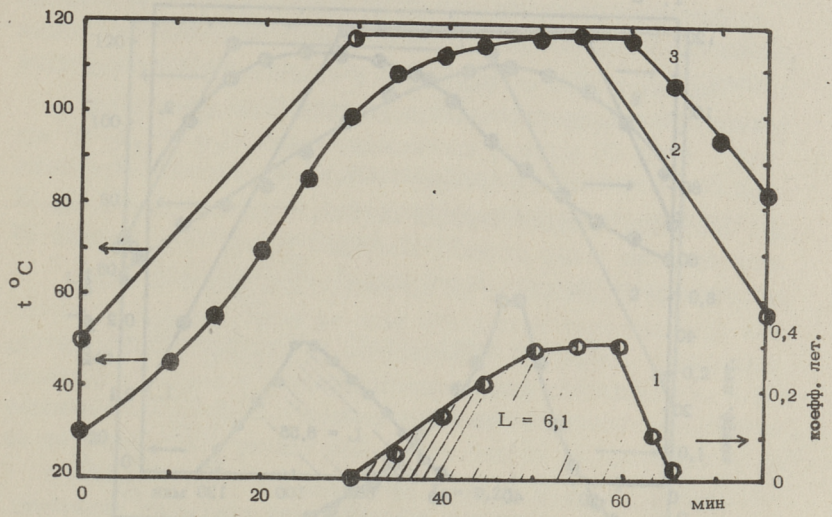
$$F_{121,1^\circ C}^{z=10} = 0,67 \cdot lg \frac{10 \cdot 500 \cdot 100}{0,01} + 2 = 7,2.$$

В следующем этапе работы определяли фактическую летальность процесса стерилизации $L_{121\,C}^{z^\circ C}$, которая представляет суммарную продолжительность стерилизации продукта в минутах при различных температурах, выраженную эквивалентной по летальному эффекту продолжительностью нагревания продукта при I2I°C. Стерилизацию в перестроенном лабораторном автоклаве АВ-I проводили при условиях, максимально соответствующих условиям промышленной стерилизации. Тип и размеры банки, степень наполнения продуктом отвечали требованиям нормативно-технической документации.

При определении фактической летальности принимали во внимание то, что начальная температура консервов в опытных банках для продуктов, фасуемых в горячем виде, должна быть ниже температуры при расфасовке, указанной в технологической инструкции на производство данного вида консервов, но не более, чем на I0°C.

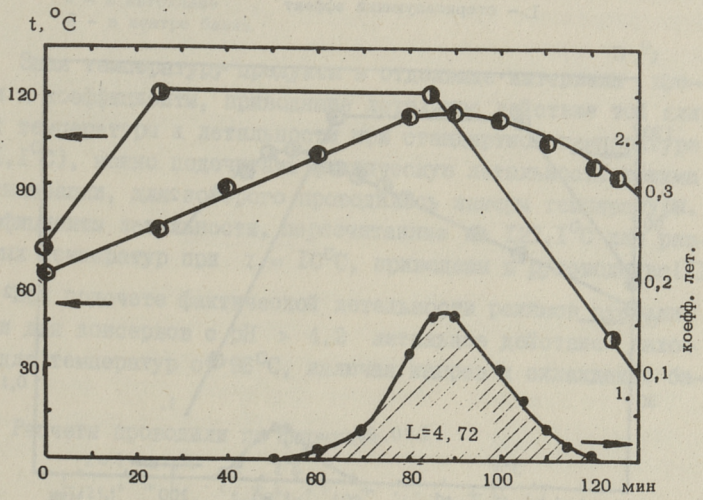
Фактическую летальность режима стерилизации консервов определяли при помощи кривого изменения температуры в термическом центре консервной банки. В процессе стерилизации определяли также температуру в нагревательной среде автоклава.

Фиксированные температуры продукта и нагревательной среды изображены на графиках в координатах "Температура - время" (фиг. 7-I2).



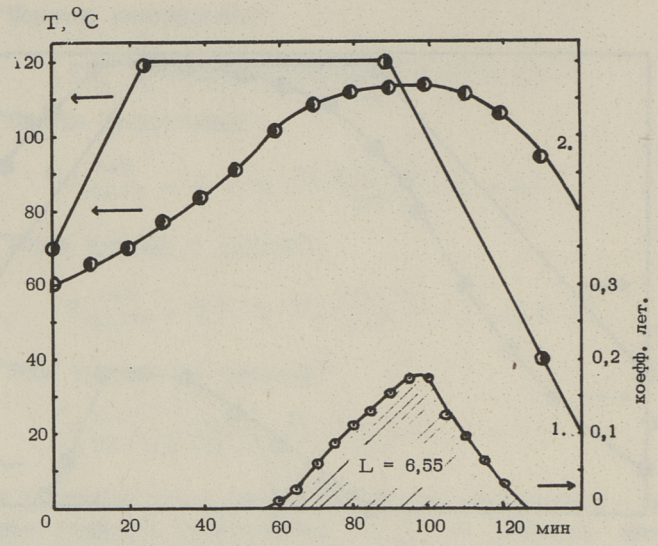
Фиг. 8. Кривые прогреваемости консервов "Свекла натуральная" в банке СКО 83-1 и стерилизующего эффекта при режиме стерилизации $\frac{30 - 25 - 25}{116^{\circ}C}$:

1 - стерилизующий эффект
2 - в автоклаве
3 - в центре банки



Фиг. 9. Кривые прогреваемости консервов "Горох тушёный с языком" в банке СКО 83-1 и стерилизующего эффекта при режиме стерилизации $\frac{25 - 60 - 40}{112^{\circ}C}$:

1 - в автоклаве
2 - в центре банки
L- стерилизующий эффект

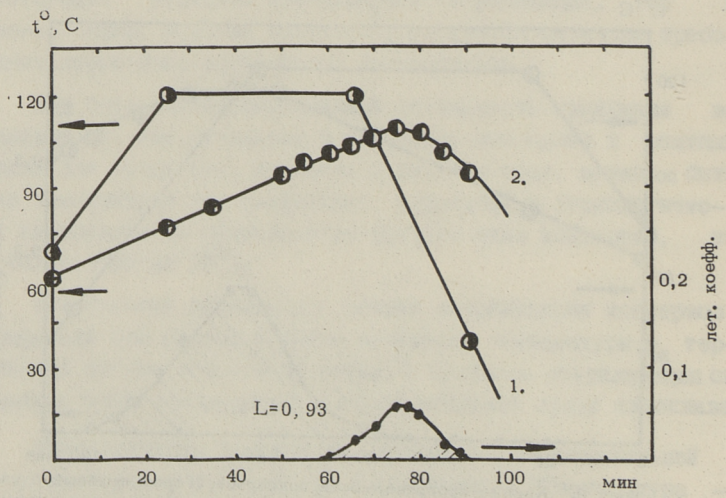


Фиг. 10. Кривые прогреваемости консервов "Горох тушёный с языком" в банке СКО 83-1 и стерилизующего эффекта при режиме стерилизации $\frac{25 - 65 - 40}{120^{\circ}C}$:

1 – в автоклаве

2 – в центре банки

L – стерилизующий эффект

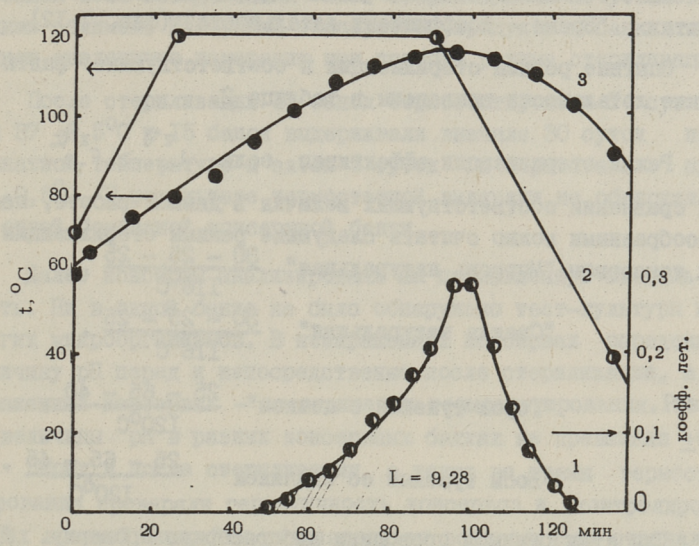


Фиг. 11. Кривые прогреваемости "Бобы тушёные со свининой" в банке СКО 83-1 и стерилизующего эффекта при режиме стерилизации $\frac{25 - 40 - 25}{120^{\circ}C}$:

1 – в автоклаве

2 – в центре банки

L – стерилизующий эффект



Фиг. 12. Кривые прогреваемости консервов "Бобы тушёные со свининой" в банке СКО 83-1 и стерилизующего эффекта при режиме стерилизации $\frac{25 - 65 - 45}{120^{\circ}C}$:

1 – стерилизующий эффект
2 – в автоклаве
3 – в центре банки.

Зная температуру продукта в отдельные интервалы времени и коэффициенты, приводящие летальное действие той или иной температуры к летальности при стандартной температуре (121,1°С), можно подсчитать фактическую летальность режима стерилизации, для которого проводились замеры температуры. Коэффициенты летальности, пересчитанные на 121,1°С для различных температур при z = 10°С, приведены в руководстве [1].

При подсчете фактической летальности режимов стерилизации для консервов с pH > 4,2 летальное действие находят для температур от 96°С, включая нагрев и охлаждение банок.

Расчеты проводили по формуле:

$$L_{121,1^{\circ}}^{z=10} = l_{t_1}^{z^{\circ}C} \cdot T_{t_1} + l_{t_2}^{z^{\circ}C} \cdot T_{t_2} + \ldots + l_{t_n}^{z^{\circ}C} \cdot T_{t_n},$$

где $l_{t_1}, l_{t_2}, l_{t_n}$ – коэффициенты летальности при температурах $t_1, t_2, \ldots, t_n$.

$T_{t_1}, T_{t_2}, T_{t_n}$ – продолжительность нагревания при температурах t_1, t_2, t_n (мин).

Расчет можно произвести также подсчетом площади в координатах "Время - коэффициент летальности" (фиг. 7-I2).

Опытные режимы стерилизации и соответствующие фактические летальности приведены в таблице 2.

Режим стерилизации эффективен, если $L_{T^\circ}^{z^\circ C} \geq F_{T^\circ}^{z^\circ C}$.

При сравнении соответствующих величин в данной работе, целесообразными можно считать следующие режимы стерилизации для консервов: "Морковь натуральная" $\frac{30 - 25 - 25}{II6^\circ C}$,

"Свекла натуральная" $\frac{30 - 25 - 25}{II6^\circ C}$,

"Горох тушеный с языком" $\frac{25 - 65 - 40}{I20^\circ C}$,

"Бобы тушеные со свининой" $\frac{25 - 65 - 45}{I20^\circ C}$.

Для этих режимов проводили лабораторную проверку. Для лабораторной проверки разработанных режимов заражали тест-культурой, т.е. Cl. sporogenes 25,30 банок каждого из видов консервов. Тест-культуру вносили в наименее прогреваемую часть консервируемого продукта по I см^3 водной суспензии, содержащей 50 тысяч спор или клеток. Зараженные тест-культурой

Таблица 2

Фактические летальности режимов стерилизации

Консервы	Режим стерилизации	Фактическая летальность
"Морковь натуральная"	$\frac{30 - 25 - 25}{II6^\circ C}$	6,3
"Свекла натуральная"	$\frac{30 - 25 - 25}{II6^\circ C}$	6,I
"Горох тушеный с языком"	$\frac{25 - 60 - 40}{I20^\circ C}$	4,72
"Горох тушеный с языком"	$\frac{25 - 65 - 40}{I20^\circ C}$	6,55
"Бобы тушеные со свининой	$\frac{25 - 40 - 25}{I20^\circ C}$	0,93
"Бобы тушеные со свининой	$\frac{25 - 65 - 45}{I20^\circ C}$	9,28

30 банок и 10 незараженных банок стерилизовали по установленным режимам. Измерение температуры продукта в банках проводили аналогично измерению при подборе режима стерилизации.

После стерилизации 15 банок термостатировали 14 суток при 37 $\pm$0,5°С и 15 банок выдерживали вначале 30 суток при комнатной температуре и затем 5 суток в термостате при 37 $\pm$0,5°С. В результате термостатной выдержки не обнаружили ни одной бомбажной консервной банки.

Далее консервы анализировали на промышленную стерильность. Ни в одной банке не было обнаружено тест-культуры или других микроорганизмов. В незараженных консервах определяли величину pH перед и непосредственно после стерилизации, а в зараженных консервах - по окончании термостатирования. Разница величины pH в разных консервах банках не превышала $\pm$0,2.

Перед и после стерилизации, а также во время термостатирования проверяли герметичность консервов и контролировали их внешний вид. Эти показатели во всех случаях отвечали требованиям соответствующих ГОСТов.

Из консервов, незараженных микроорганизмами, провели химические анализы и дали органолептическую оценку. Все показатели соответствовали ГОСТам.

После лабораторной проверки разработанные режимы передали Тартускому консервному заводу для производственной проверки. Производственная проверка в настоящее время проведена для консервов "Бобы тушеные со свининой".

Выработку опытной партии консервов проводили по временной технологической инструкции. Во время выработки опытной партии производство консервов контролировали согласно требованиям нормативно-технической документации. Непосредственно после выработки опытную партию консервов подвергали контролю по соответствующей инструкции [8]. Опытная партия консервов "Бобы тушеные со свининой" состояла из 1000 банок. Стерилизованные консервы хранились три месяца со дня выработки в условиях, предусмотренных нормативно-технической документацией.

По истечении трех месяцев хранения опытную партию подвергли сплошному контролю, во время которого учитывали дефекты, указанные в соответствующей инструкции [8]. Общий

брак состоял из одной банки и составляет, таким образом, 0,1%, что допускается нормой [1]. Результаты подсчета брака оформлены актом.

Из опытной партии отбирали 48 нормальных по внешнему виду банок и исследовали их в соответствии с требованиями промышленной стерильности. Все консервы из опытной партии отвечали также всем другим требованиям нормативно-технической документации.

В результате проведенной работы разрабатывали режим стерилизации консервов "Бобы тушеные со свининой $\frac{25-65-45}{120^{\circ}C}$, который представлен на утверждение. Разработанные режимы для консервов "Морковь натуральная" $\frac{30-25-25}{116^{\circ}C}$, "Свекла натуральная" $\frac{30-25-25}{116^{\circ}C}$ и "Горох тушеный с языком" $\frac{25-65-40}{120^{\circ}C}$ переданы на Тартуский консервный завод для производственной проверки. После истечения времени термостатирования и при соответствии всех изучаемых показателей нормам, эти режимы будут также представлены на утверждение.

Литература

1. Решение Всесоюзной научно-технической конференции по вопросам теории и практики стерилизации и пастеризации пищевых продуктов (г.Одесса, 10-12 сент. 1975). Государственный Комитет Совета Министров СССР по науке и технике. 38 с.

2. Рогачев В.И., Мазохина Н.Н., Богданова Н.В., Устинова М.С. Термоустойчивость микроорганизмов и разработка режимов стерилизации консервов. ЦИНТИ Пищепром, М., 1968, 55 с.

3. Мазохина Н.Н. Термоустойчивость Cl. sporogenes 25 - возбудителя бомбажа в овощных закусочных и обеденных консервах. - "Консервная и овощесушильная промышленность", 1974, № 6, с. 34-37.

4. Флауменбаум Б.Л., Сторожук В.Н., Мордвинова С.А., Раевская М.В. Термоустойчивость микроорганизмов - возбудителей порчи морковного со-

ка. - Известия высших учебных заведений. "Пищевая технология", № 5, 1971, с. 82-84.

5. Бурштейн А.И. Методы исследования пищевых продуктов. Киев. Госмедиздат УССР, 1963, с. 643.
Канн А.Т., Лиеберт Т.Л., Сууртхаль А.А., Каск К.А. Изменение температуры в консервной банке во время стерилизации. -"Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 402, с. 49-54.

6. Stoya, W. Vereinfachte Nitratbestimmung in Lebensmitteln, insbesonder in Fleischwaren. "Dtsch. Lebensmittel-Rdsch.", 1969, 5, 144-147.

7. Wolley, T., Hicks, J.P., Hageman, R.H. Rapid determination of nitrate and nitrite in plant material. "J. Agric. and Food Chem." 1960, 8, No 6, 481-482.

8. Инструкция о порядке санитарно-технического контроля консервов на производственных предприятиях, оптовых базах в розничной торговле и на предприятиях общественного питания № 1121-73.

A. Kann, T. Liebert, V. Mandel,
A. Suurthal

Elaboration of the Sterilization Conditions of Canned Products "Carrot, Natural", "Beet, Natural", "Peas with Tongue", "Beans with Pork"

Summary

Heat resistance of Clostridium sporogenes 25 has been determined in phosphate buffer at pH 7,0 and in the extracts of the canned products.

Optimal conditions of sterilization have been determined and new regimes have been recommended for the canning industry.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 447 1978

УДК 664.84.036.2

Т.Л.Лиеберт, А.Г.Канн. В.А.Мандель,
М.А.Майсте, Г.А.Урбла

УТОЧНЕНИЕ РЕЖИМОВ СТЕРИЛИЗАЦИИ КЛЮКВЕННО-ОВОЩНЫХ САЛАТОВ

Режимы стерилизации разрабатывают с таким расчетом, чтобы консервы были безопасны для здоровья потребителя и не портились во время хранения.

Разработку режима стерилизации проводят в зависимости от величины водородного показателя (pH) и рецептуры, в связи с чем консервы разделены на 5 групп.

Доброкачественность консервов по бактериологическим показателям зависит от того, насколько фактическая летальность процесса стерилизации соответствует требуемой летальности. Требуемую летальность режима стерилизации подсчитывают по экспериментальным данным о термоустойчивости тест-культуры в продукте, либо по данным литературы о термоустойчивости микроорганизмов по водородному показателю и близкому по рецептурному составу продукта.

Целью настоящей работы являлось исследование условий расфасовки и последующей стерилизации клюквенно-овощных салатов, выпускаемых консервной промышленностью Эстонии.

Материалы и методы

Уточнение режимов стерилизации проводили по "Положению о разработке режимов стерилизации и пастеризации консервов для автоклавов" [I]. Измерение температуры в консервной банке во время стерилизации описано в нашей предыдущей статье [2].

Коэффициенты летальности, пересчитанные на 80°С и $z = 15$ для кислотных консервов, получают из уравнения:

$$l_T^k = 10^{\frac{T°C - 80°C}{15}},$$

где T^o - температура в наименее прогреваемой точке.

Результаты и обсуждения

Салат "Фантазия" состоит из клюквы, моркови, тыквы и сахара; "Клюквенно-овощной салат" - из клюквы, моркови и сахара.

Данные химического анализа консервов следующие:

	Салат "Фантазия"	"Клюквенно-овощной салат"
pH	3,I	2,9
кислотность, %	I,2	I,5
сухие вещества, %	I6,0	25,6
белки, %	0,3	0,4
углеводы, %	I4,7	24,4
клетчатка, %	0,7	0,6
зола, %	0,3	0,3
аскорбиновая кислота, мг%	4,0	3,9
NO_3' мг%	42	29,2
NO_2' мг%	0,02	0,08
калорийность, ккал/I00 г	54	I09

Химический анализ консервов показывает, что исследуемые консервы относятся к группе 4 (консервированные продукты с pH, равным или менее 3,7 и все плодоягодные, кроме абрикосового сока и компота, независимо от величины pH, приготовленные без добавления круп или молочных продуктов).

На основе литературных данных [3] о термоустойчивости возбудителей порчи похожих продуктов, а также наших исследований, приняли значение требуемой летальности, равной I00 условным минутам (при 80^oC).

Первым этапом нашей работы являлось определение фактической летальности режимов стерилизации, указанных в технолологической инструкции, т.е. $\frac{20-20-20}{I00^oC}$ $I,2-I,5 \cdot I0^5 н/м^2$ в зависимости от температуры расфасовки. При пользовании

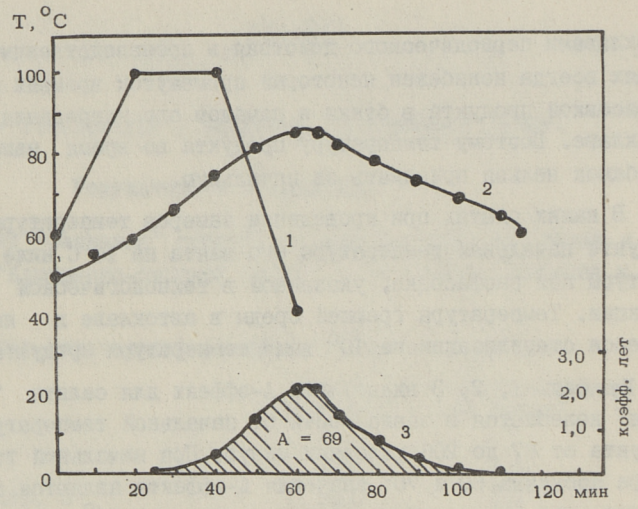
автоклавами периодического действия в производственных условиях всегда неизбежен некоторый промежуток времени между расфасовкой продукта в банки и началом его нагревания в автоклаве. Поэтому температуру продукта во время наполнения банок нельзя принимать за начальную.

В наших опытах при проведении замеров температуры в продукте начальная температура его взята на $10^{o}C$ ниже температуры при расфасовке, указанной в технологической инструкции. Температура греющей среды в автоклаве в начале процесса стерилизации на 10° выше температуры продукта.

Из фиг. 1, 2, 3 видно, что А-эффект для салата "Фантазия" колеблется в зависимости от начальной температуры продукта от 67 до 206 условных минут. При начальной температуре продукта 60 и 70° значения А-эффекта являются завышенными, при начальной температуре продукта 50° стерилизующий эффект недостаточен для обеспечения стерильности продукции.

Наиболее соответсвующим заводским условиям является температура расфасовки $70^{o}C$ (в наших опытах, следовательно, $60^{o}C$). При вышеуказанных условиях А-эффект является завышенным, что позволит сократить время собственной стерилизации. Консервы, стерилизованные по режиму $\frac{10-15-20}{100^{o}C}$, дали фактическую летальность 117 условных минут (фиг, 4), что соответствует предъявленным требованиям.

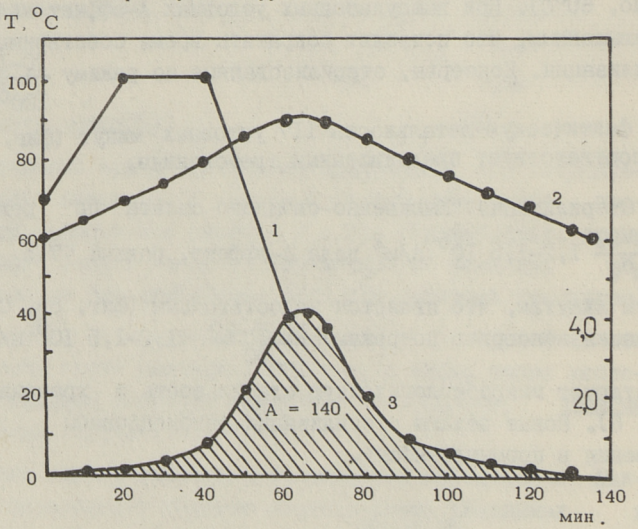
Стерилизация "Клюквенно-овощного салата" по режиму $\frac{20-20-20}{100^{o}C}$ $1,2-1,5\ 10^{5}$ н/м^{2} дала А-эффект, равный 77,5 условным минутам, что является недостаточным (фиг. 5). Стерилизация консервов по режиму $\frac{20-25-20}{100^{o}C}$ $1,2-1,5\ 10^{5}$ н/м^{2} гарантирует микробиологическую стабильность в хранении (фиг. 6). Новые режимы стерилизации рекомендованы для внедрения в промышленность.



Фиг. 1. Кривые прогреваемости салата "Фантазия" в банке СКО 83-1 и стерилизующего эффекта при режиме стерилизации

$\frac{20-20-20}{100^{\circ}C}$ при начальной температуре продукта 50°С:

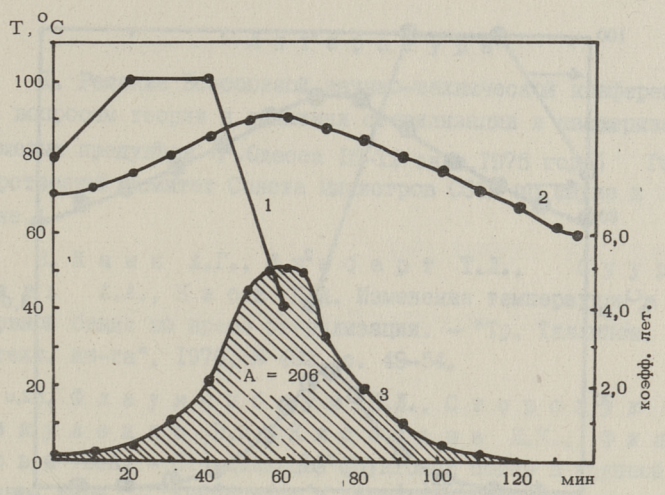
1 – в автоклаве
2 – в центре банки
3 – стерилизующий эффект



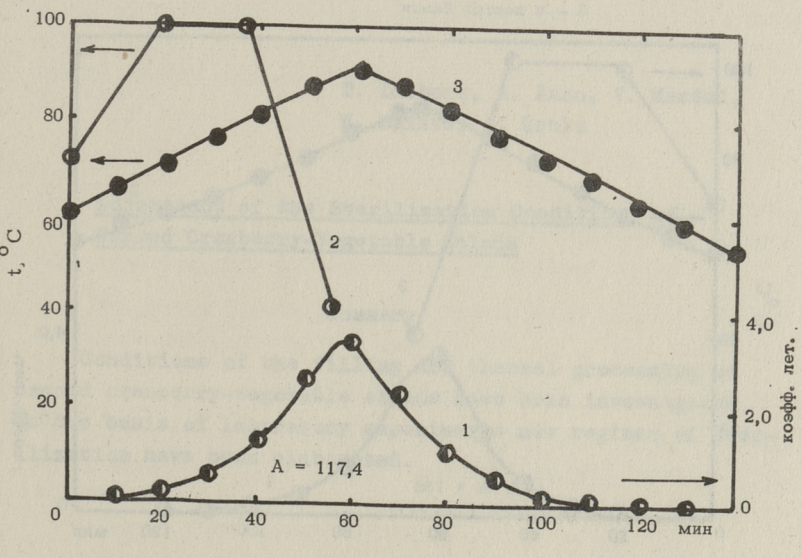
Фиг. 2. Кривые прогреваемости салата "Фантазия" в банке СКО 83-1 и стерилизующего эффекта при режиме стерилизации

$\frac{20-20-20}{100^{\circ}C}$ при начальной температуре продукта 60°С:

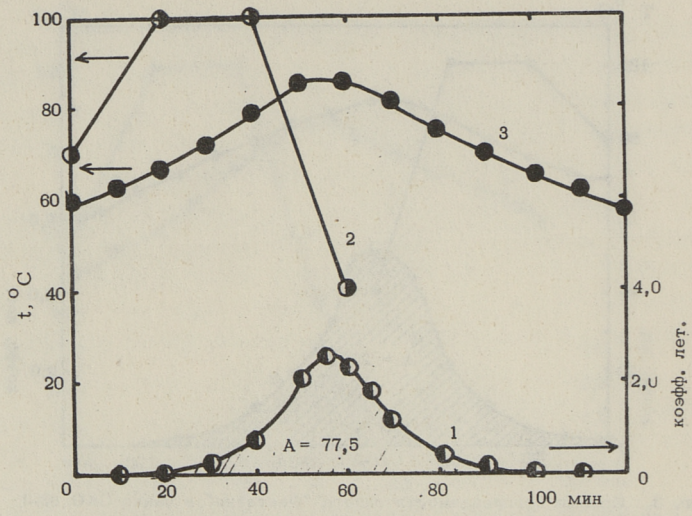
1 – в автоклаве
2 – в центре банки
3 – стерилизующий эффект



Фиг. 3. Кривые прогреваемости салата "Фантазия" в банке СКО 83-1 и стерилизующего эффекта при режиме стерилизации $\frac{20-20-20}{100^{\circ}C}$ при начальной температуре продукта 70°С:
1 – в автоклаве
2 – в центре банки
3 – стерилизующий эффект

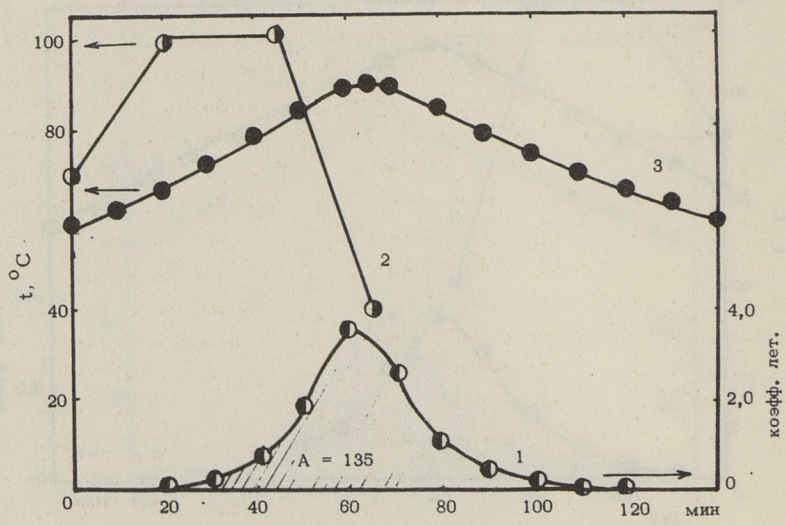


Фиг. 4. Кривые прогреваемости салата "Фантазия" в банке СКО 83-1 и стерилизующего эффекта при режиме стерилизации $\frac{20-15-20}{100^{\circ}C}$ при начальной температуре продукта 60°С:
1 – стерилизующий эффект
2 – в автоклаве
3 – в центре банки



Фиг. 5. Кривые прогреваемости "Клюквенно-овощного салата" в банке СКО 83-1 и стерилизующего эффекта при режиме стерилизации $\frac{20-20-20}{100^{o}C}$ при начальной температуре продукта 60°С:

1 - стерилизующий эффект
2 - в автоклаве
3 - в центре банки



Фиг. 6. Кривые прогреваемости "Клюквенно-овощного салата" в банке СКО 83-1 и стерилизующего эффекта $\frac{20-25-20}{100^{o}C}$ при начальной температуре продукта 60°С:

1 - стерилизующий эффект
2 - в автоклаве
3 - в центре банки

Литература

I. Решение Всесоюзной научно-технической конференции по вопросам теории и практики стерилизации и пастеризации пищевых продуктов (г.Одесса I0-I2 сент.1975 года) Государственный Комитет Совета Министров СССР по науке и технике.

2. Канн А.Г., Лиеберт Т.Л., Суурт-халь А.А., Каск К.А. Изменение температуры в консервной банке во время стерилизации. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 402, с. 49-54.

3. Флауменбаум Б.Л., Сторожук В.Н., Никуленко В.А., Киселева Е.К., Филатова В.А. - Стерилизация фруктовых соков в крупной жестяной таре. - "Консервная и овощесушильная промышленность", 1972, № 8, с. 22-23.

T. Liebert, A. Kann, V. Mandel,
M. Maiste, G. Urbla

Adjustment of the Sterilization Conditions of Canned Cranberry-Vegetable Salads

Summary

Conditions of the filling and thermal processing of canned cranberry-vegetable salads have been investigated. On the basis of laboratory experiments new regimes of sterilization have been elaborated.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 447 1978

УДК 664.84.036.2

Т.Л. Лиеберт, В.А. Мандель

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ СТЕРИЛИЗАЦИИ "ОВОЩНОГО САЛАТА"

За последние годы значительно увеличился выпуск овощных консервов. Большое внимание уделяли изучению микрофлоры, вызывающей порчу овощных консервов, и разработке научно-обоснованных режимов этих продуктов.

По данным Овруцкой и сотрудников [I], в состав остаточной микрофлоры овощных салатов входят из аэробов Bac. subtilis, Bac. megaterium и из анаэробов Cl. Sporogenes, Cl. Saprogenes, Cl. butyricum. $D_{121,1°C}$ наиболее термоустойчивого штамма Cl. sporogenes в заливке овощных консервов равно 0,5 мин при $z = 10^{o}C$, а необходимый стерилизующий эффект режимов примерно 0,I условной минуты при I2I,I^{o}C.

Материалы и методы

Определение фактической летальности режимов стерилизации проводили по "Положению о разработке режимов стерилизации и пастеризации консервов для автоклавов" [2].

Измерение динамики проникновения тепла в центр банки описано в нашей предыдущей статье [3].

Результаты и обсуждение

"Овощной салат" состоит из свежего или соленого помидора, из свежего или соленого огурца, моркови, лука и пряностей.

Данные химического анализа следующие:

pH 4,I–4,2	
кислотность, %	0,82
сухие вещества, %	6,9

белки, %	0,7
углеводы, %	3,5
клетчатка, %	0,5
зола, %	2,2
NaCl, %	I,9
аскорбиновая кислота, мг %	2,2
NO'_3, мг %	I0,2
NO'_2, мг %	0,8I
калорийность ккал/I00 г	I6

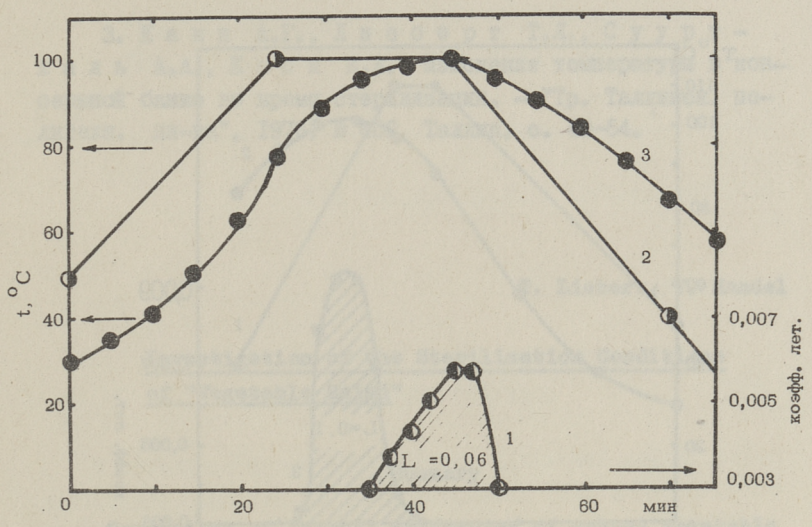
Первым этапом нашей работы являлось уточнение pH салата. По данным Овруцкой с сотрудниками [I], термоустойчивость спор Cl. sporogenes снижается при pH среды 3,8–3,9 по сравнению при pH 4,I–4,2. По нашим данным, при pH 3,8–3,9 не ухудшаются вкусовые качества исследуемого салата. Поэтому мы рекомендуем установить активную кислотность консервов "Овощной салат" на 3,8–3,9.

Особенностью производства консервированных салатов является расфасовка продукции не в горячем виде, что значительно осложняет процесс стерилизации и снижает летальность режимов для микроорганизмов.

Начальная температура консервов в опытных банках должна быть ниже температуры при расфасовке, указанной в технологической инструкции на производство данного вида консервов, но не более чем на I0°C. При температуре заливки 90°C температура консервов в начале стерилизации примерно 40°C. В наших опытах мы взяли начальной температурой 35°C.

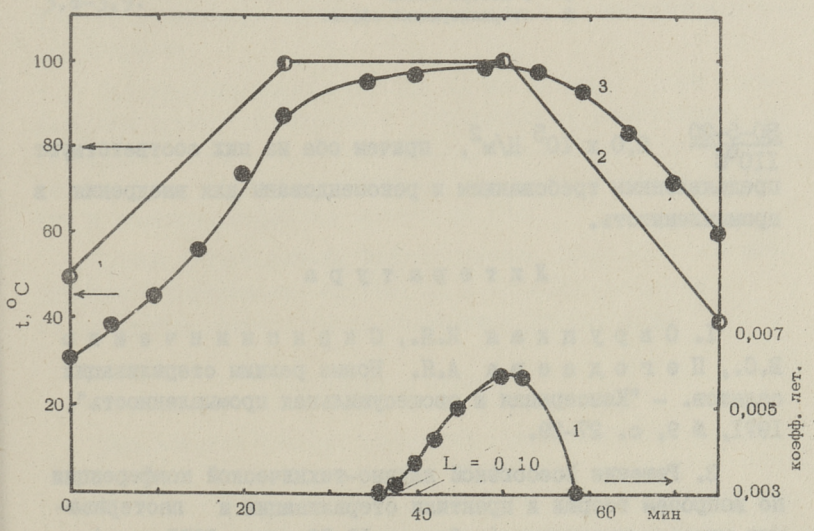
При стерилизации "Овощного салата" по режиму, указанному в технологической инструкции, т.е. $\frac{25-20-25}{I00}$ x x I,5 x $I0^5$ Н/м^2, получен фактический стерилизующий эффект L = 0,06 усл.минут при I2I°C (фиг. I). Этот стерилизующий эффект недостаточен для обеспечения стерильности продукции.

Фактическую летальность можно увеличить либо удлинением продолжительности стерилизации, либо повышением температуры стерилизации. Нами разработаны два новых режима стерилизации – $\frac{25-25-25}{I00°C}$ I,2–I,5 x $I0^5$ Н/м^2 и



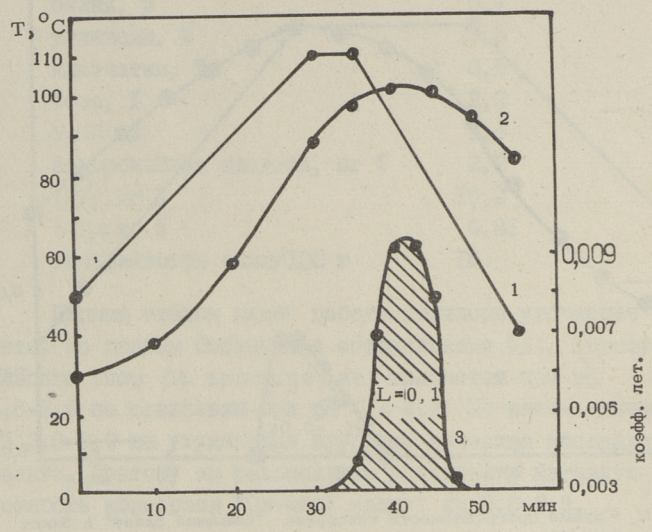
Фиг. 1. Кривые прогреваемости консервов "Овощной салат" в банке СКО 83-1 и стерилизующего эффекта при режиме стерилизации $\frac{25-20-25}{100^{\circ}C}$.

1 – стерилизующий эффект
2 – в автоклаве
3 – в центре банки



Фиг. 2. Кривые прогреваемости консервов "Овощной салат" в банке СКО 83-1 и стерилизующего эффекта при режиме стерилизации $\frac{25-25-25}{100^{\circ}C}$.

1 – стерилизующий эффект
2 – в автоклаве
3 – в центре банки



Фиг. 3. Кривые прогреваемости консервов "Овощной салат" в банке СКО 83-1 и стерилизующего эффекта при режиме стерилизации $\frac{30-5-20}{110^{o}C}$:

1 - в автоклаве
2 - в центре банки
3 - стерилизующий эффект

$\frac{30-5-20}{110^{o}C}$ $2,0 \times 10^{5}$ Н/м^{2}, причем оба из них соответствуют предъявленным требованиям и рекомендованы для внедрения в промышленность.

Литература

1. Овруцкая И.Я., Скрипниченко В.С., Погодаева А.Я. Новые режимы стерилизации салатов. - "Консервная и овощесушильная промышленность", 1971, № 9, с. 27-29.

2. Решение Всесоюзной научно-технической конференции по вопросам теории и практики стерилизации и пастеризации пищевых продуктов (г.Одесса, 10-12 сент. 1975 года). Государственный Комитет Совета Министров СССР по науке и технике.

3. Канн А.Г., Лиеберт Т.Л., Суурт-халь А.А., Каск К.А. Изменение температуры в консервной банке во время стерилизации. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 402, Таллин, с. 49-54.

T. Liebert, V. Mandel

Investigation of the Sterilization Conditions of "Vegetable Salad"

Summary

Conditions of thermal processing of canned vegetable salad were studied. Optimal sterilization conditions have been determined and new regimes have been recommended for the canning industry.

The pH of the salad has been suggested to reduce to 3,8-3,9.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 447 1978

УДК 664.9.014+637.5 :547.414+547.414

Ю.М.Канн, О.В.Таутс

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ N-НИТРОЗАМИНОВ

В настоящее время используются различные методы количественного определения N-нитрозаминов (НА) в биологических субстратах. Большинство этих методов основывается на селективном определении продуктов разложения нитрозогруппы НА.

При суммарном колориметрическом определении НА определяется в виде иона нитрита [1] или нитрозилгалоленида [2]. Продукт денитрозирования диазотируется и определяется в виде азокраски.

При анализе индивидуальных НА исследуемая проба разделяется хроматографически и детектируется селективными детекторами. Среди них наиболее распространенными являются термоионные, микрокулонометрические, масс-спектрометрические и хемилюминесцентные детекторы [3].

Целью данной работы было сравнение различных методов конечного определения летучих НА в пищевых продуктах с точки зрения достоверности полученных результатов.

Материалы и методы

При анализе пищевых продуктов проводилась их предварительная очистка по методу, опубликованному ранее [4]. Конечный анализ провели четырьмя разными способами: колориметрически, микрокулонометрически, хемилюминесценции и масс-спектрометрически. Были использованы следующие приборы:

колориметр ФЭКН-57-Т,
кулонометр КДС-2,
хемилюминесцентный анализатор ТЕА-502,
хроматомасс-спектрометр LKB-9000,
масс-спектрометр Varian MAT-3IIA.

Параметры определения опубликованы в статьях [4, 5].

Результаты и их обсуждение

При изучении I5 проб экстрактов пищевых продуктов колориметрическим и микрокулонометрическим способами установили хорошее совпадение результатов. Коэффициент корреляции К = 0,97. В исследуемых пробах было найдено диметилнитрозамин, диэтилнитрозамин был обнаружен в трех пробах в следовых количествах.

С технической помощью сотрудников Института биоорганической химии АН СССР был анализирован ряд проб пищевых продуктов. Результаты анализов подтвердили те данные, которые были получены на микрокулонометрическом детекторе.

При сравнении результатов, определяемых микрокулонометрическим и хемилюминесцентным методами, исследовали 9 проб, коэффициент корреляции равнялся 0,95. Для проверки правильности результатов после хроматографирования пробы (при нахождении НА) проводили её фотохимическое разложение и вторичное хроматографирование. Во всех случаях первоначальная концентрация НА в пробах снижалась, что подтверждало принадлежность определяемых веществ к нитрозаминам.

Для сравнения результатов очищенные экстракты пищевых продуктов были анализированы параллельно в Институте токсикологии и хемотерапии (Гейдельберг, ФРГ) и в нашей лаборатории. Обе лаборатории использовали для идентификации анализатором хемилюминесценции "ТЕА". Пробы, содержащие НА, подвергали повторному анализу в ФРГ хроматомасс-спектрометрией и в нашей лаборатории фотохимическим разложением и определением на "ТЕА". Сравнение данных (таблица I) позволило считать оба метода достоверными (К = = 0,96).

Таблица I

Содержание диметилнитрозамина в разных пищевых продуктах

Продукт	Результат в мкг/кг	
	в нашей лаборатории	в Гейдельберге
Килька копченая	0,I	0,I
Консервы"Сардина в масле"	0,2	следы
Полукопченая колбаса	I,0	I,3
Колбаса вареная "Леммик"	0,5	0,2
Сырокопченая колбаса	I,0	I,I
Колбаса вареная "Докторская"	0,I	0
Сыры" "Пикантный"	следы	0
"Голландский"	0	0
"Пярнуский"	0	0
"Углич"	следы	0

Проведенные нами исследования позволяют считать, что для конечного определения НА можно использовать любой описанный селективный метод. При сомнении в правильности результатов рекомендуется проводить параллельные определения различными методами.

Авторы благодарны И.А. Богданову из Института биологической химии АН СССР и др., доктору Г. Айзенбранду (G. Eisenbrand), профессору Р. Преуссману (R. Preussmann) и доктору Б. Спигельгалдеру (B. Spiegelhalder) из Института токсикологии и хемотерапии (Гейдельберг, ФГР) за всяческую помощь при хроматомасс-спектрометрическом исследовании N-нитрозаминов.

Исследования на анализаторе "TEA-502" проводились по договору с Национальным раковым институтом США.

Литература

1. Dikun, P.P. Group evaluation of volatile and non-volatile N-nitroso compounds in foodstuffs. - "IARC Scientific Publications", 1975, №14, pp. 57-62.

2. W a l t e r s, C.L., F u e g g l e, D.G., L u n t, T.G. The determination of total non-volatile nitrosamines in microgram amounts. "IARC Scientific Publications", 1975, No9, pp. 22-25.

3. W a l k e r, E.A., C a s t e g n a r o, M. New data on collaborative studies on analysis of volatile nitrosamines. "IARC Scientific Publications", 1976, No14, pp. 77-83.

4. К а н н Ю.М., Т а у т с О.В. Методика определения N-нитрозаминов в пищевых продуктах. -"Канцерогенные N-нитрозосоединения - действие, синтез, определение. Материалы второго симпозиума. Таллин, 1975, с. 60-63.

5. Т а у т с О.В., К а л в е Р.Э. Анализ N-нитрозаминов анализатором термической энергии. См. наст. сб., с.49.

J. Kann, O. Tauts

Comparison of Various Methods for the Determination of N-nitrosamines

Summary

Various instrumental methods of measuring volatile N-nitrosamines in foodstuffs have been compared. The high correlation between microcoulonometric, chemoluminescent and mass-spectrometric methods has been obtained.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

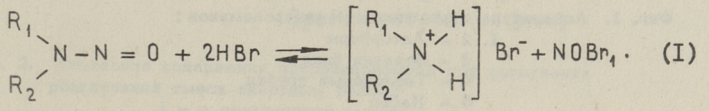
№ 447 1978

УДК 664.014:547.231

О.В.Таутс, К.Э.Канарик

МОДИФИКАЦИЯ СУММАРНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ N-НИТРОЗАМИНОВ

Суммарный колориметрический анализ N-нитрозосоединений основывается на определении продуктов их денитрозирования фотохимическим или химическим методами. Более распространено химическое разложение N-нитрозаминов (НА). Айзенбранд [1] использует для этой цели реакции (I):



$$R_1R_2N-N=O + 2HBr \rightleftharpoons [R_1R_2N^+H_2]\,Br^- + NOBr_1. \quad (I)$$

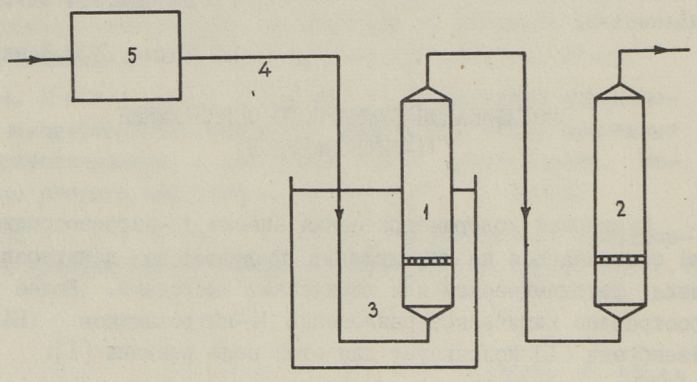
Менее распространено определение НА в виде нитрозилхлорида, образующегося при реакции НА с тионилхлоридом [2]. В обоих случаях определяются нитрозилгалогениды после диазотирования реактивом Браттон-Маршалла.

При использовании нами методики Айзенбранда выяснилось, что очищенный экстракт пищевого продукта содержит примеси, мешающие определению микроколичеств НА. К такому же выводу пришли Даунс и др. [3]. Для избежания возможных ошибок метода [1], авторы при проведении реакции I превращали образующийся нитрозилбромид в окись азота и определяли ее анализатором термической энергии. К сожалению, такая модификация требует сложной аппаратуры.

Целью данной работы было найти более простой путь определения продукта денитрозирования НА, нитрозилбромида без мешающих примесей.

Материалы и методы

Объектом денитрозирования выбирали диметилнитрозамин (НДМА). Процесс проводили в системе, изображенной на фиг.I.



Фиг. 1. Аппаратура определения N-нитрозаминов:
1. 2 - Адсорберы
3 - Водяная баня
4 - Тефлоновые трубки
5 - Насос

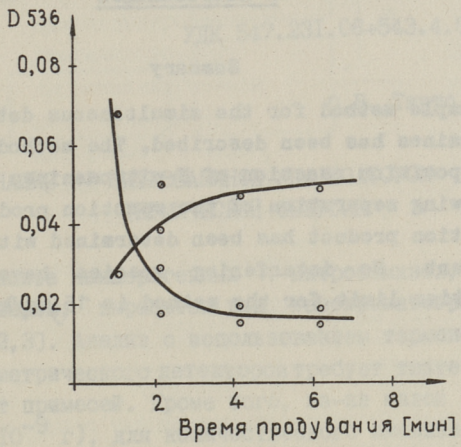
В адсорбер I вводили I мл раствора НДМА в диэтиловом эфире, прибавляли 0,5 мл 3-процентного HBr в ледяной уксусной кислоте и 4 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивали продуванием инертного газа и оставляли стоять в течение 3 минут при 40°С. За это время реакция I достигала равновесия. При проведении денитрозирования образующийся нитрозилбромид вытесняли из адсорбера I продуванием через него инертного газа в адсорбер 2, наполненный реактивом Грисса.

Результаты и их обсуждение

По вышеуказанной методике изучалось распределение нитрозилбромида в адсорберах в зависимости от длительности и объемной скорости продувания газа-носителя. Наилучшая адсорбция нитрозилбромида в адсорбере была достигнута при скорости продувания аргона 109 мл/мин. На фиг. 2 приведена зависимость изменения концентрации NOBr в реакционной смеси и поглотительной адсорбере в зависимости от времени продувания инертного газа. В условиях

нашего опыта максимальные выходы были получены при длительности продувания газа-носителя четыре минуты.

Метод позволяет определить НА без мешающего фона, максимальная чувствительность I5 мкг/кг продукта.



Фиг. 2. Изменение содержания нитрозилбромида при продувании реакционной смеси инертным газом:
1 - в реакционной смеси
2 - в поглотительном адсорбере

Литература

1. Eisenbrand, S., Preussmann, R. Eine neue Methode zur kolorimetrischen Bestimmung von Nitrosaminen nach Spaltung der N-Nitrosogruppe mit Bromwasserstoff in Eisessig. - "Arzneim.-Forsch." 1970, B, 20, s. 1513-1517.

2. Lunt, T.G., Fueggle, D.G., Walters, C.L. The estimation of total non-volatile nitrosamines and nitrosamides in microgramm amounts. - "Anal. Letters", 1973, vol.6, pp. 369-372.

3. Downes, M.J., Edwars, M.W., Walters, C.L. Determination of non-volatile nitrosamines by using denitrosation and chemiluminescence analyser.- "Analyst", 1976, vol. 101, pp. 742-748.

O. Tauts, K. Kanarik

Modification of Summary Analysis Method for N-nitrosamines

Summary

A simple method for the simultaneous determination of N-nitrosamines has been described. The method is based on the decomposition reaction of N-nitrosamines by HBr and on the following separation of the reaction product by inert gas. Reaction product has been determined with Griess-Ilosway reagent. No interfering species have been found. The detection limit for the method is 15 μg/kg.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 447 1978

УДК 547.231.06+543.4.06:547.231

О.В. Таутс, Р.Э.Калве

АНАЛИЗ N-НИТРОЗАМИНОВ АНАЛИЗАТОРОМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

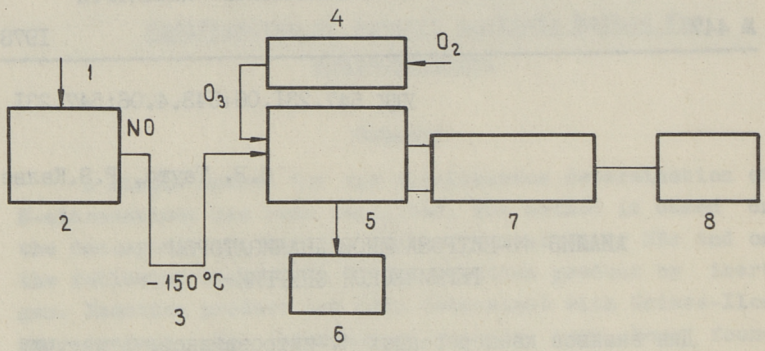
Для анализа канцерогенных N-нитрозаминов, летучих с водяным паром, выработан ряд газохроматографических методов [1,2,3]. Анализ с использованием термоионного и микрокулонометрического детекторов требует тщательной очистки проб от примесей. Кроме того, из-за малой чувствительности (10^{-9} г), для количественного анализа пробу следует концентрировать примерно в 1000 раз. Наконец, газохроматографически можно определить только летучие N-нитрозамины, а большинство канцерогенных N-нитрозаминов - нелетучие.

При помощи нового прибора - анализатора термической энергии, можно определять и нелетучие N-нитрозамины [4]. Достоинством этого прибора является высокая селективность и исключительная чувствительность (10^{-12} г). Исследуемая проба не требует тщательной очистки и большого концентрирования. Сочетание прибора с газовым хроматографом (для летучих N-нитрозаминов) и с жидкостным хроматографом (для нелетучих N-нитрозаминов) позволяет провести их раздельное определение. Для суммарного определения можно использовать прибор индивидуально. Целью настоящей работы была разработка оптимальных параметров определения N-нитрозаминов.

Материалы и методы

Использовали анализатор термической энергии фирмы "Thermo Elektron Corporation", предоставленный Национальным институтом рака США по договору NOI CP65797.

Принцип действия анализатора следующий:



Фиг. 1. Блок-схема анализатора термической энергии:

1 – ввод пробы
2 – пиролизатор
3 – ловушка
4 – озонатор
5 – реакционная камера
6 – вакуумный насос
7 – фотоумножитель
8 – интегратор

Пробу N-нитрозосоединения вводят в пиролизатор, где происходит селективное каталитическое разложение N-нитрозосоединения

$$RN-NO \rightarrow RN + NO. \qquad (I)$$

Окись азота в потоке газа-носителя (аргон) проходит через ловушку (-150°С) в реакционную камеру. Другие продукты разложения N-нитрозосоединения и продукты разложения растворителя вымерзают в ловушке. В реакционной камере (давление несколько мм рт.ст.), в которую в потоке кислорода вводят озон, происходят следующие реакции:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2, \qquad (2а)$$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2, \qquad (2б)$$

$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu \ (0{,}6-3{,}0 \text{ мк}), \qquad (3а)$$

$$NO_2^* + M \rightarrow NO_2 + M. \qquad (3б)$$

В результате спонтанной реакции (3а) возникает хемилюминесценция, интенсивность которой измеряют фотоумножителем в диапазоне 0,6–0,8 мк. Интенсивность прямо пропорциональна содержанию окиси азота, а следовательно, и со-

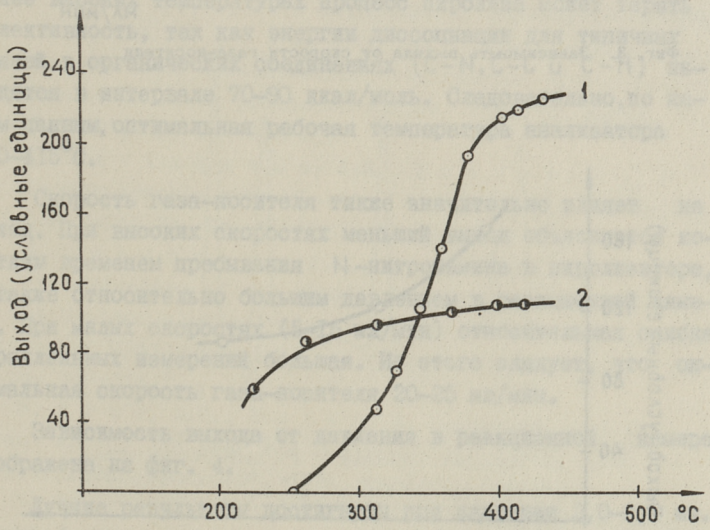
держанию N-нитрозосоединения.

Для раздельного определения использовали газовый хроматограф РУЕ-104. В работе применяли следующие модельные N-нитрозамины:

диметилнитрозамин
диэтилнитрозамин
дипропилнитрозамин
дибутилнитрозамин
дифенилнитрозамин
N-нитрозопиперидин
N-нитрозопирролидин

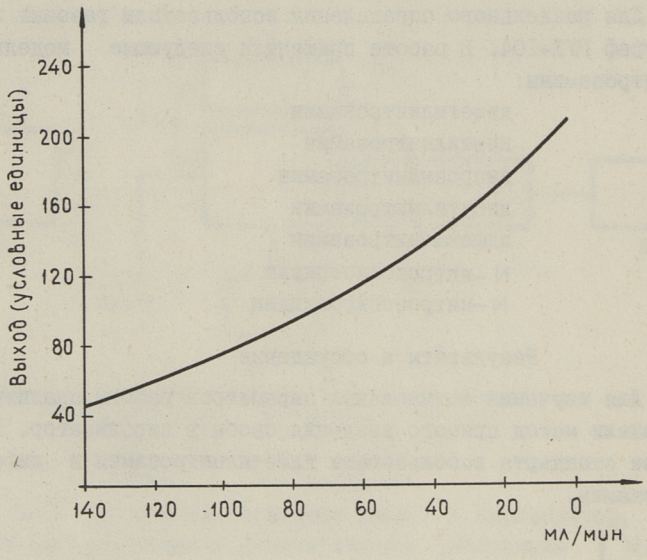
Результаты и обсуждение

Для изучения оптимальных параметров работы анализатора применяли метод прямого введения пробы в пиролизатор. В качестве стандарта использовали диметилнитрозамин и дифенилнитрозамин.

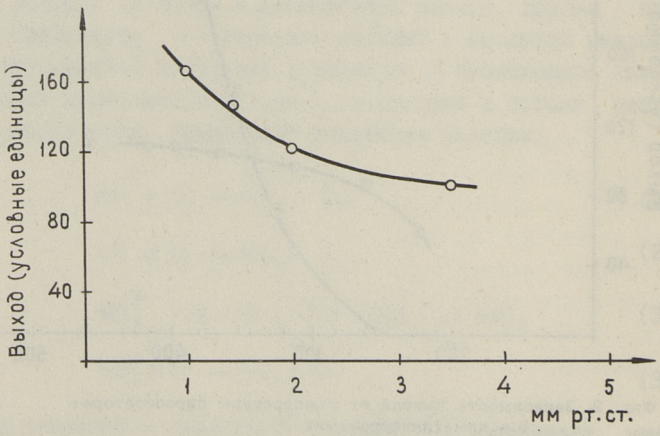


Фиг. 2. Зависимость выхода от температуры пиролизатора:
1 - диметилнитрозамин
2 - дифенилнитрозамин

На фиг. 2 изображена зависимость выхода от температуры пиролизатора. Температура значительно влияет на скорость



Фиг. 3. Зависимомть выхода от скорости газа-носителя



Фиг. 4. Зависимость выхода от давления в реакционной камере

разложения N-нитрозамина, особенно в случае более летучего диметилнитрозамина. При низких температурах скорость разложения относительно времени небольшая, и N-нитрозамины полностью не успевают разложиться в пиролизаторе. Энергии диссоциации известны только для некоторых N-нитрозаминов (5):

$$D[(C_6H_5)_2N-NO] = 11 \text{ ккал/моль},$$

$$D[\{CH_3C(NO_2)_2CH_2\}_2N-NO] = 43 \text{ ккал/моль},$$

$$D[(CH_3)_2N-NO] = 52 \text{ ккал/моль},$$

$$D[\{(CH_3)_2CHCH_2\}N-NO] = 54 \text{ ккал/моль}.$$

Этим объясняется то, что оптимальная температура разложения дифенилнитрозамина ниже, чем диметилнитрозамина.

Данный анализатор не позволял изучать температурную зависимость при температурах выше 420°С. Кроме того, при более высоких температурах процесс пиролиза может терять селективность, так как энергии диссоциации для типичных связей в органических соединениях (C-N, C-C и C-H) находятся в интервале 70-90 ккал/моль. Следовательно, по нашим данным, оптимальная рабочая температура анализатора 410-415°С.

Скорость газа-носителя также значительно влияет на выход. При высоких скоростях меньший выход объясняется коротким временем пребывания N-нитрозамина в пиролизаторе, а также относительно большим давлением в реакционной камере. При малых скоростях (5-15 мл/мин) относительная ошибка параллельных измерений большая. Из этого следует, что оптимальная скорость газа-носителя 20-25 мл/мин.

Зависимость выхода от давления в реакционной камере изображена на фиг. 4.

Лучшие результаты достигнуты при давлении 2,0-2,1 мм. рт.ст. (скорость газа-носителя 25 мл/мин и кислорода 17,5 мл/мин). Снижение давления в реакционной камере увеличивает интенсивность хемилюминесценции, так как роль реакции 3б возрастает с повышением давления.

При работе анализатора в оптимальном режиме выяснилось, используя метод непосредственной калибровки, что

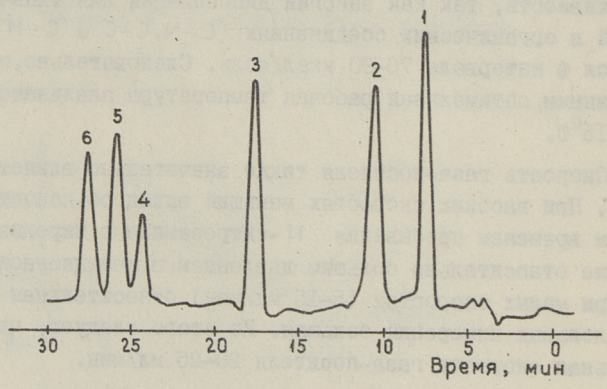
высота пика самописца прямо пропорциональна количеству N-нитрозамина, что позволяет провести количественный анализ N-нитрозаминов.

Раздельное определение смеси N-нитрозаминов проводилось сочетанием анализатора термической энергии с газовым хроматографом РУЕ-104.

Установленные нами параметры разделения были следующие:

- колонка из стекла 1,5 м х 4 мм,
- силанизированный Diatomite C, 100-200 меш, 10% PEG 20M,
- температура колонки: 110°С изотермически 10 мин, до 160°С со скоростью 4°С/мин,
- температура испарителя 230°С,
- скорость газа-носителя (аргон) 25 мл/мин.

Хроматограмма разделения смеси модельных N-нитрозаминов изображена на фиг. 5.



Фиг. 5. Хроматограмма разделения N- нитрозаминов:
1 - диметилнитрозамин 4 - дибутилнитрозамин
2 - диэтилнитрозамин 5 - N-нитрозопиперидин
3 - дипропилнитрозамин 6 - N-нитрозопирролидин

Вычисленные результаты разделения приведены в таблице 1.

Таблица I

Результаты разделения смеси модельных N-нитрозаминов

N-нитрозамин	Время удерживания, мин	Число теоретических тарелок	Чувствительность, нг/мл
диметилнитрозамин	7,25	I7I0	5,0
диэтилнитрозамин	I0,5	I530	6,5
дипропилнитрозамин	I7,5	9740	6,0
дибутилнитрозамин	24,0	8220	I4,0
N-нитрозопиперидин	25,0	9220	8,0
N-нитрозопирролидин	27,0	I0450	9,0

Литература

1. Fazio, T., Damico, J.N., Howard, J.W., White, R.H., Watts, J.O. Gas chromatographic determination and mass spectrometric confirmation of N-nitrosodimethylamine in smoke-processed marine fish."J. Agric. Fd. Chem.", 1971, 19, pp. 250-253.

2. Essingmann, J.M., Issenberg, P. Gas chromatographic determination of volatile nitrosamines in foods. - "J.Fd. Sci.", 1972, 37, pp. 684-688.

3. Palframan, J.F., MacNab, J. Grosby, N.T. An evaluation of the alkali flame ionization detector and the Coulson electrolytic conductivity detector in the analysis of N-nitrosoamines in foods. - "J. Chromat.", 1973, 76, pp. 307-319.

4. Fine, D.H., Rufeh, F. Description of the thermal energy analyser for N-nitroso compounds."IARC Scientific Publications", 1974, No 9, pp. 40-44.

5. Fine, D.H., Lieb, D. Rufeh, F. Principle operation of thermal energy analyser for trace analysis of volatile and nonvolatile N-nitroso compounds. - "J.Chromat." 1975, 107, pp. 351-357.

O. Tauts, R. Kalve

Analysis of N-nitrosamines Using the Thermal Energy Analyzer (TEA)

Summary

The TEA detector system has been described. The effect of argon carrier flow rate, furnace temperature and pressure in reaction chamber on the TEA detector response has been studied. For separation of N-nitrosamines a gas-liquid chromatography with TEA detector has been used.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 447 1978

УДК 664.014:547.231

О.В.Таутс, У.О.Лойгом

О СОДЕРЖАНИИ N-НИТРОЗАМИНОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Содержание нитрозаминов (НА) в мясных и рыбных продуктах изучалось многими авторами [1, 2, 3]. Методы анализа НА в последнее время были существенно усовершенствованы. Широкое применение нашли селективные анализаторы, как, например, анализатор термической энергии и хроматомасс-спектрометрия [4,5].

Чувствительность этих анализаторов достигает 0,05 мкг/кг и результаты анализов, полученные с их помощью, считаются более достоверными.

Целью данной работы было установление остаточного содержания НА в мясных и рыбных продуктах с помощью анализатора термической энергии, а также изучение корреляции между остаточным содержанием НА и нитритов.

Материалы и методы

Анализу подвергали копченые рыбные продукты, рыбные консервы и колбасные изделия. При выделении НА использовали опубликованную ранее методику [6]. Определяли также содержание нитритов и нитратов по методике Стойя [7] и содержание сухих веществ.

Условия определения НА при помощи анализатора термической энергии "TEA" - 502 в сочетании с газовым хроматографом РУЕ-104 были следующие:

- стеклянная колонка 1,5 м, ø 4 мм;
- носитель: силанизированный диатомит С 100-120 меш;
- жидкая фаза 10% PEG 20 М;

- газ-носитель Ar, 25 мм/мин;
- температура колонки 110°С.

Результаты и обсуждение

Результаты анализов рыбных консервов, изготовленных на Пярнуском рыбокомбинате с помощью инфракрасного излучателя, а также данные анализа копченой рыбы, приведены в таблице I.

Таблица I

Содержание N-нитрозаминов в рыбных товарах

№ п.п.	Пищевой продукт	Сухое вещество, %	Содержание НА	
			НДМА, мкг/кг	НДЭА мкг/кг
	Рыбные консервы:			
I.	"Сардины в масле"	42,6	0,I	-
2.	"Сардины в масле" верхний слой	47,2	0,2	-
3.	"Ставрида в масле"	43,8	0,I	-
4.	"Шпроты в масле"	57,I	0,2	-
5.	Килька горячего копчения	26,7	0,2	-

Как видно из таблицы, содержание N-нитрозаминов в исследуемых продуктах низкое, определяется только нитрозодиметиламин (НДМА), количество которого колеблется в пределах 0,I-0,2 мкг/кг. Хорошо коррелируют между собой содержание НДМА в копченой кильке и в изготовленных из них шпротах. Содержание НДМА в верхнем слое консервов "Сардины в масле" немного выше, чем в самих консервах. Это дает основание предполагать, что в слое, который непосредственно подвергается инфракрасному излучению, содержится больше вредных веществ.

Анализу подвергали и некоторые колбасные изделия: вареные и копченые колбасы. Анализированные на содержание НА сосиски были изготовлены двумя способами: колбасный фарш приготовляли в вакууме (I) и при атмосферном давлении (II). Полученные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2

Содержание N-нитрозаминов в колбасных изделиях

№ п.п.	Пищевой продукт	Сухое вещество, %	Содержание нитрата, мг%	Содержание нитрита, мг%	Содержание НА	
					НДМА, мкг/кг	НДЭА, мкг/кг
	Вареные колбасы					
I.	Любительская	52,2	4,0	4,8	0,5	-
2.	Докторская	43,2	2,5	3,2	0,I	следы
3.	Отдельная	38,7	2,0	I,9	0	-
4.	Детская	48,7	3,6	I,2	0	-
	Копченые колбасы					
5.	Минская	57,3	3,4	3,I	0,I	-
6.	Полукопченая свиная	59,I	3,I	3,6	0,I	-
7.	Сосиски I	40,I			0,4	-
8.	Сосиски П	37,3			0,3	

Как видно из таблицы, содержание НДМА в колбасных изделиях низкое, в среднем 0,I мкг/кг. Не отмечалось разницы в содержании НА между колбасными фаршами, приготовленными в вакууме и при атмосферном давлении. Содержание НДМА в любительской колбасе составляло 0,5 мкг/кг. Количество нитритов не превышает допустимой нормы. Корреляции между содержанием нитритов и НДМА не было обнаружено.

В заключение можно сказать, что содержание НА в исследуемых пищевых продуктах низкое и не представляет опасности для здоровья.

Литература

I. Juskiewicz, T., Kowalski, B. An investigation of the possible presence or formation of nitrosamines in animal feeds. "IARC Scientific Publications",1975, No14, pp. 375-383.

2. Hedler, L., Marquardt, P. Occurrence of diethylnitrosoamine in some samples of food. - "Food Cosmetic Toxicol.",1968, vol. 6, pp. 341-348.

3. G r o s b y, N.T., F o r e m a n, J.K., P a l - f r a m a n, J.F., S a w y e r, R. Estimation of steam-volatile N-nitrosamines in foods at the 1 µg/kg level. - "Nature (London)", 1972, vol. 238, pp. 342-343.

4. F i n e, D.H., R o u n b e h l e r, D.P. Analysis of volatile N-nitroso compounds by combined gas chromatography and thermal energy analysis. "IARC Scientific Publications", No 14, 1975, pp. 117.

5. G o u g h, T.A. An examination of some foodstuffs for trace amounts of volatile nitrosamines using the thermal energy analyser. - "5-th meeting on analysis and organisation of N-nitroso compounds", Durham, 1977.

6. К а н н Ю.М., Т а у т с О.В. Методика определения N-нитрозаминов в пищевых продуктах. - "Канцерогенные нитрозосоединения - действие, синтез, определение". Материалы второго симпозиума, Таллин, 1975, с. 60-63.

7. S t o y a, W. Nitratbestimmung in Lebensmitteln, insbesondere in Fleischwaren. "Deut.Lebensm. Rundschau", 1969, vol. 65, S. 144-147.

O. Tauts, U. Loigom

N-nitroso Compounds in Food Products

Summary

The content of volatile nitrosamines in food products has been determined by means of a thermal energy analyser. Some fish and sausage products have been analysed. It was found that the products contained N-nitroso compounds in a very low concentration.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 447 1978

УДК 664.014:546.172.6-31

Р.Э.Калве, Ю.М.Канн, У.Х.Холлер

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСИ АЗОТА МИКРОКУЛОНОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТОРОМ КСД-41

Окислы азота играют важную роль в загрязнении окружающей среды. Они содержатся в отходящих газах промышленности и выхлопных газах автотранспорта. С другой стороны, окислы азота, реагируя со вторичными и третичными аминами, образуют канцерогенные N-нитрозамины. Повышенное содержание нитритов, нитратов и N-нитрозаминов в копченых продуктах вызвано содержанием окислов азота в коптильном дыме [1].

Целью нашей работы было, во-первых, выработать новый метод определения окиси азота в технологическом дыме микрокулонометрическим детектором КДС-41, во-вторых, сравнить новый метод с выработанным нами ранее методом [2].

Материалы и методы

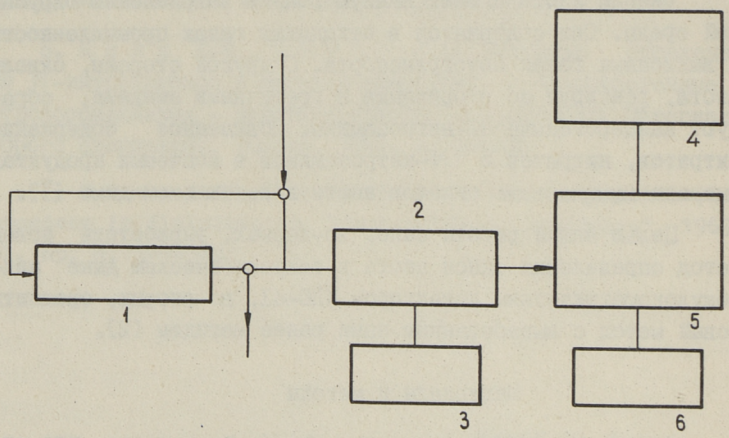
Использовали микрокулонометрический детектор КДС-41, изготовленный в СКБ АН ЭССР и предназначенный для селективного и количественного определения азота, серы и хлора. При анализе дымовых газов приготовление искусственных смесей с известной концентрацией определяемого вещества является весьма трудным. В таких случаях, если есть другая методика, точность которой уже известна, возможна косвенная оценка точности интересующей нас методики по способу, описанному в литературе [3].

Результаты и обсуждения

Конструкция анализатора позволяет краном-дозатором ввести пробы дыма в реактор. Но так как технологический (коптильный) дым содержит вещества, загрязняющие трубопроводы и кран-дозатор, то требуется предварительная очист-

ка проб дыма. Кроме того, работать с анализатором в промышленных условиях практически невозможно. Отбор и очистка проб, а также концентрирование окиси азота, осуществляются следующим образом: через стеклянную трубку (35 см х х 5 мм), заполненную сульфатом никеля (0,I-0,5 мм), протягивают дым со скоростью 200 мл/мин в течение двух минут. Сульфат никеля способен селективно адсорбировать окись азота [4]. Другие азотсодержащие соединения технологического дыма (аммиак, амины и т.д.) не адсорбируются.

Дальнейший анализ проводится в лаборатории. Трубку с адсорбентом помещают в трубчатую печь (см. фиг. I).



Фиг. 1. Функциональная схема модифицированного микрокулонометрического детектора КДС-41:

1 – трубчатая печь
2 – реактор
3 – управление температурой реактора
4 – титратор-кулонометр
5 – титрационная ячейка
6 – магнитная мешалка

Выход и вход трубки присоединяют соответственно к входному штуцеру анализатора и к газу-носителю. После нагревания печи до 200°С, окись азота выдувают в потоке газа-носителя в реактор анализатора.

В реакторе при высокой температуре (800°С) и в присутствии катализатора (чистый никель 99,8%) происходит конверсия окиси азота в аммиак, который барботирует через электролит в ячейке. В ячейке происходит реакция,

$$NH_3 + H_2O + H^+ \longrightarrow NH_4^+ + H_2O$$

из-за чего изменяется концентрация электролита.

Первоначальная концентрация титранта достигается при помощи электрохимических реакций. Количество электричества, израсходованного на генерирование титранта, регистрируется на цифровом табло в нанограммах азота.

Для нагрева соединения трубчатой печи с реактором применяется нагревательная лента. В конце камеры реактора находится слой аскарита для удаления кислых компонентов. Во время нагрева трубчатой печи газ-носитель в ячейку подают через параллельную ветвь газотрассы. Для косвенной оценки точности брали пробы технологического дыма и определяли одновременно микрокулонометрическим детектором и фотоколориметрическим методом с помощью реактива Грисса-Илосвая (чувствительность 0,2 мкг/л, относительная ошибка 8,7%). Последняя методика принимается за эталон.

Таблица I

Содержание окиси азота в технологическом дыме

Фотоколориметрический метод (эталон)	Микрокулонометрический метод
X [мкг/л]	У [мкг/л]
6,52	6,03
6,57	6,18
6,59	6,92
6,65	6,96
21,80	22,05
21,20	23,40
22,30	24,60
23,90	25,40
23,60	23,60
23,60	23,95
23,70	24,40
23,90	25,80

Результаты сравнения двух методов изображены на фиг. 2.

С математической точки зрения [3] эквивалентность ожи-

дается тогда, когда зависимость между параллельными определениями по обоим методам может быть выражена соотношением:

$$Y = X, \qquad (I)$$

где X – результат определения по эталонной методике,

Y – определение по сравниваемой методике.

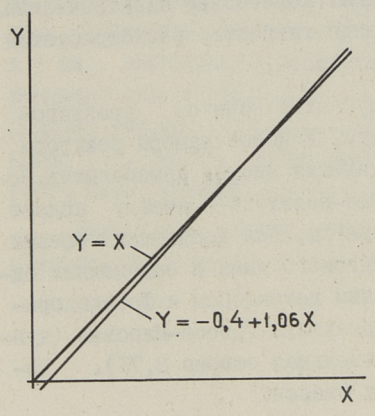
Кроме того, необходимо, чтобы коэффициент корреляции был равен I. Практически, вместо соотношения (I) получим уравнение (2) и коэффициент корреляции $r \approx I$:

$$Y = a + kX. \qquad (2)$$

Параметры уравнения (2), вычисленные по данным таблицы I, следующие:

$$k = I,06,$$
$$a = -0,40.$$

Следовательно, $y = -0,40 + I,06\ X$.



Фиг. 2. Сравнение двух методов определения окиси азота по способу Калпазанова [3]

Так как требование $r \approx I$ неоднозначно, принимали дополнительное условие: $r \approx 1 \geq 0,95$. Статистический анализ экспериментальных данных показал, что обе методики по точности эквивалентны. Хотя микрокулонометрический метод менее чувствителен (при $X \neq 0$, $Y = 0$; см. фиг. 2), его успешно можно применять в условиях промышленности.

Литература

1. Kann, J., Tauts, O., Raja, K., Kalve, R. Nitrosamines and their precursors in some Estonian foodstuffs. "IARC Scientific Publications", 1976, No 14, pp. 385-394.

2. Kann, J., Tauts, O., Kalve, R., Paalme, T. Determination of nitrous gases in smoke. – "IARC Scientific Publications", 1974, No 9, pp. 180-182.

3. Калпазанов Й. О некоторых вопросах точности лабораторных методик. "Гигиена и санитария", 1975, № 8, с. 72-76.

4. Бескова Г.С., Бутусова А.И., Филипов В.С. Хроматографический анализ микроколичеств окиси азота с использованием пламенно-ионизационного детектора. "Заводск. лаборатория", 1976, № 4, с. 394-397.

R. Kalve, J. Kann, U. Holler

Determination of the Nitric Oxide with the Microcoulonometric Detector KDS-41

Summary

Oxides of nitrogen, namely nitric oxide (NO) and nitrogen dioxide (NO_2), are significant atmospheric pollutants. A new method for NO analysis utilizing the microcoulonometric detector has been described and adapted to technological smoke analysis. A comparison with colorimetric method of Salzman has been made.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 447 1978

УДК 664.642,2:547.231

Я.А.Уйбу, Э.И.Икарт, П.В.Пальмисте,
А.Г.Канн

ОБ ОБРАЗОВАНИИ НИТРОЗОДИМЕТИЛАМИНА В РЖАНО-ПШЕНИЧНОЙ ЗАКВАСКЕ

В сырье хлебобулочных изделий имеются предшественники нитрозаминов - нитраты, нитриты и амины, а также pH теста при брожении является благоприятным для синтеза нитрозодиметиламина (НДМА). Кроме того, нами установлены микробиальные продуценты НДМА среди микроорганизмов, выделенных из сырья хлебобулочных изделий, в том числе из ржаной муки штамм Pseudomonas sp.1, из ржаной закваски штамм Bacillus subtilis, из зерна штамм Pseudomonas herbicola [I]. Однако относительно того, реализуется ли названная возможность в виде образования нитрозаминов в процессе изготовления хлебобулочных изделий, данных очень мало. Лишь в Иране найдены малые количества НДМА в местном хлебе [2]. Поэтому целью настоящей работы и было получение данных относительно содержания НДМА при сбраживании ржано-пшеничной закваски, в том числе при наличии добавленных в закваску предшественников НДМА.

Материалы и методы

Исследовалось образование НДМА в ржано-пшеничной закваске, полученной из Производственного объединения "Лейбур" в гор. Таллин. Закваска была приготовлена из смеси ржаной (40%) и пшеничной (60%) муки. Содержание НДМА определяли в готовой для производственного использования закваске - в данной работе названной свежей, а также после инкубирования в термостате при 32° в течение одних суток.

Для того, чтобы при инкубировании исключать влияние случайной посторонней микрофлоры, приготовили закваску сле-

дующим образом. В заранее стерилизованные 250 мл колбы с дистиллированной водой наливали в стерильных условиях закваску и растворы предшественников НДМА из расчета на 100 г смеси в колбе: 25% закваски, 100 мг KNO_3 и 20 мг солянокислого диметиламина (ДМА).

В опытах НДМА определяли в свежей закваске и в четырех вариантах односуточной закваски: а) при наличии обоих предшественников НДМА; б) при наличии KNO_3; в) при наличии ДМА и г) при отсутствии предшественников в качестве контроля. Содержание закваски в количестве 25% выбирали на основе результатов предварительных опытов: при таком количестве закваски среда оказалась еще подходящей для дистилляции при определении НДМА.

Методика определения НДМА опубликована ранее [3,4]. Для окончательного определения НДМА в настоящей работе был использован газовый хроматограф PYE-104, скомбинированный с анализатором тепловой энергии TEA-502, предоставленный Государственным раковым институтом США по контракту № NOI CP 65797. Чувствительность метода 0,05 мкг/кг.

Результаты и обсуждение

Содержание НДМА в свежей закваске низкое – от 0,20 до 0,76 мкг/кг. В таблице I эти данные в четыре раза уменьшены, так как исходная среда для инкубирования содержала закваску в количестве 25%.

В настоящее время мы не имеем достаточно данных для описания механизма образования НДМА в закваске. Однако тот факт, что свежая закваска содержит некоторое количество НДМА, еще раз подчеркивает необходимость проведения детальных исследований относительно образования таких соединений при брожении.

Для выяснения влияния повышенного содержания предшественников на образование НДМА проводили определение НДМА в односуточной закваске в четырех сериях, результаты которых изложены в таблице I. В первой серии оказалось, что при добавлении KNO_3 или ДМА содержание НДМА несколько повысилось по сравнению с контролем, но при наличии обоих предшественников количество НДМА превышало в пять раз его

содержание в контроле. Однако в остальных сериях такой зависимости образования НДМА от наличия добавленных предшественников не отмечалось.

Таблица I

Содержание НДМА в ржано-пшеничной закваске, разведенной I:4, мкг/кг

№ серии	Время отбора пробы	Свежая закваска	Односуточная закваска			
			KNO_3 и ДМА	KNO_3	ДМА	Контроль
I	05.09.1977		0,27; 0,26	0,I6	0,I2; 0,07	<0,05; 0,05
2	25.I0.1977	0,09; 0,05	<0,05; <0,05	0,I0	<0,05; 0,05	
3	0I.II.1977	0,06; 0,05	0,05; 0,05	0,05; <0,05	<0,05; <0,05	0,05; 0,05
4	23.II.1977	0,I9; 0,II	0,I5; 0,09			0,I3; 0,II

Следует подчеркнуть, что данные серии опытов проведены в различное время (таблица I). Из этого следует, что в разных сериях микрофлора закваски не могла быть одинаковой. Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о том, что микроорганизмы, с одной стороны, могут синтезировать НДМА, но, с другой стороны, разлагать его. При этом именно лактобациллы, являющиеся основными представителями микрофлоры закваски, обладают значительным деградационным действием [5]. Возможно, что именно благодаря действию лактобацилл в сериях 2-4 количество НДМА не повышалось при инкубации среды с добавлением предшественников. Конечно, при этом не исключено, что микробиальных продуцентов НДМА было в этих пробах мало, свое действие могли оказывать не учтенные нами факторы химической или другой природы.

Итак, установление в ржано-пшеничной закваске малых количеств НДМА и динамика образования НДМА в закваске при наличии предшественников нитрозаминов подчеркивает необходимость углубленного изучения условий образования НДМА в хлебобулочных изделиях.

Литература

1. Uibu, J., Bogovski, P., Tauts, O. Formation of nitrosodimethylamine by microorganisms used in the baking industry or isolated from the raw material of bakery products. Presented at the Fifth Meeting on the Analysis and Formation of N-Nitroso Compounds, Durham, USA, August, 1977 (submitted for publication).

2. Bogovski, P. N-Nitroso compounds in the environment - considerations and prospects. - In: Walker, E.A., Bogovski, P., Griciute, L., ed., Environmental N-Nitroso Compounds Analysis and Formation, Lyon, International Agency for Research on Cancer (IARC Scientific Publications No. 14), 1976, pp. 3-8.

3. Уйбу Я.А., Канн А.Г. Изучение условий микробиологического синтеза N-нитрозаминов. - "Тр.Таллинск. политехн. ин-та", 1976, № 402, с. 77-82.

4. Канн Ю.М., Таутс О.В. Методика определения N-нитрозаминов в пищевых продуктах. - В кн.: Канцерогенные N-нитрозосоединения - действие, синтез, определение. Материалы второго симпозиума. Таллин, 1975, с.60-63.

5. Rowland, I.R., Grasso, P. The bacterial degradation of nitrosamines. - Biochem. Soc. Trans., 1975, vol. 3, No. 1, pp. 185-188.

J. Uibu, E. Ikart, P. Palmiste, A. Kann

About the Formation of Nitrosodimethylamine in the Leaven of the Bolted Bread

Summary

The content of nitrosodimethylamine (NDMA) in the fresh leaven of the bolted bread and after incubation at 32° in the presence of KNO_3 and dimethylamine hydrochloride has been studied.

The fresh leaven contains 0.20 - 0.76 μg/kg NDMA. The addition of KNO_3 and dimethylamine hydrochloride to the leaven increased the formation of NDMA in a case from four series. The role of the microorganisms in the formation of NDMA is discussed.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 447 1978

УДК 664.951.014+637.56:547.415

К.К.Мяги, К.А.Каск

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ АМИНОВ В РЫБНЫХ ПРОДУКТАХ

Многие пищевые продукты содержат компоненты, которые можно нитрозировать при наличии нитритов. В настоящей работе исследовали одну группу из этих соединений - летучих ди- и триалкиламинов.

До настоящего времени в литературе было мало данных о содержании этих аминов в пищевых продуктах. По данным японских исследователей [1,2], рыба и рыбные продукты содержат вторичные амины в больших количествах и их количество увеличивается при термической переработке рыбы. По сравнению с рыбой фрукты, мясо и сыр содержат диметиламина в порядке 10^{-2} меньше [4,3]. Увеличение содержания диметиламина (ДМА) в рыбе зависит от термической обработки и от ферментативного действия на окись триметиламина [5,6].

Официальным методом определения триметиламина (ТМА) принят колориметрический метод Дайера (Dyer), предназначенный для оценки качества рыбы [7]. Рекомендован [8] модифицированный метод Дайера для одновременного определения содержания ТМА и ДМА в рыбе. Метод основан на образовании окрашенных пикратов диметиламина и триметиламина.

Материалы и методы

Для анализа выбирали более употребляемые в ЭССР виды рыб - кильку, салаку и некоторые тресковые рыбы. Анализируемые рыбы и рыбные товары получены из Таллинского рыбокомбината.

Для выделения аминов из исследуемой пробы рыбу и рыбные товары измельчали в мясорубке, измельченную массу в ко-

личестве 100 г экстрагировали в 300 мл 5-процентной трихлоруксусной кислоты и фильтровали. В фильтрате определяли содержание ДМА и ТМА модифицированным методом Дайера Метод основан на образовании окрашенных пикратов, оптическую плотность которых измеряли на фотоэлектрическом колориметре. Вычисление содержания ДМА и ТМА производили по уравнениям полученных после математической переработки калибровочных кривых модельных веществ.

Результаты и обсуждение

1. Для изучения изменения содержания ДМА и ТМА при приготовлении консервов"Жареная килька в остром томатном соусе" на анализ брали пробы свежей кильки, жареной кильки и консервы. Средние данные четырех опытов приведенны в таблице 1.

Таблица 1

Изменение содержания ДМА и ТМА при приготовлении консервов "Жареная килька в остром томатном соусе"

Проба	ДМА, мг		ТМА, мг	
	100 г		100 г	
	в пробе	в сухих вещ.	в пробе	в сухих вещ.
Килька свежая	2,0	6,0	3,6	10,9
Килька жареная	5,7	12,7	23,9	53,9
Консервы	7,8	26,2	50,8	159,3

Жареная килька содержит ДМА в 2 раза и ТМА в 5 раз больше, чем свежая килька. В готовых консервах содержание ДМА и ТМА соответственно в 4 и 15 раз больше.

2. В связи с тем, что в рыбе как биологическом объекте содержание аминов колеблется, для получения достоверных данных провели анализы в 10 опытах свежей тресковой рыбы и в 10 опытах тех же жареных рыб (см. табл. 2).

Можно считать, что жарение увеличивает содержание ДМА и ТМА в два раза.

3. При изучении изменения содержания ДМА и ТМА при приготовлении консервов "Шпроты в масле" анализу подверга-

ли весеннюю и осеннюю кильку. Средние данные четырех опытов приведены в таблице 3.

Таблица 2

Изменение содержания ДМА и ТМА при жарении тресковых рыб

Проба	ДМА, мг		ТМА, мг	
	100 г		100 г	
	в пробе	в сухих веществах	в пробе	в сухих веществах
свежая рыба	1,6	5,5	3,4	11,9
жареная рыба	3,6	9,8	10,3	25,8

Таблица 3

Изменение содержания ДМА и ТМА при приготовлении консервов "Шпроты в масле"

Пробы кильки	Время анализа	ДМА, мг		ТМА, мг	
		100 г		100 г	
		в пробе	в сухих веществах	в пробе	в сухих веществах
свежая	весна	1,6	5,7	5,1	17,3
копченая	весна	2,8	7,2	10,1	26,9
консервы	весна	0,7	1,4	61,9	138,4
свежая	осень	2,0	6,0	3,6	10,9
копченая	осень	2,2	5,4	17,7	44,2
консервы	осень	17,9	35,2	81,1	184,4

Содержание ТМА в свежей и копченой кильке, а также в готовых консервах почти одинаковое как для весенней, так и для осенней кильки. Увеличивается содержание ТМА по технологическим этапам соответственно в 2,5 и 11 раз, по сравнению со свежей килькой. Аналогично изменяется содержание ДМА при копчении. Не объяснено изменение содержания ДМА в консервах, изготовленных из весенней и осенней кильки.

Из приведенных данных следует, что термическая обработка увеличивает содержание ДМА и ТМА в рыбных товарах. Проведенные анализы не позволяют обсуждать вопрос источников ДМА и ТМА, так как в проведенных опытах не опреде-

лено содержание триметиламин оксида (ТМАО), что по некоторым литературным данным [5,6] является источником ТМА, что в свою очередь может быть источником ДМА. Распад ТМАО и ТМА происходит при повышенной температуре и при наличии акцепторов оксида или некоторых катализаторов.

Высокое содержание нитрозировавших алкиламинов в рыбе увеличивает возможность образования нитрозаминов при технологической переработке, а также в организме человека. Из-за отсутствия анализов содержания нитрозаминов в исследуемых пробах не было возможности найти корреляцию между содержанием аминов и нитрозаминов. В будущем попытаемся дать ответы на эти вопросы.

Литература

1. Kawamura, T., Sakai, K., Miyazawa, F. Studies on nitrosamines in foods (IV). Distribution of secondary amines in foods. - "J. Fd. Hygienic Soc. Jap.", 1971, vol. 12, No 3, p. 192-197.

2. Ishidate, M., Tanimura, A., Ito, Y. Secondary amine, nitrite and nitrosamines in Japanese foods. - "J.Jap. Pharm. Assoc.", 1971, vol. 23, No 12, p. 47-51.

3. Ruiter, A. Determination of volatile amines and amine oxides in food products. "Proc. Int. Symp. Nitrite Meat Prod., Zeist, 1973", Pudoc. Wageningen, 1974, p. 37-43.

4. Patterson, R.L.S., Mottram, D.S. The occurrence of volatile amines in uncured and cured pork meat and their possible role in nitrosamines formation in bacon. - "J. Sci. Food and Agr.", 1974, vol. 25, No 11, 1419--1425.

5. Sundsvold, O.C., Uppstad, B., Ferguson, G.W. The degradation of trimethylamine oxide to methylamines and formaldehyde in canned shrimps. - "J.Assoc. Publ. Anal.", 1971, vol. 9, No 3, p. 86-95.

6. Tomioka, K., Ōgushi, J., Endo, K. Studies on dimethylamine in foods - II. Enzymatic formation of dimethylamine from trimethylamine oxide. - "Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.", 1974, vol. 40, No 10, p. 1021-1026.

7. B o l a n d, F.E., P a i g e, D.D. Collaborative study of method for determination of trimethylamine nitrogen in fish.- "J. Assoc. Offic. Anal. Chem.", 1971, vol. 54, No. 3, p. 725-727.

8. C a s t e l l, C.H., S m i t h, B., D y e r, W.J. Simultaneous measurements of trimethylamine and dimethylamine in fish, and their using for estimating quality of frozen-stored gadoid fillets.- "J. Fish. Res. Board Can.", 1974, vol. 31, No. 4, p. 383-389.

K. Mägi, K. Kask

Estimation of Volatile Amines in Fishery Products

Summary

There are many hundreds of nitrosatable secondary and tertiary amino compounds to which people are exposed. Fish products contain relatively large amounts of dimethylamine and trimethylamine.

The results of experimental studies of dimethylamine and trimethylamine content in fresh and thermally processed fishery products are presented in this paper.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 447 1978

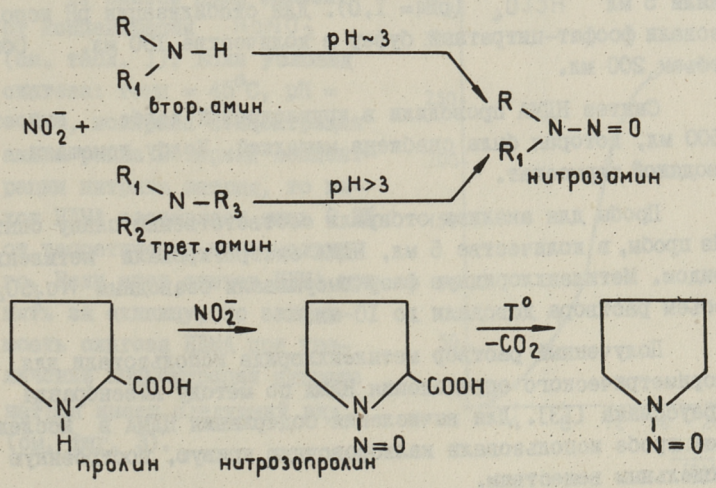
УДК 664.014:547.415

К.К.Мяги, К.А.Каск

ИЗУЧЕНИЕ СИНТЕЗА N-НИТРОЗОДИМЕТИЛАМИНА

Реакции образования нитрозосоединений известны более одного века, но долгое время не было никаких сведений о том, что они вредны для человека. Только в 1956 году обнаружили токсикологическое действие нитрозодиметиламина. Это открытие привело к определению новой группы канцерогенных веществ, что в свою очередь вызвало интерес к вопросу распространения и образования N-нитрозосоединений в окружающей нас среде.

N-нитрозосоединения образуются при реакции нитрита с алифатическими вторичными и третичными аминами, ароматическими аминами, N-алкилкарбаматами, аминокислотами и т.д. [1,2,3,4,5] (фиг. 1)



Фиг. 1. Образование нитрозаминов

Образование нитрозосоединений происходит при широком диапазоне pH как в сильнокислой, так и в нейтральной, и щелочной средах [I,5,6], но оптимальный pH ≈ 3 [I,7].

В присутствии карбонильных соединений нитрозирование имеет место в щелочной среде [6]. Следовательно, это не неожиданно, что нитрозамины обнаружены в пищевых продуктах.

Тресковые рыбы отличаются от других пищевых продуктов высоким содержанием диметиламина (ДМА) [9], например, свежая свинина содержит ДМА 80–200 мкг/кг [8,I0,II], а в свежей тресковой рыбе содержится ДМА 2000–I6000мкг/кг [8,II]. Кроме того, рыба содержит формальдегид до I5 мг/I00 г[I2].

На основе вышесказанного нами изучался синтез нитрозодиметиламина (НДМА).

Материалы и методы

Используемые химические реактивы имели чистоту ЧДА или ХЧ. При изучении синтеза НДМА исходили из раствора диметиламина (ДМА) с концентрацией 0,5 М, которого брали 5 мл. В качестве нитрозирующего агента использовали раствор нитрита натрия с концентрацией 2,0 М, количество которого изменялось в зависимости от условий опыта. В среду синтеза добавляли 5 мл $HClO_4$ (pH = I,0). Для стабилизации pH использовали фосфат-цитратный буфер в количестве I00 мл. Общий объем 200 мл.

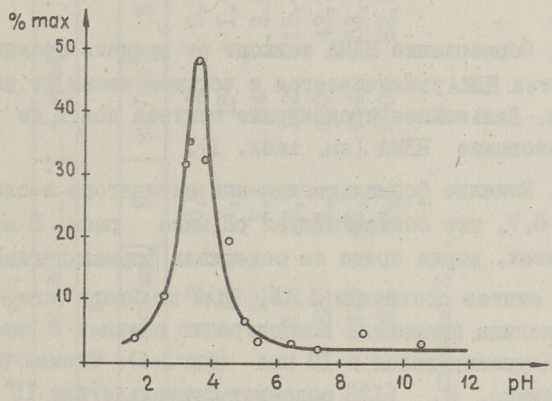
Синтез НДМА проводили в круглодонной колбе емкостью 500 мл, которая была снабжена мешалкой. Колбу помещали в водяной термостат.

Пробы для анализа отбирали соответственно плану опытов. Из пробы, в количестве 5 мл, НДМА экстрагировали метиленхлоридом. Метиленхлоридную фазу высушивали безводным Na_2SO_4 и объем раствора доводили до I0 мл.

Полученный раствор метиленхлорида использовали для колориметрического определения НДМА по методу Айзенбранда и Преуссмана [I3]. Для вычисления содержания НДМА в исследуемой пробе использовали калибровочную кривую, построенную по модельным веществам.

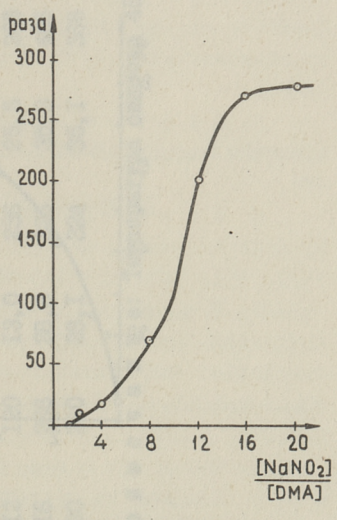
Результаты и обсуждение

I. При исследовании зависимости синтеза НДМА от pH среды выяснилось, что образование НДМА имеет резко выраженный pH оптимум. По нашим данным максимальный синтез НДМА имеет место при pH 3,2 до 3,8, что соответствует литературным данным [I].



Фиг. 2. Синтез НДМА в зависимости от pH среды: температура синтеза 45°С, время синтеза 2 часа

2. Синтез НДМА зависит от концентрации $NaNO_2$ (см. табл. I). Если условия синтеза: темп = 45°С, pH = = 3,4, молярная концентрация амина равна молярной концентрации нитрита натрия, то выход НДМА составляет лишь 0,2% от теоретически максимального. Если этот синтез НДМА принять за единицу, то зависимость синтеза НДМА при увеличении концентрации нитрата натрия имеет следующий вид (см. фиг. 3).



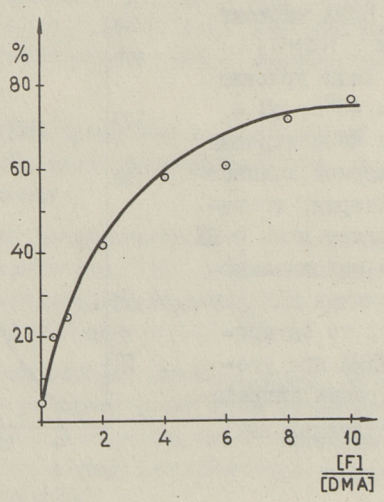
Фиг. 3. Увеличение синтеза НДМА в зависимости от относительной молярной концентрации нитрита натрия и диметиламина

$\frac{[NaNO_2]}{[ДМА]}$	I	2	4	8	I2	I6	20
синтез НДМА	I	I0	I7	70	200	270	280

Самый интенсивный синтез НДМА имеет место, если концентрация $NaNO_2$ превышает концентрацию ДМА от 8 до I2 раз.

3. Образование НДМА зависит от времени реакции синтеза. Синтез НДМА увеличивается к четырем часам от начала синтеза. Дальнейшее продолжение синтеза почти не влияет на образование НДМА (см. табл. I).

4. Влияние формальдегида как активатора исследовали при pH 6,7, что соответствует pH мяса рыбы. В контрольных опытах, когда среда не содержала формальдегида, максимальный синтез составлял 4,I%. Если молярная концентрация формальдегида превышала концентрацию амина в 2 раза, то синтез НДМА увеличивался в I0 раз (фиг. 4). Свежая рыба по данным Амано, К. [I2] содержит формальдегида I5 мг %. Такое содержание формальдегида может увеличить синтез НДМА в I5 раз.



Фиг. 4. Влияние относительной молярной концентрации формальдегида /Ф/ и ДМА на образование НДМА

Таблица I

Синтез НДМА в зависимости от относительной молярной концентрации амина и нитрита

(амин) / (нитрит)	Время синтеза											
	I5 минут		30 минут		I час		2 часа		4 часа		6 часов	
	нитрозодиметиламин											
	мкг/мл	%	мкг/мл	%	мкг/мл	%	мкг/мл	%	мкг/мл	%	мкг/мл	%
I:I	2	0,2	2	0,2	2	0,2	2	0,2	2	0,2	2	0,2
I:2	6	0,7	I0	I,I	I4	I,5	I4	I,5	I8	I,9	2,0	2,2
I:4	I8	I,9	20	2,2	24	2,6	26	2,8	24	2,6	34	3,7
I:8	46	5,0	78	8,4	I08	II,7	I24	I3,4	I42	I5,4	I44	I5,6
I:I2	I20	I3,0	236	25,5	266	28,8	320	34,6	400	43,3	4I6	45,0
I:I6	266	28,8	326	35,3	406	43,9	420	45,4	454	53,5	532	57,6
I:20	260	28,I	324	35,I	366	39,6	454	53,5	580	62,8	560	60,6

Примечание: Температура синтеза 45°С, pH синтеза 3,4.

Исследование образования нитрозаминов модельными веществами позволило выяснить оптимальные параметры синтеза, которые можно использовать для оценки образования НДМА при технологической переработке пищевых продуктов.

Литература

1. Mirvish, S.S. Formation of N-Nitroso compounds: chemistry, kinetics and in vivo occurrence.- "Toxicol. Appl. Pharmacol.", 1975, vol. 31, p. 325-351.

2. Lijinsky, W., Singer, G. Formation of nitrosamines from tertiary amines and nitrous acid. - "N-Nitroso Compounds in the Environment", IARC Scientific Publication, No 9, 1974.

3. Mirvish, S.S., Sams, J., Fan, T.Y., Tannenbaum, S.R. Kinetics of nitrosation of the amino acids proline, hydroxyproline, and sarcosine. "J.Nat. Cancer Inst.", 1973, vol. 51, p. 1833-1840.

4. Mirvish, S.S., Gold, B., Eagen, M. Kinetics of the nitrosation of aminopyrine to give dimethylnitrosamines. - "Z. Krebsforsch.", 1974, Band 82, S.259--268.

5. Lijinsky, W. Health problems associated with nitrites and nitrosamines. - "Ambio", 1976, vol. 5, p.67--72.

6. Keefer, L.K., Roller, P.P. N-Nitrosation by nitrite ion in neutral and basic medium. - "Science", 1973, vol. 181, p. 1245-1247.

7. Fan, T.Y., Tannenbaum, S.R. Factors influencing the rate of formation of nitrosomorpholine from morpholine and nitrite: acceleration by thiocyanate and other anions. - "J. Agr. Food Chem.", 1973, vol. 21, p. 237-240.

8. Kawamura, T., Sakai, K., Miyazawa, F. Studies on nitrosamines in foods /IV/. Distribution of secondary amines in foods. - "J. Fd. Hygenic Soc. Jap.", 1971, vol. 12. p. 192-197.

9. C a s t e l l, C.H., N e a l, W.E., D a l e, J. Comparison of changes in trimethylamine, dimethylamine and extractable protein in iced and frozen gadoid fillets. - "J. Fish. Res. Bd. Can.", 1973, vol. 30, p. 1246-1248.

10. P a t t e r s o n, R.L.S., M o t t r a m, D.S. The occurrence of volatile amines in uncured and cured pork meat and their possible role in nitrosamine formation in bacon. - "J. Sci. Fd. Agric.", 1974, vol. 25, p. 1419-1425.

11. R u i t e r, A. Determination of volatile amines and amine oxides in food products. - "Proc. Int. Symp. Nitrite Meat Prod., Zeist, Netherlands, 1973", Wageningen, 1974, p. 37-43.

12. A m a n o, K., Y a m a d a, K., B i t o, M. Detection and identification of formaldehyde in gadoid fish.- "Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.", 1963, vol. 29, p. 695-701.

13. E i s e n b r a n d, G., P r e u s s m a n n, R. Eine neue Methode zur kolorimetrischen Bestimmung von Nitrosaminen nach Spaltung der N-Nitrosogruppe mit Bromwasserstoff in Eisessig. - "Arzneim.-Forsch.", 1970, Jg. 20, S., 1513-1517.

K. Mägi, K. Kask

Formation of N-nitrosodimethylamine

Summary

Dimethylamine is a particularly interesting compound to study nitrozation because of a comparatively large content found in gadoid fishes.

Formation of N-nitrosodimethylamine depends on pH and relative concentration of precursors. The optimal pH occurs at 3,2-3,8. Formaldehyde is found to be an effective activator of nitrozation at the pH of fish meat.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 447 1978

УДК 664:546,49:543

Э.Р.Липре, Р.Э.Отт

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ РТУТИ В РЫБАХ

Ртуть попадает в окружающую среду разными способами: при производстве едкого натрия амальгамным методом, обжиге руды, горении топлива (нефть, уголь, брикет, дрова, светильный газ и др.) и т.д. В водоемы ртуть попадает со сточными водами, с атмосферными осадками и из донных отложений при помощи микроорганизмов. В водной среде ртуть аккумулируется в планктоне и рыбах, где (приблизительно 90%) превращается в ртутьорганические соединения. По данным Г.Вестёё (Westöö), большая часть из них сохраняется в виде метилртути [1].

Так как органические соединения ртути, и особенно метилртуть, более ядовитые, чем неорганическая ртуть, очень важно иметь методику определения концентрации ртутьорганических соединений. Очень важно выяснить долю ртутьорганических соединений в ртути, имеющейся в рыбах.

Для определения концентрации ртути в рыбах предложены различные методы. В данной работе определение проводилось методом атомной абсорбции.

Для этой цели был приспособлен спектрофотометр Specord UV VIS. Подробно эта методика определения описывалась ранее [2]. До определения концентрации ртути в рыбах пробы проходят специальную предварительную обработку. И здесь имеются разные способы. В настоящей работе использовалась в основном минерализация проб смесью концентрированных серной и азотной кислот [3].

Для определения органической ртути в рыбах сначала экстрагируют из пробы органическую часть бензолом или толуолом. Для дальнейшего определения имеются две возможности: хроматографически определяют отдельно метил-, этил-, фенилртуть и

др. [4] или же методом атомной абсорбции определяют суммарно все ртутьорганические соединения [5]. Но здесь следует учитывать, что органические растворители мешают измерению на приборе атомной абсорбции. Поэтому органическую часть надо перевести в водную фазу и перед измерением удалить малейшие остатки органического растворителя.

Ход определения

Определенную навеску (10–25 г, в зависимости от предложенной концентрации ртути) рыбы гомогенизируют с 50 мл дистиллированной воды и помещают в делительную воронку емкостью 500 мл, добавляют 15 мл концентрированной соляной кислоты и мешают. Затем добавляют 70,0 мл бензола, встряхивают сильно и отделяют органическую часть, которую центрифугируют для получения слоя бензола. В другую делительную воронку емкостью 60 мл пипетируют определенный объем из слоя бензола, который всасывают в пипетку при помощи вакуума. В делительную воронку добавляют 5,00 мл раствора цистеина. Смесь сильно встряхивают и отделяют водную фазу. Если фазы не отделяются, смесь центрифугируют. Далее определенный объем полученной водной фазы подвергают минерализации смесью концентрированных кислот и определяют концентрацию ртути методом атомной абсорбции. Важно перед атомной абсорбцией продувать раствор для отделения остатков бензола свободным от ртути N_2 или O_2, так как пары бензола, абсорбируя также длину волны 253,7 нм, мешают измерению на приборе атомной абсорбции.

При расчете концентрации органической ртути надо учитывать потери растворов. Например, добавляли бензола 70,0 мл, пипетировали чистого слоя 50,0 мл, добавляли раствора цистеина 5,00 мл, брали для определения 3,00 мл.

Расчет производится по формуле

$$X = \frac{P \cdot 70{,}0 \cdot 5{,}00}{Б \cdot Ц \cdot Н} 1000,$$

где X - концентрация органической ртути, в мкг $кг^{-1}$;

P – количество ртути в пробе, полученное при измерении, в мкг;

Б – полученный объем бензола, в мл;

Ц – полученный объем цистеина, в мл;

Н – навеска пробы, в г.

Полученные данные проведенных анализов некоторых рыб Балтийского моря приведены в таблице I.

Таблица I

Содержание общей и органической ртути в рыбах

Вид рыбы	Вес, г	Место вылова	Концентрация,		% орг. ртути
			общ. ртути, мкг	орг. ртути, мкг	
Щука (Esox lucius L.)	I200	Пярнуский залив	340	270	79,4
-"-	900 900	-"-	370	350	94,6
-"-	I500	-"-	I45	I20	82,8
-"-	2200	-"-	350	I65	47,I
Судак (Lucioperca lucioperca)	I000	-"-	I00	55	55,0
-"-	I000	-"-	90	70	77,8
Салака (Clupea harengus membras)		вблизи острова Найссаар	I00	70	70,0
-"-		-"-	60	20	33,3
-"-		-"-	35	20	57,I
-"-		-"-	I80	70	38,9

Из полученных данных следует, что содержание ртути в рыбах не превышает допускаемой Министерством здравоохранения СССР нормы, которая составляет в морской рыбе до 500 мкг $кг^{-I}$. Допускаемой нормы органической ртути в рыбах не установлено.

Исследовалась также методика У.Эббестада и др. [6], по которой возможно быстро и легко определять отдельно в одной пробе органическую и неорганическую ртуть. По этой методике в щелочном растворе с добавлением $SnCl_2$ определяют неорганическую часть ртути и после удаления этой части ртути из аппаратуры добавляют в тот же раствор $SnCl_2 + CdCl_2$ и

определяют концентрацию органической ртути. Принцип метода состоит в том, что смесь $SnCl_2+CdCl_2$ в щелочной среде - восстановитель более сильный, чем $SnCl_2$, и восстанавливает из ртутьорганических соединений Hg^{2+} до металлической ртути. Определение проводят методом атомной абсорбции. Ход определения является очень простым и быстрым, но в данной работе получились по этой методике в случае жирных проб колеблющиеся результаты.

Выводы

I. Органические соединения ртути более ядовиты, чем неорганические, поэтому определение органической ртути в рыбах имеет большое значение.

2. Изучена методика определения органических соединений ртути.

3. По мнению авторов, приведенная методика, по сравнению с методикой Г. Вестёэ, более быстрая, так как отдельных операций меньше, и более точная из-за большого количества вещества, взятого для измерения.

4. Органическая часть ртути составляет из общей ртути в исследованных рыбах приблизительно 50-90%.

5. Содержание общей ртути в исследованных рыбах Балтийского моря не превышало допускаемой Министерством здравоохранения СССР нормы, которая составляет в морской рыбе до 500 мкг $кг^{-I}$.

Литература

I. W e s t ö ö, G. Determination of methyl mercury compounds in foodstuffs: I. Methyl mercury compounds in fish, identification and determination. Acta Chem. Scand., 1966, 20, pp. 2131-2137.

2. В е л л е н д Э.Р., О т т Р.Э. Определение содержания микроколичеств ртути на спектрофотометре Specord UV Vis. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", I975, № 377, с. 4I-45.

3. О т т Р.Э., К а с к К.А., В е л л е н д Э.Р. Определение ртути в биологических материалах. - "Тр. Тал-

линск. политехн. ин-та", 1974, № 367, с. 115-118.

4. Methyl mercury in fish. Stockholm, 1971, pp. 38-39.

5. B i s o g n i, J.J., L a w r e n c e, A.W. Determination of submicrogram quantities of monomethyl mercury in aquatic samples. "Environ.Sci. Tecnol.", 1974, vol.8, 9, pp. 850-852.

6. E b b e s t a d, U., G u n d e r s e n, N., T o r g r i m s e n, T. A simple method for the determination of inorganic mercury and methylmercury in biological samples by flameless atomic absorption. "Atom. Absorpt. Newslett.", 1975, vol. 14, 6, pp. 142-144.

E. Lipre, R. Ott

Determination of Organic Mercury in Fish

Summary

A method of the determination of organic mercury in fish is described.

Organic Hg compounds are separated from inorganic mercury by benzene extraction. The extracted organic mercury is then analyzed by a flameless atomic absorption procedure.

The total and organic mercury content of several fish of the Baltic Sea have been analyzed by this method.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 447 1978

УДК 664:546.49:543

Э.Р.Липре

О ВЛИЯНИИ КУЛИНАРНОЙ ОБРАБОТКИ НА СОДЕРЖАНИЕ РТУТИ В РЫБАХ

Рыба является одним из важнейших источников белкового питания человека. Химический состав и пищевая ценность рыбы зависят от ее вида, возраста, пола, физиологического состояния, а также условий обитания (гидрологического режима и кормности водоема).

В двадцатом веке имеет место некоторое накопление ртути в окружающей среде, в том числе и в водной среде. Рыбы обладают способностью концентрировать соединения ртути, коэффициент распределения в системе вода/рыба в пределах I:I000 до 3000 и в системе рыба-ихтиофаг, в том числе и человек, порядка I:I0 [I]. Вследствие попадания больших количеств ртути в организм человека возникают глубокие нарушения, ионы ртути реагируют с SH-группами белков и от этого страдают тиоловые энзимы. Ртуть повреждает главным образом мозг и способна проникать в плод [2].

Поэтому определение концентрации ртути в пищевых продуктах и особенно в рыбах, также прослеживание влияния кулинарной обработки на содержание ртути в рыбах имеют большое значение с точки зрения здравоохранения.

Материалы и методы

В настоящей работе использованы пресноводные рыбы – щука (Esox lucius L.) и судак (Lucioperca lucioperca), выловленные в основном из Пярнуского залива, и окунь (Perca fluviatilis), выловленный из озера Выртсъярв.

Рыба поступала главным образом в замороженном виде. До проведения анализов хранили рыбу при температуре -I8°C

две недели. Размораживание осуществлялось с соблюдением общих принципов.

Разделка рыб проводилась с учетом технологических инструкций. Для анализов использовали только съедобную часть рыбы.

В сырье определяли содержание влаги, азотистых веществ, жира, минеральных веществ общеизвестными методами [3,4].

Способами тепловой кулинарной обработки выбраны более распространенные методы - жарение, варка основным способом, варка припусканием, запекание [5].

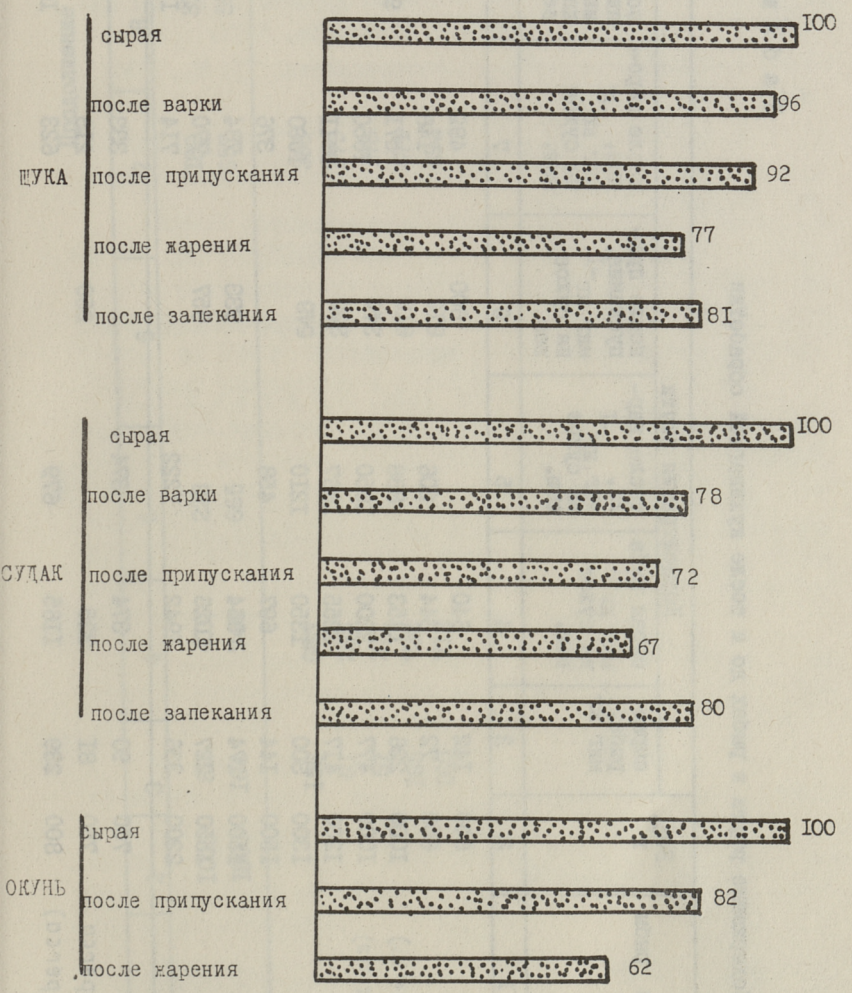
В рыбах до и после тепловой кулинарной обработки определяли общее содержание ртути методом атомной абсорбции [6].

Результаты и обсуждение

Изучали влияние тепловой кулинарной обработки на содержание ртути в рыбах. Некоторые результаты из этих анализов приведены в таблице I. Из данных видно, что тепловая кулинарная обработка уменьшает содержание ртути в рыбах. Уменьшение концентрации ртути после тепловой кулинарной обработки хорошо видно на диаграммах (фиг. I). В различных рыбах это изменение немного отличается, в среднем остается от первоначальной концентрации ртути после варки основным способом 78-96%, после варки припусканием - 72-92%, после жарения 62-77%, после запекания приблизительно 80%.

Продолжительность тепловой обработки была I0 минут.

Для применения рыбы имеются некоторые рекомендации. Например, Э. Хясянен [7] советует рыбу, которая содержит в сыром виде ртути более I000 мкг $кг^{-I}$, для питания людей не употреблять. Рыба, которая содержит ртути в сыром виде 500 -I000 мкг $кг^{-I}$, можно употреблять I-2 раза в неделю. Концентрация ртути в рыбной продукции не должна превышать 500 мкг $кг^{-I}$. Допускаемая Министерством здравоохранения СССР норма составляет в морской и океанской рыбе и в рыбной кулинарии из той рыбы 500 мкг $кг^{-I}$.



Фиг. 1. Концентрация ртути в рыбах после кулинарной обработки. в % .

Таблица I

Содержание ртути в рыбах до и после кулинарной обработки

Виды рыбы	Вес, г	Концентрация ртути					
		сырая рыба, мкг кг$^{-1}$	сырая рыба мкг кг$^{-1}$ на сухое вещ.	после варки, мкг кг$^{-1}$ на сухое вещ.	после припускания, мкг кг$^{-1}$ на сухое вещ.	после жарения, мкг кг$^{-1}$ на сухое вещ.	после запекания мкг кг$^{-1}$ на сухое вещ.
I	2	3	4	5	6	7	8
Щука	600	I42	640		600	492	
(Esox	600	72	344	206		I48	
lucius L.)	I000	226	I453	888		57I	999
	I000	477	2200	I850		I550	
	I200	4I7	2255	1867		I8II	
	I300	300	I350	I2I0		I090	
	I500	I44	697	458		376	
	I500	I74	964		933	784	
	I550	227	I026		957	770	
	2200	336	I942	I222		7I4	I047
Судак	700	90	374	374		333	354
(Lucioperca	750	8I	325		250	2I5	
lucioperca)	800	239	II65	679		623	I022

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8
	I000	86	4I0	223		I89	375
	I800	I64	740	665		657	592
Окунь (Perca fluviatilis)		I56	683		548	398	
		6I	295		255	I79	
		57	272		244	I78	
		I65	734		6I3	479	
		I60	7I2		6I6	492	

Литература

I. Birke, G., Johnels, A.G., Plantin, L.-O., Sjöstrand, B., Skerfving, S., Westermark, T. Studies on humans exposed to methyl mercury through fish consumption. Stockholm, 1972.

2. Вредные вещества в промышленности. II. М., "Химия", 1971, с. 376-380.

3. Бородина З.В., Гримм А.И., Данилов М.М. и др. Исследование продовольственных товаров. М., "Экономика", 1970.

4. Бурштейн А.И. Методы исследования пищевых продуктов. Киев, Медиздат, 1963.

5. Лобанов Д.М. Технология приготовления пищи. М., Госторгиздат, 1960, с. 8-12.

6. Отт Р.Э., Каск К.А., Велленд Э.Р. Определение ртути в биологических материалах. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1974, № 367.

7. Häsanen, E. Elohopea ympäristöongelmana Suomessa. Eripainos Ympäristö ja Terveys-lehtestä n.o. 7/75.

E. Lipre

The Effect of the Culinary Treatment on Mercury in Fish

Summary

The effect of the hot culinary treatment on the mercury content in fish was investigated. It was found that the mercury content was diminished by the treatment (boiling, stewing, frying, broiling).

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
№ 447 1978

УДК 642.09

А.Ю.-А. Виркус, М.В.Ээсмаа

О СОСТАВЛЕНИИ РАЦИОНАЛЬНЫХ МЕНЮ ПИТАНИЯ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП НАСЕЛЕНИЯ

Хорошо организованное питание имеет очень большое значение при сохранении здоровья и трудоспособности трудящихся. Из статистических данных следует, что при отличной организации питания рабочих производительность труда увеличилась на 10% и одновременно заболеваемость различными болезнями уменьшилась в 1,5-2 раза.

Одной из главных задач в данный момент является окончательное внедрение комплексных обедов в рабочие столовые. Только с использованием комплексных обедов можно обеспечить более или менее нормальное, соответствующее рациональному, питание. Более того, внедрение комплексных обедов значительно сокращает время на получение пищи и одновременно повышается качество выпускаемой продукции.

В данной работе исследовалась обстановка питания на четырех предприятиях легкой промышленности г.Таллина: "Марат", "Балтика", "Балтийская мануфактура" и "Пунане Койт".

На этих предприятиях основную часть рабочих (90-95%) составляют женщины. Это обстоятельство и необходимо учитывать при составлении обеденных меню. Но практически это нигде не учитывалось и обеденные меню были такими же, как на предприятиях машиностроения, где еще преобладает тяжелый физический труд.

Мало было в меню блюд из творога и овощей, очень скромным был выбор салатов. Эти недостатки очень легко устранить, если применить обеденные меню, соответствующие требованиям рационального питания. Кроме того, применение таких меню особенно целесообразно в случае, когда контингент питающих является однородным.

При составлении обеденных меню исходили из положения, что обед должен составлять 40–45% от дневного рациона. При этом за основу принимали физиологические нормы питания, предусмотренные для женщин, занимающихся легким физическим трудом.

Меню составляли двух- и трехблюдными. При этом двухблюдный комплект был составлен из I и II блюда. Возможны и другие варианты – I и сладкое и II и сладкое блюдо.

Как в двух-, так и в трехблюдных комплектах объемы отдельных блюд были следующие – суп – 250 г, II блюдо вместе с гарниром и салатом 225 – 280 г., в том числе гарнир 80 – 100 г и салат 30 г и сладкое 100 – 200 г.

При составлении комплектов особое внимание уделяли тому, чтобы содержание питательных веществ в конкретном комплекте отличалось от среднего значения не более чем на 10%. Очень важно, чтобы блюда, входящие в комплект, отличались друг от друга по содержанию пищевых продуктов, по технологии приготовления и по вкусу, но подходили бы друг другу по содержанию питательных веществ.

Исследовалась также структура питания студентов ТПИ, используя при этом анкетно-весовую методику института питания АМН СССР. Исследования проводились в весеннем и осеннем периодах. Выяснилось, что по содержанию жиров, углеводов, минеральных веществ и большинства витаминов дневные рационы более или менее соответствуют физиологическим нормам питания (85–108% от нормы), но во всех случаях имелся дефицит в белках (обеспеченность от 65 до 85% от нормы). В то же время белки являются для студентов очень важным компонентом пищи и постоянная недостаточность белков может привести к ослаблению нервной системы.

Результаты этих исследований были учтены при составлении примерных меню комплексных обедов. При составлении меню старались по возможности увеличить содержание белков, для чего были разработаны специальные, обогащенные молочными белками блюда. Эти блюда получили при дегустации высокую оценку и их можно рекомендовать для питания кроме студентов также школьников и рабочих, занятых легким физическим трудом.

A. Virkus, M. Eesmaa

On Composing Rational Menus for Different Groups of Population

Summary

In the present work the use of fixed price menus in catering establishments for workers and students is treated. Foundations for composing the fixed price menus and main requirements have been given. Example menus have been worked out.

Содержание

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Труды ТПИ, № 447
ВОПРОСЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ
Технология пищевых продуктов У11
Редактор М. Креэн. Техн. ред. Л. Лоопер
Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 18 янв. 1978 года
Подписано к печати 12 сент. 1978 года. Бумага 60x90/16
Печ. л. 6,5+0,5 прилож. Уч.-изд. л. 5,15
Тираж 300. МВ-06377
Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9. Зак. № 770

Ц е н а 80 коп.

TALLINNA POLUTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

№ 447 1978

УДК 663.664

СБОРНИК СТАТЕЙ

ВОПРОСЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

(Технология пищевых продуктов)

УДК 664.8/.9.002.237

Пищевая ценность детских и обеденных консервов

Каск К.А., Кульдмяэ Л.А., Вескус Т.Р. "Труды Таллинского политехнического института", 1978, № 447, с. 3-10.

Исследовали пищевую ценность 10 видов детских и 15 видов обеденных консервов Тартуского консервного завода.

Из детских консервов 2 вида имели высокую энергетическую ценность и содержание белков и могут успешно быть применены при составлении сбалансированных меню для младенцев. В остальных консервах детского питания главными энергетическими питательными веществами были углеводы, которые могут быть рекомендованы в меню малышей как дополнительные пищевые продукты. При консервировании целесообразно в консервы добавлять аскорбиновую кислоту.

Химический состав у многих обеденных консервов неоднородный, содержание жира в них высокое и они не соответствуют представлениям о рациональном питании.

Необходимо разрабатывать новые рецептуры консервов, которые соответствовали бы современным требованиям, предъявленным к мясо-овощным консервам.

Таблиц 2, библ. наименований 10.

УДК 664.84.036.2

Разработка режимов стерилизации для консервов "Морковь натуральная, "Свекла натуральная", "Горох тушеный с языком", "Бобы тушеные со свининой". Канн А.Г., Лиеберт Т.Л., Мандель В.А., Суортхаль А.А. "Труды Таллинского политехнического института", 1978, № 447, с. 11-25.

Изучалась термоустойчивость тест-культуры Cl. sporogenes 25 в буферном растворе и в вытяжках изучаемых консервов. Определяли показатели термоустойчивости Д и Z, требуемые и фактические летальности процессов стерилизации, проводили лабораторную и промышленную проверку разработанных режимов стерилизации.

Таблиц - 2, фигур - 12, библ. наименований - 8.

УДК 664.84.036.7

Уточнение режимов стерилизации клюквенно-овощных салатов. Лиеберт Т.Л., Канн А.Г., Мандель В.А., Майсте М.А., Урбла Т.А. "Труды Таллинского политехнического института". 1978, № 447, с. 27-33.

Расшифровка действующих режимов стерилизации консервов "Фантазия" и "Клюквенно-овощной солат" $\frac{20-20-20}{100^{\circ}C}$ для банки СКО 83-1 показала, что фактическая летальность стерилизации не соответствует требуемой. В лабораторных условиях разработаны новые режимы стерилизации для консервов "Фантазия" $\frac{20-15-20}{100^{\circ}C}$ и "Клюквенно-овощной салат" $\frac{20-25-20}{100^{\circ}C}$ при температуре расфасовки 70°С, которые рекомендованы для внедрения.

Фигур 5, библ. наименований - 3.

УДК 664.84.036.2

Исследование режимов стерилизации "Овощного салата". Лиеберт Т.Л., Мандель В.А. "Труды Таллинского политехнического института", 1978, № 447, с. 35-39.

На основании проведенных исследований можно рекомендовать для внедрения в промышленность следующие режимы стери-

лизации "Овощного салата" в банках СКО 83-I:

$\frac{25-25-25}{100^{o}C}$ I,2 - I,5 10^{5} н/м^{2},

$\frac{30-5-20}{110^{o}C}$ 2,0 10^{5} н/м^{2}.

Рекомендуемая активная кислотность консервов pH 3,8-3,9.

Фигур - 3, библ. наименований - 3.

УДК 664.014+6375:547.414+547.414

Сравнительная оценка различных методов определения N-нитрозаминов. Канн Ю.М., Таутс О.В. "Труды Таллинского политехнического института", 1978, № 447, с.41-44.

В работе сравниваются различные методы определения летучих N-нитрозаминов в экстрактах пищевых продуктов. При микрокулонометрическом, хемилюминесцентном и масс-спектрометрическом определении N-нитрозаминов отмечается высокая корреляция между полученными данными.

Таблиц - I, библ. наименований - 5.

УДК 664.014:547.231

Модификация суммарного определения N-нитрозаминов. Таутс О.В., Канарик К.Э. "Труды Таллинского политехнического института", 1978, № 447, с. 45-48.

В работе предлагается простой метод суммарного колориметрического определения N-нитрозаминов. Метод основывается на разложении N-нитрозамина бромистоводородной кислотой, вытеснением продукта реакции инертным газом в реактив Грисса и определением образующейся азокраски при 536 нм. Метод позволяет определять N-нитрозамины без мешающего фона, чувствительность метода 15 мкг/кг.

Фигур - 2, библ. наименований 3.

УДК 547.231.061+543.4.06:547.231

Анализ N-нитрозаминов анализатором термической энергии. Таутс О.В., Калве Р.Э. "Труды Таллинского политехнического института", 1978, № 447, с. 49-56.

Описан принцип действия нового анализатора N-нитрозаминов - анализатора термической энергии "ТЕА-502". Изложены оптимальные рабочие параметры анализатора. Сочетанием анализатора с газовым хроматографом проведено раздельное определение смеси N-нитрозаминов.

Таблиц - 1, фигур - 5, библ. наименований - 5.

УДК 664.014:547.231

О содержании N-нитрозаминов в пищевых продуктах. Таутс О.В., Лойгом У.О. "Труды Таллинского политехнического института", 1978, № 447, с. 57-60.

В статье рассмотрен вопрос о содержании канцерогенных N-нитровосоединений в пищевых продуктах. Анализировали рыбные консервы, в основном консервы в масле, а также вареные и копченые колбасы. Для определения НА использовали анализатор термической энергии. Исследуемые продукты содержали нитрозодиметиламин от 0 до 0,5 мкг/кг.

Таблиц - 2, библ. наименований - 7.

УДК 664.014:546.172.6-31

Определение окиси азота микрокулонометрическим детектором КДС-41. Калве Р.Э., Канн Ю.М., Холлер У.Х. "Труды Таллинского политехнического института", 1978, № 447, с. 61-65.

Рассматривается новый метод анализа окислов азота в технологическом дыме. По точности и чувствительности метод не уступает другим методам.

Таблиц - 1, фигур - 2, библ. наименований - 4.

УДК 664.642.2:547.23I

Об образовании нитрозодиметиламина в ржано-пшеничной закваске. Уйбу Я.А., Икарт Э.И., Пальмисте П.В., Канн А.Г. "Труды Таллинского политехнического института", 1978, № 447, с. 67-7I.

Исследовалось содержание нитрозодиметиламина (НДМА) в свежей ржано-пшеничной закваске и после инкубирования ее в термостате при наличии KNO_3 и диметиламина солянокислого.

В свежей закваске НДМА содержался в количество от 0,20 до 0,76 мкг/кг. Добавление в среду KNO_3 и диметиламина солянокислого способствовало повышению содержания НДМА в одном случае из четырех. Обсуждается роль микроорганизмов в процессе образования НДМА в закваске.

Таблиц - I, библ. наименований - 5.

УДК 664.95I.0I4+637.56 :547.4I5

Определение летучих аминов в рыбных продуктах. Мяги К.К., Каск К.А. "Труды Таллинского политехнического института", 1978, № 447, с. 73-77.

Надо учитывать, что есть более ста нитрозировавших вторичных и третичных аминосоединений, действию которых человек подвержен.

Рыбные продукты содержат диметиламина и триметиламина относительно в высоких количествах.

Результаты экспериментальных опытов на содержание диметиламина и триметиламина в свежих и термически обработанных рыбных продуктах приведены в настоящей статье.

Таблиц - 3, библ. наименований - 8.

УДК 664.014:547.415

Изучение синтеза N-нитрозодиметиламина. Мяги К.К. Каск К.А. "Труды Таллинского политехнического института", 1978, № 447, с. 79-85.

Диметиламин является интересным веществом для изучения нитрозирования из-за сравнительно высокого содержания его в тресковых рыбах.

Образование N-нитрозодиметиламина зависит от pH и от относительной концентрации прекурсоров. Оптимальная pH 3,2-3,8. Формальдегид является эффективным активатором нитрозирования при pH мяса у рыбы.

Таблиц - 1, фигур - 4, библ. наименований - 13.

УДК 664.546.49:543

Об определении концентрации органической ртути в рыбах. Липре Э.Р., Отт Р.Э. "Труды Таллинского политехнического института", 1978, № 447, с. 87-91.

Органические соединения ртути более ядовитые, чем неорганические соединения, поэтому важно иметь методику определения ртутьорганических соединений. Изучена методика, по которой органическую ртуть экстрагируют бензолом, переводят в водную фазу и определяют атомной абсорбцией. По мнению авторов метод более быстрый и более точный по сравнению с методом Г.Вестёё. Приведены данные анализов некоторых рыб Балтийского моря по содержанию общей и органической ртути.

В статье содержится таблиц - 6, библ. наименований - 6.

УДК 664.546.49:543

О влиянии кулинарной обработки на содержание ртути в рыбах. Липре Э.Р. "Труды Таллинского политехнического института", 1978, № 447 с. 93-98.

Рыбы обладают способностью концентрировать соединения ртути, они могут содержать до 3000 раз больше, чем ее со-

держится в окружающей воде, Вместе с рыбой ртуть попадает и в организм человека.

Тепловая кулинарная обработка влияет на содержание ртути в рыбах.

В различных рыбах осталось от первоначальной концентрации ртути после жарения 62-77%, после варки основным способом - 78-96%, после варки припусканием - 72-92% и после запекания - 80%.

Таблиц - I, фигур - I, библ. наименований 7.

УДК 642.09

О составлении рациональных меню питания для различных групп населения. Виркус А.Ю.-А., Ээсмаа М.В. "Труды Таллинского политехнического института", 1978, № 447, с. 99-101.

Использование комплексных обедов дает возможность обеспечить нормальное, соответствующее рациональному питание. В данной работе рассматриваются вопросы, связанные с составлением рациональных меню питания для рабочих легкой промышленности и студентов Таллинского политехнического института. Разработаны специальные, обогащенные молочными белками блюда.

Цена 80 коп.