

Ep. 6.7
537

TALLINNA
POLÛTEHNILISE INSTITUUDI
TOIMETISED

537

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА

ISSN 0136-3549

0203-9788

TPI
'82

ВОПРОСЫ ПОВЫШЕНИЯ
КАЧЕСТВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ



Ep. 6.7

537

**ТРИ
'82**

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 663 / 664



ВОПРОСЫ
ПОВЫШЕНИЯ
КАЧЕСТВА
ПИЩЕВЫХ
ПРОДУКТОВ

Технология пищевых продуктов 1X

Таллин 1982



Таллинский политехнический институт

Труды ТПИ № 537

ВОПРОСЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Технология пищевых продуктов 1X

Редактор М. Креэн. Техн. редактор В. Ранник

Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 21.05.82

Подписано к печати 21.12.82. Бумага 60x90/16

Печ. л. 9,25 + 0,75 приложение. Уч.-изд. л. 8,2. Тир. 300

МВ-07336. Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9. Зак. № 551

Цена 1 руб. 25 коп.



Таллинский политехнический институт, 1982

Т.Л. Лиеберт, В.А. Мандел,
К.К. Мяги, А.А. Трейманн

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИГУЛЕВСКОГО ПИВА ПРИ РАЗНЫХ СПОСОБАХ БРОЖЕНИЯ

Ускоренные процессы брожения и созревания пива отличаются от традиционных по ряду технологических параметров. Главное брожение по классической технологии характеризуется сильной аэрацией, низкой или средней нормой введения семенных дрожжей, невысокой температурой. При ускоренных способах главное брожение обычно ведут при умеренной аэрации, высокой норме введения семенных дрожжей и повышенной температуре [1, 2].

Однако существующие ускоренные методы проведения брожения различаются между собой температурой брожения, нормой введения дрожжей, методами аэрации и другими факторами [3, 4].

Целью нашей работы являлось сравнительное изучение процесса брожения пивного сусла в универсальных танках и по классическому методу по принятой на Сакусском экспериментальном пивоваренном заводе технологии.

Материалы и методы

На Сакусском экспериментальном пивоваренном заводе вырабатывается пиво сорта Жигулевское по классическому методу и в универсальных танках вместимостью 220 м³. Для получения Жигулевского пива сусло готовится из солода, ячменной муки и сахара в соотношениях 85, 10 и 5 %. Осветление холодного сусла проводится путем флотации. Брожение проводится дрожжами *Saccharomyces carlsbergensis* расы II. В отличие от принятой в СССР технологии, где брожение проводится при 12–13 °С, на Сакусском экспериментальном пиво-

варенном заводе брожение в унитанках проводится при температуре не выше 10 °С.

Значения основных параметров ведения брожения в унитанке следующие: начальная температура 7 °С, максимальная температура 10 °С, время главного брожения 4-5 суток и всего процесса 14 суток.

При классической технологии главное брожение ведут при 7-9,5 °С 6-7 суток, длительность всего цикла 28 суток.

Во время всего технологического цикла проводили анализы бродящей среды. Видимый и действительный экстракт, видимую и действительную степень сбраживания, цветность, рН, титруемую кислотность, вязкость, содержание алкоголя и полифенолов определяли общепринятыми методами [5].

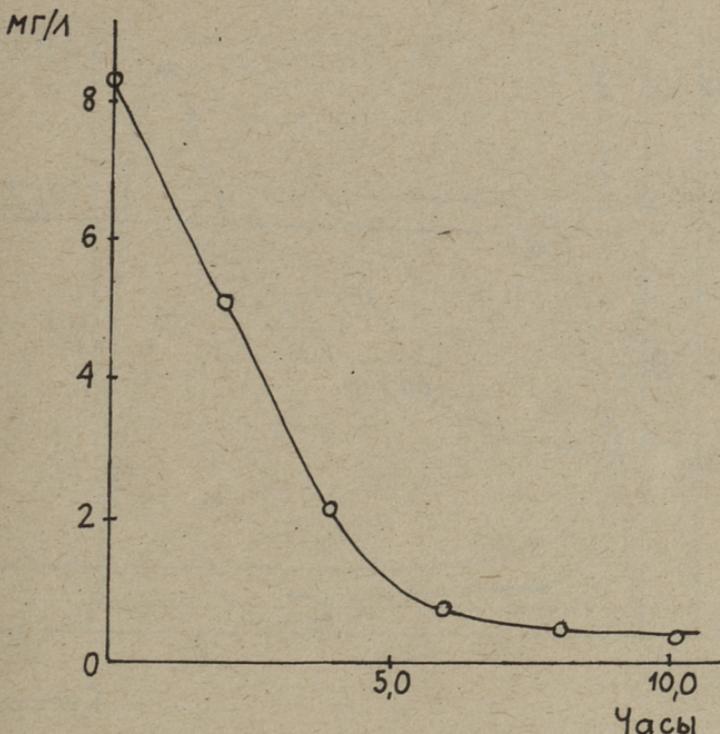
В пиве по ходу брожения определяли содержание альдегидов бисульфидным методом, диацетила с о-дифениламином и высших спиртов методом Укр. НИИ ПШ-а [5]. Аминный азот определяли нингидриновым методом Европейской пивоваренной конвенции [6].

Результаты и обсуждение

Охмеленное сусло сорта Жигулевское имело следующие показатели:

концентрация начального сусла, %	10,9
конечная степень сбраживания, %	78,1-83,4
рН	5,31-5,58
цветность, мл 0,1 н J ₂ /100 мл	0,9-1,1
титруемая кислотность, мл 1 н NaOH/100 мл	1,7-2,1
мальтоза, %	6,91-7,98
аминный азот, мг/100 мл	23,3-25,6
ацетальдегид, мг/100 мл	0,18-0,45
полифенолы, мл/л	177-200

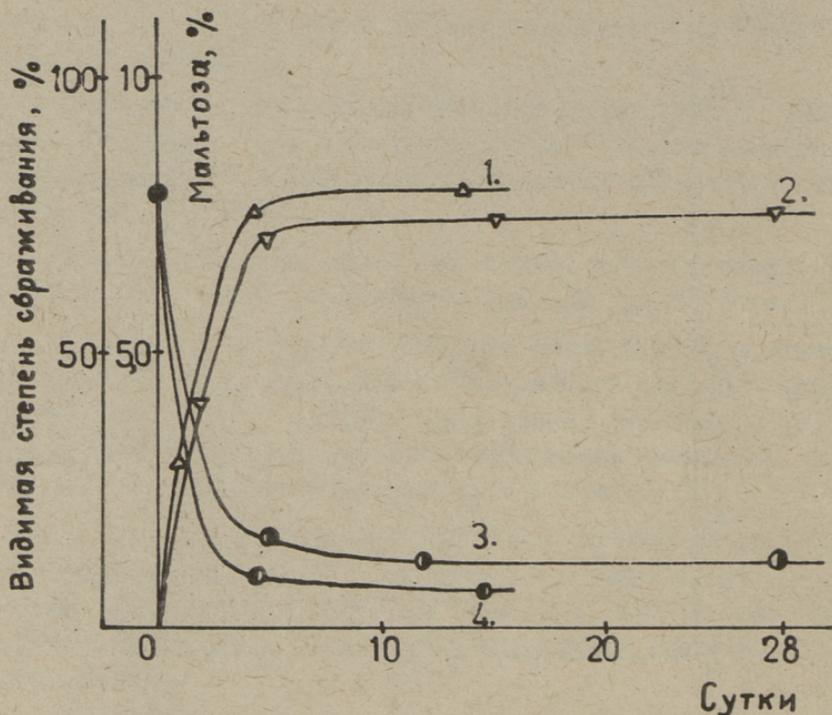
Сусло подавали в чаны предварительного брожения, аэрировали до 10-12 мл O₂/л и добавляли дрожжи в количестве 0,7 л/г. В течение 10 часов брожения содержание растворенного кислорода падало до 0,5 мг O₂/л (фиг. 1) и частично сброженное сусло передавали в танки брожения. Унитанки заполняли 6-7 варками.



Фиг. 1. Изменение содержания кислорода в сусле при предварительном брожении.

Процесс брожения характеризовали изменением видимой степени сбраживания, уменьшением мальтозы и приростом этанола (фиг. 2, 5). Как в унитанках, так и по классическому методу главное брожение протекало интенсивно. Молодое пиво в унитанке и по классическому методу имело видимую степень сбраживания около 75 %. Однако слишком быстро сброженное пиво имеет часто пустой вкус и малую ароматность [1].

Ускоренный процесс сбраживания ведет к повышенному образованию вицинальных дикетонов. Так в унитанке количество диацетила интенсивно нарастало в течение 2 суток брожения, затем его рост замедлялся, а начиная с третьих суток снижался (фиг. 3). Можно предположить, что в конечных фазах главного брожения дальнейшее превращение диацетила преобладает над его синтезом.

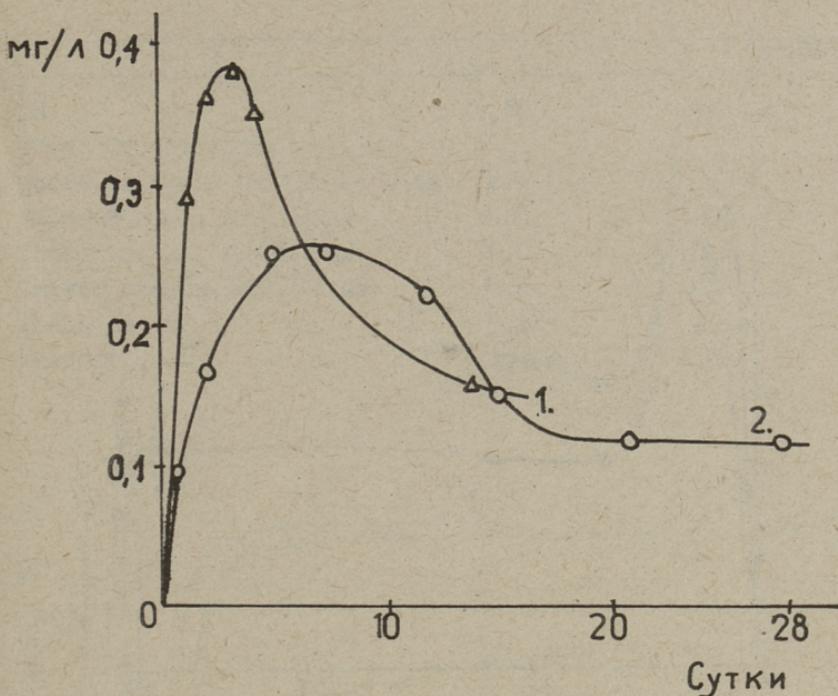


Фиг. 2. Изменение видимой степени сбраживания (1, 2) и мальтозы (3, 4) при разных методах брожения: 1, 3 - брожение в унитанке, 2, 4 - брожение по классическому методу.

По классическому методу содержание диацетила возрастало более медленно, достигало максимума в конце главного брожения, а затем начинало падать. Готовое пиво, полученное по классическому методу и в унитанках, содержало 0,12 - 0,15 мг/л диацетила.

Чрезмерное образование вицинальных дикетонов может быть обусловлено пересыщением сброженного сусла кислородом. Слишком длительное наполнение танка тоже ведет к повышенному образованию диацетила [1, 7]. По данным ВНИИПБПа пиво сорта Жигулевское содержит в среднем 0,66 мг/л диацетила [5]. Многие ученые считают, что содержание диацетила в пиве не должно превышать 0,2 мг/л [1, 8, 9].

В Советском Союзе используется для определения диацетила в пиве метод Вестерфельда [5], который дает завышенные и не пропорциональные истинным содержаниям диацетила значения [10].

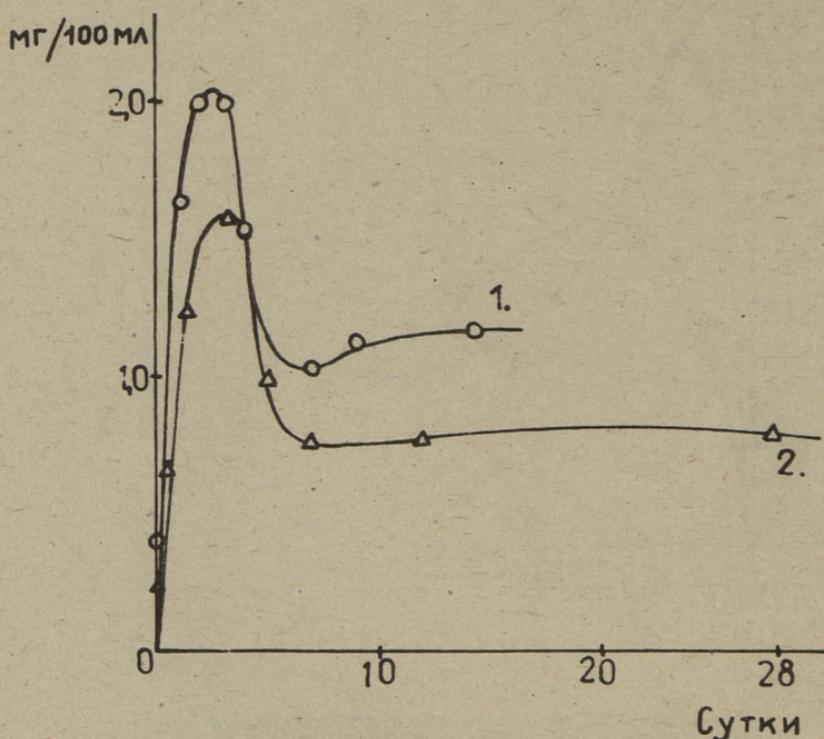


Фиг. 3. Динамика изменения диацетила при разных методах брожения:
 1 - брожение в унитанке,
 2 - брожение по классическому методу.

Альдегиды возникают в процессе главного брожения, а во время дображивания исчезают. Количество ацетальдегида в разных сортах пива колеблется в пределах 1,0-3,5 мг/100 мл [I, II]. В наших опытах максимальное содержание альдегидов наблюдается при классическом методе на четвертые сутки, а в унитанках на вторые-третьи сутки (фиг. 4). После этого количество альдегидов резко уменьшалось, а через 8 суток мало изменялось. Пиво, изготовленное классическим методом, характеризуется более низким содержанием альдегидов.

Высшие спирты оказывают большое влияние на вкус и аромат пива. Порог ощущения сивушного масла 10 мг/100 мл [2].

На фиг. 5 приведена динамика накопления этанола и высших спиртов в бродящей среде. Хотя нет существенной разницы в содержании этанола в пиве, полученном в унитанке и по классическому методу, готовое пиво, полученное последним методом, содержит в 2 раза больше сивушного масла, чем в унитанке полученное пиво.



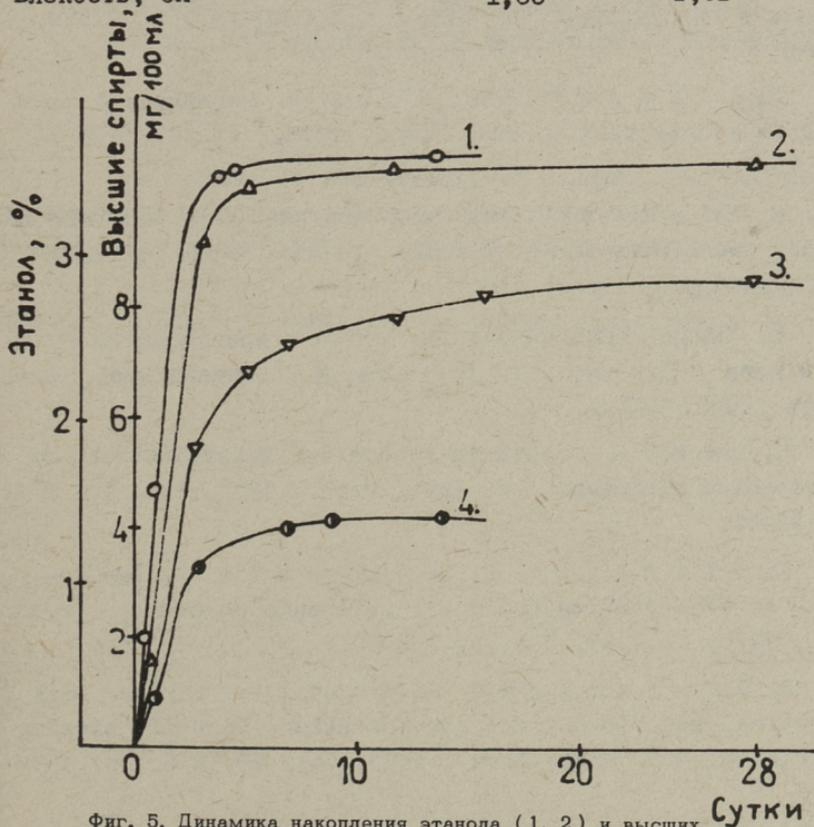
Фиг. 4. Динамика изменения ацетальдегида при разных методах брожения:
 1 - брожение в унитанке,
 2 - брожение по классическому методу.

Т а б л и ц а I

Показатели готового пива

Показатели	Пиво, полученное	
	по классическому методу	в унитанках
I	2	3
Видимый экстракт, %	2,48	2,15
Действительный экстракт, %	4,10	3,92
Этанол, %	3,55	3,68
Концентрация начального сусла, %	10,80	10,80
Видимая степень сбраживания, %	77,43	80,07
Конечная степень сбраживания, %	78-83	78-83
Действительная степень сбраживания, %	62,69	63,67
Цветность, мл 0,1 н раствора J ₂ в 100 мл воды	0,9	1,0

	1	2	3
pH		4,40	4,25
Общая кислотность, мл I н раствора NaOH на 100 мл пива		2,1	2,2
Аминный азот, мг/100 мл		14,3	10,4
Ацетальдегид, мг/100 мл		9,0	12,1
Высшие спирты, мг/100 мл		8,5	4,2
Диацетил, мг/л		0,12	0,15
Вязкость, сП		1,65	1,61



Фиг. 5. Динамика накопления этанола (1, 2) и высших спиртов (3, 4) в бродящей среде при разных методах брожения:

1, 4 — брожение в унитанке,

2, 3 — брожение по классическому методу.

Показатели готового пива приведены в таблице I. В унитанках полученное пиво характеризуется более глубоким вы-
бродом, что хорошо соответствует литературным данным [1]. Содержание диацетила в готовом пиве по обоим методам

брожения было низкое. Можно сказать, что в универсальных танках полученное пиво по своим свойствам не уступает пиву, полученному по классическому методу.

Л и т е р а т у р а

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

2. Ж в и р б л я н с к а я А.Ю., И с а е в а В.С. Дрожжи в пивоварении. М., Пищевая промышленность, 1979. 245 с.

3. L i n d v a y J.H., R o b e H. Ferment and age beer in single tank. - Food Proc., 1976, vol. 37, N 3, pp. 78-79.

4. K l e b e r W. Zur Vergärung der Würze und zur Lagerung des Bieres in Grosstanks. - Brauwelt, Jg. 111, N 71, S. 1591-1633.

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

6. The EBC - ninhydrin method for determination of alpha amino nitrogen. - J. Inst. Brew., 1973, vol. 70, N 1, pp. 37-41.

7. G j e r t s e n P., S c h a u b o e A. By-products of fermentation and their influence on beer. - Brewers Dig., 1974, vol. 49, N 1, pp. 52-60.

8. W a i n w r i g h t R. Diacetyl - a review. Part I: analytical and biochemical consideration. Part II: brewing experience. - J. Inst. Brew., 1973, vol. 79, N 6, pp. 451-470.

9. N a r z i s s L., M i e d a n e r H., W ö r n e r G. Über den Einfluss der Reifungsbedingungen auf die Beschaffenheit des Bieres. - Brauwiss., 1974, Bd., 27, N 9, S. 233-243.

10. V a s a r h e l y i G. A s ö r diacetiltartalma és meghatarszasa. - Söripar, 1976, köt. 23, N 3, I. 105-108.

11. Engan S. Carbonyls in beer. - Brewers Dig.,
1974, vol. 50, N 4, pp. 65-72.

T. Liebert, V. Mandel, K. Mägi,
A. Treimann

Comparative Investigation of the Brewing of
Zhiguli Beer by Different Methods of Fermentation

Summary

The process of the brewing of Zhiguli beer at the Sa-
ku Experimental Brewery by classical technology and in uni-
versal-type tanks (holding 220 m³) was investigated.

Laboratory analyses indicate that beer produced in
the universal-type tank is more deeply fermented.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПИВОВАРЕННЫХ ДРОЖЕЙ РАЗЛИЧНЫХ ГЕНЕРАЦИЙ

Свойства пивных дрожжей - бродильная активность, флокуляционная способность и пр. подвержены изменениям. На эти свойства влияют состав сусла, условия брожения, форма бродильного танка, возраст дрожжей и т.д.

Отсутствует единое мнение об оптимальном числе генераций. По данным Страндскова [1] дрожжи можно использовать в течение 100 генераций, хотя на практике редко используют дрожжи старше 5-10 генераций [2]. Длительность использования производственных дрожжей в значительной мере зависит от технологических факторов конкретного завода, в том числе немалую роль играют условия хранения дрожжей.

Целью нашей работы было изучение характеристик разных генераций дрожжей и выяснение влияния метода производства пива на свойства дрожжей на Сакусском экспериментальном пивоваренном заводе.

Материалы и методы

На Сакусском экспериментальном пивоваренном заводе используют семенные дрожжи *Saccharomyces carlsbergensis* расы II последовательно в нескольких циклах брожения. Дрожжи собирают в конце предыдущего цикла, промывают холодной водой и применяют в последующем цикле. Каждому новому урожаю клеток присваивается номер, соответствующий числу циклов брожения, проведенных с данной партией дрожжей.

На заводе производится пиво в цилиндро-конических танках и по классическому методу. Дрожжи хранят в общем дрожжевом хранилище и используют по надобности при обоих методах.

Для характеристики пивных дрожжей определяли их физиологическое состояние и биологическую чистоту. Жизнеспособность дрожжей определяли по количеству мертвых клеток в популяции дрожжей, а также стойкость к автолизу, которую определяли в чашках Конвея. Для определения бродильной способности манометрическим методом использовали аппарат, предложенный Главачеком [3]. Активность дрожжей характеризовали также конечной степенью сбраживания [6].

Флокуляционную способность определяли двумя методами – по объему осевших дрожжей в физиологическом растворе и по методу, предложенному Европейской пивоваренной конвенцией и состоящему в промывании дрожжей ацетатным буфером и выдерживании суспензии при постоянных условиях [3].

Биологическую чистоту семенных дрожжей определяли высевом на питательный агар с нистатином для определения молочно-кислых бактерий и высевом на сусло-агар с генцианвиолетом.

Обработка данных проводилась на электронно-вычислительной машине I5 ВСМ-5.

Результаты и обсуждение

В течение шести месяцев исследовали 16 поколений дрожжей *Saccharomyces carlsbergensis* расы II. Первые поколения использовали ввиду малого количества только при производстве пива по классическому методу. Собрав достаточное количество дрожжей, их использовали параллельно при производстве пива по классическому методу и в цилиндрико-конических танках.

По литературным данным [3] количество мертвых клеток не должно превышать 10 %. В некоторых исследуемых нами поколениях количество мертвых клеток превышало 20 %, причиной этого были слишком высокая температура в дрожжевом хранилище и недостаточное промывание их. При анализе стойкости семенных дрожжей к автолизу обнаружена прямая зависимость между количеством мертвых клеток и стойкостью (коэффициент корреляции 0,9). С ростом номера поколения выше 13 стойкость к автолизу ухудшалась, что нежелательно, так как придает пиву неприятный привкус.

Скорость сбраживания - один из важных показателей дрожжей для производства. Хорошо бродящие семенные дрожжи за 3-6 ч в растворе мальтозы образуют 25-28 мл CO_2 [5]. Исследуемые нами дрожжи имели высшую бродильную активность несмотря на большое количество мертвых клеток. Сусло быстро бродило и в производственных условиях.

По данным Жуковой и Могилевой [7] с ростом порядкового номера генерации возрастает и бродильная активность дрожжей. Нами не обнаружено прямой зависимости между этими показателями. Для приготовления сортового пива обычно используют дрожжи 6-8 генераций. В наших исследованиях эти генерации имели наименьшую бродильную энергию, что очевидно можно объяснить большим количеством мертвых клеток.

В характеристике дрожжей играет свою роль способность клеток к флокуляции, которая является генетически закрепленной, но может легко исчезнуть при спонтанном скрещивании клеток. Хорошие хлопьевидные дрожжи за 12 минут образуют в физиологическом растворе осадок толщиной 28 мм [4]. На практике Сакусского экспериментального пивоваренного завода первые генерации дрожжей плохо флокулировались, затвердевали и при наших исследованиях (табл. I). Ввиду этого первые генерации не промывали в дрожжевом хранилище. В дальнейшем способность дрожжей к флокуляции повышалась, но желательного уровня не достигла. Следует отметить, что слишком быстрооседающие дрожжи непригодны для дображивания, так как для использования остаточного экстракта и редукции диацетила они должны оставаться во взвешенном состоянии. Лучше характеризует способность дрожжей к флокуляции метод Хельма, который мы использовали в дальнейшем.

При повторном применении семенных дрожжей с каждым следующим оборотом биологические свойства их ухудшаются. Это вызывается абсорбцией на поверхность клеток разных микроорганизмов. С другой стороны, обсемененность дрожжей можно уменьшить повторным промыванием. Обсемененность семенных дрожжей бактериями не должна превышать $3 \cdot 10^2$ клеток/мл [7]. Исследуемые нами генерации (от 9 до 16) имели высшую обсемененность.

Для очистки семенных дрожжей от микроорганизмов - вредителей можно применять обработку их разными кислотами, ще-

Т а б л и ц а I

Влияние номера генерации на свойства дрожжей

Номер генерации	Сухие вещества, %	Количество мертвых клеток, %	Бродильная активность, мл CO ₂ /3 ч	Конечная степень сбраживания, %	Флокуляционная способность, мл осадка	Стойкость к автолизу, мг NH ₃ /100 мл	Общий азот, %	Количество бактерий в мл
K-0	15,9	5	54,6	63,7	I	2,8	1,3	-
K-2	15,3	6	57,1	62,7	8	4,5	1,20	-
K-3	10,8	7	45,5	59,1	10	2,8	-	-
K-4	11,3	7	45,5	60,6	8	3,1	0,90	-
K-5	17,4	21	38,5	60,1	11	7,0	1,21	-
Ц-6	14,8	12	31,5	56,7	23	3,4	0,85	-
K-8	14,1	22	30,6	54,7	22	9,0	1,40	-
K-9	11,0	10	34,5	57,5	14	4,2	0,84	7·10 ⁵
Ц-9	17,5	5	37,1	56,0	16	2,5	1,06	2·10 ⁵
K-10	17,4	25	38,5	64,2	11	9,8	1,33	5·10 ⁴
Ц-10	12,2	12	40,5	64,4	15	4,2	0,88	8·10 ⁴
Ц-11	12,6	19	39,6	64,2	21	9,8	1,3	5·10 ⁴
K-12	14,8	12	43,6	65,4	14	7,0	-	3·10 ⁴
Ц-12	14,0	19	41,3	64,7	21	9,8	1,0	6·10 ⁴
K-13	14,7	9	37,0	63,9	15	6,2	0,97	2·10 ⁵
K-14	16,2	6	39,8	-	12	9,8	1,08	1·10 ⁴
Ц-14	13,2	5	44,5	-	15	свыше 11,2	0,82	1·10 ⁴
K-15	12,9	8	33,2	64,0	10	свыше 11,2	0,89	6·10 ³
Ц-15	15,6	17	46,2	64,4	18	свыше 11,2	1,23	1·10 ⁴
Ц-16	13,2	12	39,9	59,3	19	свыше 11,2	1,17	2·10 ⁴

лочами, антибиотиками [3, 4, 10]. Обработка дрожжей химическими растворами ослабляет их свойства и может вызвать изменения некоторых из них. Нами проведена следующая обработка дрожжей: в дрожжи добавляли 10 %-ный раствор фосфорной кислоты в том количестве, при котором концентрация ее в дрожжевой смеси была 1 %. После перемешивания дрожжи оставляли в таком состоянии до 1 часа. Однако после такой обработки падала бродильная активность на 80 %, а количество мертвых клеток повышалось на 10 %.

Характеристика дрожжей в растворе 0,1 % фосфорной кислоты приведена в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Влияние обработки фосфорной кислотой на свойства дрожжей

Показатели	Контроль- ные дрожжи	Дрожжи, обрабо- танные в рас- творе 0,1 % фосфорной кис- лоты
Бродильная активность, мл $\text{CO}_2/3$ ч	45,3	38,9
Количество мертвых клеток, %	15	18
Конечная степень сбраживания, %	64,6	60,3
Флокуляционная способность, мл осадка за 5 минут	6,3	5,2
мл осадка за 40 минут	2,9	2,7
Количество бактерий в мл	$1,3 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^4$
Количество диких дрожжей в мл	0	0
pH	5,0	3,0

Из приведенных данных видно, что такая обработка существенно не ухудшает бродильные свойства дрожжей, причем флокуляционная способность дрожжей повысилась. В то же время количество бактерий в дрожжах уменьшается в 10 раз, но остается высоким. Поэтому для избежания загрязнения производственных дрожжей посторонними микроорганизмами следует соблюдать санитарные условия на заводе, а обработку фосфорной кислотой использовать в крайних случаях.

Л и т е р а т у р а

1. S t r a n d s k o v F.B. Yeast handling in a brewery.- Amer. Soc. Brew. Chem. Proc., 1964, vol. 25, N 2, pp. 76-79.
2. T h o m p s o n C.C. Studies on yeast performance during batch fermentation. - Brewers Digest, 1968, vol. 43, N 10, pp. 56, 58, 60, 62, 64.
3. Ж в и р б л я н с к а я А.Ю. Микробиологический контроль производства пива и безалкогольных напитков. М., Пищевая промышленность, 1970. 158 с.
4. Ж в и р б л я н с к а я А.Ю., Исаева В.С. Дрожжи в пивоварении. М., Пищевая промышленность, 1979. 247 с.
5. Достижения в технологии солода и пива. М., Пищевая промышленность, Прага СНТЛ издательство технической литературы, 1980. 351 с.
6. Химико-технологический контроль производства солода и пива. М., Пищевая промышленность, 1976. 447 с.
7. Ж у к о в а А.И., М о г и л е в а В.Г. Бродильная активность пивоваренных дрожжей и порядковый номер генерации. ЦНИИТЭИ пищепром. Пиво-безалкогольная промышленность, 1973, № 12, с. 5-7.
8. S t e w a r t G.G. Yeast flocculation practical implications and experimental findings. - Brewers Digest, 1975, vol. 50, N 3, pp. 42, 44, 46, 48, 50.
9. H a m m o n d J.R.M., J o n e s M. The immunofluorescent staining technique for detection of wild yeast-practical problems. - J. Inst. Brew., 1979, vol. 85, pp. 26-30.
10. L i e b e r m a n E.C. Yeast handling in a brewery. - Brewers Dig., 1980, vol. 55, N 12, pp. 35-39.

Investigation of Characteristics of
Different Generations of Brewer's Yeast

Summary

The physiological characteristics and biological cleanness of brewer's yeast *Saccharomyces carlsbergensis* during 16 generations in conditions of Saku Experimental Brewery have been studied.

During the 16 generations the fermenting activity of brewer's yeast was good but autolysis stability was increasing from the 14-th generation. The yeast was contaminated with bacteria but wild yeast was not found.

А.Г. Канн, К.А. Каск, К.Х. Аннусвер,
Т.И. Ранд

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОТХОДОВ ПИВОВАРЕННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В основных направлениях развития пиво-безалкогольной промышленности в одиннадцатой пятилетке наряду с другими задачами, стоящими перед пивоваренной промышленностью предусматривается комплексное использование отходов пивоваренного производства [1]. Рациональное применение отходов пищевой промышленности, в том числе пивоваренной, важно, с одной стороны, с точки зрения повышения эффективности производства, снижения себестоимости выпускаемой продукции и более полного использования сырья, а с другой стороны - это является еще одним способом уменьшения дефицита белка как в корме животных, так и в пищевом рационе человека. В настоящее время отходы пивоваренной промышленности используются в основном в сыром виде на корм скоту. Но без предварительной обработки это очень неэффективно. Для транспортировки разбавленной пивной дробины и дрожжей необходимы большие мощности, а сами отходы малостойки и при хранении быстро теряют часть питательной ценности. При транспортировке имеются потери и загрязняется окружающая среда. Установлено, что расходы на перевозку сырой дробины на расстояние 40 км увеличивают стоимость 1 т дробины в два раза [2].

Из отходов пивоваренной промышленности важное пищевое и кормовое значение имеют пивная дробина и избыточные пивные дрожжи.

Материалы и методы

Избыточные пивные дрожжи и пивную дробину получали из Сакусского экспериментального пивоваренного завода.

Все химические анализы проводили по общепринятым методам: сухое вещество определяли сушкой при 105 °С, рН потенциометрически, титруемую кислотность щелочным титрованием, общий азот по Кьельдалю, клетчатку кислотным методом, сырой жир методом Сокслета, минеральные вещества сжиганием до постоянного веса [3].

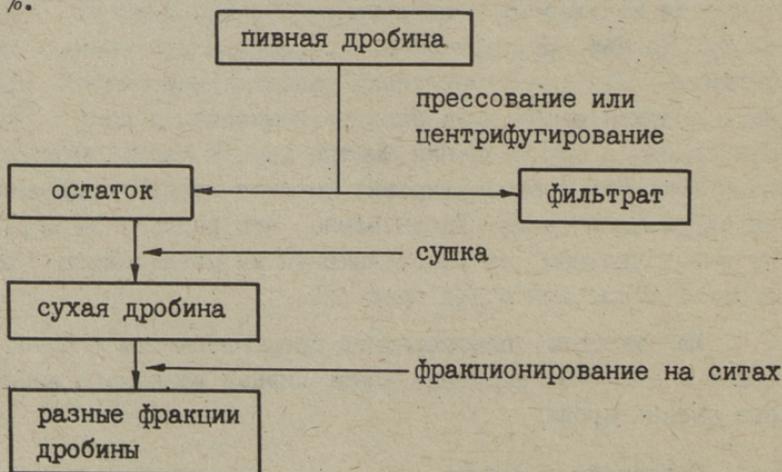
Результаты и обсуждение

Целью данной работы было изучение возможностей применения остаточных пивных дрожжей и пивной дробины на Сакусском экспериментальном пивоваренном заводе.

Количество свежей дробины на заводе составляет около 10 000 тонн в году. По проведенным химическим анализам в дробине содержится в среднем 20 % воды, большинство из солодового белка, часть крахмала и балластных веществ (табл. I). В общей массе дробины одного года Сакусского завода содержится около 450 тонн белка.

Пивную дробину обрабатывали по схеме, приведенной на фиг. 1.

Из исходной дробины получали от 44 % до 51 % фильтрата и от 54 до 48 % остатка. рН фильтрата было около 4,7, кислотность 0,3 % и содержание сухих веществ от 0,5 до 1,5 %.



Фиг. 1. Схема обработки пивной дробины.

Т а б л и ц а I

Химический состав пивной дробины Сакуского
экспериментального пивоваренного завода

Компоненты	Содержание, % на сухое вещество
Сырой белок	22 - 24
Сырой жир	1,6 - 3,2
Клетчатка	3,5 - 4,1
Крахмал	8 - 15
Зола	0,8 - 1,1

Полученный фильтрат может быть использован в корме для скота [4], для производства белка [5], в составе питательной среды для выращивания кормовых дрожжей и кормового биомицина [2].

Отпрессованный остаток имел влажность от 62 до 64 % и может быть применен в качестве корма скоту как в свежем, так и в силосованном виде [6].

Отпрессованный остаток дробины высушивали при температуре 55-60 °С. Влажность сухого остатка составляла 10 %. Далее проводили фракционирование сухого остатка через сита № 0,5 - № 7. В таблице 2 приведены результаты фракционирования.

Т а б л и ц а 2

Фракционирование сухого остатка пивной дробины

№ сита	Остаток на сите, %
0,5	1,1
0,63	6,0
1	11,8
2	23,1
3	31,8
5	12,8
7	8,4

Через все сита проходило около 2,3 % сухого вещества. Потери при фракционировании составляли 2,7 %.

Проводили химические анализы разных фракций и установили, что в более мелких фракциях содержится больше белка,

чем во фракциях крупного размера. Фракция, которая проходит через все сита, содержала белка 26 %, а фракция с самыми крупными размерами - 20 %. Таким образом, имеется возможность при фракционировании обогащать мелкие фракции белком. Эти фракции могут быть применены в качестве добавок в пищевой, в том числе хлебопекарной промышленности [7] как источники белка и балластных веществ.

Особенно ценным отходом пивной промышленности являются избыточные (остаточные) пивные дрожжи, которые богаты белками, витаминами и физиологически активными веществами. Сырые избыточные дрожжи могут быть применены в кормовых целях как высококалорийный белковый продукт, а в переработанном и сушеном виде в качестве медицинских препаратов, добавок в пищевой промышленности, особенно к детскому питанию и в хлебопечении [8], а также в качестве добавки к комбикорму.

Количество избыточных пивных дрожжей на Сакусском пивоваренном заводе составляет 425 тонн в году. В таблице 3 приведен средний химический состав Сакусских избыточных пивных дрожжей.

Т а б л и ц а 3

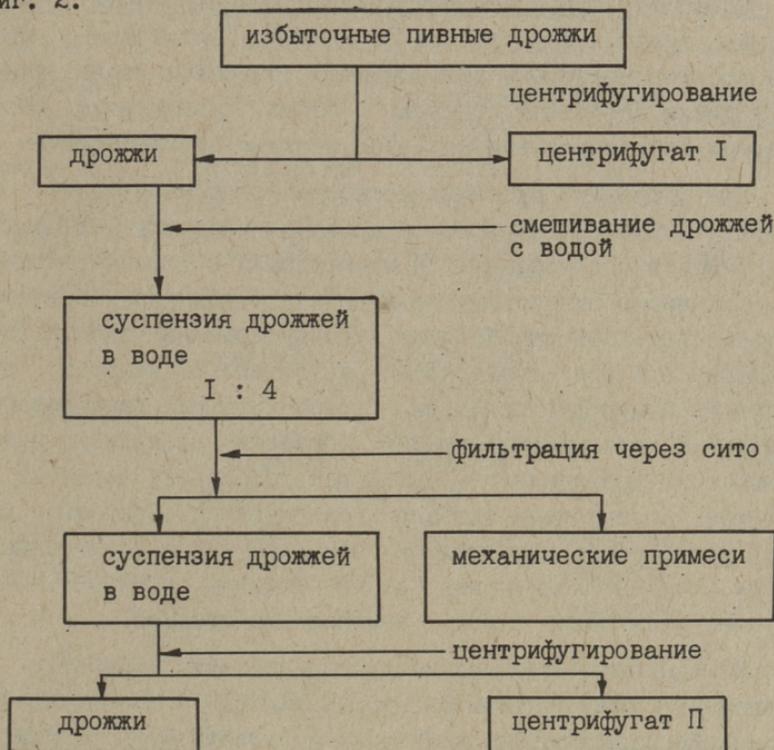
Средний химический состав избыточных пивных дрожжей Сакусского экспериментального пивоваренного завода

Компоненты	Содержание, %	
	исходные дрожжи	дрожжи, обработанные водой
Сухое вещество	14,6	28,13
Кислотность	5,2	-
Сырой белок	7,5	16,25
Клетчатка	1,1	-
Сырой жир	1,2	2,88
Зола	1,1	-

По данным химического анализа заключается, что в дрожжах остается около 32 тонн белка.

Применение избыточных пивных дрожжей усложняется их очень горьким привкусом, обусловленным горькими веществами хмеля. Для обезгоречивания пивных дрожжей проводили их обработку разными способами.

Полученные с завода избыточные дрожжи подготовили предварительной обработкой водой. Схема обработки приведена на фиг. 2.



Фиг. 2. Схема предварительной промывки избыточных пивных дрожжей.

Избыточные дрожжи центрифугировали в течение 10 минут при 3500 оборотах в минуту. Дрожжи разводили холодной водой в соотношении 1:4, размешивали в течение 15 минут и пропускали через сито для удаления посторонних механических примесей. Потом суспензию отцентрифугировали и получили дрожжи, которые подвергались дальнейшей обработке водой, аэрированием, растворами поваренной соли, двууглекислого натрия и серной кислоты.

При обработке водой полученные предварительной промывкой дрожжи смешивали с водой в соотношении 1:4 и отцентрифугировали. Такой цикл повторяли три раза. Проводили химический анализ отцентрифугированных дрожжей, результаты которого приведены в таблице 3. Вкус таких дрож-

жей оказался горьким. Полученные дрожжи высушивали при 60 °С, измельчали и проводили органолептический анализ.

Обработку водой комбинировали с промежуточным аэрированием (два раза в течение 30 минут). При аэрации горечь дрожжей несколько уменьшилась, но дрожжи стали темнее и имели сероватый оттенок. В обоих случаях вкус после сушки стал менее горьким, чем в сыром препарате.

При обработке дрожжей раствором поваренной соли к предварительно промытым водой дрожжам добавляли 1 % раствор NaCl в соотношении 1:4 и смешивали в течение 30 минут. Суспензию отцентрифугировали и для удаления остатков солевого раствора производили отмывку дрожжей водой в соотношении 1:4 при перемешивании в течение 20 минут с последующим центрифугированием. В разных опытах варьировали количество сделанных операций: обработку раствором поваренной соли проводили от 1 до 3 раз, а отмывку водой от 1 до 5 раз. Достаточным оказалась однократная обработка соевым раствором с двукратной промывкой водой. Полученные дрожжи имели несколько неприятный привкус, который заметно уменьшился после сушки и измельчения дрожжей.

По аналогичной методике проводили также обработку дрожжей 2- и 5-процентным раствором NaHCO_3 с последующей промывкой слабым раствором лимонной кислоты (для регулирования pH). Полученные дрожжи были по цвету темнее предыдущих образцов и имели привкус двууглекислого натрия.

После обработки дрожжей 1 и 3 % раствором H_2SO_4 проводили дополнительную промывку дрожжей слабым раствором NaHCO_3 и водой. Дрожжи получали желто-кремового цвета, но они имели горький привкус.

В таблице 4 приведены органолептические показатели обработанных дрожжей. После сушки и измельчения органолептические показатели у всех образцов оказались выше, чем у сырых дрожжей. Сырые дрожжи имели несколько неприятный запах, но у сухеных дрожжей запах оказался вполне приятным. Цвет у сухого порошка у разных проб незначительно различался и был во всех случаях вполне приятный. По вкусу все сухие дрожжи оказались значительно лучше своих сырых предшественников.

Т а б л и ц а 4

Органолептические показатели обработанных
дрожжей

Способ промывки	Вкус		Цвет	
	сырые дрожжи	сухой дрожжевой порошок	сырые дрожжи	сухой дрожжевой порошок
Водой	горьковатый	горьковатый	желто-кремовый	
Аэрированием	слабо-горьковатый	приятный, напоминает свежие дрожжи	сероватый	
1 % NaCl	неприятный привкус	слабый неприятный привкус	сероватый	бежево-желто-коричневый с
2 % NaHCO ₃	слабо-горький с привкусом NaHCO ₃	привкус прокисленного пива	серый	незначительной разницей
5 % NaHCO ₃				
1 % H ₂ SO ₄	слабый горький привкус	безвкусный	кремовый, самый светлый	
3 % H ₂ SO ₄				

По вкусу самыми приятными оказались дрожжи, обработанные водой с аэрированием как в сыром виде, так и после сушки. Вторыми были из сырых образцов дрожжи, обработанные только водой, но после сушки дрожжи промыты 1 % раствором H₂SO₄.

По результатам данной работы можно заключить, что целесообразным является обработка пивной дробины прессованием (или центрифугированием) с последующей сушкой и фракционированием. В разных целях пивная дробина может быть использована как после прессования, так и в сушеном или фракционированном виде.

Для обезгоречивания избыточных пивных дрожжей можно применять их обработку водой с аэрированием, а также обработку 1 % раствором серной кислоты или 1 % раствором поваренной соли с последующей сушкой и измельчением.

Л и т е р а т у р а

1. Яшнова П.М., Киреева Т.И., Казанская Э.Д. Основные направления развития пиво-безалкогольной промышленности в одиннадцатой пятилетке. - ЦНИИТЭИ Пищепром, Серия 10. Пивоваренная и безалкогольная промышленность, 1981, вып. 7, с. 1-40.

2. Лернер И.Г. О рациональных способах использования пивной дробины. Рациональное использование и комплексная переработка отходов пиво-безалкогольной промышленности. М., ЦИТИ Пищепром, 1965, с. 17-22.

3. Бурштейн А.И. Методы исследования пивных продуктов. - Киев, Госмедиздат УССР, 1963. 643 с.

4. Pat. 2403203 (BRD), Verfahren zur Verarbeitung von Biertrebern. F. Leiber. - 23.01.1975, 16.06.1976. A 23 k 1/06.

5. Loncin M., Schornick G. Gewinnung von Proteinkonzentrat. - Brauwelt, 1977, Bd. 117, N 3, S. 43-44.

6. Dylkowski P. Racjonalne wykorzystanie produktów ubocznych powstających w slodowni i browarze. - Przem.-ferm. i owocowa-warzywny, 1978, t. 22, N 6, s. 3-5.

7. Kissell L.T., Pentice N. Protein and fiber enrichment of cookie flour with brewer's spent grain. - General Chemistry, 1979, vol. 56, N 4, pp. 261-266.

8. Grzybowski R. et al. Badania nad wykorzystaniem drożdzy piwowarskich w przemyśle piekarskim. - Przem.-ferm in owocowa-warzywny, 1979, t. 23, N 2, s. 4-6.

Utilization of Brewery By-Products

Summary

Spent grains and waste brewer's yeast utilization at the Saku Experimental Brewery was investigated.

Spent grains were pressed, dried and fractionated. Brewer's yeast was debittered by washing it in 2 and 5 % sodium bicarbonate solution, in 1 and 3 % sulphuric acid solution, in 1 % salt solution, separated by centrifugation, dried and crushed.

ОБРАЗОВАНИЕ N-НИТРОЗОДИМЕТИЛАМИНА (НДМА) ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СОЛОДА

Многочисленные данные показывают, что нитрозамины попадают в пиво с солодом, наличие которых в последнем обусловлено процессами сушки [1-4]. Анализ солода в США в 1980/81 гг. показал, что 90 % из проанализированных проб содержало 0-9 мкг/кг НДМА и в 10 % из проб содержание НДМА превышало 10 мкг/кг [5]. Учитывая фактор разбавления (9 - 10 раз) в ходе технологии приготовления пива критическим содержанием НДМА в солоде является 10 мкг/кг. НДМА образуется в процессе сушки солода продуктами сгорания в результате реакции окислов азота (содержатся в сушильном агенте) с соединениями, имеющими функциональную группу секундарного амина. Наиболее потенциальными источниками аминного компонента НДМА являются горденин и грамин. Содержание горденина в зеленом солоде 10-20 мг/кг [6]. Содержание окислов азота в продуктах сгорания зависит от вида сжигаемого топлива, типа горелки, условий сжигания топлива и колеблется в пределах 1-50 млн.⁻¹ [7]. Для уменьшения содержания НДМА в процессе сушки солода применяются серосодержащие топлива или добавляют серу (0,1-1,0 кг серы/т солода) в процессе сжигания топлива [8-9].

Перспективным способом уменьшения НДМА является конструирование новых горелок с низким содержанием окислов азота в газах сгорания [10].

Основной целью настоящей работы было изучение образования нитрозаминов в процессе сушки солода и разработка возможных путей усовершенствования технологии сушки солода с целью снижения остаточного содержания нитрозаминов в сушеном солоде.

Материалы и методы

Изучен процесс сушки в промышленных условиях (на Киевском пивозаводе № 2), а также в лабораторных условиях. Сушильным агентом применяли отходящие газы сгорания природного газа, содержащего окислы азота в тех же концентрациях, что и сушильный агент в промышленных условиях (20–55 млн.⁻¹).

Для выявления возможных соединений, ингибирующих образование НДМА во время сушки солода, свежепроросший солод замачивали в водном растворе некоторых веществ (аскорбиновая кислота, ортофосфорная кислота, глюкоза, фруктоза и т.д.).

Для выделения и определения окислов азота и нитрозаминов (в частности, НДМА) в сушильном агенте и солоде применяли опубликованные в литературе методики [11, 12].

Результаты и обсуждение

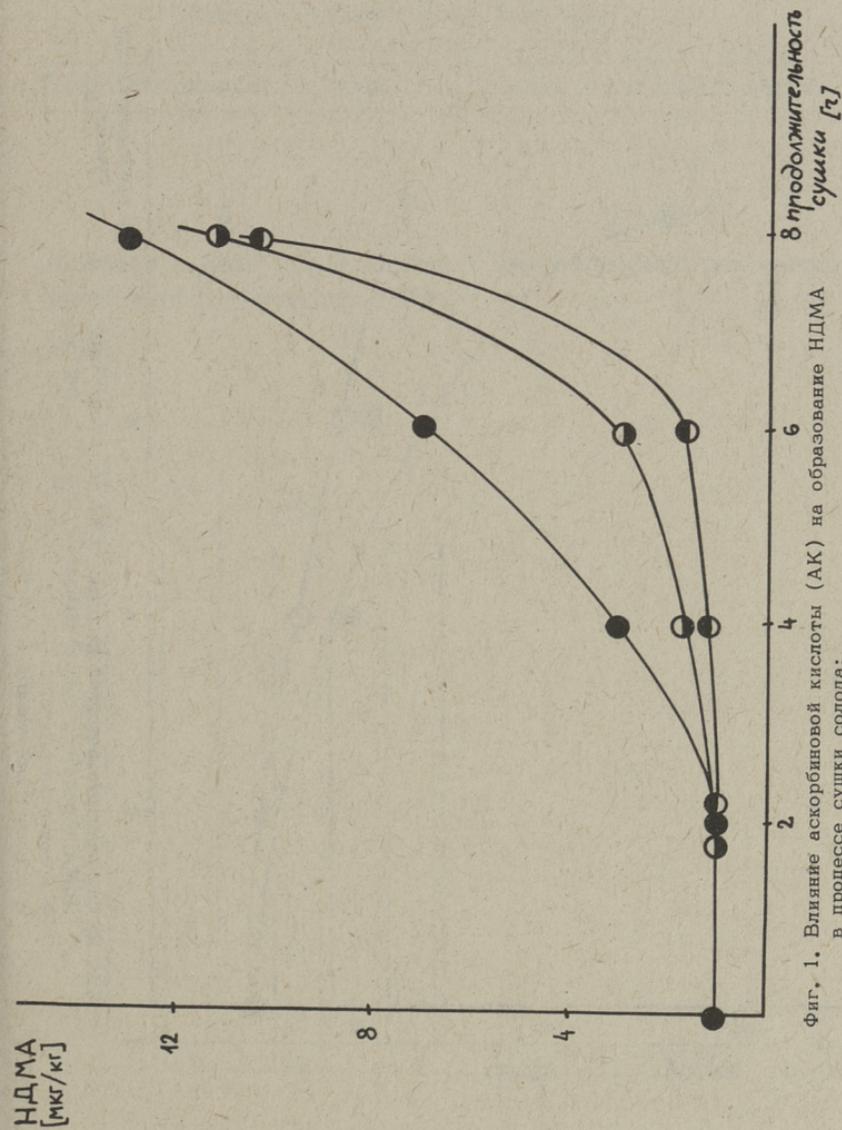
Изучалось образование НДМА в ходе процесса сушки в промышленных и лабораторных условиях. Результаты анализов приведены в таблицах 1 и 2.

Т а б л и ц а 1

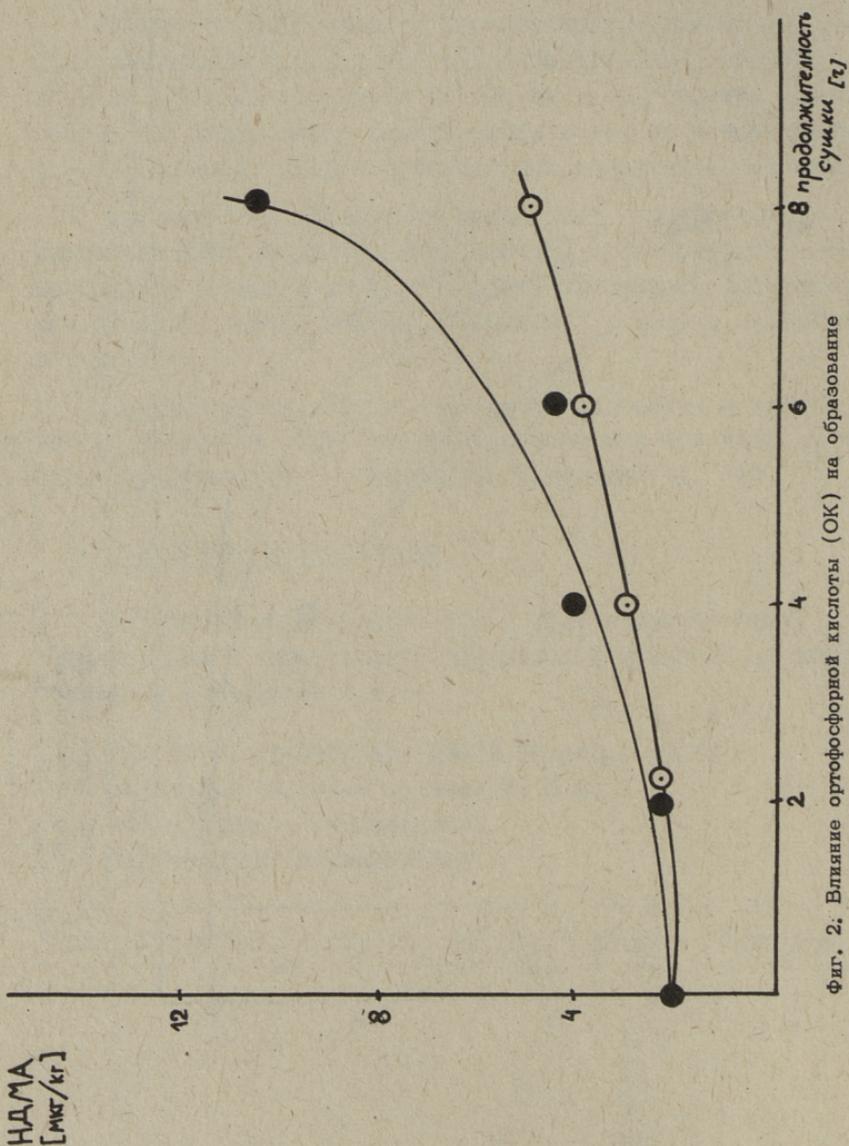
Изменение содержания НДМА в процессе сушки солода на Киевском пивозаводе № 2
тип сушилки: двухъярусный
тип горелки: инжекционный

Продолжительность сушки, ч	Среднее содержание НДМА, мкг/кг
0	2,9
4	4,7
8	4,2
12	5,7
16	18,2
20	35,2

Из приведенных в таблицах 1 и 2 данных явствует, что содержание НДМА в солоде повышается в период сушки. Наиболее ярко выраженное повышение наблюдается в конце сушки. Это, по всей вероятности, связано с повышением температуры самого солода и с уменьшением качества влаги, которая вы-



Фиг. 1. Влияние аскорбиновой кислоты (АК) на образование НДМА в процессе сушки солода:
 ● - солод, незамоченный,
 ○ - солод, замоченный в 0,05 % растворе АК,
 ○ - солод, замоченный в 0,1 % растворе АК.



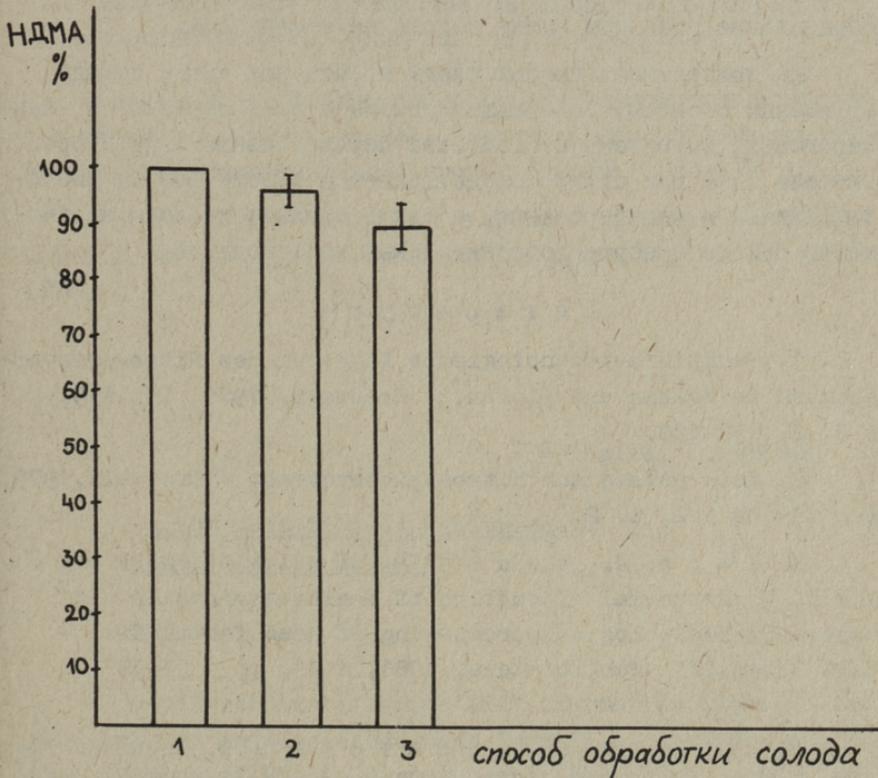
Фиг. 2: Влияние ортофосфорной кислоты (ОК) на образование NDMA в процессе сушки солода:
 ● - солод незамоченный,
 ○ - солод, замоченный в 0,8 % растворе ОК.

Т а б л и ц а 2

Изменение содержания НДМА в процессе сушки
солода в лабораторных условиях

Продолжительность сушки, ч	Содержание НДМА, мкг/кг
0	0-2
4	I-3
8	I2-I4

деляется в ходе сушки, а также является фактором снижения остаточного содержания НДМА.



Фиг. 3. Влияние редуцирующих сахаров на образование НДМА в процессе сушки солода:
1 - солод незамоченный,
2 - солод, замоченный в 2 % растворе глюкозы,
3 - солод, замоченный в 2 % растворе фруктозы.

Для изучения возможностей снижения содержания НДМА в процессе сушки солода зеленый солод перед сушкой в тече-

ние 15 минут замачивали в водном растворе аскорбиновой и ортофосфорной кислоты, а также в растворе редуцирующих сахаров (глюкоза и фруктоза). Процесс сушки солода, замоченного аскорбиновой кислотой, изображен на фиг. 1. В начальной стадии сушки аскорбиновая кислота ингибирует синтез НДМА. Повышение содержания НДМА в конце сушки можно объяснить разложением аскорбиновой кислоты.

Исследованием ингибирующих свойств ортофосфорной кислоты и редуцирующих сахаров (см. фиг. 2 и 3) показано, что ортофосфорная кислота ингибирует синтез НДМА. Существенного влияния редуцирующих сахаров (фруктозы и глюкозы) на образование НДМА при сушке солода не отмечалось.

Из приведенных данных следует, что при сушке солода сушильным агентом, содержащим окислы азота, образуются канцерогенные нитрозамины. Наиболее перспективным ингибитором синтеза НДМА при сушке солода является ортофосфорная кислота. Механизм ингибирования, а также влияние кислоты на биохимию солода требуют дополнительных исследований.

Л и т е р а т у р а

1. Technisch-technologische Faktoren des Nitrosaminvorkommens in Malzen und Bieren. - Brauwelt, 1979, Bd. 119, N 5, S. 137-138.

2. Kein Anlass zur Nitrosaminspsychose. - Brauwelt, 1979, Bd. 119, N 1/2, S. 2.

3. Kann J., Tauts O., Kalve R., Pogovskii, P. Potential formation of N-nitrosamines in the course of technological processing of some foodstuffs. - IARC Scientific Publications, 1981, N 31, pp. 319-327.

4. Жукова Г.Ф., Ипатова Г.Ф. Изучение содержания и образования N-нитрозаминов в пиве. - Тезисы IV Всесоюзного симпозиума "Канцерогенные N-нитрозосоединения и их предшественники - образование и определение в окружающей среде". Таллин, 1981, с. 18-19.

5. Haverly D.C., Hotchkiss I.H., Fazio T. Nitrosamines in malt and malt beverages. - J. Food Sci., 1981, vol. 46, pp. 501-505.

6. S l a c k P.T., Nitrosamine precursors in malt. - Brauwissenschaft, 1980, Bd. 33, N 12, S. 328.

7. S h a w J. Oxides of nitrogen and combustion in relations to air pollution. - Monthly Bull. Brit. Coal. Util. Res. Assoc., 1969, vol. 33, N 3, pp. 56-59.

8. Unser Nitrosaminüberblick. - Brauwelt, 1979, Bd. 119, N 3, S. 39-41.

9. Unser Nitrosaminüberblick (II) - Brauwelt, 1979, Bd. 119, N 11, S. 340-341.

10. Vermeidung von Nitrosaminbildung beim Darren. - Brautechnik aktuell, 1980, Bd. 18, N 1, S. 1-2.

II. К а н н Ю. Обнаружение и количественное определение летучих с водяным паром N-нитрозаминов в пищевых продуктах. Методические рекомендации. Таллин, 1981. 17 с.

I2. Т а у т с О., К а л в е Р. Определение окислов азота в дымовых газах. Методическое руководство. Таллин, 1978. 5 с.

R. Kalve, K. Hansen

On the Formation of N-nitrosodimethylamine in Malt

Summary

N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during the malt kilning is discussed. NDMA formation is mainly due to the presence of NO_x in drying agent. Phosphoric acid is formed to be an inhibitor of nitrozation during direct-fired kilning of malt.

ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ N-НИТРОЗОДИМЕТИЛАМИНА В ПИВЕ

Имеется ряд данных о нахождении в пиве канцерогенного N-нитрозодиметиламина (НДМА) [1-6]. Содержание НДМА зависит от сорта и технологии изготовления пива и колеблется от нуля до 68 мкг/л [1]. В среднем содержание НДМА в пиве не превышало 10 мкг/л [2-6]. Известно, что одной из причин загрязнения пива НДМА является образование этого канцерогена при сушке солода дымовыми газами различных топлив [7]. По всей вероятности, НДМА образуется под действием окислов азота, содержащихся в продуктах сгорания.

Наряду с этим возможен и синтез НДМА за счет других нитрозирующих реагентов (нитритов и нитратов), а также в результате микробиологического синтеза.

В настоящей работе проведено изучение влияния ионов нитрита и нитрата на образование НДМА, а также изменения содержания НДМА в ходе технологического процесса приготовления пива.

Материалы и методы

Для определения ионов нитрита и нитрата применяли общепринятую методику. Выделение НДМА из анализируемых образцов проводили по методике Ю.М. Канна [8]. Количественное определение НДМА проводилось с помощью анализатора тепловой энергии "ТЕА-502", соединенного с газовым хроматографом РУЕ-104. Стеклоанная колонка хроматографа (длина - 5 м, внутр. диаметр - 4 мм) была заполнена 10 % PEG 20 М и 3 % ТРА на Chromatон N-AW-HMDS с величиной зерен твердого носителя 0,16 - 0,20 мм.

Параметры разделения:

температура колонки - 110 °С

температура испарителя - 230 °С

скорость газа-носителя (аргон) - 25 мл/мин.

Чувствительность метода достигала 0,5 мкг/кг.

Результаты и обсуждение

Изучался возможный синтез НДМА за счет загрязнения сырья, в частности, ячменя и воды нитратами в процессе приготовления солода и сбраживания сусла.

В процессе приготовления солода в замочную воду добавляли нитрата натрия в расчете 300 мг NO_3^- /1 кг солода. Замачивание длилось 72 часа при 20 °С. Замоченный солод проращивали 5 суток при температуре 18-20 °С и высушивали за 24 часа горячим воздухом (85 °С).

Следовало ожидать, что в присутствии нитратов в солоде повысится и возможность образования НДМА, однако образования НДМА по нашим данным в процессе замачивания и проращивания не было отмечено.

Для изучения образования НДМА в процессе сбраживания в сусло ввели нитраты и диметиламин (ДМА). Установили, что в процессе брожения происходит снижение первоначальной концентрации нитратов, вероятно, за счет жизнедеятельности дрожжей (см. табл. I).

Отмечалось снижение первоначальной концентрации нитритов, которое к 21 часу брожения дошло до нуля. Обнаружены следовые количества НДМА в начале брожения, в то время как в конце брожения НДМА в сусле отсутствовало.

Для выяснения причин появления НДМА в пиве проанализировано содержание НДМА в сырье и в продукции на различных этапах производства Сакусского экспериментального пивозавода. Анализ сырья (сахара, воды, ячменя и дрожжей) и солода, высушенного горячим воздухом, показал отсутствие НДМА. Присутствие НДМА (до 10 мкг/кг) отмечалось в хмеле и солоде, которые были высушены дымовыми газами. Содержание НДМА в процессе варки сусла брожения и дображивания снижалось. Так, например, содержание НДМА в сусле, для приготовления которого применялся солод с содержанием НДМА 3,6 мкг/кг, было

0,7 мкг/кг. Причиной снижения содержания НДМА являлось разбавление суслу водой. В ходе брожения и дображивания также отмечалось снижение содержания НДМА до 0,6 мкг/кг и 0,4 мкг/кг, соответственно.

Результаты исследований показывают, что загрязнение сырья для приготовления пива нитритами и нитратами не является причиной образования НДМА в пиве. Основной причиной загрязнения пива НДМА является образование последнего в процессе сушки солода (возможно и хмеля) дымовыми газами, содержащими окислы азота.

Т а б л и ц а I

Изменение концентрации НДМА, нитратов и нитритов в процессе брожения суслу

Примеси в сусле	Время брожения, ч	НДМА, мкг/кг	NO ₃ ⁻ , мг/кг	NO ₂ ⁻ , мг/кг
	0	0	0,3	1,4
	4	следы	0,3	1,3
	7	0	0,3	1,2
	21	0	0	0
	45	0	0	0
	68	0	0	0
<hr/>				
NO ₃ ⁻ - 50 мг/кг	4	следы	39,3	1,3
	7	0	39,0	1,2
	21	0	15,4	0
<hr/>				
ДМА - 10 мг/кг	4	следы	0,4	1,2
	7	0	0,3	1,2
	21	0	0	0
<hr/>				
NO ₃ ⁻ - 50 мг/кг	4	следы	43,5	1,1
ДМА - 10 мг/кг	7	0	39,5	1,1
	21	0	10,0	0

Л и т е р а т у р а

1. Spiegelhalder B., Eisenbrand G., Preussmann K. Contamination of beer with trace quantities of N-nitrosodimethylamine.- Food Cosmet. Toxicol., 1979, vol. 17, pp. 29-31.

2. G o f f E., F i n e D.M. Analysis of volatile N-nitrosamines in alcoholic beverages. - Food Cosmet.Toxicol., 1979, vol. 17, p. 569.

3. S c a n l a n R.A., B a r b o u r I.F., H o t c h k i s s I.H., L i b b e y L.M. N-nitrosodimethylamine in beer. - Food Cosmet. Toxicol., 1980, vol. 18, pp. 27-29.

4. H o t c h k i s s I.H., B a r b o u r I.F., S c a n l a n R.A. Analysis of malted barley for N-nitrosodimethylamine. - J. Agr. and Food Chem., 1980, vol. 28, N 3, pp.678-680.

5. S e n N.P, S e a m a n S., M c P h e r s o n M. Nitrosamines in alcoholic beverages. - J. Food Safety, 1980, vol. 2, pp. 13-18.

6. K l e i n D. Nitrosamines dans les bières et les whiskies. - Med. et nutr., 1981, vol. 17, N 4, pp. 293-303.

7. Technische-technologische Faktoren des Nitrosaminvorkommens in Malzen und Bieren. - Brauwelt, 1979, Bd. 119, N 5, S. 137-138.

8. К а н н Ю. Обнаружение и количественное определение летучих с водяным паром N-нитрозаминов в пищевых продуктах. Методические рекомендации. Таллин, 1981. 17 с.

O. Tauts, R. Kalve

The Source of N-nitrosodimethylamine Formation in Beer

Summary

The role of nitrates and nitrites in the formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) during the fermentation of wort is discussed. It has been found that the nitrite and nitrate content decreases during fermentation of wort. The formation of NDMA in that stage of brewing has not been detected. The malt produced by direct-fired kilning is the primary source of NDMA.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ N-НИТРОЗОСАРКОЗИНА
И СОДЕРЖАНИЕ ЕГО В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

В последние годы как в Советском Союзе, так и во всем мире большое внимание уделяют N-нитрозосоединениям (НС), известным как группа химических канцерогенов. Они могут попасть в организм человека с продуктами питания, воздухом и водой, но доказано и их образование "in vivo".

Затронув вопрос аналитических методов НС, следует отметить, что в настоящее время уже многие лаборатории в Советском Союзе и во всем мире обладают современным оборудованием и могут успешно проводить анализ летучих НС. Нелетучие с водяным паром НС— N-нитрозопролин (НПРО), N-нитрозосаркозин (НСАР) и др. — до сих пор менее изучены, но надо учитывать то, что при определенных условиях нелетучие НС могут быть источниками образования некоторых летучих НС.

Фан и др. [1] классифицируют N-нитрозосоединения по приведенной на схеме I классификации. Дана также принципиальная методика определения отдельных классов N-нитрозосоединений.

Для качественного и количественного определения как отдельных классов N-нитрозаминов, так и индивидуальных соединений авторы предлагают применять детектор термической энергии в сочетании с хроматографом высокого давления.

На схеме 2 приведена обобщенная схема выделения N-нитрозоаминокислот из пищевых продуктов. Как явствует из приведенной схемы, некоторые авторы отказываются от последующей очистки и даже концентрирования экстракта и вводят полученный экстракт прямо в детектор термической энергии (Fine and Rutef. 1973). Большинство авторов предпочитают дополнительную очистку экстракта.

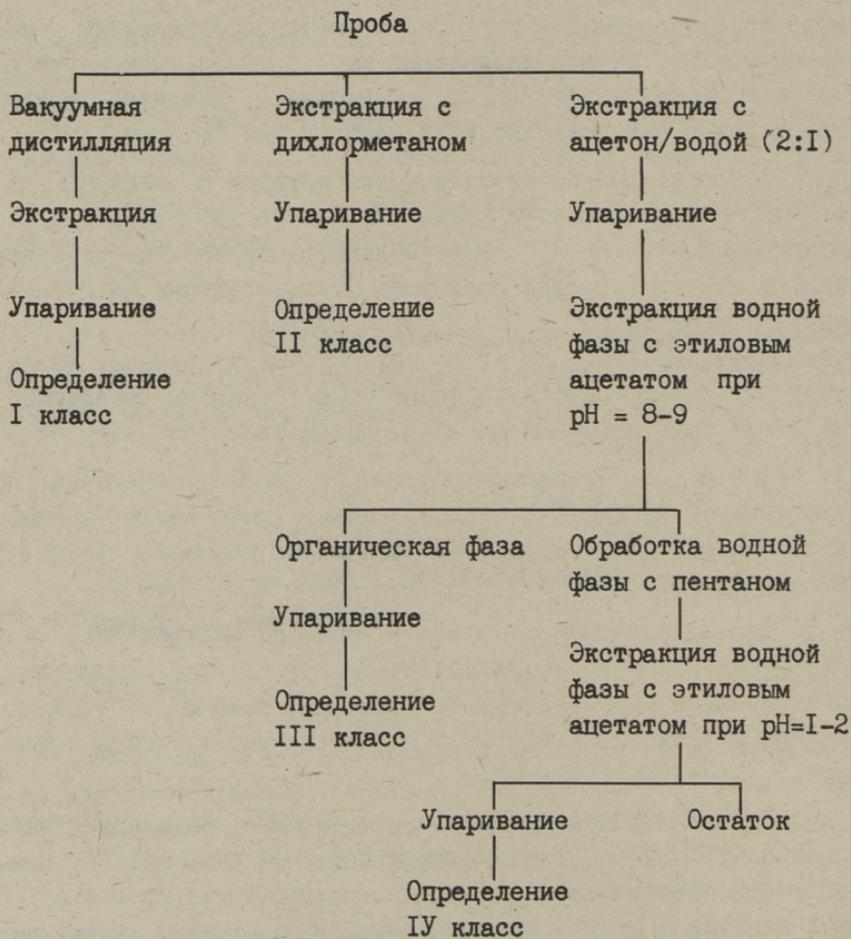
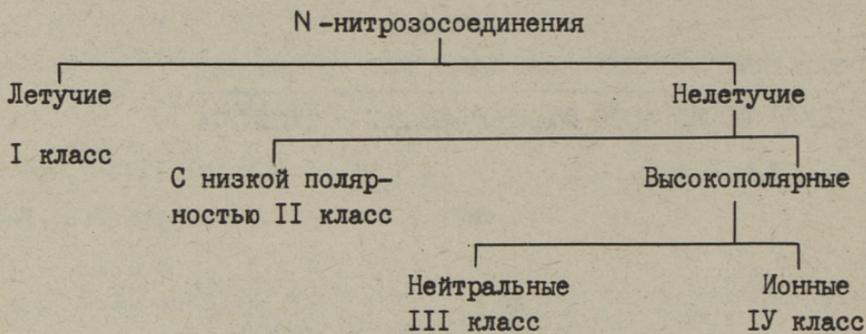


Схема 1. Классификация N-нитрозосоединений по Фану и др. и принципиальные схемы определения отдельных классов этих соединений.

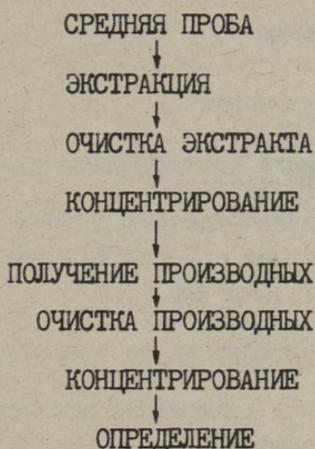


Схема 2. Обобщенная схема выделения N-нитрозоаминокислот из пищевых продуктов.

Вода	- Issenberg and Tannenbaum, 1971	[2]
Метиленхлористый	- Fine and Rutef, 1973	[3]
Диэтиловый эфир Этилацетат Метилен хлористый	- Dhont et al., 1976	[4]
Диэтиловый эфир	- Dikun, 1976	[5]
Ацетон : вода (2:1) Этилацетат	- Fan, et al., 1977	[1]
Ацетонитрил + раствор изопропиламина в ацетонитриле	- Sen, 1977	[6]

Схема 3. Перечень растворителей, предлагаемых до сих пор для выделения N-нитрозоаминокислот из пищевых продуктов.

	— Фильтрация
Э	— удаление жиров
К	— колоночная хроматография
С	— селективное удаление свободных аминокислот и гиразинов при помощи ионообменной колонки (H ⁺) Extube (®)
Т	— хроматографирование в колонке
Р	— повторная экстракция этилацетатом при разных рН
А	
	— метилирование
К	
	— получение HFV-производных
Т	

Схема 4. Перечень некоторых приемов очистки экстракта N-нитрозоаминокислот.

До сих пор основным методом выделения N-нитрозоаминокислот из пищевого сырья является жидкостная экстракция. Перечень предлагаемых растворителей приведен на схеме 3. Есть основание предполагать, что более широкое применение в качестве растворителей найдут в будущем этилацетат или этилформиат как растворители, обладающие достаточной полярностью и сравнительно мало растворимые в воде.

На схеме 4 перечислены отдельные приемы очистки экстракта N-нитрозоаминокислот, которые по мнению автора заслужили бы большего внимания.

В зависимости от проанализированного пищевого продукта целесообразно выделение жира дополнительной очисткой экстракта.

При упаривании экстракта почти все авторы применяют вакуумные ротационные упариватели. Окончательное концентрирование (от 5-6 до I мл) проводят обычно под током азота. Для определения отдельных N-нитрозоаминокислот широкое распространение нашли в последнее время детекторы термической энергии в сочетании с хроматографами высокого давления.

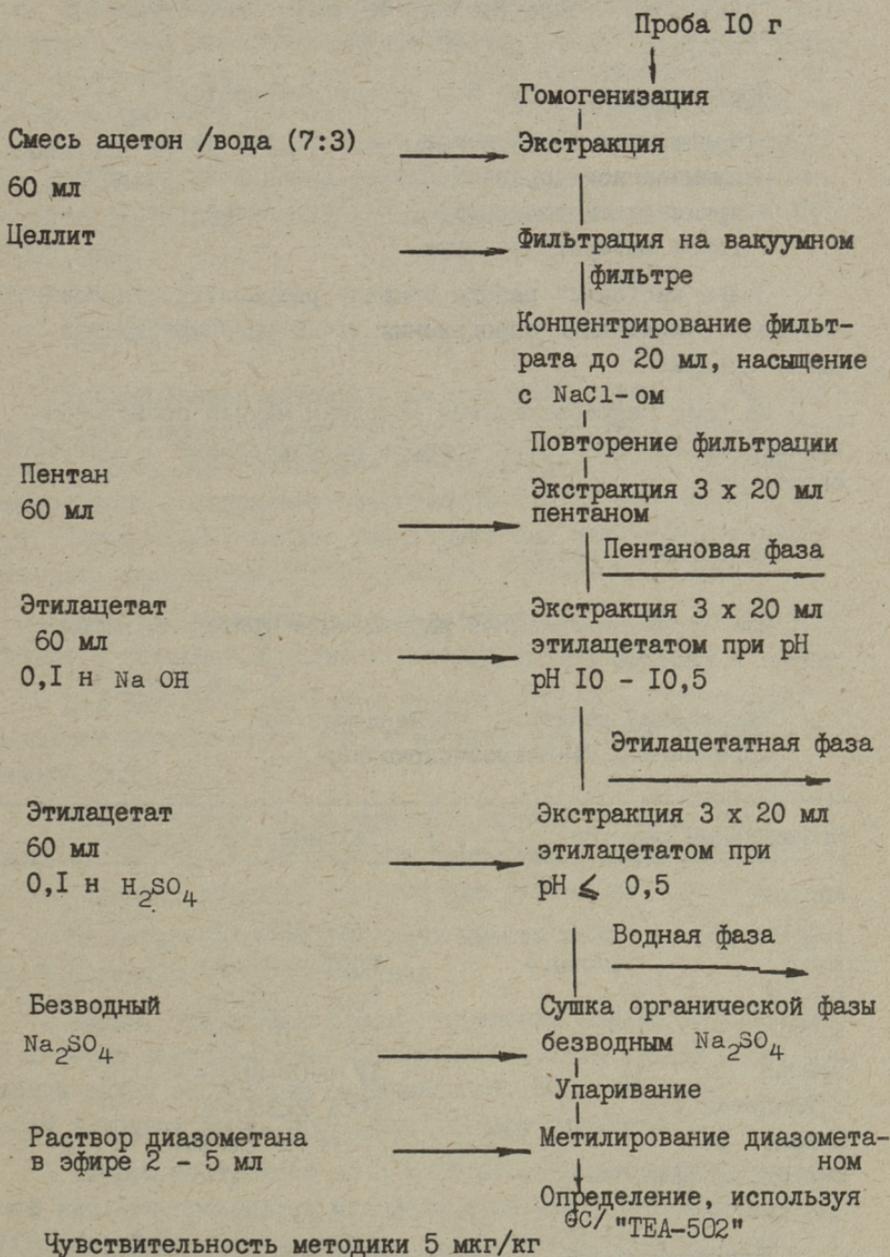


Схема 5. Методика анализа HCAP в пищевых продуктах.

Чувствительность предлагаемых до сих пор в литературе методов выделения и определения N-нитрозоаминокислот в пищевых продуктах от 10 до 100 мкг/кг.

Предлагаемые до сих пор методы отличаются:

- большим числом приемов очистки экстракта,
- применением дорогостоящих и дефицитных реактивов,
- применением аппаратуры, которую имеют только некоторые лаборатории мира.

Целью настоящей работы ставили разработку упрощенной методики выделения и определения N-нитрозосаркозина в пищевых продуктах.

На базе разрабатываемой методики начали проведение анализа некоторых мясных товаров на содержание N-нитрозосаркозина.

Материалы и методы

При проведении данной работы были применены перечисленные в таблице I реактивы.

Т а б л и ц а I

Химические реактивы, применяемые при определении N-нитрозосаркозина

Применяемый реактив	Технические условия
Ацетон	ГОСТ 2603-63
NaOH	ГОСТ 4328-66
H ₂ SO ₄ (конц.)	ГОСТ 4204-66
Na ₂ SO ₄	ГОСТ 4166-66
NaCl	ГОСТ 153-57
Пентан	ТУ 6-09-366I-74
Этилацетат	ГОСТ 22300-76
Цеолит 545	"Ferrak" Berlin
Сернистый эфир	
Диазометан	[9]

Примененные органические растворители и другие химические реактивы были дополнительно проверены на содержание предшественников образования N-нитрозаминов и при наличии соответствующих примесей (нитраты, нитриты, амины) были дополнительно очищены по общепринятым методам.

При взвешивании использовали аналитические весы WA-3I (Польша). Для гомогенизации пробы был применен гомогенизатор "Homogenizer type-302" (ГДР), для измерения pH водной фазы pH-метр (Universdlny), для концентрирования и упаривания использовали вакуумный ротационный испаритель. С целью конечного определения N-нитрозоаминов применяли газовый хроматограф с детектором термической энергии GC/"TEA-502" (США).

Ход определения

Разработанная методика анализа НСАР приведена на схеме 5. Для анализа требуется проба 10 г исследованного продукта. Пробу гомогенизируют и экстрагируют с 60 мл смеси уксусной кислоты:вода (отношение компонентов 7:3) в течение 30 минут. Полученный экстракт фильтруют под вакуумом. Чтобы ускорить фильтрацию, можно добавить 2 г цеолита 545.

Фильтрат концентрируют в вакууме до объема 20 мл, насыщают с поваренной солью и повторяют фильтрацию.

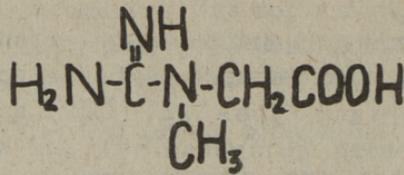
Для удаления липидов и других неполярных соединений фильтрат обрабатывают 3 x 20 мл пентаном, НСАР остается в водной фазе.

Чтобы удалить из экстракта полярные нейтральные и щелочные соединения, используют повторную экстракцию с этиловым эфиром уксусной кислоты при разных значениях pH.

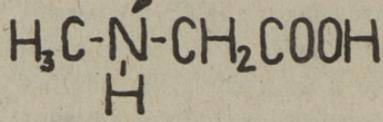
На фигуре 2 приведена зависимость между pH водной фазы и выхода НСАР на экстракции.

Видно, что целесообразно перевести первую экстракцию 3 x 20 мл этиловым эфиром уксусной кислоты при $\text{pH} = 10,5$, тогда выход экстракции максимальный. НСАР остается в виде соли в водной фазе, органическую фазу удаляют.

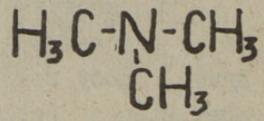
Вторую экстракцию по 3 x 20 мл этилового эфира уксусной кислоты проводят в сильно кислой среде - при $\text{pH} \leq 0,5$. НСАР перейдет в органическую фазу, водную фазу удаляют. В таблице 2 приведены коэффициенты экстракции и выходы этапов. Органическую фазу сушат при помощи безводного Na_2SO_4 в течение 30 минут, фильтруют, упаривают досуха и метилируют с диазометаном по общепринятой методике [9].



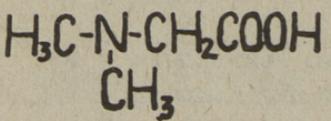
Креатин



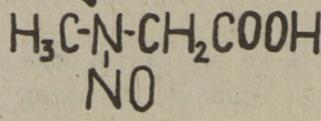
Саркозин



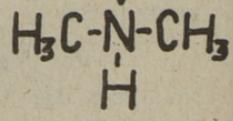
Триметиламин



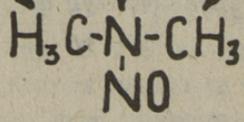
Диметилглицин



N-нитрозосаркозин

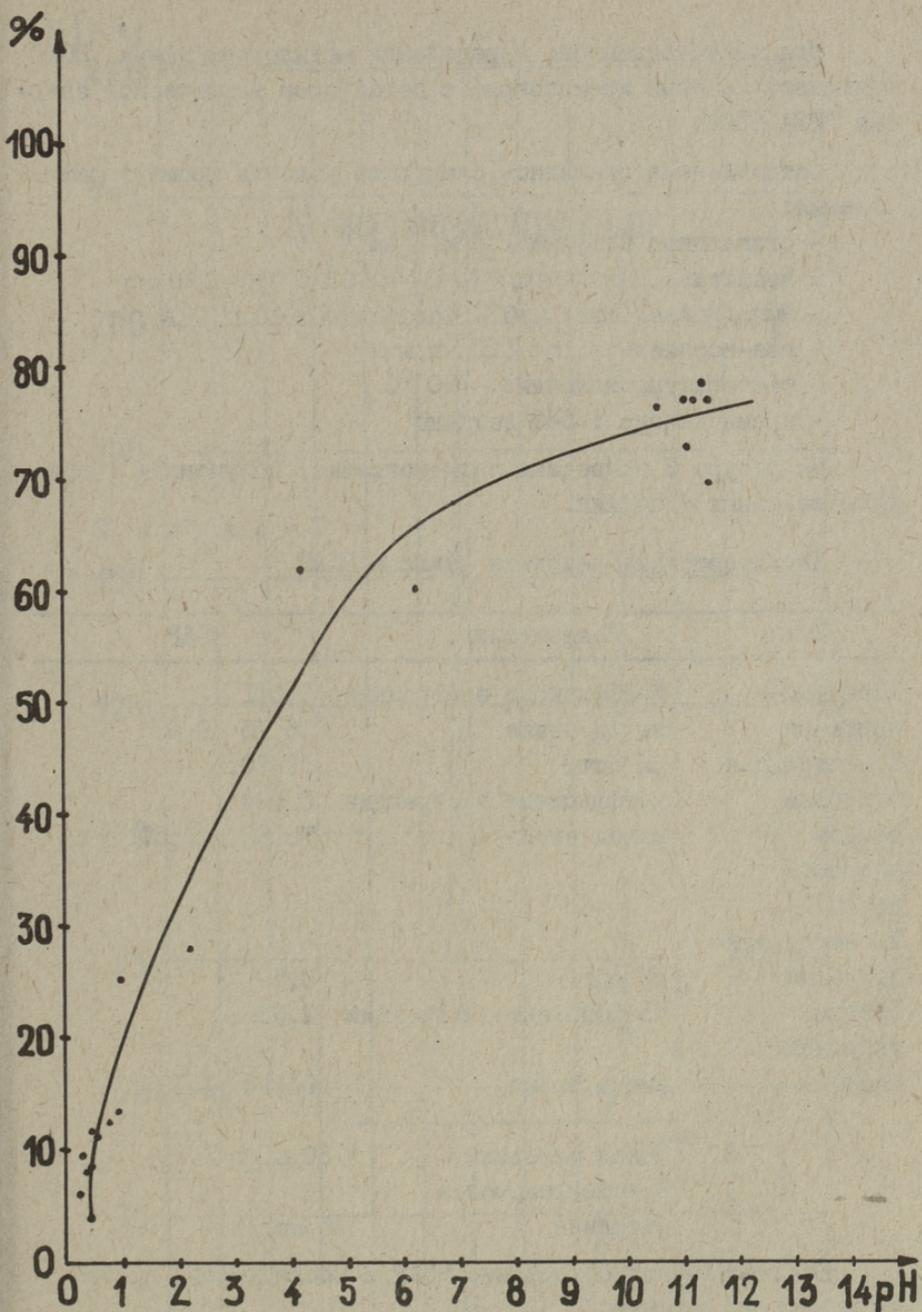


Диметиламин



Диметилнитрозамин

Фиг. 1. Схема возможного образования N-нитрозосаркозина и N-нитрозодиметиламина.



Фиг. 2. Выход N-нитрозосаркозина в водную фазу в зависимости от pH среды.

Для количественного определения метилового эфира НСАР применяют газовый хроматограф с детектором термической энергии "ТЕА-502".

Оптимальными оказались следующие условия хроматографирования:

- стеклянная колонка 1,5 x 4 мм
- носитель: Chromaton N/AW HMDS ϕ 0,16-0,20 мм
- неподвижная фаза: 10% Carbowax + 20 м TRA
- газ-носитель: Ar (20 мл/мин)
- температура колонки: 180 °С
- время выхода : 543 секунды

На фигуре 3 приведена хроматограмма, полученная при вышеуказанных условиях.

Т а б л и ц а 2

Характеристика методики анализа НСАР

Этап	Показатели	НСАР
Экстракция пентаном	Коэффициент экстракции	0,011
	выход этапа	96,76 \pm 0,96
I экстракция этиловым эфиром уксусной кислоты	pH опт.	10-10,5
	коэффициент экстракции	0,094
II экстракция этиловым эфиром уксусной кислоты	выход этапа	76,30 + 1,59
	pH опт.	0,5
	коэффициент экстракции	1,536
	выход этапа	94,14 \pm 1,13
Выход методики		50,5 \pm 5,1
Чувствительность методики		5 мкг/кг

Количественное содержание НСАР в исследуемой пробе вычисляют по формуле:

$$C_x = \frac{P_2 \times C_I \times \rho \times 100 \times 1000}{P_1 \times M \times A \times B},$$

C_x - содержание НСАР в пробе (мкг/кг)

h [мм]

250

225

200

175

150

125

100

75

50

25

0

N-нитрозосаркозин

543

0

Время
[с]

Фиг. 3. Хроматограмма N-нитрозосаркозина.

- А - количество исходной пробы продукта (г)
- Б - выход НСАР, %
- С_I - содержание НСАР в модельной смеси
- П₂ - площадь пика исследуемого НСАР
- П_I - площадь пика НСАР в модельной смеси
- М - вес ампулы (г)
- ρ - 0,714 (плотность эфира)

Используя вышеизложенную методику нами было изучено содержание НСАР в 80 пищевых продуктах - в мясных, рыбных, молочных товарах, в пиве и в соках.

Только 8 исследованных продуктов дали положительные результаты с точки зрения содержания НСАР. НСАР был обнаружен в рулете "Эстонский", в грудинке, в карбонате, в копченном сыре, в чигорском сыре, в плавленном сыре "Сыпрус", в копченой салаке и в плавленном сыре с кусками мяса, но содержание его не превышало 6 мкг/кг.

Из полученных данных было видно, что НСАР образуется именно в тех пищевых продуктах, технология приготовления которых предусматривает многократную термическую обработку, использование нитрита или технологического дыма.

Выводы

1. Разработана методика анализа определения НСАР с выходом 50,5 ± 5,0 % и чувствительностью 5 мкг.
2. Определено содержание НСАР в 80 пищевых продуктах, 9 % из которых дали положительные результаты.
3. Полученные результаты позволяют заключить, что добавление нитритов, термическая обработка и применение технологического дыма являются основными факторами, обуславливающими образование и содержание НС в мясных изделиях.

Л и т е р а т у р а

1. Fan T., Krull I., Ross R., Wolf M., Fine P. Comprehensive analytical procedures for determination of volatile and non-volatile polar and non-polar N-nitroso compounds. - Environmental aspects of N-nitroso-compounds. - IARC Sci. Public. Lyon, 1978, N 19, pp. 267-278.

2. I s s e n b e r g L., T a n n e n b a u m G.
Approaches to the determination of volatile and non-volatile N-nitroso-compounds in foods and beverages. - IARC Sci. Public., 1975, vol. 3, N 4, pp.31-37.

3. F i n e D., R u t e f F., L i e b D. Group analysis of volatile and non-volatile N-nitroso-compounds. - Nature, 1974, vol. 247, N 5439, pp. 309-310.

4. D h o n t J., I n g e n C., v a n. Identification and quantitative determination of nitrosoproline and nitrososarcosine and preliminary investigations on nitrosohydroxyproline in cured meat products. - IARC Sci. Public., 1976, vol. 14, pp. 355-360.

5. D i k u n P.P. Group evaluation of volatile and non-volatile N-nitroso-compounds in foodstuffs. - IARC Sci. Public., 1976, vol. 14, N 65, pp. 21-36.

6. S e n N.P., D o n a l d s o n B.A., S e a m a n S., Y e n g a r I.R., M i l e s W.F. Recent studies in Canada on the analysis and occurrence of volatile N-nitroso-compounds in foods. Durham, 1977.

7. К у р к о В.И. Газохроматографический анализ пищевых продуктов. Пищевая промышленность М., 1965. 70 с.

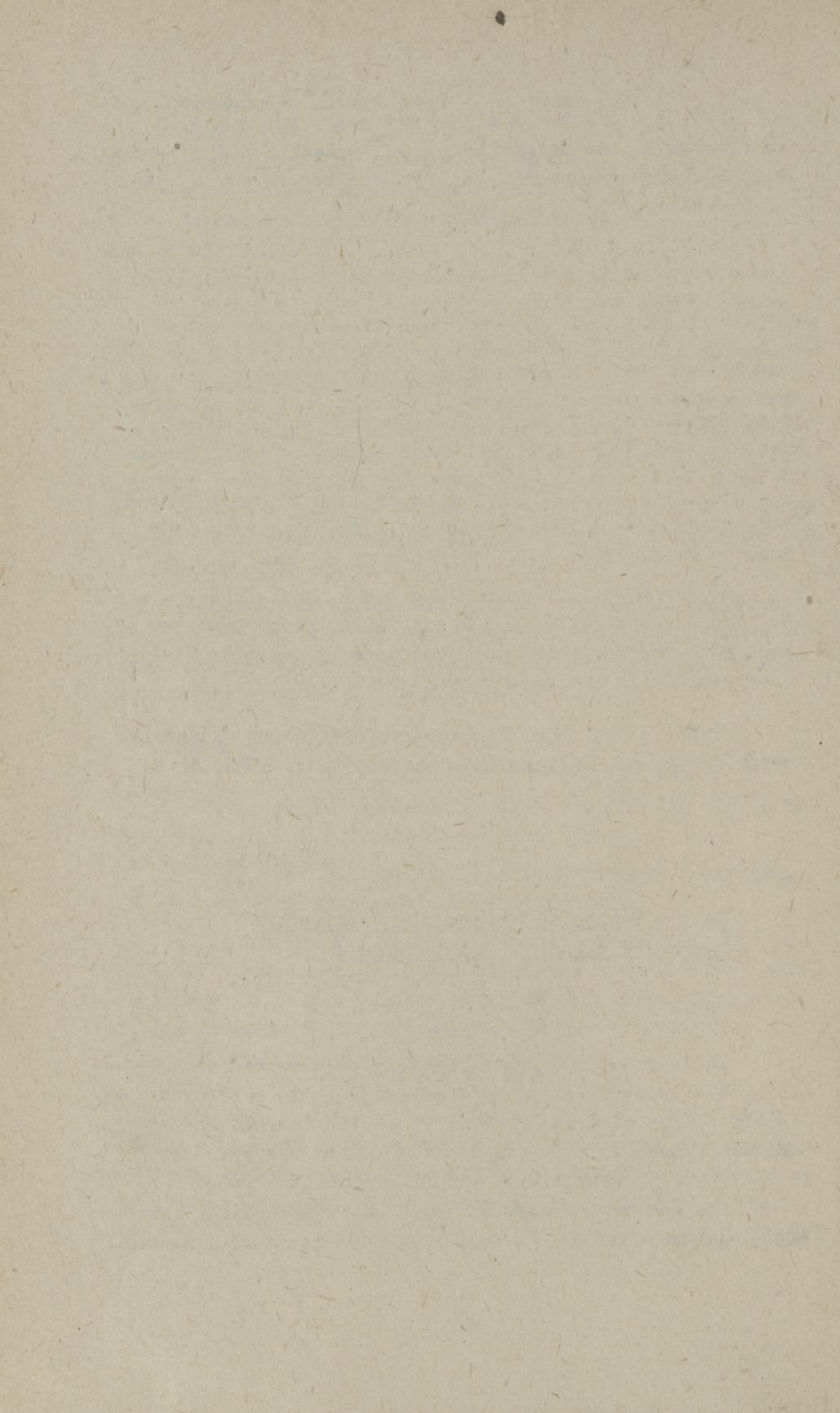
Anu Hamburg, J. Kann

On the Method of Determining N-nitrososarcosine (NSAR) in Food Products

Summary

In this paper a new chromatographic method of determining N-nitrososarcosine in food products is presented. For identification of N-nitrososarcosine the thermal energy analyser (TEA-502) is used. By this method the yield of NSAR is 50,58 \pm 5,0 %, sensitivity of the method is 5 ppb.

The new method does not need any complicated instruments and is suitable for carrying out series of analyses.



ОБРАЗОВАНИЕ N-НИТРОЗОПРОДИНА В НЕКОТОРЫХ МЯСНЫХ
ИЗДЕЛИЯХ В ПРОЦЕССЕ ИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО
ИЗГОТОВЛЕНИЯ

Нелетучие с водяным паром N-нитрозосоединения (НС) - N-нитрозоаминокислоты (НАК), к числу которых относится и N-нитрозопролин (НПРО), образуются из аминокислот при реакции с нитритом или окислами азота в кислой среде. Скорость реакции нитрозирования зависит от концентрации исходных компонентов, от температуры и pH реакционной среды, а также от присутствия активаторов или ингибиторов процесса нитрозирования.

В пищевых продуктах НАК могут образоваться в ходе их технологической переработки или при их хранении.

Также доказана возможность их образования в организме человека [2].

НАК сами не являются канцерогенными, но в определенных условиях (например, повышенные температуры) они могут быть предшественниками образования известных канцерогенных НС.

Например, из N-нитрозопролина может образоваться N-нитрозопирролидин (НПИР), из N-нитрозосаркозина - N-нитрозодиметиламин и т.д.

Целью данной работы было изучение образования возможностей снижения содержания НПРО при изготовлении некоторых мясных изделий.

Материалы и методы

Для изучения образования НАК в мясных изделиях в процессе их технологической переработки нами было отобрано 4 вида мясных изделий, при изготовлении которых предусмотрено соление с добавлением нитрита и копчение: Ветчина в обо-

лочке, ветчина "Эйне", окорок "Тамбовский" и грудинка сырокопченая.

Методика определения НПРО в пищевых продуктах опубликована нами ранее [3].

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

- стеклянная колонка 1,5 м x 4 мм
- носитель: N/AW HMDS \varnothing 0,16 - 0,20 мм,
- неподвижная фаза: 10 % Carbowax + 20 м ТРА,
- газ-носитель: Ar (20 мл/мин),
- температура колонки 160 °С,
- температура испарителя 230 °С.

Чтобы определить проницаемость окислов азота при разных оболочках, были выбраны следующие искусственные оболочки: "Орово", "Виброз" и целлофан, а также натуральные кишки. Используемые оболочки получены из Таллинского мясокомбината, производственные исследования были проведены там же.

Провели следующие опыты: 150 г мясного фарша без нитрита шприцевали в оболочку (одно- и двухслойную оболочку). Пробы были обработаны технологическим дымом в термоагрегате в течение 60 минут. Затем определяли содержание NO_2^- в каждой пробе.

NO_2^- был определен по общепринятой методике.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены результаты изучения образования НПРО в четырех видах мясных изделий в процессе их технологического изготовления.

Из приведенных данных следует, что в сырье НАК не содержится. Образование НАК начинается в процессе соления - свободные аминокислоты в мясе нитрозируют за счет нитрита, содержащегося в подсолонной смеси.

В таблице 2 приведены результаты опытов, которые показывают, что образование НАК в мясе зависит от продолжительности соления.

Т а б л и ц а 1

Образование НПРО в четырех видах мясных изделий
в ходе их технологического изготовления

Изделия	Содержание НПРО, мкг/кг		
	в сырье	после соления	в готовой продукции
Окорок "Тамбовский"	-	120	353
Грудинка	-	-	в верхнем слое 46 в среднем слое 5
Ветчина "Эйне"	-	105	150
Ветчина в оболочке	-	97	148

Т а б л и ц а 2

Содержание НПРО в соленом мясе ^хсвинины в
зависимости от продолжительности соления

Время соления (в днях)	Количество проб	Среднее содержание НПРО, мкг/кг
1	2	105
2	2	135
3	2	155

^х - соленое сырье для изделий "Ветчина в оболочке"

Видно, что чем дольше время соления, тем больше содержание НПРО в мясе после соления. Но основным технологическим этапом, при котором НПРО образуется, является копчение (см. табл. 1). Это можно объяснить содержанием окислов азота в технологическом дыме, которые вызывают нитрозирование пролина в мясных изделиях. Следовательно, время и температура копчения являются факторами, которые влияют на количество образования НПРО.

Вышесказанное подтверждает исследование окорока "Тамбовского": время копчения от 12 до 72 часов и несмотря на низкую температуру - 32 - 45 °С при копчении, содержание НПРО в изделии 353 мкг/кг.

При производстве изделий "Ветчина в оболочке" и ветчина "Эйне" температура копчения около 80 °С - это выше чем у других исследованных изделий - и несмотря на самое

короткое время копчения (а время копчения тоже очень важный фактор) - 1,5 часа, содержание НПРО выше, чем в других изделиях.

В данной работе были также изучены возможности снижения содержания НПРО в некоторых мясных изделиях. Известно, что хорошим ингибитором нитрозирования является аскорбиновая кислота или ее соли [4].

Для изучения названной проблемы были отобраны "Ветчина в оболочке" и ветчина "Эйне", поскольку содержание НПРО в этих изделиях относительно высокое.

В ходе исследований при производстве названных ветчин к мясу добавляли 50 мг % аскорбиновой кислоты в виде водного раствора перед шприцеванием. Контрольной пробой служила ветчина без добавления аскорбиновой кислоты. В готовой продукции определили содержание НПРО. Результаты анализов приведены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Изучение возможностей снижения содержания НПРО в некоторых мясных изделиях

Изделия	Среднее содержание НПРО, мкг/кг		
	однослойная оболочка "Виброз"	двухслойная оболочка "Виброз"	при добавлении аскорбиновой кислоты 50 мг % (однослойная оболочка "Виброз")
Ветчина	105 \pm 0	не обнаружено	не обнаружено
"Эйне"	150 \pm 5	не обнаружено	не обнаружено
"Ветчина в оболочке"	97 \pm 5	не обнаружено	не обнаружено
	148 \pm 5	14	не обнаружено

Из приведенных данных видно, что добавление аскорбиновой кислоты полностью ингибирует образование НПРО в изученных изделиях. В то же время добавление аскорбиновой кислоты не снижает качественные показатели изделий, а наоборот, повышает питательную ценность продукта.

Проведенные нами опыты одновременно показали, что остаточное содержание НПРО в изученных пробах ветчин зависит от вида использованной оболочки.

Для подтверждения этого были проведены опыты с разными оболочками в вышеописанном порядке (см. Материалы и методы).

Нами были исследованы искусственные оболочки и натуральные кишки с точки зрения их проницаемости по отношению к окислам азота. Исследовали три искусственных оболочки и одну натуральную кишку. Выяснилось, что исследованные оболочки отличаются друг от друга разной проницаемостью окислами азота (см. табл. 4).

Т а б л и ц а 4

Проницаемость окислами азота некоторых искусственных оболочек и натуральной кишки

Исследованные оболочки	Количество NO_2^- [мг], проходящее через 1 см^2 оболочку в течение 60 минут	
	однослойная оболочка	двухслойная оболочка
Целлофан	$4,39 \cdot 10^{-4}$	$4,13 \cdot 10^{-4}$
"Орово"	$4,67 \cdot 10^{-4}$	$2,64 \cdot 10^{-4}$
"Виброз"	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$
Натуральная кишка	$15,45 \cdot 10^{-4}$	не определено

По данным таблицы можно сказать, что проницаемость окислов азота у натуральных кишек в 3-7 раз выше, чем у искусственных оболочек. Но при использовании двухслойных искусственных оболочек уменьшается проницаемость окислов азота еще несколько раз.

Выводы

На базе проведенных опытов можно заключить:

1. Основными причинами образования НПРО в мясных изделиях является добавление в посолочные смеси нитрита и обработка их коптильным дымом (копчение), причем применяемые высокие температуры и продолжительность процесса копчения способствуют образованию НПРО.

2. Искусственные оболочки и натуральные кишки отличаются друг от друга разной проницаемостью окислами азота. Проницаемость окислов азота выше при использовании натуральной кишки.

3. Применение двухслойных искусственных оболочек вместо натуральных кишек препятствует проникновению окислов азота в мясной фарш и тем самым предотвращает образование НПРО в изученных мясных изделиях.

4. Добавление аскорбиновой кислоты практически ингибирует реакцию нитрозирования свободного пролина и позволяет получить мясные изделия без содержания НПРО.

5. Авторы предполагают, что применение коптильной жидкости дает возможность снизить содержание НПРО, а также других НС в мясных изделиях.

Авторы выражают благодарность Национальному институту рака США, который предоставил на договорных началах на временное пользование детектор термической энергии "ТЕА-502".

Л и т е р а т у р а

1. M i r w i s h S. Kinetics of dimethylamine nitrosation in relation to nitrosamine carcinogenesis. - Journal of National Cancer Institute, 1970, vol. 44, N 3, pp.633-639.

2. O b s h i m a H., B é r é z i a t J.C.,
B a r t s c h H. Measurement of endogenous N-nitrosation in rats and humans by monitoring urinary and faecal excretion of N-nitrosamino acids. - Proceedings of the VI International Symposium on N-nitroso Compounds held in Tokyo, Oct. 1981.

3. К а н н Д.М., Т а у т с О.В., Л е т т н е р А.Х. Успехи в разработке методов определения нелетучих N-нитрозосоединений.

I. Методика определения N-нитрозопролина. - Вопросы питания, 1981, № 5, с. 37-39.

4. M i r w i s h S., W a l l a c e L., E a g e n M., S c h u b i k P. Ascorbate nitrite reaction: possible means of blocking the formation of carcinogenic N-nitroso-compounds. - Science, 1972, vol. 177, N 4043, pp. 64-68.

Formation of N-nitrosoproline in Some Meat
Products in the Process of Technological Treatment

Summary

In this paper three ways for reducing the content and formation of N-nitrosoproline are described. The formation of N-nitrosoproline (NPRO) in some meat products in the process of technological treatment has been investigated by means of a thermal energy analyser (TEA-502). The role of cured mixtures, technological smoke and temperature in the formation of NPRO is discussed.

УДК 661.717.014:547.414.5+547.414.5

Ю.М. Канн, Л.А. Кульдяя, В.Г. Воронин,
В.Н. Шумов, В.И. Нелюбин, П.В. Пальмисте

К ВОПРОСУ О ПРИЧИНАХ ОБРАЗОВАНИЯ
N-НИТРОЗОДИМЕТИЛАМИНА В АМИДОПИРИНЕ И НЕКОТОРЫХ
ЕГО ПРЕПАРАТАХ

Основным требованием, предъявляемым к продукции медицинской и пищевой промышленности, является необходимость исключения или, по крайней мере, снижения до минимума возможного вредного воздействия на организм человека.

Подобное воздействие зачастую обусловлено загрязнениями целевого продукта примесями исходного сырья и продуктами, образующимися в результате побочных реакций основного производственного процесса.

Значительное место среди самопроизвольно протекающих реакций в производствах лекарственных средств и пищевых продуктов занимают реакции окисления и нитрозирования лекарственных соединений и пищевых продуктов. Наибольшая опасность, по-видимому, обусловлена реакцией нитрозирования амид- и аминсодержащих лекарственных соединений и некоторых белковых пищевых продуктов, поскольку в результате возможно образование N-нитрозаминов, обладающих, как известно, выраженным канцерогенным действием.

Среди лекарственных средств, наиболее широко используемых в отечественной медицинской практике, особое место занимает амидопирин, вследствие его широкого спектра физиологической активности [1].

За последнее десятилетие вопросы, связанные с выяснением условий и причин образования N-нитрозодиметиламина (НДМА) при нитрозировании амидопирина, стали предметом широких исследований, проводимых как в нашей стране [2, 3], так и за рубежом [4, 5, 6, 7].

К настоящему времени условия образования различных нитрозосоединений изучены довольно широко [8]. Так, например, отмечено, что существенное влияние на скорость образования НДМА и его выход оказывает рН среды и природа атакующей аминной группировки. Тем не менее, следует отметить, что механизм реакции нитрозирования, в том числе и тех, которые приводят к образованию НДМА, изучен недостаточно. Можно полагать, что для последнего типа реакций предпочтительным является радикальный механизм. Основой для такого предположения, во-первых, является то обстоятельство, что молекула NO представляет собой радикал, в котором неспаренный электрон локализован на высшей занятой молекулярной орбитали [9]. Во-вторых, известна тенденция в радикальных реакциях к увеличению реакционной способности аминов с увеличением числа алкильных заместителей. Более того, известно, что скорость образования НДМА увеличивается в том же направлении [10]. Наличие в структуре амидопирина третично-аминной группировки может обуславливать легкость осуществления реакции нитрозирования.

Согласно результатам опубликованных исследований, амидопирин может подвергаться нитрозированию как в гомогенных условиях – в среде растворителя [8], так и в гетерогенных условиях – в кристаллическом состоянии. В гомогенных условиях активными нитрозирующими агентами обычно являются азотистая кислота или ее соли [8]. В гетерогенных условиях нитрозирование амидопирина происходит при его реакции с окис-

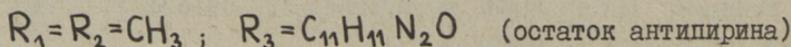
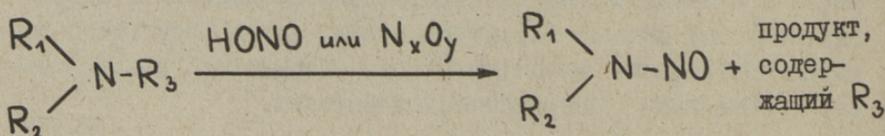


Схема 1. Образование НДМА из амидопирина.

лами азота, состава N_xO_y , где $x = 1, 2$; $y = 2, 3, 4$. Причем, было показано, что образование НДМА в заметных количествах возможно далее при таких концентрациях N_xO_y , ко-

торые обычны для атмосферного воздуха [11]. В общем виде образование НДМА из амидопирина можно представить согласно схеме I. Не исключено, что в субстанции амидопирина примесь НДМА может появляться как за счет нитрозирования самого амидопирина, так и за счет примеси НДМА, содержащейся в промежуточных продуктах синтеза амидопирина.

В настоящей работе изложены и обсуждены результаты изучения условий образования НДМА в ходе производства амидопирина, а также проведен анализ на содержание НДМА в некоторых лекарственных средствах, содержащих амидопирин. Работа была проведена отраслевой лабораторией кафедры технологии пищевых продуктов Таллинского политехнического института совместно с технологической лабораторией филиала ВНИХФИ и Институтом экспериментальной и клинической медицины МЗ ЭССР.

Методика эксперимента

Образцы для анализа на содержание НДМА отбирались по ходу процесса синтеза амидопирина в действующем производстве.

Процедура подготовки проб соответствовала ранее описанной методике [12].

Количественное определение НДМА осуществлялось на термоэнергетическом детекторе марки "TEA-502" в сочетании с газовым хроматографом PUE-104 [13].

Условия работы хроматографа. Проба вводилась в хроматографическую колонку длиной 1,5 м, внутренний диаметр 4 мм, носитель - Chromaton NAW HMDS, размер 0,10-0,16 мм. В качестве неподвижной фазы использовался раствор Carbowax 20 МТРА. Температура колонки 130 °С (изотермический режим), температура испарителя 220 °С. Скорость расхода газа-носителя (аргон) составляла 20 мл/мин.

Режим работы детектора. Температура реактора TSA-582 составляла 490 °С, температура детектора поддерживалась около 78 °С. Скорость расходования кислорода 17 мл/мин. Чувствительность соответствовала восьмому диапазону.

Результаты и обсуждение

Согласно современным воззрениям на особенности реакции нитрозирования ароматических гетероциклов, к которым относится и пиразолоновое кольцо, атака NO группой преимущественно осуществляется по углероду кольца, а не по гетероатому. Вероятно, поэтому следует ожидать образова-

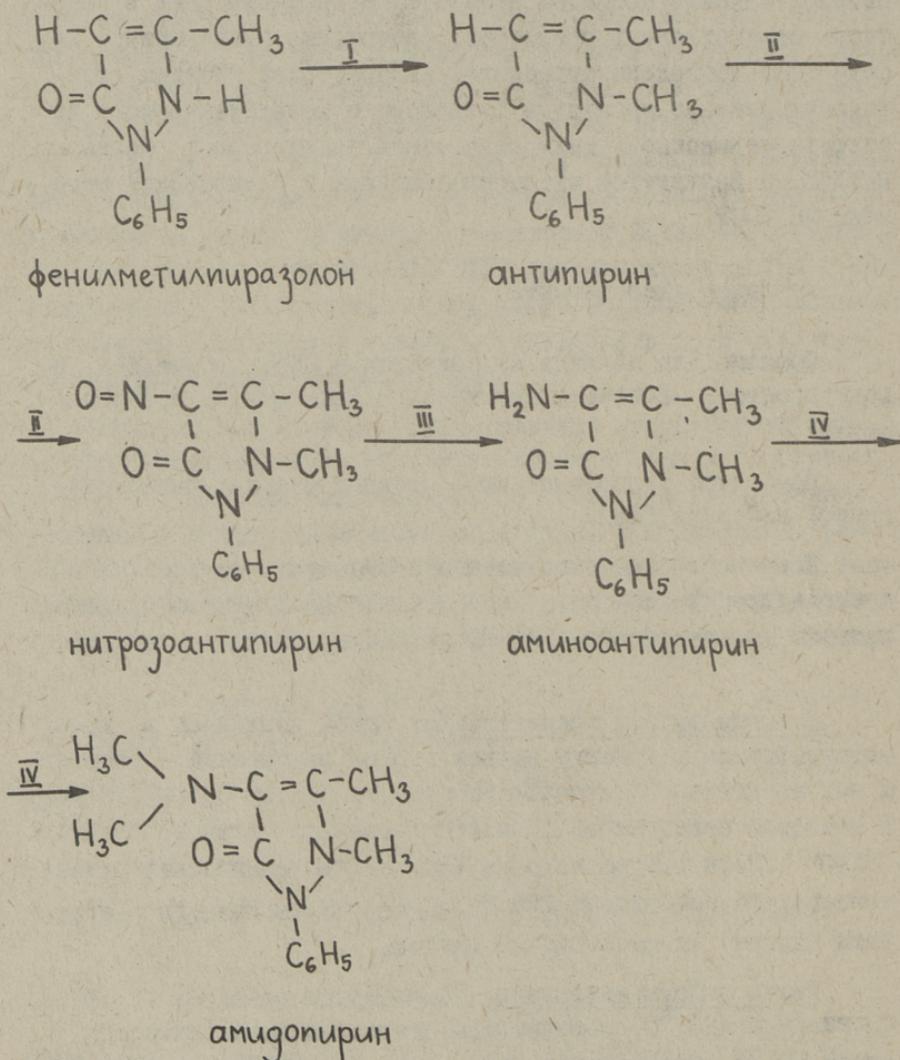


Схема 2. Упрощенная схема синтеза амидопирина.

ния N-NO — связи на той стадии синтеза амидопирина, на которой появляется алифатическая аминогруппа. Упрощенную схему синтеза амидопирина (со стадии метилирования фенилметилпиразолона) можно представить в виде схемы 2.

Из представленной схемы видно, что накопление НДМА за счет нитрозирования аминогруппы наиболее вероятно осуществляется с начала III-ей стадии, т.е. с момента начала образования аминантипирина. Существенное значение может иметь также наличие в получаемой реакционной массе (на стадии получения аминантипирина и амидопирина) примеси нитритов и, вероятно, примеси нитрозоантипирина, так как известны случаи нитрозирования аминов органическими нитрозосоединениями. Необходимо также учитывать возможность присутствия примесей нитритов и НДМА в составе вспомогательных материалов.

Результаты анализа образцов конечного и промежуточных продуктов, а также технологической и дистиллированной воды на содержание НДМА представлены в таблице I.

Результаты, представленные в таблице I, показывают, что по ходу процесса от получения раствора сульфаминоантипирина до получения амидопирина фармакопейной квалификации содержание НДМА изменяется весьма заметно. Содержание НДМА в растворе сульфаминоантипирина заметно ниже, чем даже в дистиллированной и технологической воде. Тем не менее, присутствие НДМА на этой стадии возможно вследствие:

- наличия в реакционной массе примеси нитрозоантипирина (возможный нитрозирующий агент),
- наличия солей азотистой кислоты (используемом на стадии синтеза нитрозоантипирина или поступающих в виде примеси с технологической водой),
- наличия определенного количества НДМА в технологической воде.

Существенное влияние первой из названных причин маловероятно, поскольку на указанной стадии существует контроль за содержанием нитрозоантипирина. Второй путь попадания НДМА также вряд ли возможен, поскольку, во-первых, при осуществлении аналитического контроля нитриты могут обнаруживаться как и нитрозоантипирин; во-вторых, в используемой технологической воде обнаружены только следы нитритов.

Т а б л и ц а I
 Результаты определения содержания НДМА в амидопирине,
 отдельных промежуточных продуктах его синтеза и в
 воде, используемой в производстве

Наименование образцов	Количество образцов одного наименования	Содержание НДМА, среднее в расчете на 100 % основного вещества, мкг/кг
Раствор сульфаминоантипирина	6	3,7
Раствор антипирина после добавления соды	6	11,1
Реакционная масса после метилирования	5	25,5
Технический амидопирин	11	14,2
Амидопирин после первой перекристаллизации (I паста)	3	12,4
Амидопирин после второй перекристаллизации (II паста)	4	18,0
Фармакопейный амидопирин после сушки	7	21,1
Фармакопейный амидопирин (указаны средние размеры кристаллов, мк, по фракциям)		
60x40	5	33,8
100x60	5	29,4
560x270	5	17,4
Технологическая вода	4	8,0
Дистиллированная вода	4	5,5

В связи с этим, наиболее вероятной причиной появления НДМА в растворе сульфаминоантипирина является наличие определенного количества НДМА в технологической воде.

Увеличение содержания НДМА при подделывании сульфаминоантипирина, по-видимому, связано с тем, что удаление сернокислого остатка освобождает аминогруппу для атаки

нитрозирующим агентом. Дальнейшее повышение содержания НДМА в реакционной массе после проведения стадии метилирования также, вероятно, обусловлено доступностью аминогруппы для нитрозирования. Более того, известно, что формалин, используемый на этой стадии, может являться катализатором процесса нитрозирования аминов, протекающего с образованием НДМА [10]. Последующее понижение содержания НДМА в техническом амидопирине, очевидно, вызвано тем, что продукт переводится из раствора в плав, а часть НДМА остается в растворе. Повышение уровня содержания НДМА в I-й и II пастах можно объяснить осуществлением реакции нитрозирования кристаллов амидопиринна окислами азота из воздуха, о такой возможности уже упоминалось выше. Увеличение содержания НДМА в фармакопейном продукте, по-видимому, происходит также за счет нитрозирования кристаллов амидопиринна на воздухе, тем более, что эта реакция может ускоряться при нагревании продукта в ходе сушки на воздухе. Кроме того, в отдельных опытах было обнаружено присутствие некоторого количества нитритов в фармакопейном продукте (до 0,2 мг/кг), что вполне достаточно для дополнительного ускорения реакции образования НДМА.

Известно, что в реакциях органических кристаллов в гетерогенных условиях следует учитывать и адсорбционные взаимодействия. В этом случае содержание НДМА может зависеть от величины удельной поверхности кристаллов амидопиринна. Нами был проведен анализ связи содержания НДМА в фармакопейном амидопирине от величины среднего размера по фракциям. Результаты также представлены в таблице I. Полученные данные показывают, что с увеличением среднего размера кристаллов наблюдается понижение содержания НДМА.

Полученные в данной работе результаты послужили основой для разрабатываемой в настоящее время методики, позволяющей снизить содержание НДМА в амидопирине.

Согласно общепринятому мнению в принципе возможно существование различного фонового содержания НДМА в территориальном отношении. Кроме того, на некоторых предприятиях существуют отдельные различия в технологических особенностях процесса производства амидопиринна. С целью выяснения влияния перечисленных особенностей на уровень со-

держания НДМА в амидопирине нами проведен сравнительный анализ двух различных производств. Результаты представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Сравнительное распределение содержания НДМА в различных образцах амидопирина для двух производств

% от общего числа образцов	Содержание НДМА, мкг/кг				
	0 ≤ 5	>5 ≤ 10	>10 ≤ 20	>20 ≤ 30	>30
Производство А	2,5	30	50	10	7,5
Производство Б	-	-	24	40	36

Из результатов, представленных в таблице 2, видно, что распределение уровня НДМА в образцах продукции амидопирина для различных производств может иметь разный вид. Несмотря на приблизительный характер полученных результатов, очевидна несомненная целесообразность выбора оптимального технологического оформления производства амидопирина.

С целью составления предварительного представления о содержании НДМА в готовых лекарственных средствах, изготовленных на основе амидопирина, нами проводилось определение уровня НДМА в некоторых лекарственных препаратах, изготовленных на основе амидопирина. Результаты представлены в таблице 3.

Результаты, представленные в таблице 3, показывают, что среднее содержание НДМА в готовых препаратах, содержащих амидопирин, может изменяться весьма значительно. Более того, распределение содержания НДМА по группам образцов может иметь различный характер. Возможно, что различие во взаимном влиянии компонентов, входящих в состав препарата, может являться причиной изменения содержания НДМА в лекарственных препаратах. В дальнейшей работе предполагается уделить особое внимание анализу причин, приводящих к изменению содержания НДМА.

Распределение содержания НДМА в некоторых лекарственных препаратах,
изготовленных на основе амидопирина

Наименование препарата	Распределение содержания НДМА (в скобках % от общего числа проб)						Содержание НДМА, мкг/кг	
	общее число проб	0 ≤ 5	> 5 ≤ 20	> 20 ≤ 40	> 40 ≤ 60	> 60	пределы	среднее
Амидопирин	9	-	1 (11)	3 (33)	2 (23)	3 (33)	17-116	81
Пиркофен	8	3 (38)	5 (62)	-	-	-	2-15	7
Пирамеин	15	-	2 (13)	4 (27)	1 (7)	8 (53)	7-138	78
Теофедрин	20	7 (35)	8 (40)	5 (25)	-	-	3-22	17
Пенталин	29	5 (17)	16 (55)	3 (11)	5 (17)	-	2-47	16
Анапирин	6	5 (83)	1 (17)	-	-	-	1-19	2
Амидопирин для детей (в гранулах)	8	2 (25)	6 (75)	-	-	-	1-18	9
Антагман	10	3 (30)	7 (70)	-	-	-	3-17	10
Пиранал	5	-	2 (40)	3 (60)	-	-	6-31	27
Новомиграфен	4	1 (25)	2 (50)	1 (25)	-	-	10-24	18
Пирафен	4	-	-	2 (50)	2 (50)	-	20-54	46

Л и т е р а т у р а

1. М а ш к о в с к и й М.Д. Лекарственные средства. М., Медицина, 1977, том I, с. 182-184.
2. Д и к у н П.П., Р о м а н о в а Л.Е., Ш е н д р и - к о в а И.А. Влияние характера кормов на эндогенный синтез НДМА в организме мышей. Тезисы IV Всесоюзного симпозиума "Канцерогенные N-нитрозосоединения и их предшественники - образование и определение в окружающей среде". - Таллин, 1981, с. 55-56.
3. Л у к о в а Г.Ф., А в я с о в Р.М., Л и в ш и ц Б.М. Влияние некоторых пищевых добавок и пищевых продуктов на образование N-нитрозоаминов из предшественников в желудке крыс, там же, с. 56-57.
4. L i j i n s k y W., G r e e n b l a t t M. Carcinogen dimethylnitrosamine produced in vivo from nitrite and aminopyrine. - Nature New Biol., 1972, vol. 236, N 67, pp. 117-178.
5. Tozawa Harumi. Nippon suisan gakkaiishi. - Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 1978, vol. 44, N 7, pp. 797-802.
6. Л у к о Н.С., H a r t m a n n J.X. Ascorbate, cyclic nucleotides, citrus and a model for preventing large bowel cancer. - J. Theor. Biol., 1980, vol. 83, N 4, pp. 675-686.
7. S w a n n P.F., K a u f m a n D.G., M a g e e P.N., M a s e R. Induction of kidney tumours by a single dose of dimethylnitrosamine: dose response and influence of diet and benzo(a)pyrene pretreatment. - Brit. J. Cancer, 1980, vol. 41, N 2, pp. 285-294.
8. L i j i n s k y W. Reaction of drugs with nitrous acid as a source of carcinogenic nitrosamines. - Cancer Research, 1974, vol. 34, N 1, pp. 255-258.
9. Химия нитро- и нитрозосоединения /Под ред. Фойера Г., М., Мир, 1972, с. 60-II8.
10. E i s e n b r a n d G. N-Nitrosoverbindungen in Nahrung und Umwelt. - Stuttgart, 1981, S. 15-123.

11. Eisenbrand G., Spiegelhalder B., Kann J., Klein R., Preussmann R. Carcinogenic N-nitrosodimethylamine as a contamination in drugs containing 4-dimethyl-amino-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-one (amidopyrine, aminophenazone). - *Arzneimittel-Forsch.*, 1979, vol. 29, N 6, pp. 867-869.

12. Eisenbrand G., Spiegelhalder E., Janzowski C., Kann J., Preussmann R. Volatile and non-volatile N-nitroso compounds in foods and other environmental media. - *Environmental aspects of N-nitroso compounds.* - IARC Scientific Publications, Lyon, 1978, vol. 19, pp. 311-324.

13. Кани Ю.М., Кульдяе Л.А., Пальмисте П.В. Возможное образование и содержание N-нитрозодиметиламина (НДМА) в лекарствах, изготовленных на основе амидопирина. - *Экспериментальная и клиническая онкология*, 1981, вып. 4, с. 41-45.

J. Kann, L. Kuldmäe, V. Voronin,
V. Shumov, V. Nelyubin, P. Palmiste

Formation of Dimethylnitrosamine during the
Preparation of Aminopyrine and Some Other
Drugs Prepared on the Basis of It

Summary

The paper presents the preliminary results of a thorough study of the technology of preparing aminopyrine on the level of dimethylnitrosamine.

The analyses were taken from several points of the technology line.

The samples contained DMNA from 4 to 34 $\mu\text{g}/\text{kg}$. It is necessary to improve the technology of preparing aminopyrine to avoid carcinogenic N-nitroso compounds in drugs prepared on the basis of aminopyrine.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРОВНЯ СОДЕРЖАНИЯ НИТРОЗАМИНОВ
И ИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ В НЕКОТОРЫХ
ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ

Среди продуктов, обеспечивающих и поддерживающих жизнедеятельность организма человека, большое место занимают белковые пищевые продукты и амин- и амид-содержащие лекарственные препараты. Причем в последнее время потребность в лекарственных препаратах неуклонно возрастает.

Определенная опасность для организма человека, обусловленная побочным действием таких продуктов, связана с их разложением в ходе реакции нитрозирования, при которой образуются нитрозамины (НА) и нитрозоамиды. Подобные соединения, как было показано, обладают значительным канцерогенным действием [1].

Следует отметить, таким образом, что появление НА в организме может происходить при потреблении продуктов, содержащих НА в качестве примеси и в ходе биологической трансформации целого ряда соединений, содержащих аминокрупы.

Реакция образования НА во внешней среде осуществляется при взаимодействии вторичных и третичных аминов с нитрозирующими агентами: в гомогенных условиях - с азотистой кислотой или ее солями [2], в гетерогенных условиях - с окислами азота [3]. Образование НА в гомогенных условиях происходит в различных пределах pH от нейтрального до сильноокислого (оптимально $\text{pH} = 3$) [1] и соответствует схеме I.

Замещенные амины и нитриты являются, таким образом, предшественниками нитрозаминов. Источниками замещенных аминов, как упоминалось выше, являются белковые пищевые

продукты и некоторые лекарственные препараты. Нитриты обычно присутствуют во многих продуктах растительного и животного происхождения. С одной стороны, нитриты используются в качестве добавок к мясным и рыбным продуктам для консервации и улучшения товарного вида.

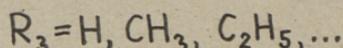
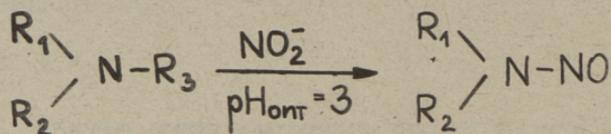


Схема 1. Образование N-нитрозоаминов из третичных аминов.

С другой стороны, нитриты могут образоваться при биохимическом восстановлении нитратов [4], которые являясь удобрениями могут содержаться в овощах и воде. Согласно опубликованным данным, человек получает в сутки в среднем 552 мг NaNO_2 [5].

Общую схему образования N-нитрозоаминов, которые могут попадать в организм человека можно представить следующим образом (см. схема 2) [6].

Для решения проблемы предотвращения попадания НА в организм человека, таким образом, целесообразно выяснить наиболее существенные моменты, представленные данной схемой.

В настоящей работе изложены и обсуждены результаты определения содержания НА (нитрозодиметиламина - НДМА и нитрозодиэтиламина - НДЭА) и нитритов в отдельных лекарственных препаратах.

Материалы и методы

Лекарственные препараты, подвергаемые анализу на содержание N-нитрозоаминов и нитритов, были получены из аптек ЭССР. Методика подготовки проб и количественное определение N-нитрозодиметиламина (НДМА) и N-нитрозодиэтиламина (НДЭА) в лекарственных препаратах описаны ранее [7, 8].

Содержание нитритов определялось колориметрическим методом с сульфаниловой кислотой и α -нафтиламином [9]. Чувствительность метода 0,002 мг/кг NO_2^- .

Результаты и обсуждение

В медицинской практике СССР используется около 200 наименований лекарственных препаратов, структура соединений которых содержит замещенные аминогруппы. В данной работе определено содержание НА и нитритов в некоторых из препаратов для выяснения их потенциальноопасного влияния на здоровье человека. Результаты представлены в таблице I.

Из результатов, представленных в таблице I, видно, что содержание НА и нитритов в изученных препаратах изменяется весьма значительно. Кроме того, явно видно, что отдельные препараты показывают довольно высокие значения содержания нитрозаминов (фурадонин, новокаинамид). Причинами этого могут быть особенности технологического оформления производства и высокая реакционная способность аминогрупп, входящих в состав структуры этих препаратов. Данные таблицы свидетельствуют также о высоком содержании нитритов в отдельных препаратах (бутадиион, фурадонин, эритромицин, беллалгин, стрептоцид). В этом случае можно предположить возможность появления примеси нитритов из исходного сырья, вспомогательных материалов, а также вследствие технологических особенностей производства. Необходимо отметить, что в определенной области наблюдается корреляция содержания НА (пределы I-13 мкг/кг) с содержанием нитритов (пределы 0,1-0,2 мг/кг). Коэффициент корреляции равняется 0,79.

Для того, чтобы выяснить характер распределения содержания НА и нитритов, полученные данные удобно разбить на отдельные группы в зависимости от величины уровня содержания определяемых соединений. Эти данные приведены в таблицах 2 и 3.

Анализ данных, приведенных в таблицах 2 и 3, показывает, что в ряде изученных препаратов распределение содержания нитритов является равномерным, в то время как содержание НА больше соответствует нижним интервалам распределения.

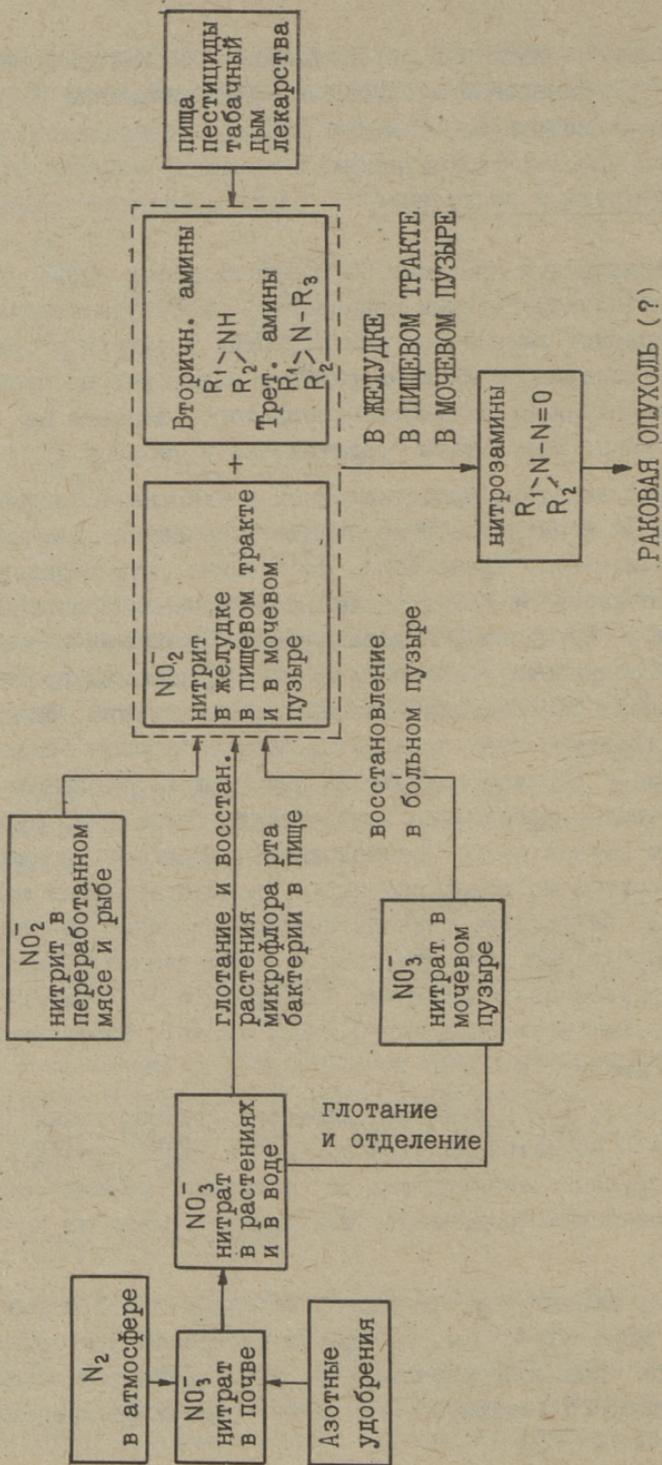


Схема 2. Источники нитритов и нитрозируемых аминов [6].

Т а б л и ц а I

Содержание НДМА, НДЭА и нитритов в некоторых
лекарственных препаратах

Название	Группа	Среднее содержание	
		NO ₂ , мг/кг	НДМА, мкг/кг
Амидопирин	ненаркотический анальгетик	0,17	7
Аскофен	то же	0,12	2
Пирамеин	"	0,26	13
Бутадион	"	1,15	11
Пиркофен	"	0,13	7
Пенталгин	"	0,25	15
Асфен	"	0,05	0
Пиранал	"	0,19	13
Новомиграфен	"	0,13	18
Пирафен	"	0,07	19
Новоцефальгин	"	0,20	6
Фтивазид	противотуберкул. препарат	0,22	6
Димедрол	противогистаминный препарат	0,12	6
Фурадонин	противомикробное средство	2,01	187
Карбромал	снотворное средство	0,18	8
Бромизовал	"	0,09	5
Эритромицин	антибиотик	1,13	4
Аминазин	нейролептик	0,08	3
Теофедрин	спазмолитическое средство	0,14	6
Адреналин гидрохлорид	адреномиметическое вещество	0	0
Беллалгин	холинолитическое средство	1,04	13
Стрептоцид	сульфаниламидный препарат	0,78	6
Норсульфазол	"	0,07	13
Новокаинамид*	антиаритмическое средство	0,13	56

* содержат НДЭА

Т а б л и ц а 2
Содержание NO_2^- в некоторых лекарственных
препаратах

Число проб	Содержание NO_2^- , мг/кг	$0 \leq 0,2$	$>0,2 \leq 0,5$	$>0,5 \leq 0,8$	$>0,8 \leq 1,1$	$>1,2$
$\Sigma 24$	(100 %)	17 (71 %)	2 (8,0)	1 (5,0)	2 (8,0)	2 (8,0)

Т а б л и ц а 3
Содержание НА в некоторых лекарственных
препаратах

Число проб	Содержание НА, мкг/кг	$0 \leq 5$	$>5 \leq 10$	$>10 \leq 20$	$>20 \leq 30$	>30
$\Sigma 24$	(100 %)	6 (25 %)	8 (33 %)	8 (33 %)	-	2 (9 %)

На основе полученных данных можно сделать предварительный вывод о том, что краткосрочное употребление изученных препаратов вероятно не представляет особой опасности. В то же время, постоянное употребление в больших количествах данных препаратов, т.е. необходимость длительного периода лечения могут потребовать разработки дополнительных мероприятий для снижения возможности попадания НА в организм человека. Это может оказаться тем более необходимым, что НА способны обладать кумулятивным характером действия.

В дальнейшей работе предполагается проведение подобного анализа для большего числа препаратов и уточнение возможных причин, приводящих к появлению НА в лекарственных препаратах.

Л и т е р а т у р а

1. Barnes J.M., Magee P.N. Some toxic properties of dimethylnitrosamine. - Brit. J. Ind. Med., 1954, vol. 11, pp. 167-174.
2. Lijinsky W. Standard-setting for nitrites and nitrosamines. - Origins Hum. Cancer, Book C. Hum. Risk Assess. Gold Spring Harbor, 1977, pp. 1807-1811.
3. Eisenbrand G., Spiegelhalder B., Kann J., Klein R., Preussmann R. Carcinogenic N-nitrosodimethylamine as a contamination in drugs containing 4-dimethylamino-2, 3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-one (amidopyrine, aminophenazone). - Arzneimittelforsch., 1979, vol. 29, N 6, pp. 867-869.
4. Tannenbaum S.R., Archer M.C., Wishnok J.S., Correa P., Cuelllo C., Haenszel W. Nitrate and the etiology of gastric cancer. - Origins Hum. Cancer. Book C. Hum. Risk Assess. Gold Spring Harbor, 1977, pp. 1609-1625.
5. White J.W. Relative significance of dietary sources of nitrate and nitrite. - J. Agric. Food Chem., 1975, vol. 23, pp. 886-891.
6. Lijinsky W. Health problems associated with nitrites and nitrosamines. - Ambio, 1976, vol. 5, N 2, pp. 66-72.
7. Eisenbrand G., Spiegelhalder B., Janzowski C., Kann J., Preussmann R. Volatile and non-volatile N-nitroso compounds in foods and other environmental media. Environmental aspects of N-nitroso compounds. - IARC Scientific Publications, N 19, Lyon, 1978, pp. 311-324.
8. Канн Ю.М., Кульдяэ Л.А., Пальмисте П.В. Возможное образование и содержание N-нитрозодиметиламина (НДМА) в лекарствах, изготовленных на основе амидопирина. - Экспериментальная и клиническая онкология. 1981, вып. 4, Таллин, с. 41-46.
9. Von Stoya W. Vereinfachte Nitratbestimmung in Lebensmitteln - insbesondere in Fleischwaren. - Dtsch. Lebensmittel Rdsch., 1969, vol. 65, N 5, pp. 144-147.

The Content of Nitrosamines and Its
Precursors in Some Drugs

Summary

The paper presents some data on the content of nitrite and volatile nitrosamines in several drugs.

We have found that, as a rule, nitrite occurs in small quantities. Only 4 samples contained nitrite more than 1 mg/kg.

Nitrosamines were not found in two samples of drugs. All other drugs analysed contained volatile nitrosamines from 2 to 19 $\mu\text{g}/\text{kg}$, only one sample contained DENA more than 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and the other contained DMNA more than 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

А.Г. Канн, Т.Р. Вескус, А.А. Сууртхаль

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ПИЩЕВОГО ГИДРОЛИЗАТА АУ-8

Пищевой гидролизат АУ-8 производится в промышленном масштабе в СКТБ "Дезинтегратор" сравнительно недавно и поэтому его химический состав, свойства и стабильность при хранении изучены недостаточно.

В настоящей статье приводятся результаты анализов этого препарата, проведенных в отраслевой лаборатории пищевых продуктов ТПИ в течение двух лет.

Определяли: химический состав отдельных проб одной и той же партии гидролизата АУ-8, химический состав разных партий гидролизата, изменения в химическом составе при хранении пищевого гидролизата в различных условиях, состав отдельных фракций, полученных при фильтрации и центрифугировании гидролизата. Оценили содержание питательных веществ в гидролизате по сравнению с установленными суточными физиологическими нормами.

Методы и материалы

Химические анализы проводили по общепринятым методам: сухое вещество определяли сушкой при 105 °С [1], рН потенциометрически [1], титруемую кислотность и летучие кислоты щелочным титрованием [1], общий азот по Кьельдалю [1], аминный азот медным способом [2], минеральные вещества сжиганием до постоянного веса [1], клетчатку кислотным методом [1], сырой жир методом Сокслета [1], поваренную соль методом Мора [1], редуцирующие сахара методом Тегге-Ниерле [3], протеолитическую активность методом Ансона [4], нитриты и нитраты методом Стояя [5], аскорбиновую кислоту индофенол-ксилольной экстракцией [7], рибофлавин люмифлавинным мето-

дом флуорометрически [7], ниацин колориметрически [8]. Элементы K и Na определяли эмиссионным, Cu, Ca, Mg, Fe, Co, Mn, Ni абсорбционными методами на атомно-абсорбционном спектрофотометре "AAS-1" и SP9 [14]. Содержание углеводов и степень гидролиза гидролизата определяли расчетным путем.

Все полученные экспериментальные данные обработаны математически на ЭВМ "I5 ВСМ-5" по разработанной программе.

Вычисляли средние величины содержания питательных веществ (\bar{x}), стандартную ошибку (\bar{S}_x), стандартное отклонение (σ) и доверительные границы при вероятности 0,95 ($\pm \varepsilon \%$), по общепринятой методике [10], а также вариабельность определения отдельных питательных веществ [11].

Определяли линейную зависимость полученных при хранении гидролизата экспериментальных данных в соответствии с уравнением прямой $y = a + bx$. Величины коэффициентов a и b определяли по уравнениям:

$$a = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2},$$

$$b = \frac{\sum y - a \sum x}{n}.$$

Результаты и обсуждение

При изучении отдельных проб пищевого гидролизата АУ-8 одной партии выяснилось, что химический состав этих образцов достаточно стабилен. При сравнении полученных и математически обработанных данных с точностью методов определения можно отметить, что доверительные границы результатов определения отдельных показателей в одной партии несущественно превышают отклонения в точности методов определения. Таким образом, можно считать, что перед расфасовкой пищевой гидролизат гомогенизируется достаточно хорошо.

В течение двух лет определяли химический состав восьми разных партий гидролизата АУ-8. В таблице I приведены арифметические средние, доверительные границы, стандартные ошибки и вариабельность показателей химического состава АУ-8.

Очень стабильной величиной оказалась во всех партиях кислотность пищевого гидролизата, которая колебалась лишь в пределах от 3,5 до 3,7 (средняя 3,6). В отношении качества продукта рН можно считать одним из важнейших показателей, за стабильностью которого необходимо следить с большой строгостью. Важно отметить, что ни в одной пробе величина рН не превышала 3,7.

Т а б л и ц а I

Химический состав пищевого гидролизата АУ-8

Показатели химического состава	Арифметическое среднее	Доверительные границы	Доверительные границы, %	Стандартная ошибка	Вариабельность
I	2	3	4	5	6
Сухое вещество, %	13,5	$\pm 2,3$	17,1	2,5	18,5
рН	3,6	$\pm 0,05$	1,5	0,069	1,9
Общая кислотность (на молочную кислоту), %	4,2	$\pm 0,5$	11,1	0,51	12,0
Летучие кислоты (на уксусную кислоту), %	0,8	$\pm 0,4$	42,5	0,39	45,9
Сырой белок (N x 6,25), %	3,5	$\pm 0,5$	13,6	0,51	14,6
Общий азот, мг %	5,6	$\pm 0,8$	13,5	0,81	14,6
Аминный азот, мг %	2,6	$\pm 0,4$	14,8	0,42	16,0
Степень гидролиза белка, %	49,0	$\pm 16,2$	32,9	17,42	35,5
Сырой жир, %	1,7	$\pm 0,8$	47,9	0,89	51,7
Зола, %	1,4	$\pm 0,1$	9,8	0,15	10,6
Клетчатка, %	0,04	$\pm 0,005$	13,4	0,006	14,4
Углеводы, %	3,0	$\pm 2,7$	90,0	2,89	97,0
Аскорбиновая кислота, мг %	7,4	$\pm 3,4$	45,8	3,53	50,0
Тиамин, мг %	0,01	$\pm 0,002$	21,9	0,003	24,6
Рибофлавин, мг %	0,08	$\pm 0,04$	51,9	0,046	56,0
Ниацин, мг %	1,4	$\pm 0,7$	51,2	0,77	55,0
NO ₃ ⁻ , мг/кг	37,4	$\pm 38,5$	103,1	46	123,0
NO ₂ ⁻ , мг/кг	0,4	$\pm 0,17$	43,8	0,16	40,0
NaCl, %	0,6	$\pm 0,07$	11,3	0,79	12,2

I	2	3	4	5	6
Редуцирующие сахара, %	4,3	± 3,9	93,7	2,48	59,0
Fe, мг %	3,2	± 1,5	46,7	0,80	25,8
Mg, мг %	17,9	± 9,3	52,0	7,48	41,8
Ca, мг %	62,2	± 12,5	20,1	10,06	16,2
Na, мг %	166,8	± 28,9	17,3	29,39	17,3
K, мг %	318,6	± 32,2	10,1	25,91	8,1
Cu μг %	93,2	± 84,4	90,6	70,30	78,8

Сравнительно большие колебания имеются в содержании сырого жира (от 0,7 до 3,4 %, средняя величина 1,7 %), углеводов (от 0,3 до 7,6 %, средняя 3,0 %), ионов NO_2^- (от 0,3 до 5,4 мг/кг, средняя - 1,1 мг/кг) и некоторых минеральных элементов. Содержание сухого вещества остается в пределах от 10,5 до 17,6 %, сырого белка от 2,4 до 3,9 % и аминного азота от 2,2 до 3,4 мг/кг.

Очень важным показателем качества пищевого гидролизата АУ-8 можно считать содержание нитритов. По-видимому основное количество нитритов попадает в гидролизат с овощами. Таким образом, этот показатель характеризует также качество использованного сырья. Для полной характеристики содержания ионов NO_2^- в пищевом гидролизате были проведены 32 дополнительных анализов. Средняя величина содержания NO_2^- в 1980 году была 1,32 мг/кг, а в 1981 году - 0,55 мг/кг, при этом в 1981 году ни в одном случае содержание NO_2^- не превышало 1 мг/кг. Это объясняется значительным повышением качества и улучшением условий хранения сырья. Это позволило уменьшить норму на содержание NO_2^- в АУ-8 от 2 мг/кг до 1 мг/кг.

Сравнивали также содержание аскорбиновой кислоты в 1981 году в 22 разных пробах. Средние величины соответственно 5,8 и 7,2 мг %. Вариабельность результатов определения аскорбиновой кислоты сравнительно большая (около 50 % [II]) и доверительные границы (при вероятности 0,95) при определении точности метода составляли 11,8 %. Таким образом полученную разницу нельзя считать значительной.

В таблице 2 приведены содержания Zn, Mn и Ni, которые были определены лишь в трех партиях и поэтому не внесены в

общую таблицу химического состава. Со определяли дополнительно в семи разных партиях.

Т а б л и ц а 2

Средние величины содержания некоторых минеральных элементов в АУ-8

Минеральные элементы	Среднее содержание, в мг %
Со	0,7
Zn	0,5
Mn	0,8
Ni	0,1

Из таблиц 1 и 2 видно, что содержание большинства минеральных элементов в пищевом гидролизате АУ-8 достаточно высокое, но особенно следует считаться с содержанием кобальта и железа.

При изучении влияния кобальта установлено, что при действии через кожу величина LD (летальная доза) для легушек находится в пределах 150-200 мг/кг, для крыс MLD (минимальная летальная доза) 200 мг/кг [12, с. 72]. По данным Института питания АМН СССР токсическое действие кобальта, а также необходимость его содержания как эссенциального компонента питания, требуют дополнительного изучения [13].

Минеральных элементов, которые применяются при изготовлении АУ-8, в субпродуктах достаточно много. Содержание отдельных минеральных элементов в разных субпродуктах значительно различается и поэтому в целях стабилизации химического состава гидролизата нельзя считать правильным замещение одного или нескольких субпродуктов другими.

Это предложение учтено в новых технических условиях.

Для выяснения изменений в химическом составе гидролизата АУ-8 его хранили в течение двух лет при комнатной температуре и при температуре +4 °С. Через каждые три месяца проводили полный химический анализ проб. Средние величины полученных результатов приведены в таблице 3.

Из данных, приведенных в таблице 3, явствует, что изменения в химическом составе гидролизата АУ-8 при хранении небольшие; они даже меньше, чем различия в химическом составе разных партий препарата (табл. 1). В то же время

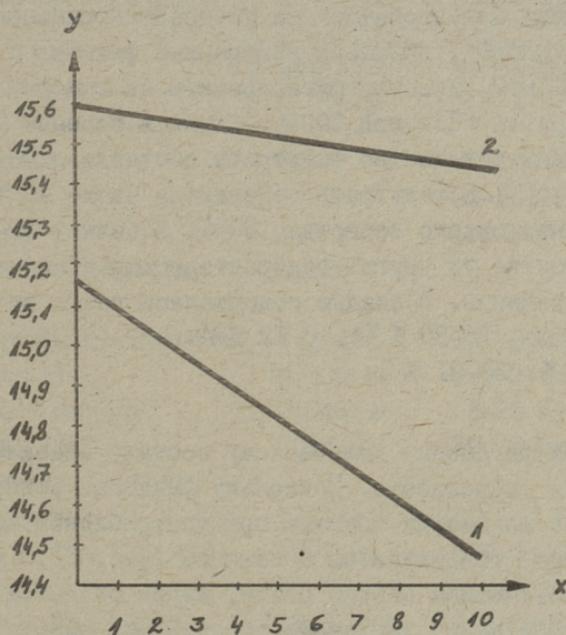
изменения в химическом составе при хранении при комнатной температуре несколько выше, чем при 4 °С.

Т а б л и ц а 3

Изменение химического состава пищевого гидролизата АУ-8 при хранении в разных условиях

Показатели химического состава	При комнатной температуре			При температуре +4 °С		
	Арифметическое среднее	Доверительные границы	Доверительные границы, %	Арифметическое среднее	Доверительные границы	Доверительные границы, %
I	2	3	4	5	6	7
Сухое вещество, %	14,5	+ 0,7	4,9	15,5	±0,2	1,5
pH	3,6	+ 0,05	1,4	3,6	±0,04	1,2
Общая кислотность (на молочную кислоту), %	4,4	+ 0,2	4,4	4,0	±0,2	4,0
Летучие кислоты (на уксусную кислоту), %	0,8	+ 0,2	22,7	0,8	±0,1	17,5
Сырой белок (N x 6,25), %	4,0	+ 0,3	6,7	3,9	±0,3	6,9
Общий азот, мг %	6,4	+ 0,4	6,4	6,3	±0,4	6,9
Аминный азот, мг %	3,2	+ 0,8	24,3	2,7	±0,2	8,0
Степень гидролиза белка, %	48,3	+ 13,6	28,1	44	±3,4	7,7
Сырой жир, %	1,3	+ 0,3	23,7	1,4	±0,3	23,3
Зола, %	1,4	+ 0,05	3,4	1,5	±0,04	3,0
Клетчатка, %	0,03	+ 0,01	31,5	0,04	±0,006	18,1
Углеводы, %	2,5	+ 1,5	59,5	4,0	±0,6	14,0
Аскорбиновая кислота, мг %	5,5	+ 2,1	39,1	5,7	±2,1	35,9
Тиамин, мг %	0,008	+ 0,006	69,6	0,007	±0,005	63,3
Рибофлавин, мг %	0,07	+ 0,04	53,6	0,06	±0,03	42,8
Ниацин, мг %	1,1	+ 0,4	41,0	1,1	±0,4	33,7
NO ₃ ⁻ , мг/кг	11,1	+ 26,4	237			
NO ₂ ⁻ , мг/кг	0,4	+ 0,2	42,6	0,4	±0,1	37,3

I	2	3	4	5	6	7
NaCl, %	0,7	± 0,04	5,7	0,7	± 0,04	5,7
Редуцирующие сахара, %	2,6	± 1,2	46,9	5,3	± 1,1	21,7
Fe, мг %	2,3	± 0,5	23,9	2,3	± 0,5	20,5
Mg, мг %	12,5	± 2,8	22,1	14,8	± 3,7	25,3
Ca, мг %	55,9	± 18,0	32,1	59,3	± 17,1	28,8
Na, мг %	172,5	± 7,2	4,2	176,5	± 13,6	7,7
K, мг %	236	± 22,2	9,4	247,3	± 24,2	9,8
Cu, мг %	56,5	± 36,7	64,9	83,4	± 85,7	102,8



Фиг. 1.

Для выяснения закономерностей изменений в химическом составе препарата при хранении проводили математическую обработку средних данных, определив скорости изменения разных показателей во времени в соответствии с уравнением прямой $y = a + bx$. Полученные результаты для изменения содержания сухого вещества графически изображены на фиг. 1. Из графика видно, что скорость изменения содержания сухого вещества при комнатной температуре значительно больше, чем при +4 °С.

Для всех изменений показателей химического состава таких явно выраженных закономерностей установить не удавалось.

При хранении проб при комнатной температуре изменились вкус, аромат и внешний вид препарата, а в нескольких случаях после 3-4 месяцев хранения обнаружилось плесневение препарата. Таким образом, хранение пищевого гидролизата АУ-8 при комнатной температуре нельзя считать целесообразным.

Было проведено разделение пищевого гидролизата АУ-8 на две фракции: фильтрованием на ультрафильтрационной установке "Миллипоре", применив мембранные фильтры с размерами пор 0,17 мкм, и центрифугированием на вымораживающей центрифуге при +4 °С и при 10000 об/мин в течение 15 мин. В обоих случаях количество фильтрата составляло 93-95 %, а осадка 4,5-6,5 %. В фильтрате оставалось около 90 % от общего содержания сухого вещества, 88-91 % белка, 72-83 % жира, большинство из других водорастворимых компонентов, в том числе витаминов. В осадке содержалась почти вся клетчатка, 6 % золы, 15-30 % Fe, 6-12 % Mg, 10-17 % Ca, 5-13 % Na, 6-17 % K, 30-81 % Cu.

Фильтрат по своему химическому составу оказался близким к составу гидролизата. Поскольку фильтрат совершенно прозрачен, то во многих случаях при употреблении имеет преимущества перед гидролизатом в обычном виде. В то же время остается невыясненным вопрос о том, каким является усвояемость осадка и какие химические соединения имеются в осадке.

Количество питательных веществ, которые содержатся в 60 г АУ-8, приведено в таблице 4.

Самое большое количество по сравнению с суточной физиологической нормой АУ-8 содержит кобальт, добавление которого было предусмотрено рецептурой. Так полученное организмом количество кобальта заметно превышало физиологическую норму, в рецептуру приготовления АУ-8 внесены коррективы и с 1982 года кобальт больше не добавляется. Всех остальных изученных питательных веществ в дневной, рекомендуемой дозе содержится значительно ниже физиологической

нормы. Так в 60 граммах АУ-8 содержится 12,8 % Fe, от 1,7 до 9,6 % других минеральных элементов, 0,3-8,4 % витаминов, 2,1-2,6 % белка, 0,1 % балластных веществ и 1,0-1,3 % жира от суточной физиологической нормы.

Т а б л и ц а 4

Среднее содержание в 60 граммах АУ-8 питательных веществ и их дневная физиологическая потребность

Питательные вещества	Содержание питательных веществ в 60 граммах АУ-8	Суточная физиологическая потребность в питательных веществах [9]	% от суточной потребности
1	2	3	4
Сырой белок	2,1 г	80-100 г	2,6-2,1
Жиры	1,02 г	80-100 г	1,3-1,0
Углеводы	1,8 г	400-500 г	0,5-0,4
Балластные вещества	0,024 г	25 г	0,1
Витамины			
аскорбиновая кислота	4,2 мг	1,5-2,0 мг	8,4-6,0
тиамин (В ₁)	0,006 мг	2,0-2,5 мг	0,4-0,3
рибофлавин (В ₂)	0,048 мг	15-25 мг	2,4-1,0
ниацин (РР)	0,84 мг	50-70 мг	5,6-3,4
Минеральные вещества			
Fe	1,9 мг	15 мг	12,8
Mg	10,7 мг	300-500 мг	3,6-2,2
Ca	37,3 мг	800-1000 мг	4,7-3,7
Na	100,2 мг	4000-6000 мг	2,5-1,7
K	191,2 мг	2500-5000 мг	7,6-3,8
Cu	0,056 мг	2 мг	2,8
Mn	0,48 мг	5-10 мг	9,6-4,8
Zn	0,30 мг	10-15 мг	3-2
Co	0,42 мг	0,1-0,2 мг	420-210

Энергетическая ценность АУ-8 составляет 240 кДж/100 г (57 ккал/100 г). С 60 граммами получают 144 кДж в день, при этом соотношении энергии, полученной в виде белков и жиров, составляет 0,9:1. Таким образом, полученная при применении АУ-8 энергия лишь незначительно влияет на общий энергетический уровень питания.

В итоге работы можно заключить, что химический состав пищевого гидролизата АУ-8 во всех пробах соответствовал требованиям существующих технических условий. Не обнаружены компоненты, содержание которых в рекомендуемой дозе превышало суточную физиологическую норму (содержание кобальта по рецептуре новых технических условий также в пределах нормы). При хранении пищевого гидролизата АУ-8 в течение двух лет при +4 °С его химический состав остался сравнительно стабильным, так что рекомендуемые условия хранения гидролизата - срок хранения два года при температуре +4 °С - можно считать допустимыми.

Все рекомендации, сделанные в ходе работы, учтены при производстве гидролизата и при разработке новых технических условий для производства пищевого гидролизата АУ-8.

Л и т е р а т у р а

1. Б у р ш т е й н А.И. Методы исследования пищевых продуктов. Киев, Госмедиздат УССР, 1963. 643 с.
2. П е т р о в К.П. Практикум по биохимии пищевого растительного сырья. М., 1965, с. 8-10.
3. T e g g e G., N i e r l e W. Eine neue Methode zur Bestimmung reduzierender Zucker in Stärkehydrolysaten. - Stärke, 1965, Bd. 17, H. 4, S. 107-110.
4. П е т р о в а И.С., В и н ц ю к а й т е М.М. Модифицированный метод определения протеолитической активности. - Прикладная биохимия и микробиология, 1966, № 2, с. 322-325.
5. S t o u a W. Vereinfachte Nitratbestimmung in Lebensmitteln - insbesondere in Fleischwaren. - Dtsch. Lebensmittel Rdsch., 1969, Bd. 5, S. 144-147.
6. Г р и г о р ь е в а М.П., С м и р н о в а Е.В., С т е п а н о в а Е.Н. Определение витамина С в консервированных пищевых продуктах. - Вопросы питания, 1973, № 4, с. 60-67.
7. Методы анализа пищевых, сельскохозяйственных продуктов и медицинских препаратов: перевод с английского. М., Пищевая промышленность, 1974. 743 с.

8. С т е п а н о в а Е.Н. О колориметрическом методе определения никотиновой кислоты в пищевых продуктах и биологических объектах. - Вопросы питания, 1963, № 4, с.66-70.

9. Химический состав пищевых продуктов. Справочные таблицы содержания основных пищевых веществ и энергетической ценности пищевых продуктов / Под ред. А.А. Покровского. М., Пищевая промышленность, 1976. 227 с.

10. Л е р а ш а а А. Tõenäosusteooria ja matemaatilise statistika. Tln., 1967. 87 lk.

11. С к у р и х и н И.М. Исследования в области пищевой химии. - Вопросы питания, 1980, № 5, с. 74-79.

12. Handbook of Toxicology. Vol. I. Edited by William Spector. Philadelphia, London.

13. С к у р и х и н И.М. О методах определения содержания минеральных веществ в пищевых продуктах. - Вопросы питания, 1981, № 2, с. 10-16.

14. П р а й с В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М., Мир, 1976. 355 с.

A. Kann, T. Veskus, A. Suurthal

Chemical Composition of Food Hydrolysate AU-8

Summary

The chemical composition of different samples of food hydrolysate AU-8 was investigated. The biological value of food hydrolysate was assessed and optimal conditions of preserving food hydrolysate were determined.

ПРИМЕНЕНИЕ ПШЕНИЧНЫХ ОТРУБЕЙ ДЛЯ ОБОГАЩЕНИЯ
ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ БАЛЛАСТНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Балластные вещества, содержащиеся в пищевых продуктах, имеют высокую водопоглощающую и адсорбционную способность, сильно набухают, имеют гельфильтрационные и ионообменные свойства. Благодаря этому балластные вещества являются регуляторами обмена веществ. Они замедляют и задерживают переваривание пищи, увеличивают количество перевариваемой пищи и размельчают пищу до однородной студенистой массы, ускоряют движение пищи в кишках и выделение экскрементов, адсорбируют вредные примеси из продуктов питания и тем самым уменьшают их вредное воздействие, создают благоприятные условия для развития нормальной кишечной микрофлоры [1]. Балластные вещества предотвращают запоры, уменьшают возможность появления геморроя, полипов развития раковых опухолей, понижение холестерина и повышение качества липопротеидов в крови, используются для предотвращения диабета при разных лечебных диетах и при похудении. По действующим нормам дневной пищевой рацион должен содержать 27 г балластных веществ. В настоящее время мы получаем только 2/3 из количества необходимых балластных веществ. Достаточным можно считать содержание балластных веществ только во фруктах, овощах и в хлебных изделиях грубого помола. Так как в рационе питания эти продукты в развитых странах употребляются ниже установленной нормы, то можно считать целесообразным обогащение многоупотребляемых продуктов балластными веществами. Также могут быть применены зерновые отруби, пивная дробина, скорлупа арахисовых орехов, пектин, лигнин или очищенная целлюлоза [2].

Содержание балластных веществ в пшеничных отрубях следующее: пектин 0,8 %, гемицеллюлоза 26 %, целлюлоза 8 %, лигнин 4 %. Содержание балластных веществ в пшенич-

ных отрубях относительно постоянное и не зависит от сортности [3].

Из продуктов питания рекомендуют обогащать балластными веществами хлебные изделия, в которые их добавляют в количестве 10–15 %; бисквитные полуфабрикаты, кексы, печенья и пряники, в которые можно добавлять до 40 % отрубей.

В данной работе изучали возможности добавления пшеничных отрубей в некоторые блюда, которые могут быть изготовлены в домашних условиях и в сети общественного питания. Пшеничные отруби добавлялись в крупяные каши, овощные пюре, запеканки, творожные изделия, блины.

Материалы и методы

При приготовлении блюд употребляли пшеничные отруби Кейлаского экспериментального зернового комбината.

Химико-технический анализ пшеничных отрубей проводили по методикам; приведенным в соответствующих действующих ГОСТ.

Клетчатку определяли по методу Кюршнера и Ганака в модификации Когана [4]. Калорийность отрубей рассчитывалась по методике ФАО/ВОЗ [5].

Химический состав блюд рассчитывался теоретически по общепринятой методике [6].

Качество готовых блюд оценивали органолептически при дегустации в 25-балльной системе: вкус 10 баллов, внешний вид, консистенция, готовность 5 баллов.

Результаты и обсуждение

Химический состав необработанных пшеничных отрубей: сухое вещество 85,8 %, зола 4,9 %, клетчатка 9,8 %, жиры 3,2 %, белки 14,5 %, углеводы 53,4 %, энергетическая ценность 179 ккал/100 г, 748,9 кДж/100 г.

Результаты дегустации блюд с различным количеством добавляемых необработанных пшеничных отрубей приведены в таблице 1. Данные о химическом составе блюд, полученные расчетным способом, в таблице 2.

Т а б л и ц а I

Результаты дегустации блюд с различным содержанием пшеничных отрубей

Наименование блюда	Количество добавляемых пшеничных отрубей в % от выхода блюда	Вкус	Внешний вид	Консистенция	Суммарный балл дегустации
Овощное пюре	10	7,8	4,8	4,2	22,4
Овощное пюре	20	5,7	3,7	4,3	18,5
Картофельное пюре	10	8,0	4,2	4,8	21,9
Картофельная запеканка с колбасой	10	7,7	4,1	4,2	20,2
Картофельная запеканка с колбасой	20	7,4	4,0	4,0	20,0
Каша геркулесовая	5	8,4	4,7	4,6	22,6
Запеканка из творога	5 ^I	8,8	4,8	4,9	22,3
Запеканка из творога	10 ^I	8,1	4,1	4,7	21,9
Запеканка творожная с брюквой	5	8,5	4,5	4,4	22,6
Запеканка творожная с брюквой	10	7,5	4,4	4,4	21,4
Творожные палочки	10 ^I	9,0	4,8	4,9	23,4
Творожные палочки	20 ^I	8,7	4,8	4,8	23,1
Блинчики	20 ^I	7,7	4,3	4,4	21,9
Блинчики	30 ^I	7,4	4,2	4,2	21,3

^I Количество добавляемых пшеничных отрубей в % от количества муки

По результатам дегустации, учитывая также данные химического состава блюд, можно отметить, что дегустированные блюда имели повышенную пищевую ценность в минеральных веществах и витаминах, уменьшилась энергетическая ценность по сравнению с блюдами без добавки пшеничных отрубей.

Особенно важным, с точки зрения рационального питания, является повышение содержания клетчатки (от 2 до 12 раз) в блюдах с добавкой отрубей.

Химический состав блюд

№	Наименование блюда	Выход блю- да г	Количество добавляемых пшеничных отрубей в %	Сухое вещество		Клетчатка г	Углеводы г	Жиры г	Белки г
				г	г				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1.	Овощное	200	0	70,8	3,1	31,4	26,3	4,9	
	пюре		10	87,9	5,0	42,1	26,9	7,9	
			20	105,1	7,0	52,8	27,5	10,8	
2.	Картофельное	100	0	72,4	1,3	63,9	0,7	3,1	
	пюре		10	81,0	2,3	69,2	1,1	4,5	
			20	89,6	3,3	74,5	1,4	5,9	
3.	Картофельная	240	0	79,2	1,1	23,9	26,4	15,9	
	запеканка с		5	89,4	2,3	30,3	26,8	17,1	
	колбасой		10	99,8	3,4	36,7	27,2	19,5	
4.	Каша геркулесо-	315	0	79,4	0,6	46,4	18,9	10,3	
	вая		5	92,3	1,9	54,4	19,4	12,5	

№	B _I	B ₂	PP	K	Ca	Mg	P	Fe	Энергетическая ценность	
	МГ	МГ	МГ	МГ	МГ	МГ	МГ	МГ	ккал	кДж
I	I0	II	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8	I9
1.	0,2	0,2	1,5	1280,0	131,2	37,5	158,5	3,1	378,6	2276,4
	0,3	0,2	7,3	1540,2	167,2	137,9	430,9	6,9	414,4	2425,5
	0,4	0,3	12,8	1800,2	203,2	238,3	703,3	10,7	450,2	2575,3
2.	0,2	0,1	1,2	771,7	31,4	32,5	90,2	1,2	152,4	605,8
	0,2	0,1	4,0	901,7	49,4	82,7	226,4	3,1	170,3	680,7
	0,3	0,1	6,8	1031,7	67,4	132,9	362,3	5,0	188,2	755,5
3.	0,2	0,3	1,1	845,5	125,0	66,2	231,1	3,0	387,1	1619,2
	0,3	0,4	4,4	1104,5	146,6	126,4	490,0	5,2	408,6	1709,1
	0,3	0,4	7,8	1157,5	168,2	186,6	557,7	7,4	430,1	1799,0
4.	0,3	0,3	0,6	222,7	208,9	86,8	306,3	3,8	396,2	1534,9
	0,4	0,3	4,8	417,7	235,9	161,8	510,5	6,6	42,3	1647,2

Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7	8	9
5.	Запеканка из творога	150	0 5 ^I 10 ^I	66,5 66,5 66,4	0,1 0,7 1,3	27,2 27,1 27,0	6,6 6,8 6,9	26,9 27,1 27,4
6.	Запеканка тво- рожная с брусничной	180	0 5 ^I 10 ^I	213,2 209,8 203,3	1,2 1,6 2,1	31,6 27,7 23,8	18,0 18,1 18,2	16,2 15,9 15,6
7.	Творожные палочки	200	0 10 ^I 20 ^I	198,5 199,3 200,0	0,1 0,7 1,3	62,8 61,4 57,2	63,0 63,2 63,3	25,2 25,4 25,7
8.	Блинчики	185	0 20 ^I 30 ^I	98,5 98,4 98,4	0,1 1,4 2,3	69,5 63,4 64,8	11,4 11,7 11,9	15,4 16,1 16,4

I Количество добавляемых пшеничных отрубей в % от количества муки.

I	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
5.	0,1	0,4	1,2	196,6	249,2	81,0	340,9	0,9	281,7	1178,7
	0,1	0,4	2,9	259,9	258,9	109,9	417,4	1,9	274,3	1141,6
	0,2	0,4	4,5	534,6	268,6	138,7	493,9	3,0	263,9	1104,4
6.	0,1	0,3	0,7	367,3	197,1	40,4	242,1	2,1	342,3	1474,2
	0,1	0,3	2,2	421,5	204,3	62,7	302,6	3,1	321,9	1388,9
	0,1	0,3	3,3	475,7	211,5	85,1	363,1	3,8	301,5	1303,5
7.	0,2	0	1,5	97,4	205,5	36,7	294,4	1,3	906,3	3792,2
	0,2	0,1	3,2	174,0	216,7	68,2	377,3	2,4	896,7	3752,0
	0,2	0,1	4,9	250,6	226,5	99,8	460,2	3,5	887,1	3711,8
8.	0,2	0,4	1,1	392,4	248,5	48,7	269,9	1,6	424,9	1778,6
	0,3	0,4	5,2	569,1	272,7	121,5	461,1	4,3	402,8	1686,3
	0,3	0,4	7,2	657,1	284,9	157,9	556,7	5,6	391,2	1639,3

Блюда, содержащие пшеничные отруби, имеют приятный вкус, нормальную консистенцию и обладают характерным слабым коричневым цветом.

Блюда, содержащие пшеничные отруби, можно рекомендовать предприятиям общественного питания, особенно больницам и диетическим столовым.

Л и т е р а т у р а

1. S o m o g y i J.C. Ballaststoffe und ihre Verwendung in der Ernährung und Diätetik. - Probleme um neue Lebensmittel. Wien, 1980, N 5, S. 215-233.

2. M o r s e E. Cellulose: the versatile dietary fiber. - Cereal Foods World, 1978, vol. 23, N 11, pp. 645-646.

3. J e l t e m a M. Fiber components - quantification and relationship to cake quality. - J. Food Sci., 1979, vol. 44, N 6, pp. 1732-1735.

4. Б у р ш т е й н А.И. Методы исследования пищевых продуктов. Киев, Госмедиздат, 1963. 643 с.

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

6. Химический состав пищевых продуктов / Под ред. А.А. Покровского. М., Пищевая промышленность, 1976. 228 с.

7. Сборник рецептур блюд для предприятий общественного питания на производственных предприятиях и в учебных предприятиях. М., Экономика, 1973. 445 с.

8. Сборник рецептур блюд и кулинарных изделий для предприятий общественного питания. М., Госторгиздат, 1955. 890 с.

Using Wheat Bran for Increasing
Food Ballast Stuff Content

Summary

The possibilities of adding wheat bran to the food have been studied. It was found that wheat bran can be added to cereal and vegetable porridges, to the curd food. The adding of wheat bran increases the mineral and vitamin content, ballast stuff content and reduces food energy.

О СОДЕРЖАНИИ ВИТАМИНА Е В ПИЩЕВОМ РАЦИОНЕ

Суточная доза витамина Е (токоферола) для взрослого человека составляет 10–30 мг [1]. Витамин Е способствует большей работоспособности мышц, в том числе сердечной. Есть данные, что витамин Е обладает антисклеротическими свойствами [2]. Особо богаты витамином Е растительные масла, а также зеленый горошек, горох, фасоль, пшено. Хотя потребление растительных масел в Эстонской ССР имеет тенденцию роста, составляя в 1970 году 6,7 кг, а в 1978 году 9,8 кг на душу населения, в большей степени эстонцы потребляют животные жиры [3]. Такая традиция питания имеет свои исторические причины. Из масличных в Эстонии культивировали только лен и коноплю. Льняное масло использовали для приготовления олифы и лишь конопляные семена употребляли в Южной и Восточной Эстонии в небольшом количестве в пищевых целях.

Таким образом, исторических традиций употребления в пищу растительного масла у эстонцев нет и поэтому в Эстонской ССР ввиду традиционного способа питания у населения имеется недостаток в ненасыщенных жирных кислотах (витамина F) и витамина Е [4].

Целью настоящей работы являлось изучение содержания витамина Е в пищевом рационе студентов ТПИ. Для выполнения поставленной задачи был проведен анализ пищевого рациона двух студенческих групп (50 человек) Таллинского политехнического института.

По данным исследования осенью 1981 года среднее содержание витамина Е составляло в суточном пищевом рационе студентов 11,2 мг (колебания в пределах 6–16 мг). Выяснилось, что пища студентов, живущих дома, содержала больше витамина Е, чем пища студентов, проживающих в общежитии

(соответственно 12,6 и 9,8 мг). Основными продуктами в пищевом рационе студентов являлись хлебобулочные изделия, значительно в меньших количествах употреблялись мясные и молочные продукты. Почти половина опрошенных студентов совсем не употребляли растительных масел. Роль отдельных источников токоферолов в пище студентов приведена в таблице I.

Т а б л и ц а I

Основные источники витамина E в пищевом рационе студентов

Пищевые продукты	% от общего содержания витамина E в пищевом рационе
Хлебобулочные изделия	38
Растительные масла	17
Яйца	13,3
Молоко	8
Мясные продукты	6,6
Печень	6,3
Молочные продукты	4
Другие продукты	6,8

Из этих данных видно, что самую большую часть из витамина E студенты получают из хлебобулочных изделий (38 %), значительной является также роль яиц (13,3 %) и лишь очень незначительной роль молока (8 %) и молочных продуктов (4 %). По данным Э. Вагане и Х. Егорова [5] дневной рацион студентов содержал в среднем 14,2 мг витамина E, а среди других групп населения количество получаемого в сутки витамина E было в пределах 15,2 - 24,9 мг.

Основными источниками токоферолов в Эстонской ССР являются зерновые продукты (45,4 %), молоко и молочные продукты (16,4 %) и растительные масла (15,3 %) [5].

По данным Е. Макелюнас [6] пищевой рацион литовских студентов содержал 12,3 мг витамина E. Основными источниками витамина E являются зерновые продукты, главным образом, хлебобулочные изделия, а также молоко и молочные продукты.

Из вышеприведенного следует, что хотя в среднем население Эстонской ССР получает витамин E в пределах нормы,

пища студентов содержит токоферолов в недостаточных количествах.

Одной возможностью обогащения пищевого рациона токоферолами является потребление в более значительных количествах майонезных соусов, особенно майонез с редуцированной калорийностью. Майонезные соусы можно рекомендовать и потому, что их употребляют без дополнительной термической обработки, а при тепловой обработке имеются потери в содержании витамина Е в количестве 50-79 % [7]. Кроме того, продуктами, особенно богатыми токоферолами, являются пшеничные отруби. Содержание витамина Е в них составляет 1,7-2,5 мг %. Поэтому добавление пшеничных отрубей в пищу целесообразно с точки зрения обогащения пищевого рациона балластными веществами, а также токоферолами.

Л и т е р а т у р а

1. Химический состав пищевых продуктов / Под ред. А.А. Покровского. М., Пищевая промышленность, 1976. 228 с.
2. Э в е н ш т е й н З.М. Значение витаминов. - Общественное питание, 1981, № 12, с. 40.
3. Eesti NSV rahvamajandus 1978. aastal. Tallinn, Eesti Raamat, 1979. 365 lk.
4. В а г а н е Э.П. Некоторые особенности питания и обмена веществ у населения Эстонской ССР. Таллин, Валгус, 1976. II 7 с.
5. В а г а н е Е., Ј е г о г о в Н. Vitamiinid. Tallinn, Valgus, 1977. 55 lk.
6. М а с х е л ю н а с Е.П. К характеристике среднесуточных пищевых рационов студентов медицинского факультета. - Теоретические и практические вопросы питания. Материалы конференции 15-16 сентября 1977. Вильнюс, 1977, с. 80-82.
7. П е ч у к о н е н е М.В. Обеспеченность некоторых групп населения Литовской ССР витаминами А и Е. Автореферат дис. канд. биол. наук. Вильнюс, 1974. 27 с.

Vitamin E Content in Daily Food Intake

Summary

The vitamin E content in students daily intake has been determined. It was found that food of the students of Tallinn Technical University contained vitamin E in a lower concentration than food of the other groups of population.

The ways of increasing the vitamin E content in food have been recommended.

О ПРОИЗВОДСТВЕ МАЙОНЕЗОВ С РЕДУЦИРОВАННОЙ
КАЛОРИЙНОСТЬЮ

Человек за свою жизнь в среднем садится за обеденный стол примерно 70000 раз. Пища является основным показателем здоровья и работоспособности человека. И все же проблемам питания уделено с точки зрения медицины мало внимания. Еще недавно считали, что качество пищи определяется энергосодержанием, вкусом, видом и сохранностью. Только в последние десятилетия стали больше уделять внимания правильному питанию и многие предположения, которые царили несколько десятилетий назад, в настоящее время изменились. Выяснилось, что потребность в энергии и белках немного ниже, чем считали раньше. Изменились положения насчет потребления ненасыщенных жирных кислот. Для того чтобы получить достаточное количество балластных веществ, основное внимание уделяется потреблению натуральных пищевых продуктов, богатых крахмалом.

Проблемы питания стали освещать в научных исследованиях медики, биохимики и химики. Этому содействовала и ООН, организовавшая исследования пищевого рациона и смертности жителей в разных регионах мира. В странах с развитой промышленностью энергосодержание пищи на 15-20 % выше физиологической нормы, 1/3 энергии люди получают из продуктов животного происхождения. Более 200 млн. людей в этих странах имеют лишний вес, и смертность от цивилизационных болезней выше. Смертность от сердечно-сосудистых заболеваний составляет 1/2, - от раковых 1/5. В развивающихся странах энергосодержание пищи, напротив, ниже физиологической нормы, не хватает многих пищевых продуктов, животные продукты часто составляют только 3 % энергии от всей пищи. Но в этих странах болезни цивилизации редко являются причинами смерти [1-4].

Еще недавно считали, что причинами цивилизационных болезней являются как неправильное питание, так и загрязнение среды, стресс и курение. В настоящее время все более предполагается, что главной причиной распространения болезней является все же неправильное питание. Излишний вес, гипертония, атеросклероз, коронаросердечные болезни, диабет, рак, расстройства пищеварительного тракта, почечно-каменная болезнь, кариес зубов — прямо или косвенно связаны с неправильным питанием [2, 5].

Причиной несбалансированного питания является также излишнее потребление рафинатов (жиры, сахар, алкогольные напитки). Во многих промышленно развитых странах энергосодержание жиров в пище составляет свыше 40 %. При рациональном питании значение жиров не должно превышать 30 %, а отношение жиров и углеводов должно быть 1:2. Хлеб, которым население развитых стран стало пренебрегать, должен, благодаря своим питательным свойствам, занять прежнее место на нашем столе. Жиры нужны нам как энергоисточники и как вещества, содержащие жирорастворимые витамины. Но их излишнее потребление вредно, и в диете должны быть как животные, так и растительные жиры [2, 3, 6].

Животные продукты, как известно, содержат холестерин. До наших дней считали, что причиной сердечно-сосудистых заболеваний является повышенное содержание холестерина в крови. Новые исследования показали, что сердечно-сосудистые заболевания вызваны не столько повышенным содержанием холестерина в крови, сколько соединениями, которые холестерин образует в крови. Неправильным оказалось и предположение, что увеличенное содержание ненасыщенных жирных кислот в рационе прямо влияет на уменьшение холестерина в крови [2, 5-7]. При правильном питании причинами раковых заболеваний могут быть загрязнение среды и курение. Развитию раковой опухоли способствует пища животного происхождения и излишнее содержание в рационе ненасыщенных жирных кислот [2, 3, 9, 15].

До сих пор для человека незаменимыми жирными кислотами считались все полиненасыщенные кислоты. Сейчас известно, что для человека единственно незаменимой кислотой является линолевая кислота, и ее минимальная потребность составляет

2-3, а желательная 5-8 (10) г/в день [5, 10]. Оптимальное содержание жирных кислот в пищевом рационе: 30 % насыщенных жирных кислот, 50 % олеиновой кислоты и 20 % линолевой кислоты. Но излишнее потребление линолевой кислоты может вызвать атеросклероз или развитие раковой опухоли [9, 11, 15].

Животные жиры в основном содержат насыщенные жирные кислоты и олеиновую кислоту, а линолевой кислоты и других полиненасыщенных кислот в них мало [1]. Недостатком животных жиров является и высокое содержание холестерина. Большинство животных жиров содержит 80-100, мышечная ткань 60-70 мг/100 г холестерина [5].

Содержание жирных кислот в животных жирах,
мг/100 г [12]

	Масло	Свиной жир	Куриный жир
Насыщенные	50,3	39,6	25,7
Мононенасыщенные	26,8	45,0	41,8
Полиненасыщенные	0,9	4,1	15,7
В том числе линолевая	0,8	3,1	14,2

Растительные масла не рекомендуется употреблять для жаренья. При нагревании происходят реакция окисления, полимеризации и гидролиза, вследствие чего образуются вредные для здоровья соединения. Часть из них растворяется в масле, но большинство адсорбируется на продуктах [14].

Пищевой рацион жителей Эстонской ССР неуравновешен. Энергия, получаемая с пищей, превышает норму на 16 %, и большинство энергии дают жиры. Очень мало потребляются растительные масла, животные жиры составляют 90 % из всех жиров. Для уравнивания пищевого рациона нужно уменьшить энергетическую ценность выпускаемых продуктов, увеличить роль растительного масла в пищевом рационе. Одним из способов увеличения потребления растительных масел является расширение выпуска майонеза до 5 кг на человека в год. Помимо выпускаемого "Столового" майонеза нужно наладить производство острых и сгущенных майонезов для приготовления бутербродов. К тому же нужно уменьшить энергосодержание майонеза. Одним из способов получения майонезов с редуцированной энергетической ценностью является добавление в рецептуру казеи-

ната натрия. Благодаря хорошим эмульгированным способностям казеинат натрия увеличивает водосодержание в майонезе.

Целью данной работы было - установление в рецептуре майонеза систематического содержания казеината натрия, который не ухудшает вкусовые качества, а в то же время способствует получению майонеза с редуцированной энергетической ценностью, хорошей консистенцией и сохраняемостью.

Материалы и методы

Опыты по приготовлению майонеза с редуцированной энергетической ценностью проводили на Таллинском парфюмерно-жировом комбинате, используя для этого полупромышленную установку. Исходными веществами были - подсолнечное масло и казеинат натрия, производимый Пылваским комбинатом молочных продуктов. Средний состав казеината натрия, %: сухие вещества 92,9 %, белок 86,7 %, жир 1,8, зола 3,8. В основу была взята рецептура "Столового" майонеза и добавлено 0,5-3 % казеината натрия. Na-казеинату добавляли 15 частей воды и при постоянном помешивании нагревали до 60 °С. Технология приготовления аналогична с технологией приготовления "Столового" майонеза. Майонез расфасовывали в 200 мг стеклянные банки и хранили на холодных складах.

Дегустацию проводили на 3-й и 12-й день, используя для оценки 25-балльную систему. Удовлетворительными считались те опыты, где майонез получил оценку 21 балл. Отбор проб и все анализы проводились по методикам, приведенным в соответствующих действующих ГОСТ. Энергетическая ценность майонезов рассчитывалась по методике ФАО/ВОЗ [16].

Результаты и обсуждения

Результаты опытов показали, что использование 0,5 % Na-казеината дает возможность уменьшить в рецептуре количество растительного масла только на 5 %, при добавлении 3 % Na-казеината получается неприятный привкус. Оптимальным содержанием Na-казеината оказалось 1-2 %, причем добавление 1 % дает возможность уменьшить содержание растительного масла на 11 %, а добавление 2 % - на 30 %. Целе-

сообразно было уменьшить количество соли в рецептуре до 1,1 % и удалить сухое обезжиренное молоко. В некоторых опытах добавляли в майонез местные вкусовые приправы. Вкусовые качества майонеза улучшило добавление 5 процентов 1,6 %-ного уксусно-эстрагонового раствора и 0,2 % мелиса. Для приготовления густого майонеза советуют взять 2 % Na-казеината и 50 % подсолнечного масла. При приготовлении данный майонез еще довольно текучий. За ночь белки казеината дополнительно набухают и майонез достигает нужной консистенции.

В рецептуре майонеза самым энергобогатым компонентом является подсолнечное масло. С уменьшением количества подсолнечного масла уменьшается энергетическая ценность. При добавлении 1 % Na-казеината падает энергетическая ценность на 11 % и содержание белков увеличивается на 0,9 %, при добавлении 2 % Na-казеината уменьшается калорийность на 27 %, а содержание белков повышается на 1,3 %.

На основе проведенной работы можно считать применение казеината натрия в рецептуре майонезов целесообразным. Оптимальным содержанием казеината натрия является 1-2 %.

При добавлении казеината натрия снижается себестоимость майонеза на 80-120 руб/т и в то же время улучшается пищевая ценность.

Т а б л и ц а I
Рецептуры майонезов кг/100 кг

	Майонез "Сто- ловый"	Номер опыта				
		5	8	10	14	15
Подсолнечное масло	65,8	60,0	46,0	52,0	50,0	58,0
Яичный порошок	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Сухое обезжиренное молоко	1,6	1,1	-	-	-	-
Казеинат натрия	-	1,0	2,0	1,5	2,0	1,0
Сахар	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Соль поваренная	1,3	1,3	1,1	1,1	1,1	1,1
Уксусная кислота	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Горчичный порошок	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Карбонат натрия	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Вода	23,95	29,05	43,05	39,05		
				37,55	32,05	
Оценка дегустации баллы	22,0	20,4	21,9	21,4	22,1	22,3

Т а б л и ц а 2

Питательная ценность майонезов

	Майонез "Столо- вый"	Номер опыта			
		8	10	14	15
Сухие вещества, %	75,1	58,0	63,0	60,0	67,4
Белки, %	3,1	4,4	4,5	4,3	4,0
Жиры, %	68,7	48,0	52,8	52,0	60,1
Углеводы, %	2,2	4,1	4,4	2,3	2,2
Зола, %	1,1	1,5	1,3	1,4	1,1
Калорийность кДж/100 г	2675	1951	2135	2068	2366
Калорийность ккал/100 г	639	466	510	494	565
Белки из калорий- ности, %	1,9	3,8	3,5	3,5	2,8
Белки г/1000 кДж	1,2	2,3	2,1	2,8	1,7

Л и т е р а т у р а

1. Food supplies. - FAO Monthly Bulletin of Statistics, 1979, vol. 2, N 11, 22-43.

2. P o t t h a s t K. Bedeutung von Fleisch für Ernährung und Gesundheit. - Fleischwirtschaft, 1981, Bd. 61, N 7, S. 953.

3. P o m e r a n z Y. Getreide. Wissenschaft und Getreidetechnologie an der Wende der Jahrzehnte. - Mühle + Mischfütterertechnik, 1984, Bd. 118, N 12, S. 173-177.

4. S l a t e r L. E. A global view of food process engineering. - Food Process Eng. Proc. 2nd Int. Congr. Eng. and Food and 8th Eur. Food Symp. Helsinki, 1979, London, 1980, vol. 1, pp. 17-25.

5. R o g o v s k i B. Ernährungsphysiologische Bedeutung der Fettqualität für Herz- und Kreislauferkrankungen des Menschen. - Fleischwirtschaft, 1979, Bd. 59, N 4, S. 513-520.

6. W a s s e r m a n n L. Brotnahrung im Spiegel der Jahreswende. - Mühle + Mischfütterertechnik, 1981, Bd. 118, N 27/28, S. 395-397.

7. Покровский А.А. Метаболические аспекты фармакологии и токсикологии пищи. М., Медицина, 1979. 280 с.

8. Язева Л.И. Обоснование рационального жирно-кислотного состава пищевых жиров в эксперименте на человека. - Вопросы питания, 1980, № 6, с. 44-51.

9. Салконов М.А. и др. Влияние противоатеросклеротической диеты с различной общей калорийностью на уровень холестерина липопротеидов высокой плотности у больных ишемической болезнью сердца. - Вопросы питания, 1981, № 5, с. 57-59.

10. Felahem W. Ernährungsphysiologische Bedeutung von Sojaöl. - Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1979, Bd. 81, Sonderheft, S. 509-510.

11. Bundesgesundheitsamt warnt vor Diätmargarine. - Deutsche Milchwissenschaft, 1981, Bd. 32, N 25, S. 956.

12. Химический состав пищевых продуктов. М., Пищевая промышленность, 1979. 251 с.

13. Воскресенский О.М., Деятин Г.А. Алиментарные факторы в генезе атеросклероза. - Вопросы питания, 1978, № 6, с. 30-35.

14. Bilek G., Guhr G. Fütterungsversuche mit erhitztem Fett und Fettfraktionen. - Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1979, Bd. 81, Sonderheft, S. 562-564.

15. Reiser R. Further nutrition research. - J. Amer. Oil Chem. Soc., 1980, vol. 57, N 1, pp. A 25-A 28.

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

Producing Mayonnaise with Reduced
Calorific Value

Summary

To balance the diet of population of Estonian SSR it is necessary to produce some foodstuffs with reduced calorific value and increase consumption of vegetable oil to 15-20 g per day.

The effect of sodium caseinate on the nutritive value of mayonnaise was studied in this paper.

With addition of 1-2 % of sodium caseinate a reduction of calorific value and increase of protein has been obtained.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА
КОРМОВОЙ МУКИ ИЗ РЫБНОГО СЫРЬЯ ПРЕССОВО-
СУШИЛЬНЫМ СПОСОБОМ

Производство кормовой рыбной муки проводится в зависимости от химического состава сырья, в частности, от жиродержания сырья по трем методам: прямой сушкой, экстракцией, а также прессованием и сушкой [1].

Прямая сушка находит применение при использовании сырья, жиродержание которого не превышает 2%. Данный способ позволяет полностью использовать отходы рыбоперерабатывающих производств, но не пригоден для обработки жирного сырья. В этом случае используется экстракционный способ производства муки. При обработке сырья с содержанием жира более 6% находит большее применение прессово-сушильный способ [2]. По этому способу сырье сортируется, измельчается и нагревается для денатурирования белков, выделения жира и свободной воды. Полученную массу прессуют до получения 50% сухого вещества в жоме и сушат в барабане в вакууме или горячим воздухом до содержания 8-10% воды. Бульон сепарируется для отделения жира от водяной фазы. Жир промывают горячей водой и сепарируют вторично. Водяная фаза бульона упаривается в вакууме досуха и используется в кормовых целях.

Используемый в производстве рыбной муки прессово-сушильный способ имеет ряд недостатков. Термическая обработка сырья проводится глухим паром, при этом образуются меланоиды, которые снижают усвояемость готового продукта. Сушка жом горячим воздухом приводит к окислению жиров и снижению концентрации витаминов А и Е. Упаривание бульона экономически невыгодно и трудно проводимо ввиду присутствия в нем гелеобразующих соединений.

Учитывая вышеизложенное, авторы данной работы постановили цель усовершенствования технологии производства кормовой рыбной муки прессово-сушильным способом для получения высококачественной продукции с рациональным использованием побочных продуктов технологического процесса.

Материалы и методы

Основой проведения экспериментов была линия производства кормовой рыбной муки прессово-сушильным способом на Пярнуском рыбокомбинате ЭССР. На каждом этапе технологического процесса отбирались пробы и подвергались химическому анализу. В пробах определяли концентрацию сухого вещества, содержание белка, перекисное число, концентрацию консерванта или антиокислителя. Все анализы были проведены в соответствии с действующими ГОСТ.

Результаты и обсуждение

Используемое для производства кормовой рыбной муки сырье содержит отходы переработки рыб и нестандартного для пищевых нужд сырья. Основную часть сырья кормовой муки (88,5 %) составляют отходы сардины и скумбрии. В таблице I приведено среднее содержание сухого вещества, белков и жира основных компонентов производства кормовой муки.

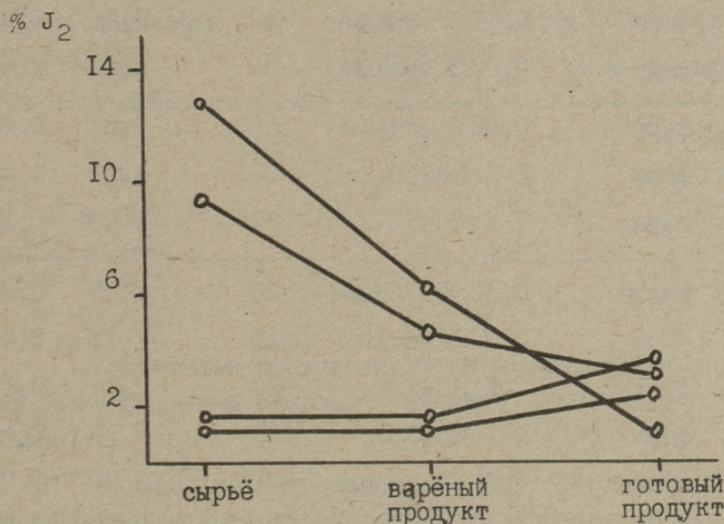
Т а б л и ц а I
Состав сырья, используемого в производстве
рыбной муки

Вид сырья	Содержание, %		
	сухое вещество, %	белок, %	жир, %
Отходы сардины	32,4	18,1	11,2
Отходы скумбрии	29,7	15,3	12,3
Нестандартная салака	24,4	15,8	7,2

Известно, что отходы рыбных производств являются быстропортящимися продуктами. Для сохранения показателей качества сырья при хранении нами изучалось влияние стабилизирующих добавок на изменение перекисного числа в жировом компоненте сырья (см. табл. 2). Опыты проводились в тече-

ние 48 часов при 0 и 20 °С. Было установлено, что в жировом компоненте сырья, стабилизированного добавками, происходило снижение перекисного числа, основного показателя порчи жиров. При этом эффективность стабилизации была при 20 °С выше, чем при 0 °С.

На основе проведенных экспериментов можно рекомендовать для предотвращения порчи жиров сырья введение в сырье 0,02 % ионола и для стабилизации белков 2 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Введенные ингредиенты позволяют сохранить сырье качественным при 20 °С в течение не менее 48 часов.



Фиг. 1. Изменение перекисного числа жирового компонента сырья в ходе технологического процесса изготовления рыбной муки.

Для выяснения окислительных изменений жира в ходе технологического процесса определяли перекисное число жирового компонента в сырье, в вареном продукте и в готовом продукте (фиг. 1). Отмечено двоякое изменение перекисного числа жиров. В жирах с высоким начальным перекисным числом в ходе термической обработки перекисное число снизилось. Такое явление обусловлено разложением перекисей и образованием вторичных продуктов порчи жиров. В жирах с начальным перекисным числом ниже 2 при варке сырья данный показатель не изменился, но после сушки горячим воздухом возрос до 4.

Т а б л и ц а 2

Влияние стабилизирующих добавок на изменение перекисного числа в жировом компоненте сырья⁺

Номер партии	Характеристика сырья	Ингредиент	Температура хранения, °С	Перекисное число, % J	
				в начале опыта	в конце опыта
I	фарш	2 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	20	6,20	0,32
	фарш	2 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	0	6,20	1,20
	фарш	0,02 % ионола	20	6,20	0,49
	фарш	0,02 % ионола	0	6,20	1,66
II	фарш	0,02 % ионола	20	4,57	0,48
	фарш	2 % Na_2SO_3	20	4,57	1,66
	фарш	1 % Na_2SO_3	20	4,57	0,32
III	куски	0,02 % ионола	20	2,75	0,07
	фарш	0,02 % ионола	20	2,75	0,03
	куски	2 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	20	2,75	0,14
	фарш	2 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	20	2,75	0,13
	куски	0,02 % ионола	20	2,75	0,07
	фарш	0,02 % ионола, 2 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 2 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	20	2,75	0,30

⁺ Время инкубации 48 часов.

Следовательно, для получения качественного продукта требуется пользоваться качественным сырьем, которое до термической обработки должно быть стабилизировано ионолом.

Полупроизводственные опыты получения муки из сырья со стабилизирующими добавками показали эффективность данного предложения (см. табл. 3). Жировой компонент муки, получаемый от сырья, стабилизированного ионолом и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, имел в среднем 2,3 раза меньше перекисное число, чем жиром-

вой компонент муки, получаемый от нестабилизированного сырья. Следовательно, рекомендуемые стабилизаторы положительно влияют на сохранение качественных показателей сырья, снижают потери белков при прессовании, а также предупреждают окислительные процессы сырья в ходе технологического процесса.

Т а б л и ц а 3

Влияние стабилизирующих добавок на изменение перекисного числа в жировом компоненте рыбной муки

Введенный в сырье ингредиент	Время инкубации сырья при 20 °С, ч	Перекисное число жирового компонента муки, %
—	0	0,24
—	24	0,32
0,02 % ионола	0	0,07
0,02 % ионола	24	0,08
2,0 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	0	0,13
2,0 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	24	0,20

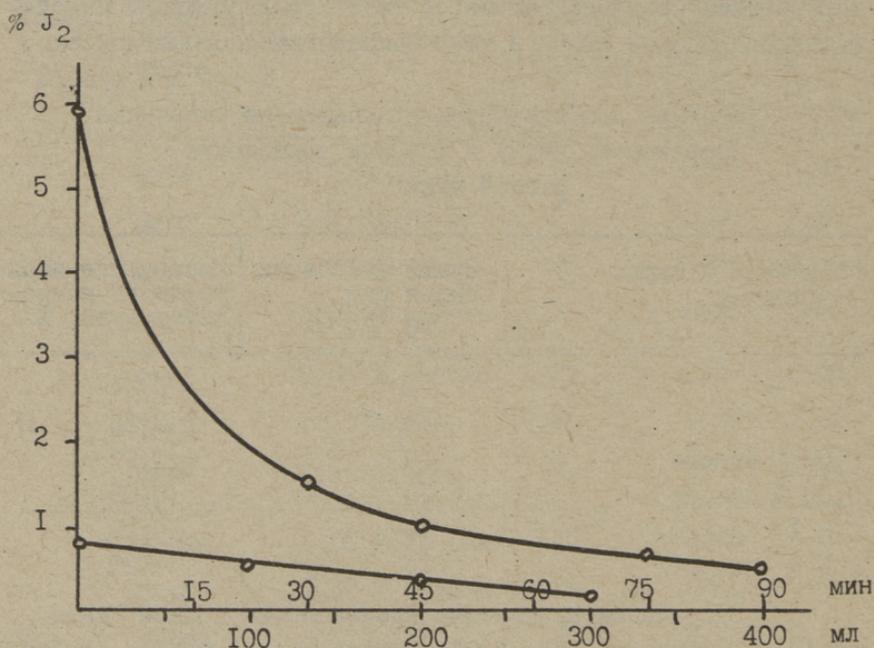
Вторичными продуктами производства рыбной муки прессово-сушильным способом являются рыбный жир и рыбный бульон.

Полученный жир не соответствует по своим физико-химическим показателям требованиям, которые предъявляются кормовым жирам. Для улучшения качества жира изучены возможности снижения перекисного числа, кислотного числа и улучшение цвета определенного рыбьего жира сепарированием от бульона. Установили, что продуванием жира водяным паром можно довести перекисное число жира до допустимого предела, 0,3 % йода (фиг. 2). Полученный жир гидратизировали и нейтрализовали щелочью. Полученные результаты рафинирования жиров приведены в таблице 4.

Рафинированный рыбий жир вполне соответствует требованиям, предъявляемым для производства кормов рыб и животных.

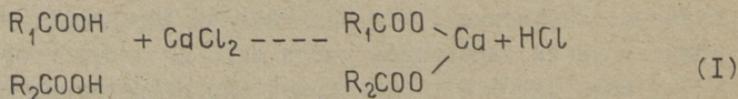
Вторым побочным продуктом производства рыбной муки является рыбный бульон. По нашим данным бульон содержит в среднем 13,7 % сухого вещества, из которого 46,7 % состав-

ляет белок. Концентрирование бульона упариванием мало экономично. Более дешевым способом считается способ термокоагуляции белков в присутствии химикатов при 70 °С.



Фиг. 2. Изменение перекисного числа жира при обработке его водяным паром в зависимости от начального перекисного числа жира, количества конденсата и времени обработки.

Оптимальный pH коагуляции был 4,4. Для образования больших конгломератов белка ввели в субстрат ионы кальция (см. уравнение I).



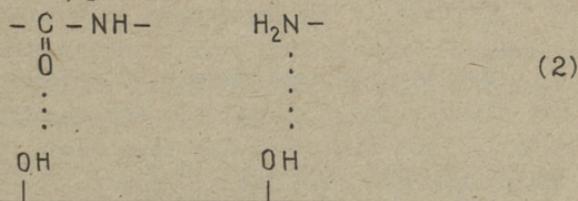
Условная изоэлектрическая точка белков при этом сдвинулась ввиду снижения содержания свободных кислотных групп белков в нейтральную сторону. Эффективность осаждения белков ионами кальция увеличилась при введении в среду крахмала.

Т а б л и ц а 4

Сравнительные данные эффективности рафинаций
рыбьего жира

Партия жира	Характеристика обработки	Перекисное число, % J ₂	Йодное число, г J ₂ в 100 г жира	Кислотное число, мг КОН в г жира	Цвет, мг J ₂ в 100 мл 0,5 н КJ	Выход, %
I	Нерафинированный	0,8	160	11,2	258	
	Рафинированный	0,2	163	0,8	ниже III,2	91
II	Нерафинированный	6,0	155	33,9	выше 4000	
	Рафинированный	0,6	158	2,0	222	76

Фрагменты белка



молекула крахмала

Образующиеся водородные мостики между молекулами гидроксильных групп крахмала и полярных групп белка способствуют образованию более стабильных агрегатов молекул (см. уравнение (2)). Данный способ обработки бульона позволил осадить 46,5 ± 10 % белка. Осажденный бульон отделялся декантацией и прибавлялся к жому для окончательной сушки.

Проведенными опытами доказана необходимость стабилизации используемого сырья для производства кормовой муки 0,02 % ионолом и 2 % Na₂S₂O₅. Разработан способ рафинации рыбьего жира, позволяющий производить жир, пригодный для кормления животных и рыб. Для рационального использования побочного продукта производства муки - рыбного бульона - разработан экономичный термокоагуляционный метод осаждения белков.

Л и т е р а т у р а

1. Б ы к о в В.П. Технология рыбных продуктов. М., Пищевая промышленность, 1971. 261 с.

2. Д у р а н д Х. Способы производства белковых концентратов и жира из рыбы. - Pêche mar. 1977. vol. 56. № 1194 pp. 528-532.

O. Tauts, E. Tedersoo

Improved Technology for Producing Fish Meal by Means of Press-drying Method

Summary

The quality improvement of fish meal has been studied. The effectivity of chemicals for quality stabilizing of raw material and fish meal has been shown. The methods for producing refined fish fat and concentrated fish brath has been elaborated.

ВЛИЯНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЕЙ НА КАЧЕСТВО РЫБЬЕГО ЖИРА В РЫБНОЙ МУКЕ

Качество рыбной муки и ее устойчивость зависят в основном от содержания и качества рыбьего жира в муке. При хранении рыбной муки происходят в жире химические превращения, вызывающие порчу продукта и повышение его токсичности. Появляются перекиси и др. вредные вещества. В муке разлагаются жирорастворимые витамины (А, Д, Е) [1, 2]. При высоких температурах, высокой относительной влажности воздуха и солнечном свете жиры окисляются и гидролизуются [3, 4].

Самые лучшие компоненты кормов могут утратить свою ценность при неправильном их приготовлении и хранении. В результате самоокисления жира в жире рыбной муки увеличиваются перекисные и кислотные числа, которые являются основным химическим показателем порчи и токсичности жиров.

Для стабилизации жира в муке применяют антиокислители обычно в дозе 0,02 % к весу субстрата. Антиокислитель вводят как в сырье, так и в готовый продукт, благодаря чему значительно затормаживается порча жира [5]. Известные антиокислители делятся на синтетические и природные. При этом следует учесть, что природные антиокислители имеют более слабое антиокислительное действие, чем синтетические.

Целью настоящей работы было исследование окислительного механизма рыбьего жира, чтобы найти более доступные и малотоксичные антиокислители, ингибирующие этот процесс в условиях изготовления и хранения рыбной муки.

Материалы и методы

Определение в жире перекисного числа (% J_2) проводилось по методике, приведенной в действующем ГОСТ 8285-74. Для исследования окислительного механизма рыбьего жира

проводилось подогревание жира при температурах 61, 80 и 90 °С. Объектом исследования выбрали рыбий жир, похож по химическому составу на технический рыбий жир.

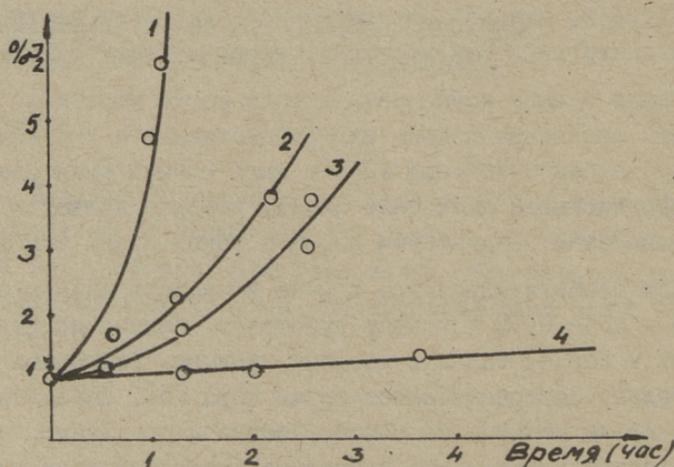
Для выяснения оптимальных условий хранения рыбной муки исследовали изменения перекисного числа жира рыбной муки в зависимости от способов хранения муки.

Рыбную муку хранили в полиэтиленовых и бумажных мешках при температуре 18–20 °С. К одной части муки добавляли антиокислитель (0,02 % ионол).

Время хранения было 4 месяца. Пробы брали каждый месяц и определяли перекисное число жира, выделенного из муки.

Результаты и выводы

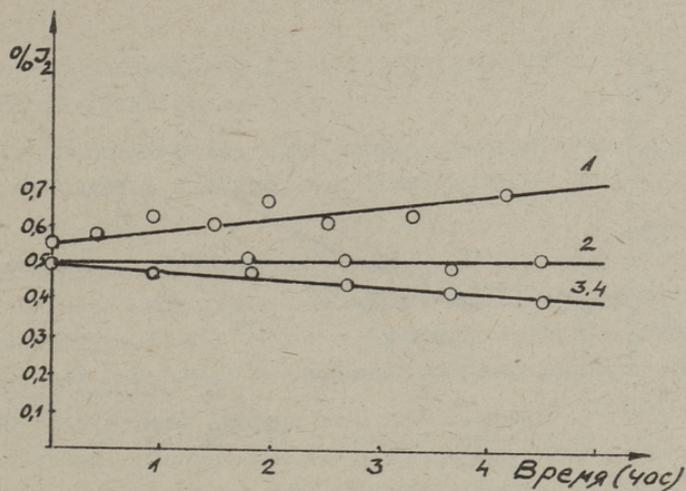
Результаты опытов приведены на фиг. I-5.



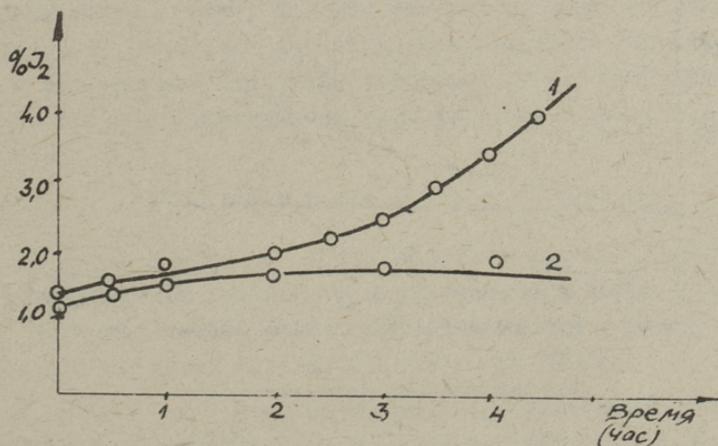
Фиг. 1. Окисление рыбьего жира при разных температурах:
1 - 61 °С, 3 - 80 °С,
2 - 74 °С, 4 - 90 °С.

На фиг. I видно, что повышение температуры сильно влияет на скорость окисления жира. Поэтому важно все термические процессы, связанные с производством рыбной муки, проводить при более низких температурах.

Изучали влияние различных антиокислителей на ингибирующее действие окислительных процессов жира. По результа-

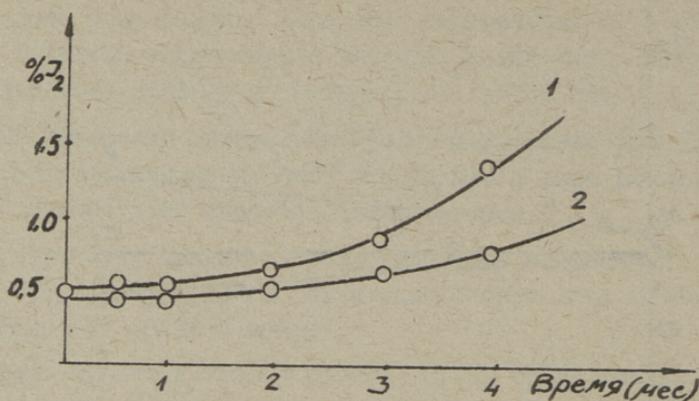


Фиг. 2. Окисление рыбьего жира при температуре 80 °C при добавлении разных антиокислителей:
 1 - добавлено 0,5 % пропилгаллата,
 2 - добавлено 0,5 % этоксиквина,
 3, 4 - добавлено 0,1 % и 0,5 % ионола.



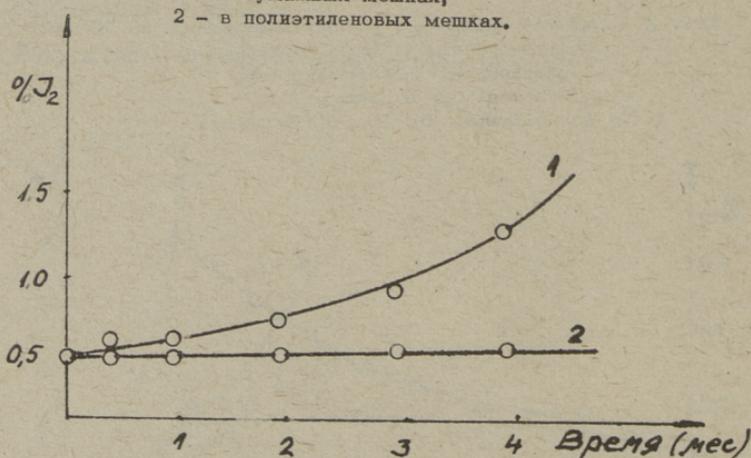
Фиг. 3. Окисление рыбьего жира при температуре 90 °C:
 1 - добавлено 0,2 % ионола,
 2 - добавлено 0,5 % ионола.

там исследований установили, что среди многих анализируемых веществ (аскорбиновая кислота, пищевой гидролизат АУ-8, хлорофилкаротиновая паста, дилудин, бутилокситолуол или ионол, этоксиквин, пропилгаллат и бутилоксианизол) 4 последних из вышеперечисленных веществ обладают ингибирующими свойствами (фиг. 2, 3).



Фиг. 4. Изменение перекисного числа рыбьего жира при хранении муки:

- 1 - в бумажных мешках,
- 2 - в полиэтиленовых мешках.



Фиг. 5. Изменение перекисного числа рыбьего жира при хранении:

- 1 - контроль (без антиокислителя),
- 2 - добавлено 0,02 % ионола.

Более эффективным антиокислителем оказался ионол. Влияние препарата зависит от температуры жира и добавляемого количества ионола.

Наличие ионола 0,5 % к весу жира при низких температурах полностью ингибирует окисление, но при повышении температуры до 90 °С окислительный процесс, в частности, продолжается. Оптимальное количество добавляемого количества ионола составляет 0,5 % к весу жира.

По результатам опытов, проведенных для выяснения оптимальных условий хранения рыбной муки, установили, что в

течение первых трех месяцев заметных изменений в качестве муки не обнаруживалось.

При хранении более трех месяцев рыбная мука в бумажных мешках окисляется быстрее, чем в полиэтиленовых мешках (фиг. 4).

Добавляемое количество ионола 0,02 % к весу муки полностью ингибировало окисление жира в муке при хранении ее при температуре 18-20 °С как в бумажных, так и в полиэтиленовых мешках в течение исследуемых четырех месяцев (фиг. 5).

По результатам проведенных опытов можно сделать вывод, что наилучшим антиокислителем для стабилизации рыбьего жира при изготовлении рыбной муки является ионол. Рыбная мука с добавлением ионола 0,02 % к весу муки лучше сохраняется в полиэтиленовых мешках при температуре 18-20 °С.

Наши опыты подтвердили литературные данные, которые свидетельствуют о том, что для сохранения качества жира можно применять различные антиоксиданты, но надо учитывать, что один и тот же антиокислитель действует по-разному при применении его для стабилизации жира различных продуктов и кормов.

Л и т е р а т у р а

1. Ш а б а л и н а А.А. Теоретические предпосылки увеличения сроков хранения гранулированного корма для форели. - Физиологические основы составления гранулированных кормов для радужной форели. Л., 1976, с. 42-65.

2. P h i l l i p s M. Trout feeds and feeding. - J. Food Technology, 1970, vol. 2, N 4, p. 49.

3. Л е ш е в В.В. Физические-химические изменения в рыбной муке при ее хранении. - Тр. ВНИИ ветеринарии и санитарии. 1967, т. 29, с. 214-218.

4. H a s h i m o t o J. Nutrition of fish and feed-stuffs for fish culture. - J. of the Tokyo Univ. of Fish, 1969, vol. 47, N 1.

5. Е г о р о в а Л.Н. Производство кормовой муки, стабилизированной антиокислителем. М., 1971, с. 18-26.

Effect of Antioxidizers on Quality Evaluation
of Fish Fat from Fish Flour

Summary

Consideration is being given to the problems concerned with oxidation of fish fat and of fish flour during a long period of time. The effect of different antioxidantizers has been studied. Data are presented on storage of fish fat with different antioxidantizers.

The most effective results were given by ionol, forming 0,02 % of the food weight. The quality of the fish fat was estimated by the peroxy number. Problems of keeping fish flour in different conditions during four months are considered.

Е.С. Яковлева, В.Т. Митченков,
Ю.А. Косенкова, И.В. Оганян

СОДЕРЖАНИЕ НИТРАТОВ И НИТРИТОВ В ОВОЩАХ
УРОЖАЯ 1980-1981 гг.

Применение минеральных удобрений для повышения урожайности сельскохозяйственных культур наряду с положительным эффектом может оказывать и неблагоприятное влияние на качество получаемой продукции. Так, использование больших количеств азотсодержащих удобрений ведет к значительному повышению содержания в них нитратов.

В настоящее время имеется достаточно данных о неблагоприятном влиянии нитратов и продуктов их восстановления - нитритов для теплокровных. Так, под их действием наблюдается, помимо развития метгемоглобинемии, нарушение окислительно-восстановительных процессов, страдает иммунологическая и генеративная функция организма. Кроме того нитраты и нитриты с вторичными аминами могут образовывать канцерогенные нитрозамины.

Целью данного исследования явилось изучение содержания нитратов и нитритов в основных продуктах растительного происхождения урожая 1980-1981 гг., широко используемых населением Эстонской ССР. Исследовались овощи, поступающие в розничную продажу в магазины г. Таллина. Исследовали от 10 до 70 проб каждого вида продукта. Содержание нитратов определяли методом "сухого восстановителя" [1]. Нитриты - этим же методом, модифицированным в нашей лаборатории [2].

Нитриты в свежих растительных продуктах не были обнаружены ни в одной из проанализированных проб. Это еще раз подтверждает то, что появление их в овощах тесно связано с жизнедеятельностью микроорганизмов, т.е. с порчей продуктов при нарушении режима хранения их после уборки урожая.

Результаты исследований по содержанию нитратов в овощах урожая 1980-1981 гг. представлены в таблице I.

Т а б л и ц а I

Содержание нитратов (мг %) в основных пищевых продуктах растительного происхождения, поступивших в продажу в 1980-1981 гг. в магазины города Таллина ($M \pm m$)

Исследуемый продукт	Содержание нитратов (нитрат-иона)
Картофель	17,1 \pm 1,3
Капуста	93,3 \pm 14,6
Цветная капуста	30,2 \pm 2,7
Морковь	27,7 \pm 3,1
Огурцы	32,3 \pm 4,6
Брюква	46,1 \pm 7,3
Свекла столовая	219,6 \pm 29,6
Редиска	111,6 \pm 13,8
Черная редька	123,2 \pm 14,6
Томаты	8,9 \pm 0,7
Лук зеленый	95,7 \pm 7,2
Лук репчатый	18,3 \pm 1,4
Сельдерей	85,5 \pm 7,2
Укроп	115,7 \pm 37,4
Салат	92,1 \pm 8,7
Ревень	341,9 \pm 29,4
Клубника	21,7 \pm 1,4

Из представленных данных видно, что наибольшие количества нитратов, как и в предыдущих наших исследованиях, содержатся в столовой свекле, черной редьке, редиске, ревене, укропе.

Полученные данные по содержанию нитратов в наиболее широко употребляемых овощах урожая 1980-81 гг. были сопоставлены с результатами исследований по определению нитратов в растительных продуктах, выполненных санитарно-эпидемиологическими лабораториями республики. СЭС исследовали пробы, полученные непосредственно из хозяйств, охватив при этом все районы республики. Проведенный сравнительный анализ показал, что содержание нитратов в продуктах, определенное различными учреждениями, практически не различается между собой.

Содержание нитратов в продуктах растительного происхождения в течение ряда лет изучается во многих научно-исследовательских институтах страны. Если сравнить данные, полученные по нашей республике с данными, опубликованными в течение последних лет, то можно видеть, что содержание нитратов в одних и тех же овощных культурах в различных районах страны значительно различаются между собой [3, 4, 5], причем в последнее время имеется тенденция к увеличению уровня содержания нитратов в овощах. Однако следует отметить, что практически во всех работах указывается на наиболее высокое содержание нитратов в свекле, редиске, капусте, картофеле, моркови [3, 5, 6]. Можно предположить, что такой разноразличной результат для одних и тех же культур вызван различиями почвенно-климатических условий, а также дозами использованных минеральных удобрений, что в значительной степени влияет на процесс накопления нитратов в растениях [7, 8, 9].

Обобщение данных литературы и результатов собственных исследований позволяет сделать вывод и необходимости дифференцированного научно-обоснованного подхода при решении вопроса об использовании дозы минеральных удобрений для выращивания сельскохозяйственной продукции.

Л и т е р а т у р а

1. Р о о м а М.Я., Г р у п п Ж.М., Л у т с о я Х.И. Сравнительное изучение количественного определения нитратов в растительном материале. - В сб.: Актуальные проблемы гигиены питания и воды. Тарту, 1976, с. 243-251.

2. Р о о м а М.Я., Я к о в л е в а Е.С., Л у т с о я Х.И. Модификация экспресс-метода определения нитратов. - В сб.: Минеральные удобрения и качество пищевых продуктов. Таллин, 1980, с. 154-160.

3. Б а р с е л ь я н ц Г.Б., Б у н я т я н Ю.А., А п р е с я н К.М. Гигиеническая и санитарно-химическая характеристика некоторых овощных и бахчевых культур, обработанных различными дозами минеральных удобрений. - В сб.: Минеральные удобрения и качество пищевых продуктов. Таллин, 1980, с. 15-19.

4. Дискаленко А.Т., Опополь Н.И., Трофименко Ю.Н., Добрянская Е.В. Содержание нитратов в отдельных видах продуктов растительного происхождения. - В сб.: Минеральные удобрения и качество пищевых продуктов. Таллин, с. 47-50.

5. Андрищенко В.К. Содержание нитратов в овощах. - Вопросы питания, 1981, № 5, с. 57-59.

6. Линдберг З.Я., Аудере А.К., Дундурс Я.А. и др. Связь нитратов, содержащихся в молоке, с содержанием их в кормах коров. - В кн.: Теоретические и практические аспекты изучения питания человека. М., 1980, т. I, с. 318.

H. Yakovleva, V. Mitchenkov,
J. Kossenkova, I. Oganyan

Nitrite and Nitrate Contents in Vegetables
of 1980-1981 Crops

Summary

Data on nitrite and nitrate contents in vegetables of 1980-1981 crops are given in the paper. Nitrites in fresh vegetables examined were not found. The authors of the article point out that the greatest amount of nitrates is in beetroot, radish, dill, black radish. A tendency to an increasing level of nitrates in vegetables in the recent years is observed.

Е.С. Яковлева, В.Т. Митченков, М.Я. Роома,
Ю.А. Косенкова, Ж.М. Групп

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПИЩЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ НА
КОНЦЕНТРАЦИЮ НИТРАТОВ И НИТРИТОВ В ОПЫТАХ
IN VITRO

В настоящее время ввиду токсического действия нитратов и нитритов для человека проводятся попытки разработки регламентации содержания их в основных пищевых продуктах и суточном пищевом рационе [1-4].

Учитывая, что нитраты поступают в организм преимущественно с пищевым рационом (около 85 % суточной дозы), т.е. совместно с различными пищевыми компонентами, которые могут влиять на степень токсичности нитратов [5, 6], было проведено изучение влияния некоторых пищевых компонентов (витаминов, сахаров, органических и аминокислот) на концентрацию нитратов и нитритов в модельных средах.

Исследуемые соединения добавляли в стандартные растворы нитратов (10 мг %) и нитритов (10 мг %) в воде и натуральном желудочном соке. Содержание нитратов и нитритов в модельных средах определяли до добавления изучаемых пищевых соединений (контроль) и через 1 час после добавления, а в отдельных случаях - через 24 часа, после инкубации в термостате при 37 °С.

В результате проведенных исследований было установлено, что изучаемые соединения (сахара) не оказывали существенного влияния на концентрацию нитратов и нитритов ни в одной из модельных сред как после 1 часа инкубации в термостате, так и после 1 часа кипячения их в водяной бане. Полученные результаты свидетельствуют о том, что изученные моносахара - глюкоза, галактоза, манноза, фруктоза, ксилоза и дисахара - сахароза, мальтоза, лактоза не влияют на

концентрацию нитратов и нитритов в модельных средах и не редуцируют нитраты в нитриты.

Добавление аминокислот как к стандартному водному раствору нитратов, так и к стандарту в натуральном желудочном соке не приводило к появлению нитритов в реакционной смеси. При этом цистеин значительно снижает концентрацию нитратов в водной среде.

Результаты исследования о влиянии аминокислот на концентрацию нитратов и нитритов при добавлении их к стандарту нитратов и нитритов представлены в таблице I.

Т а б л и ц а I

Влияние аминокислот на содержание нитратов и нитритов при добавлении их к стандартному раствору нитратов или нитритов в натуральном желудочном соке

Исследуемая кислота	Процент обнаружения по сравнению с контролем			
	станд. раствор нитратов		станд. раствор нитритов	
	нитраты	нитриты	нитраты	нитриты
Аспарагиновая	47,2	34,8	77,6	75,4
Гистидин	18,8	50,6	137,3	34,6
Глутамин	78,2	36,0	152,8	65,4
Метионин	8,6	47,2	62,1	39,4
Триптофан	41,2	36,0	88,8	50,8
Треонин	18,5	100,0	87,6	79,8
Цистеин	36,4	39,3	42,1	12,5
Аминокусусная	81,7	100,0	85,7	98,5

В таблице приведены только те аминокислоты, которые оказывали действие на нитраты и нитриты в реакционной смеси. Введение остальных кислот (аланин, аргинин, валин, лейцин, изолейцин, лизин, фенилаланин, серин, пролин, тирозин, орнитин) не вызвало заметного влияния на концентрацию нитратов и нитритов по сравнению с контролем, не содержащим аминокислот.

Как видно из представленных в таблице данных, добавление аминокислот к стандартному раствору нитратов вело к

уменьшению нитратов (особенно под влиянием метионина, гистидина и треонина). Концентрацию нитритов в большей степени снижали аспарагиновая кислота, глутамин, триптофан и цистеин. Добавление гистидина, метионина и цистеина к стандартному раствору нитритов вело к значительному снижению концентрации нитритов в реакционной смеси. Под влиянием цистеина уменьшалось и количество нитратов, в то время как добавление гистидина и глутамин повышало концентрацию нитратов в модельной среде по сравнению с контролем.

Изучение влияния органических кислот на концентрацию нитратов и нитритов показало, что добавление их к водному стандарту нитратов не приводит к образованию нитритов, а танин уменьшает концентрацию нитратов на 75 %. В водном растворе нитритов под влиянием молочной кислоты наблюдалось уменьшение их количества на 50 %, а под действием танина они полностью исчезали. Другие изученные органические кислоты не оказывали существенного влияния на уровень нитратов и нитритов в водной среде.

Результаты исследования о влиянии органических кислот на концентрацию нитратов и нитритов в стандартном растворе их в натуральном желудочном соке представлены в таблице 2.

Согласно полученным данным органические кислоты не способствовали восстановлению нитратов до нитритов. Добавление танина и сорбиновой кислоты к стандартному раствору нитратов вело к полному исчезновению нитритов из реакционной смеси по сравнению с контролем. Аналогичным образом танин и сорбиновая кислота действуют на нитриты (а танин на нитраты) при добавлении их к стандартному раствору нитритов и после I часа инкубации смеси в термостате при 37 °С.

Все остальные изученные кислоты (органические) не оказывали существенного влияния на концентрацию нитратов и нитритов в натуральном желудочном соке.

Из витаминов в опытах *in vitro* изучались лишь водорастворимые витамины (все витамины группы В, С, РР, Р, витамин К).

В водном стандарте нитратов аскорбиновая кислота и витамин К практически до нуля снижали концентрацию нитратов и нитритов, в то время как другие водорастворимые витамины

не оказывали значительного влияния на них. При этом ни в одном из случаев не наблюдалось их восстанавливающего действия на нитраты.

Результаты, полученные при изучении влияния витаминов на раствор нитратов и нитритов в натуральном желудочном соке, представлены в таблице 3.

Т а б л и ц а 2

Влияние органических кислот на содержание нитратов и нитритов при добавлении их к стандартному раствору нитратов или нитритов в натуральном желудочном соке

Исследуемая органическая кислота	Процент обнаружения по сравнению с контролем			
	станд. раствор нитратов		станд. раствор нитритов	
	нитраты	нитриты	нитраты	нитриты
Танин (около 60 % галловой кислоты)	50,0	0	0	0
Сорбиновая	88,7	0	47,9	0
Молочная	79,8	52,3	77,8	67,9
Щавелевая	56,0	83,3	60,8	86,0
Малоновая	98,7	88,1	88,6	64,2

Как видно из полученных данных, добавление витаминов С, В, В_с, В₂, Р и викасола к стандартному раствору нитратов полностью блокирует процесс восстановления нитратов до нитритов. Помимо этого аскорбиновая кислота, викасол, тиамин бромид существенно уменьшают и концентрацию нитритов в стандарте.

При добавлении витаминов к стандартному раствору нитритов особенно сильно снижали концентрацию нитритов витамины С, В₁, викасол и Р, кроме того, витамины С, В₁ и викасол заметно уменьшали и концентрацию нитратов.

Таким образом, из проделанной работы можно сделать вывод, что большинство из изученных соединений оказывало существенное влияние на концентрацию нитратов и нитритов в условиях данного опыта, что не может не отразиться на степени токсичности их для теплокровных при совместном поступлении их в организм. Учитывая, что исследуемые пищевые

компоненты не способствовали восстановлению нитратов до нитритов токсичность таких смесей должна уменьшаться. Такой вывод касается, в первую очередь, витаминов и органических кислот. Подтверждением служат и имеющиеся литературные данные о защитном действии аскорбиновой кислоты при нитратной и нитритной интоксикации [5]. В опытах с аминокислотами уменьшение концентрации нитратов и нитритов может быть обусловлено реакцией нитрозирования аминогрупп. В таком случае не исключено образование канцерогенных нитрозаминов. Все это свидетельствует о необходимости проведения дальнейших исследований, *in vitro* с определением конечных продуктов реакций в модельных средах, а также на лабораторных животных - по изучению канцерогенного эффекта этих продуктов реакции.

Т а б л и ц а 3

Влияние витаминов на содержание нитратов и нитритов при добавлении их к стандартному раствору нитратов или нитритов в натуральном желудочном соке

Исследуемый витамин	Процент обнаружения по сравнению с контролем			
	станд. раствор нитратов		станд. раствор нитритов	
	нитраты	нитриты	нитраты	нитриты
Аскорбиновая кислота (C)	5,6	0	0	0
Викасол	14,8	0	13,4	37,2
Тиамин бромид (B ₁)	28,2	0	42,5	0
Фолиевая кислота (B _c)	90,8	0	73,0	16,0
Рибофлавин (B ₂)	61,6	0	60,4	73,4
Пиридоксин (B ₆)	100,0	82,0	100,0	75,0
Кальция пангамат (B ₁₅)	65,1	100,0	69,4	80,3
Цианкобаламин (B ₁₂)	74,5	100,0	70,7	80,4
Никотиновая кислота (PP)	95,7	100,0	86,2	74,4
Рутин (P)	92,4	0	61,2	20,8

Л и т е р а т у р а

1. В о р о б ъ е в а Н.М., Л у к а ш е в и ч Л.Г., Л а п ч е н к о В.С. Содержание нитратов и нормирование их в зерновых. - В кн.: Минеральные удобрения и качество пищевых продуктов, Таллин, 1980, с. 37-41.

2. Б а р с е л ь я н ц Г.Б. Некоторые особенности методических подходов к установлению максимальной дозы нитратов для человека. - В кн.: Минеральные удобрения и качество пищевых продуктов, Таллин, 1980, с. II-14.

3. В а с к о в и ч Л.Я., К р а с о в с к и й Г.Н., Л у т с о я Х.И., М и т ч е н к о в В.Т., Р о о м а М.Я. К установлению максимально допустимой нагрузки нитратов и нитритов в окружающей среде. - В кн.: Минеральные удобрения и качество пищевых продуктов. Таллин, 1980, с. 28-29.

4. М и т ч е н к о в В.Т. Гигиеническая регламентация нитратов в пищевом рационе и основных видах овощей в условиях Эстонской ССР. Автореф. дис. канд. мед. наук. М., 1981. 22 с.

5. Р о о м а М.Я. Гигиеническое исследование овощей, выращенных с применением азотсодержащих удобрений. Автореф. дис. канд. биол. наук. Тарту, 1973. 29 с.

6. М я с н и к о в С.П. Влияние нитритов и нитратов колбасных изделий на метгемоглобинообразование. Автореф. дис. канд. мед. наук. Л., 1965. 20 с.

H. Yakovleva, V. Mitchenkov, M. Rooma,
J. Kossenkova, J. Groupp

An Influence of Different Food-stuff Compounds
on the Nitrite and Nitrate Concentration in the
in Vitro Experiments

Summary

An influence of some food-stuff compounds (vitamins, sugar, organic acid and aminoacid) on the nitrite and nitrate concentration in the model media under different temperature conditions was studied.

It is found that the compounds studied did not influence significantly the nitrite and nitrate concentration under the conditions of this experiment. The data given in the article show the food-stuff compounds examined do not reduce nitrates into nitrites, and in some cases fully block this process.

С о д е р ж а н и е

1.	Т.Л. Лиеберт, В.А. Мандел, К.К. Мяги, А.А. Трейманн. Сравнительное исследование получения Жигулевского пива при разных способах брожения.....	3
2.	Т.Л. Лиеберт, К.Э. Лаупя. Изучение свойств пивоваренных дрожжей различных генераций.....	13
3.	А.Г. Канн, К.А. Каск, К.Х. Аннусвер, Т.И. Ранд. Возможности применения отходов пивоваренной промышленности.....	21
4.	Р.Э. Калве, К.П. Хансен. Образование N-нитрозодиметиламина (НДМА) при производстве солода....	31
5.	О.В. Таутс, Р.Э. Калве. Причины образования N-нитрозодиметиламина в пиве.....	39
6.	А.Х. Хамбург, Ю.М. Канн. Методика определения N-нитрозосаркозина и содержание его в пищевых продуктах.....	43
7.	А.Х. Хамбург, А.Х. Хамбург. Образование N-нитрозопролина в некоторых мясных изделиях в процессе их технологического изготовления	57
8.	Ю.М. Канн, Л.А. Кульдмяэ, В.Г. Воронин, В.Н. Шумов, В.И. Нелюбин, П.В. Пальмисте. К вопросу о причинах образования N-нитрозодиметиламина в амидопирине и некоторых его препаратах.....	65
9.	Л.А. Кульдмяэ. Определение уровня содержания нитрозаминов и их предшественников в некоторых лекарственных препаратах.....	77
10.	А.Г. Канн, Т.Р. Вескус, А.А. Сууртхаль. О химическом составе пищевого гидролизата АУ-8....	85
11.	С.А. Тыкке. Применение пшеничных отрубей для обогащения продуктов питания балластными веществами.....	97
12.	Л.А. Тоомсалу, Э.Р. Липре, М.А. Цунпуу. О содержании витамина Е в пищевом рационе.....	107
13.	К.А. Каск, С.В. Каул. О производстве майонезов с редуцированной калорийностью.....	III

14.	О.В. Таутс, Э.И. Тедерсоо. Усовершенствование технологии производства кормовой муки из рыбного сырья прессово-сушильным способом.....	119
15.	Э.И. Тедерсоо. Влияние антиокислителей на качество рыбьего жира в рыбной муке.....	127
16.	Е.С. Яковлева, В.Т. Митченков, Ю.А. Косенкова, И.В. Оганян. Содержание нитратов и нитритов в овощах урожая 1980-1981 гг.....	133
17.	Е.С. Яковлева, В.Т. Митченков, М.Я. Роома, Ю.А. Косенкова, Ж.М. Групп. Влияние различных пищевых компонентов на концентрацию нитратов и нитритов в опытах <i>in vitro</i>	137

ру 6. 1.25