

УЧЕБНИКИ И УЧЕБНЫЕ ПОСОБИЯ ДЛЯ СТУДЕНТОВ
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

А. Т. МАРХ, Т. Ф. ЗЫКИНА, В. Н. ГОЛУБЕВ

ТЕХНОХИМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КОНСЕРВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Технология консервирования»



МОСКВА ВО «АГРОПРОМИЗДАТ» 1989

ББК 36.96

М29

УДК 664.8/.9.03 : 658.56 (075.8)

Редактор *М. В. Коломейцева*

Рецензенты: Краснодарский политехнический институт (кафедра Технологии консервирования, д-р техн. наук, проф. *Скорикова Ю. Г.*), ВЗИПП (д-р техн. наук, проф. *Лемаринье К. П.*)

Марх А. Т. и др.

М29 Технохимический контроль консервного производства/
А. Т. Марх, Т. Ф. Зыкина, В. Н. Голубев. — М.: Агропромиздат, 1989. — 304 с.: ил. — (Учебники и учеб. пособия для студентов высш. учеб. заведений).

ISBN 5—10—000134—8

В книге рассматриваются вопросы организации работы заводской лаборатории, включая математико-статистические методы управления качеством продукции. В соответствии с программой курса даны характеристики контролируемых показателей качества, химического состава и пищевой ценности продукции. Изложены химические, физико-химические и физические методы исследования сырья, полуфабрикатов и консервов из плодов, овощей, мяса и рыбы.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Технология консервирования».

М $\frac{4001090000-144}{035(01)-89}$ 267—86

ББК 36.96

ISBN 5—10—000134—8

© ВО «Агропромиздат», 1989

На XXVII съезде КПСС и последующих пленумах ЦК КПСС выдвинута задача всемерного повышения качества выпускаемых изделий. В пищевой промышленности решение этой задачи связано с успешной реализацией Продовольственной программы.

Усиление борьбы за высокое качество продукции, за дальнейшее и систематическое ее улучшение на базе развивающейся науки и техники является общегосударственным делом. Необходимо повышать технический уровень производства, широко внедрять автоматизированные системы управления и контроля технологических процессов.

Особое значение имеет автоматизация, непрерывность и точность производства, комплексное использование сырья. При этом важно, чтобы уровень техники, технологическая дисциплина и культура обеспечили стабильность высокого качества продукции.

Производство высококачественной продукции требует обязательного использования на предприятиях соответствующих приборов и измерительной техники для выработки и контроля качества продукции.

Важным условием обеспечения рационального ведения технологических процессов и высокого качества консервной продукции является организация теххимического контроля производства (ТХК). В задачи контроля производства входит предотвращение выпуска продукции, не соответствующей нормативно-технической документации, а также предупреждение нарушений технологического процесса и санитарно-гигиенического состояния оборудования.

На первой стадии теххимического контроля (входной контроль) производится проверка качества сырья. Ее надо начинать с колхозов, совхозов, перевалочных пунктов заводов, рыболовных хозяйств, мясокомбинатов. Входному контролю подлежат также используемые в производстве вспомогательные материалы (сахар, соль, масло и др.), тара и другие поступающие извне изделия.

Контроль должен охватывать все осуществляемые в цехах производственные процессы. Основными точками цехового (активного) контроля в зависимости от вида выпускаемых консервов являются: предварительная обработка сырья, мойка, разделка и очистка, бланширование, посол, обжаривание, изготовление сиропов, соусов, заливок. Одновременно подвергаются контролю приемка и подготовка тары, фасовка продукта, укупорка, стерилизация и последующие конечные операции.

Технохимический и бактериологический контроль производства осуществляется в заводских лабораториях, оборудованных соответствующей техникой для проведения исследований.

Для правильной оценки качества сырья и готовой продукции все заводские лаборатории должны пользоваться унифицированными стандартными методами исследования. Единая методика исследования (контроля) качества овощных, фруктовых, мясо-овощных и мясных консервов была разработана в 60-х годах Комиссией СЭВ по сотрудничеству в области пищевой промышленности. Она включает использование физических, физико-химических и химических методов анализа, органолептическую оценку и микробиологический контроль. Дальнейшая работа в этом направлении дала возможность утвердить ряд стандартов СЭВ на методы исследования качества консервов, на основе которых в последние годы пересмотрены и утверждены новые государственные стандарты.

Таким образом, применение единой научно обоснованной методики контроля качества консервов и правильная работа всех контрольно-измерительных приборов, применяемых в технологическом процессе и в лаборатории, являются важнейшими факторами, обеспечивающими решение поставленных задач.

Последнее издание учебника для вузов по контролю консервного производства (А. Т. Марх, Р. В. Кржевова) вышло в 1962 г., а за прошедшие 25 лет появилось много нового в науке и практике консервного производства.

В настоящем учебнике изложены важнейшие аналитические (лабораторные) и органолептические методы исследования консервной продукции. Рассматриваются методы проверки качества различных видов тары для консервной продукции и вопросы организации работы заводской лаборатории, осуществляющей общезаводской контроль по цехам.

Одновременно с описанием конкретных методов освещается значение каждого показателя в общей оценке качества консервов, его соответствие стандарту и роль в характеристике пищевой ценности продукта.

Рассматривается также комплекс вопросов по организации работы заводской лаборатории, включая математико-статистические методы управления качеством продукции.

Учебник может быть использован студентами для освоения методов исследования консервов и проведения самостоятельных научно-исследовательских работ.

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику кафедры биохимии и микробиологии ОТИПП им. М. В. Ломоносова Я. Б. Паулиной за помощь в подготовке книги.

ОРГАНИЗАЦИЯ ЗАВОДСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

1. ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ ЛАБОРАТОРИИ

На консервном заводе весьма важная роль принадлежит лаборатории, поскольку она является контролирующим органом и основная ее задача — обеспечение выпуска стандартной продукции высокого качества. В обязанности лаборатории входит:

- осуществление контроля за качеством сырья, полуфабрикатов и вспомогательных материалов, поступающих на предприятие, а также хранящихся на складах;

- проведение анализов на промежуточных стадиях производственного процесса для проверки правильности соблюдения технологических параметров, предупреждение брака готовой продукции;

- контроль качества готовой продукции и установление соответствия показателям, нормируемым стандартами;

- проведение экспериментальных работ, направленных на повышение качества продукции и совершенствование методов контроля;

- изыскание путей снижения количества отходов и их рационального использования, участие во внедрении малоотходных и безотходных технологических схем;

- выявление причин допущенного брака и осуществление мероприятий по его сокращению;

- контроль качества питьевой воды, тары;

- контроль за санитарным состоянием производства, соблюдением правил личной гигиены всеми работающими на предприятии, за соблюдением инструкций по санитарно-техническому контролю;

- ведение химико-технического учета и отчетности.

Большая роль в организации контроля производства принадлежит методической работе лаборатории, а также контролю за работой цеховых лабораторий.

Результаты контроля производства на всех его этапах фиксируются в соответствующих журналах. В журналах не допускаются помарки, исправления. Они должны быть прошнурованы, страницы пронумерованы; на последней странице ставится печать и подпись руководителя предприятия.

Записи в журналах должны вестись четко и разборчиво, подчистка записей не допускается. Вносимые в журнал исправления должны оставлять возможность ознакомиться с первоначальной записью, а внесенные исправления специально оговариваются. При этом должна стоять подпись лица, сделавшего исправления.

Приведем примеры применения и заполнения типовых форм по химико-техническому и бактериологическому контролю производства консервированной продукции.

Форма К-1 «Журнал контроля качества поступающего сырья». На каждый вид сырья в журнале отводится отдельный лист. Качество зеленого горошка отражается в специальных типовых формах ЗКОФ-2 и ЗКОФ-3, утвержденных ЦСУ СССР*. Журнал заполняется лаборантом.

Форма К-2 «Журнал контроля качества вспомогательных материалов и тары». Заполняется по результатам проверки качества каждой поступающей на завод партии вспомогательных материалов и тары (сахар, соль, специи, крупы, крышки, тара стеклянная и жестяная, полимерные материалы и др.) в соответствии с требованиями, изложенными в соответствующих стандартах. Журнал заполняется сотрудником, производившим анализ.

Форма К-4 «Журнал контроля производства концентрированных томатпродуктов». Заполняется по результатам показаний регистрирующих приборов, в первую очередь рефрактометров. Для непрерывнодействующих линий режим работы контролируется 2—3 раза в смену по каждой линии; для периодически действующих аппаратов контролируется каждая варка. При наличии на непрерывнодействующих линиях терморегистрирующих приборов журнал не ведется, а сохраняются записи приборов.

Форма К-6 «Журнал контроля фасовки консервов». Заполняется на основании результатов выборочного периодического контроля. Определения проводят по каждому виду продукции. Контроль массы нетто, температуры фасования, массовой доли сухих веществ производят 1 раз в час, остальные показатели контролируются по мере надобности, но не реже 2 раз в смену. При автоматическом режиме фасования для определения массы нетто и соотношения компонентов количество отбираемых для контроля банок должно соответствовать количеству патронов наполнителя. При ручном фасовании контроль должен охватывать всех работниц этого участка цеха. Массовую долю сухих веществ определяют только в однокомпонентных продуктах. Заполняется журнал сменным химиком или лаборантом (контролером).

* В 1987 г. ЦСУ СССР переименовано в Госкомстат СССР.

Форма К-8 «Журнал контроля стерилизации консервов». Применяется для контроля и регистрации режимов стерилизации консервов в каждом автоклаве в отдельности. В журнале отмечаются время начала и окончания всех этапов стерилизации, показания термометров и манометров. Все отклонения и нарушения формул стерилизации обязательно фиксируются.

Форма К-11 «Лабораторный журнал контроля качества готовой продукции». Заполняется по результатам технических, физико-химических исследований и органолептической оценки качества готовой продукции. Анализ готовой продукции производится по тем показателям, которые предусматриваются нормативно-техническими документами на исследуемые консервы. Используемые методы исследования должны быть стандартизованы. На каждый вид консервов отводится в журнале отдельный лист. Заполняется журнал старшим химиком или химиком-аналитиком.

Форма К-13 «Журнал дегустации». В журнал заносят результаты выборочной органолептической оценки всех видов консервов. Органолептическая оценка консервов производится заводской дегустационной комиссией под председательством директора или главного инженера предприятия. Состав дегустационной комиссии утверждается приказом по предприятию. После заполнения журнала соответствующую страницу подписывают все участвующие в дегустации. Журнал заполняется секретарем дегустационной комиссии.

Форма К-18 «Качественное удостоверение». Качественное удостоверение (удостоверение качества) заполняется при выпуске консервов с завода и охватывает всю продукцию, загружаемую в один вагон. Данные о каждой партии консервов приводятся отдельно, количество консервов в партии указывается по числу физических банок. Не допускается объединение данных о количестве и качестве продукции для консервов разного вида и вместимости тары и разных смен выработки.

Форма К-19 «Журнал контроля сырья и продуктов переработки плодов и овощей за остаточным количеством пестицидов». Заполняется по результатам физико-химических исследований сырья, полуфабрикатов и готовой продукции на наличие в них пестицидов, их наименований и количества. По результатам анализов дается заключение о пригодности данного пищевого продукта к употреблению. Журнал заполняется работником, проводящим исследования.

2. ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИИ, РЕАКТИВЫ, ПОСУДА

Лабораторию, как правило, размещают в специально оборудованном помещении с изолированным входом и, по возможности, вблизи обслуживаемых ею цехов. Помещение лабора-

тории не должно испытывать вибрации, иначе плохо будут работать приборы и в первую очередь аналитические весы.

Для выполнения в полном объеме всего комплекса работ лаборатория должна иметь несколько помещений: аналитическую лабораторию, микробиологическое отделение, химическую препаратную, микробиологическую препаратную, комнату для физико-химических анализов, дегустационную комнату, комнату для подготовки проб на дегустацию, весовую, комнату для газовых работ (азотная), пестицидную лабораторию, мочечную, кладовую для посуды и реактивов, кабинет заведующего, бытовые помещения.

Для нормальной работы лаборатории необходимо обеспечить к ее помещениям подвод горячей и холодной воды, газа бытового назначения, канализации, электроэнергии.

Помещение лаборатории должно быть хорошо вентилируемым. В вытяжных шкафах, в газовой комнате и дегустационном зале необходимо предусмотреть организацию самостоятельных, не зависящих одна от другой систем приточно-вытяжной вентиляции.

В лаборатории должна быть силовая линия (монтируется силовой щит) и установлена шина для заземления приборов.

Стены и потолки всех помещений должны быть гладкими, без карнизов, окрашенными масляной или вододисперсионной краской светлых, желательно холодных, тонов — серой, голубой, салатовой, светло-зеленой. Пол покрывают линолеумом или реллином.

Температуру воздуха в лаборатории желательно поддерживать в пределах 18—20 °С, что соответствует температуре, принятой для проведения большинства анализов. Для поддержания температуры и относительной влажности воздуха в определенных пределах и без заметных колебаний помещения лаборатории должны быть обеспечены бытовыми кондиционерами или централизованным кондиционированием воздуха.

Общая площадь помещений лаборатории зависит от мощности промышленного предприятия и ее оснащенности и может достигать 180 м².

Большое значение имеет оборудование лаборатории, наличие необходимой мебели, приборов, а также внешнее ее оформление. Мебель и оборудование должны размещаться удобно и рационально как с точки зрения удобства работы, так и с позиций требований техники безопасности.

Лабораторную мебель и оборудование, приборы необходимо заказывать централизованно, пользуясь каталогом-справочником выпускаемого отечественного и импортного комплексного оборудования для лабораторий.

Приведем в качестве примера набор мебели комплексной

лаборатории типа ГХЛ-66. В комплект этой лаборатории входит:

- столы для приборов — 3 шт.
- столы лабораторные — 3 шт.
- столы пристенные химические — 4 шт.
- стол для титрования — 1 шт.
- стол для машинистки — 1 шт.
- столы весовые — 4 шт.
- столы-мойки — 5 шт.
- шкаф для реактивов — 1 шт.
- шкафы для приборов — 3 шт.
- шкафы вытяжные химические — 2 шт.
- стулья рабочие типа С-6 — 10 шт.

Каталоги, издаваемые ЦНИИТЭИ приборостроения, дают возможность ознакомиться с выпускаемым в СССР и странах СЭВ комплектным лабораторным оборудованием и заказать тот комплект, который более подходит для лаборатории данного предприятия.

Лаборатория должна иметь:

аппараты для нагревания, выпаривания, перегонки и высушивания (испарители, электропечи, сушильные шкафы и термостаты, бани различных конструкций и др.);

аппаратуру для ведения процессов при повышенных температурах (реакторы, автоклавы и др.);

оборудование для дробления, измельчения, отсева и перемешивания (ступки, мельницы, сита лабораторные, мешалки, встряхивающие аппараты и др.);

устройства для охлаждения веществ и материалов (бытовые холодильники, криостаты, сосуды Дьюара и др.);

оборудование для создания вакуума и давления (механические и струйные вакуумные насосы, компрессоры и др.);

оборудование для получения и применения газов;

дистилляторы;

источники электрического тока и его преобразования (батарея, трансформаторы и др.);

источники света и оптические устройства.

Используемые в аналитической практике химические реактивы употребляют в соответствии с прописью анализа. Результаты анализа в значительной степени зависят от степени чистоты применяемого реактива. К сожалению, в настоящее время не существует единой международной классификации реактивов по степени их чистоты. В СССР и странах СЭВ в зависимости от содержания основного вещества установлены следующие квалификации:

чистый (ч) — наименее чистая квалификация, содержащая до 98% основного вещества;

чистый для анализа (ч. д. а.) — содержание основного вещества до 99 %;

химически чистый (х. ч.) — предполагает содержание отдельных примесей в пределах $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ % и нелетучего остатка до 0,1 %.

Самыми чистыми реактивами являются спектрально чистые (сп. ч.), эталонной чистоты (в. э. ч.) и особо чистые (ос. ч.). Кроме квалификации, для ряда химических реактивов указаны области применения: например, «индикатор», «для хроматографии», «для спектрального анализа» и др. Каждой квалификации соответствует определенный цвет на этикетке или цветная полоса: зеленый — ч., синий — ч. д. а., красный — х. ч., желтый — ос. ч., прочие квалификации обозначаются светло-коричневым цветом.

Реактивы выпускаются на заводах в стеклянных или полиэтиленовых банках, в бумажных пакетах с полиэтиленовыми внутренними вкладышами. Хранить реактивы необходимо вдали от нагревательных приборов, водопроводных кранов в специальных шкафах, защищенных от прямых солнечных лучей.

При отборе реактива необходимо заботиться о сохранении его чистоты. Перед отбором реактива горлышко тары освобождают от грязи, тщательно протирая его. Сухое вещество для сохранения остальной части реактива отбирают только шпателем или высыпают осторожно в стакан. **Нельзя брать реактив руками!** Жидкие реактивы переливают в небольшой стакан и из него пипеткой или цилиндром отбирают необходимое количество. При соблюдении этих правил реактивы могут сохраняться продолжительное время, которое не оговаривается стандартами, если реактив не изменил своего внешнего вида и структуры.

Запрещается хранить в одном шкафу вещества, образующие при испарении взрывоопасные смеси (например, минеральные кислоты с органическими растворителями).

Все емкости должны быть снабжены четкими надписями с указанием степени токсичности содержимого. Особо токсичные вещества надо хранить в сейфе или в металлическом шкафу; для работы эти вещества выдают в строго ограниченных количествах с обязательной отчетностью об их расходовании.

Органические растворители должны находиться в стеклянной посуде с герметично закрывающимися пробками. Металлическая ртуть хранится в вытяжном шкафу в стеклянной посуде под слоем воды, в закрытом виде. Все катализаторы перекисного типа помещают в отдельные ящики из металла, защищенные от ударов и огня.

В СССР выпускают лабораторную посуду из различных марок стекла: химически стойкого (ХС) трех классов, термически и химически стойкого (ТХС) двух классов и термически

стойкого (ТС). Из-за рубежа поступает лабораторная посуда марок «сиал», «симакс» (ЧССР), «иенское» (ГДР), «пирекс» (США), обладающая высокой термостойкостью. Наиболее стойким к кислым агрессивным средам и к действию высоких температур является кварцевое стекло.

3. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ И ОКАЗАНИЕ ПЕРВОЙ ПОМОЩИ

Большинство работ, выполняемых в лаборатории, связано с использованием веществ, оказывающих вредное воздействие на организм человека. Несоблюдение мер предосторожности и правил техники безопасности может привести к травмам, взрывам, пожару и пр.

Нагревательные приборы — электроплитки, муфельные печи и др., используемые в лаборатории, устанавливаются на термоизолирующий материал и не допускают попадания на них щелочей, кислот, растворов солей и т. д. Стационарные электроприборы заземляют и раз в месяц проверяют их исправность. Нельзя заземлять приборы, используя системы водоснабжения и отопления; заземление производится на специальный контур. Если при работе прибора появляется запах или дым, изменяется характер шума, то его отключают от сети и не используют до проверки и проведения необходимого ремонта. Запрещается включать несколько приборов в одну розетку через тройники — это может привести к воспламенению электропроводки. Нельзя пользоваться неисправными розетками или штепсельными вилками.

Во избежание травматизма при работе со стеклянными приборами необходимо соблюдать ряд правил. При сборе стеклянных приборов, разламывании надрезанных стеклянных трубок, закрывании тонкостенных сосудов пробками руки обязательно защищают полотенцем. Концы стеклянных палочек и обломанных трубок оплавливают, а перед надеванием на них резиновых пробок стеклянную поверхность следует смачивать. При закрывании колб или пробирок пробкой сосуд надо держать за верхнюю часть горлышка, ближе к месту, куда вставляется пробка. Когда в просверленную пробку вставляют трубку или термометр, пробку следует держать за боковую поверхность, а трубку или термометр — ближе к концу, вставляемому в пробку.

Если при смешивании веществ происходит выделение теплоты, сосуды необходимо держать специальными держателями и направлять горлышко в сторону от себя и присутствующих. Нагретые сосуды плотно закрывают пробками лишь после полного остывания. Перед использованием сосудов, предназна-

ченных для работы под давлением или вакуумом, их испытывают в течение 2—3 ч на максимальное давление и максимальное разряжение. Эти сосуды снабжают конструктивными ограждениями для защиты работающих в случае аварии.

Во избежание утечки газа газовые горелки присоединяют к сети мягкими соединительными трубками, не допускающими просачивания газа; краны у горелок должны быть исправными. Газовые горелки периодически разбирают и прочищают. Зажигание горелки производят следующим образом: при закрытом доступе воздуха открывают газовый кран и зажигают горелку, чтобы получить несветящееся пламя, затем регулируют поступление воздуха. При появлении «проскоков» пламени (изменяется форма и цвет пламени) газовый кран закрывают, дают горелке остыть, а затем зажигают ее вновь. Вблизи горящих горелок нельзя держать вату, марлю, спирт и другие воспламеняющиеся материалы и жидкости. Горящие газовые горелки нельзя оставлять без присмотра. По окончании работы необходимо закрывать общий газовый кран у ввода газовой сети.

При работе со стеклянной лабораторной посудой следует помнить о различии в термостойкости разных видов колб и стаканов. Вся мерная посуда — колбы, мензурки, мерные цилиндры — нетермостойка и не предназначена для нагревания. Подогревать и даже кипятить жидкости можно в плоскодонных, круглодонных, конических колбах и в химических стаканах. Смешивание жидкостей или растворение кристаллических реактивов, которое сопровождается выделением теплоты, нужно производить в толстостенных колбах или в фарфоровых кружках и стаканах.

В помещении лаборатории должна быть исправная вентиляция система. Вентиляцию включают до начала работы. В вытяжном шкафу производят работы, связанные с выделением ядовитых, вредных, огнеопасных паров, газов и пр. Створки вытяжных шкафов во время работы следует открывать как можно меньше. В вытяжном шкафу производят также работы, связанные с выделением пыли, разбрызгиванием жидкости. При этом необходимо пользоваться защитной одеждой — очками, фартуком, халатом, нарукавниками, а в необходимых случаях и респиратором. При неисправной вентиляции работу в вытяжных шкафах немедленно прекращают.

Работу с концентрированными кислотами и щелочами производят в вытяжном шкафу с использованием защитной одежды. Переливание кислот, щелочей и других агрессивных жидкостей осуществляют с помощью специальных сифонов. Для отбора из сосуда концентрированной кислоты используют пипетку с грушей, сифон или мерный цилиндр. **Насасывание ртом не разрешается!**

Чтобы приготовить растворы кислот, в сосуд сначала наливают необходимое количество воды, а затем осторожно по стеклянной палочке добавляют кислоту.

При приготовлении растворов щелочей для измельчения больших кусков щелочи их накрывают плотной тканью и размещают в специально отведенном месте. Навеску щелочи помещают в сосуд большой вместимости с широким горлом, добавляют требуемое количество воды и тщательно перемешивают. Хранят концентрированные кислоты и щелочи в специальной упаковке в отдельном помещении. Переносят бутылки с едкими веществами вдвоем в специальных ящиках или корзинах, предварительно проверив исправность тары.

С легковоспламеняющимися и взрывоопасными жидкостями (бензин, бензол, эфир, хлороформ, ацетон, спирты и др.) работают в вытяжном шкафу без применения огня. В помещении при этом следует потушить газовые горелки, выключить электроприборы и не зажигать спичек.

Нагревание легковоспламеняющихся жидкостей до 100 °С производят на водяных банях, выше 100 °С — на масляных банях, но температура бань не должна превышать температуру воспламенения нагреваемой жидкости.

Хранят легковоспламеняющиеся и взрывоопасные жидкости в толстостенных склянках и железных ящиках, выложенных внутри асбестом, подальше от нагревательных приборов и от проходов. Однако подход к ним должен быть удобным.

Запас огнеопасных жидкостей в рабочем помещении должен быть не более 2—3 л, а на рабочих местах разрешается иметь лишь то количество, которое необходимо для выполняемой в данный момент работы.

После использования горючие жидкости собирают в герметически закрывающуюся тару и передают для регенерации или уничтожения. **В канализацию сливать нельзя!**

Посуду, в которой была кислота, щелочь или другие едкие и вредные вещества, сразу после использования содержимого тщательно моют.

В случае боя посуды с химическими веществами их необходимо сразу же нейтрализовать и только после этого производить уборку. Если пролиты горючие или легковоспламеняющиеся вещества, то немедленно выключают горелки и электроннагревательные приборы и проводят уборку.

При несчастных случаях очень важно правильно оказать первую помощь.

При ожогах химическими веществами прежде всего надо удалить с пораженной поверхности кожи остатки реактива путем обильного промывания водопроводной водой. При ожогах кислотами на место ожога накладывают стерильную повязку, смоченную 2%-ным раствором бикарбоната натрия (питьевой

соды), а при ожогах щелочами — 2%-ным раствором уксусной кислоты. В случаях ожогов глаз необходимо тщательно вымыть лицо водопроводной водой при закрытых глазах, затем в течение 5—10 мин промывать глаза водой, а затем 2%-ным раствором танина или слабым раствором чая — если ожог произошел от действия кислоты. Если ожог вызван щелочью, то глаза промывают 2%-ным раствором борной кислоты или молоком. Повязку на глаза не накладывают, а немедленно после оказания первой помощи обращаются к окулисту.

В случаях термических ожогов обнажают место ожога и устанавливают тяжесть поражения. При ожогах I степени — самых легких — место ожога обрабатывают 96%-ным спиртом или одеколоном, 3%-ным раствором перманганата калия или 5%-ным раствором танина, после чего накладывают стерильную повязку. При ожогах II степени, которые характеризуются появлением пузырей, пораженное место обрабатывают 70%-ным спиртом и закрывают сухой стерильной повязкой. **Пузыри вскрывать нельзя!** При ожогах III и IV степеней на место ожога накладывается стерильное полотенце или полотно и вызывается скорая помощь.

При электротравме освобождают пострадавшего от действия тока, после чего он должен обратиться к врачу. Чтобы не причинить вреда людям, оказывающим первую помощь, провода отбрасывают токонепроводящими предметами, приборы обесточивают.

При любых травмах после оказания первой помощи к пострадавшему следует немедленно вызвать врача или скорую помощь.

В каждой лаборатории должны быть запас индивидуальных противогазов, огнетушителей, ящики с песком и плотная ткань для тушения пожара. Для огнетушения используют войлок, листовой асбест, шерстяные одеяла. При возникновении пожара немедленно выключают вентиляцию и электроприборы, закрывают окна и форточки, чтобы прекратить поступление в помещение кислорода, приступают к тушению своими силами и вызывают пожарную команду. Эвакуируют людей и выносят баллоны с горючим газом (пропан, бутан), горючие жидкости и химически активные вещества.

Сотрудники, работающие в химических лабораториях, должны получать специальное питание — молоко или содержащие низкометоксилированный пектин соки. Профилактический ежедневный прием этих продуктов позволяет полностью исключить вредное влияние на организм химических веществ.

В каждом помещении, где проводятся химические или физико-химические исследования, должен быть ответственный за соблюдение правил техники безопасности. Общее руководство

и контроль за соблюдением этих правил возлагается на заведующего лабораторией, в отдельных случаях — на старшего химика-аналитика.

4. АТТЕСТАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ ПРЕДПРИЯТИЙ

В настоящее время Госстандарт СССР установил общий порядок организации и проведения аттестации лабораторий. Аттестация представляет собой комплексную проверку и оценку метрологического обеспечения и общего уровня проводимых работ с учетом их специфики.

Аттестацию проводят ведомственные метрологические службы с участием представителей территориальных органов Госстандарта СССР с целью обеспечения единства и достоверности измерений химического состава и физико-химических свойств сырья, материалов, полуфабрикатов и готовой продукции промышленных предприятий. Задачей аттестации являются изучение, анализ, оценка и официальное подтверждение наличия в лаборатории необходимых условий для проведения всех работ, входящих в круг обязанностей данной лаборатории. Существует два вида аттестации: первичная — для всех действующих и вновь создаваемых лабораторий и периодическая — проводимая не реже 1 раза в 5 лет.

При аттестации лаборатории проверке подлежит:

наличие в лаборатории нормативно-технической документации, в которой изложены требования к качеству сырья, полуфабрикатов и готовой продукции данного предприятия (ГОСТ, ОСТ, РСТ, ТУ), и соблюдение ее требований;

наличие стандартов на методы испытаний и соблюдение их требований;

наличие необходимых оговоренных в нормативно-технических документах средств измерений — приборов и измерительной техники, обеспечивающих проведение испытаний с требуемой точностью;

наличие вспомогательного оборудования;

наличие специалистов требуемой квалификации и утвержденных в установленном порядке должностных инструкций;

наличие системы контроля результатов измерений, выполняемых в лаборатории;

соответствие помещения лаборатории установленным требованиям, включая требования техники безопасности.

Комиссия, проводящая аттестацию лаборатории, может предложить провести выборочно анализ проб. Отобранные пробы проверяются по всему перечню показателей либо по отдельным из оговоренных нормативно-техническими документами (по усмотрению комиссии). Анализ выполняется двумя

сотрудниками аттестуемой лаборатории в присутствии членов комиссии либо сотрудником лаборатории и одним из членов комиссии. Расхождение между результатами не должно превышать погрешности, установленной стандартами.

По усмотрению комиссии может быть проведен анализ шифрованных проб с заранее установленными значениями определяемых показателей, которые готовят предварительно по поручению председателя комиссии.

Результаты проведенных анализов фиксируют в акте и учитывают при аттестации лаборатории.

При положительном результате аттестации республиканские службы Госстандарта СССР оформляют свидетельство, регистрируют его и направляют руководству лаборатории. При наличии в акте замечаний свидетельство об аттестации выдается только после их устранения.

При отрицательном результате аттестации службы Госстандарта СССР назначают срок повторной аттестации. Одной из причин отрицательного решения комиссии является выявление нарушений требований НТД при исследовании качества готовой продукции. К ним относятся:

отсутствие контроля за показателями состава и свойств объектов, оговоренных в перечне физико-химических показателей качества;

применение отмененных или действующих, но без учета внесенных изменений, нормативно-технических документов;

несоответствие фактически выполняемой процедуры измерений требованиям, изложенным в НТД — условий проведения измерений (климатических и др.), режимов отдельных операций (температура, длительность и др.), использование метрологически непригодных средств измерения, включая мерную посуду (неправильно выбранных, несоответствующих классу точности, несвоевременно поверенных и др.), несоответствие обработки результатов измерений, указанной в НТД.

После проведения всех работ по аттестации лаборатории составляется акт, утверждаемый главным метрологом вышестоящей организации, ответственной за ее проведение. На основе акта выдается свидетельство о наличии в лаборатории необходимых условий для выполнения достоверного контроля качества продукции. В нем отмечается срок его действия.

5. ПОВЕРКА, РЕВИЗИЯ И ЭКСПЕРТИЗА СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЯ

Система метрологического надзора включает комплекс правил, положений и требований технического, экономического и правового характера, которые призваны обеспечить единство и достоверность измерений в стране. Одной из задач метроло-

гического надзора является систематическое совершенствование средств измерений путем внедрения новой измерительной техники, отвечающей требованиям научно-технического прогресса и повышения эффективности производства. За надлежащее состояние и исправность средств измерений и за правильность проводимых измерений несут ответственность руководители предприятий. Большое значение имеет анализ состояния измерительного парка приборов и технических средств, в ходе которого устанавливают его влияние на основные показатели деятельности предприятия. От состояния измерительной техники зависит обеспечение оптимальных режимов технологических процессов, проведение объективного контроля качества сырья и материалов, полуфабрикатов и готовой продукции, строгого соблюдения учета материальных ценностей. Средства измерений, признанные непригодными для эксплуатации, к дальнейшему использованию не допускаются.

Основные положения системы метрологического надзора за средствами измерений, находящихся в эксплуатации, устанавливает ГОСТ 8.002 — 71 «Организация и порядок проведения поверки, ревизии и экспертизы средств измерения».

Важной формой государственного надзора за измерительной техникой является поверка средств измерений, которая устанавливает их метрологическую пригодность. Обязательной государственной поверке подлежат средства измерения, применяемые при учете материальных ценностей, взаимных расчетах и в торговле, а также те средства измерений, использование которых связано с охраной здоровья трудящихся и техникой безопасности. Обязательной государственной поверке подлежат весоизмерительные приборы, расходомеры, счетчики электроэнергии, нефтепродуктов, воды, газа. Все остальные средства измерений подлежат ведомственной поверке. Рефрактометры, фотоэлектроколориметры, рН-метры проверяются 1 раз в год. Манометры, денсиметры, термометры всех типов проверяются в соответствии со сроками, устанавливаемыми местными органами Госстандарта СССР.

Те виды оборудования, которые не подлежат государственной поверке, должны аттестоваться по методикам, разработанным для конкретного вида оборудования. Так, аттестоваться должны сушильные шкафы, лабораторные центрифуги, муфельные печи и все виды лабораторного оборудования, испытание которого не предусмотрено едиными правилами государственной поверки.

Аттестация испытательного оборудования проводится с целью определения нормированных характеристик по степени точности выдаваемых замеров и установления пригодности их к эксплуатации. Так, устанавливают возможности оборудования воспроизводить и поддерживать условия испытаний в за-

данных диапазонах с требуемой точностью и стабильностью в течение установленного срока. К точностным характеристикам лабораторной центрифуги, например, относится ее способность давать требуемое число оборотов в определенном временном интервале или способность сушильного шкафа поддерживать заданную температуру и оговоренные ее колебания.

К эксплуатации допускается испытательное оборудование, признанное по результатам аттестации пригодным к применению. Периодичность аттестации и методика ее проведения разрабатываются на предприятии с участием представителей метрологической службы и утверждаются руководителем предприятия.

Все нормативно-технические, проектные, конструкторские и технологические документы предприятий, включающие метрологические требования к организации и порядку проведения работ по обеспечению единства измерений, должны соответствовать требованиям стандартов Государственной системы обеспечения единства измерений (ГСИ).

В функции метрологической службы предприятия (объединения) входят организация поверки средств измерений, а также контроль за соблюдением правил их эксплуатации. От хорошей организации этой службы зависят результаты проводимых измерений, анализов, контроля производства.

Вопросы для самоконтроля

1. Каковы роль и место заводской лаборатории в общей системе отделов и служб консервного завода?
2. Какие существуют правила техники безопасности при работе в учебной и заводской лабораториях?
3. Каковы принципы аттестации заводских лабораторий?
4. Опишите метрологическое обеспечение контроля производства.



ОРГАНИЗАЦИЯ КОНТРОЛЯ НА КОНСЕРВНОМ ЗАВОДЕ

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Заводская лаборатория осуществляет контроль всех видов сырья и материалов, поступающих на предприятие. Различают входной контроль, приемочный, сплошной и выборочный, одноступенчатый, многоступенчатый и т. д.

Поступающее на предприятие сырье подвергается *входному* контролю. При этом определяется его качество, сортность, влажность, засоренность и другие показатели.

Затем последовательно осуществляется контроль по этапам и операциям всего технологического процесса.

Приемочный контроль — это проверка качества продукции, осуществляемая по окончании производственного процесса и при передаче продукции от поставщика к потребителю, либо по окончании отдельных этапов технологического процесса и при передаче полуфабриката одним производственным участком другому. Способы приемочного контроля выбирают в зависимости от показателей, приводимых в нормативно-технической документации (ГОСТ, ОСТ, РСТ, ТУ). *Сплошной* приемочный контроль, при котором подвергается анализу каждое изготовленное изделие, применяется только тогда, когда он не приводит к утрате потребительских свойств контролируемой продукции. При исследовании продукции консервных заводов сплошной контроль невозможен, так как эти испытания являются разрушающими. Сплошной контроль готовой продукции возможен только за качеством заполнения банок, их внешнего вида и укупорки.

О качестве консервов, сырья и вспомогательных продуктов обычно судят по результатам *выборочного* контроля. Под *выборочным* контролем понимают контроль не каждого из изготовленных изделий, а исследование определенным образом подготовленной пробы, состав которой должен отражать качество всей продукции в целом.

Чтобы правильно понять, что собой представляет проба продукции, подготовленная к проведению исследований, необ-

ходимо расшифровать термины «однородная партия продукции», «выборка», «исходный образец», «средний образец», «проба», «навеска» и др.

Однородная партия—это определенное количество консервированных пищевых продуктов одного вида и сорта, в таре одного типа и размера, одной даты и смены выработки, изготовленное одним предприятием, предназначенное к одновременной сдаче, приемке, осмотру и качественной оценке.

Выборка—это определенное количество консервированных пищевых продуктов, отбираемое за один прием от каждой единицы упаковки ящика, клетки, бочки или штабеля неупакованной продукции, для составления исходного образца.

Исходным образцом называют совокупность отдельных выборок, отобранных от однородной партии.

Средний образец—это часть исходного образца, выделенная для проведения лабораторных испытаний.

Проба—это часть среднего образца, подготовленная соответствующим образом для проведения лабораторных испытаний.

Навеской называется часть пробы, предназначенная для определения отдельных показателей качества консервированных пищевых продуктов.

При выборочном контроле процедура отбора образцов для испытаний зависит от того, какие показатели качества подвергаются проверке. Так, если хотят проверить безвредность продукта, т. е. контролируют микробиологические показатели, наличие токсических элементов, ядохимикатов, консервантов и пр., пробы для исследования отбираются с таким расчетом, чтобы выявить именно те образцы, которые могут оказаться недоброкачественными. В этом случае выборка является преднамеренной, т. е. организованной таким образом, чтобы была достигнута вероятность отбора дефектных образцов.

При контроле других показателей качества — массовой доли сухих веществ, жира, кислотности и др. — задача состоит в том, чтобы не допустить поступления к потребителю продукции, не отвечающей по качеству требованию стандарта. В соответствии с этим к отбираемой выборке предъявляется определенное требование — она должна достаточно достоверно представлять партию продукции. Для однородной партии продукции выборка или проба тогда будет представлять партию, когда будет применен принцип случайного отбора образцов. При этом все изделия выборки будут иметь равные шансы попасть в число испытуемых. Такая выборка носит название случайной. При случайной выборке обычно все изделия партии мысленно нумеруют и в выборку включают образцы, номера которых соответствуют любой взятой колонке цифр.

Применительно к консервированной продукции чаще всего составляют выборку из образцов, взятых из разных мест партии. Если однородность партии не гарантирована, то достоверность выборки можно достигнуть, отбирая образцы из разных однородных частей партии. Причем число отбираемых от каждой «подпартии» изделий должно быть приблизительно пропорционально относительному ее объему. В таком случае выборка называется представительной.

В зависимости от числа используемых выборок, представляемых для исследования, различают одноступенчатый, многоступенчатый и последовательный контроль.

При *одноступенчатом* контроле решение о приемке или забраковке партии принимают по результатам контроля только одной выборки или пробы. Одноступенчатый контроль значительно проще других и обеспечивает оперативность получения требуемой информации о качестве продукции.

Многоступенчатый и *последовательный* контроль довольно сложны в организации. Частный случай многоступенчатого контроля — двухступенчатый контроль, при котором решение о возможности отправки партии продукции принимают по результатам контроля одной или двух выборок. При последовательном контроле не оговаривается заранее число подлежащих отбору выборок, а необходимость отбора каждой последующей выборки зависит от результатов контроля предыдущих.

В консервной промышленности используют обычно одноступенчатый или двухступенчатый вид контроля.

2. ОТБОР ПРОБ

Правильный отбор пробы для проведения исследований наряду с правильным использованием принятого метода определения единичного показателя качества продукции* является одной из самых важных задач.

Состав подготовленной пробы должен отражать качество всей партии продукции в целом. Для составления исходного и среднего образцов необходимо брать из однородной партии продукции такое количество единиц упаковки (банок, ящиков, бочек и пр.), которое отражало бы качество всей партии. Решению этого вопроса помогают методы вариационной статистики. Практически число единиц продукции, отбираемой для приготовления исходного образца, устанавливается правилами приемки, изложенными в соответствующих стандартах.

* Единичный показатель качества продукции — это показатель, относящийся только к одному из ее свойств. Примером единичного показателя качества консервов является содержание в них хлорида натрия.

Отбор проб продукции разной консистенции осуществляется различными предметами. Все пищевые продукты могут быть объединены в 6 групп:

жидкие однородные материалы;

жидкие неоднородные материалы, способные расслаиваться и образовывать эмульсии;

материалы твердой мажущей консистенции, фасованные в крупную тару (бочки, ящики и пр.);

сыпучие материалы;

плоды, овощи, мелкая рыба, консервированные продукты; мясо в тушах и полутушах, крупная рыба, птица.

Пробы жидкостей отбирают специальными трубками-пробниками или насосом конструкции Вахтина (трубка с поршнем, шариковыми клапанами и сливным отводом).

Пробы сыпучих и мелкозернистых продуктов отбирают специальным мешочным шупом из разных мест — верхнего, среднего и нижнего слоев мешка. Пробы сыпучих продуктов, находящихся насыпью в вагонах, кузовах машин, закромах, отбирают вагонным шупом. Вагонные шупы бывают конусные и цилиндрические. В зависимости от величины партии пробы отбирают из пяти и более мест, причем в каждом месте по три выборки с различной глубины — в верхнем, среднем и нижнем слоях насыпи.

Пробы твердых и мажущихся продуктов, фасованных в ящики или бочки, отбирают масляным шупом. Жидкие неоднородные продукты удобнее всего отбирать при разгрузке тары (цистерн и т. п.) в начале, середине и конце слива. Выборки жидких продуктов (сиропов, экстрактов, соков и пр.), фасованных в бочки, баллоны или бутылки, производят от каждой выделенной и вскрытой единицы фасовки в следующем количестве: от каждой бочки — 200 см³, от каждой бутылки — 100 см³. Причем вскрытию подлежит 3% единиц фасовки, но не менее трех бочек. Такое же количество ящиков подлежит вскрытию, если продукция фасована в ящики или клетки. Выборки продукции вязкой, мажущей консистенции отбирают из разных слоев вскрытой единицы тары в количестве не менее 200 г.

Образцы мяса убойных животных (говядина, свинина, баранина и др.) для исследования свежести отбирают от каждой исследуемой мясной туши и ее части целым куском массой не менее 200 г из следующих мест: у зареза, против четвертого и пятого шейных позвонков, в области лопатки, бедра и толстых частей мышц. Образцы замороженных или охлажденных блоков мяса сомнительной свежести отбирают целым куском массой не менее 200 г.

Для получения однородной пробы каждый образец отдель-

но пропускают через мясорубку с диаметром отверстий решетки 2 мм; фарш тщательно перемешивают.

Исследование химических, органолептических и микробиологических показателей мяса птицы проводят на трех образцах (тушках), отобранных из оговоренного стандартами количества ящиков. От каждого образца отрезают скальпелем на всю глубину мышцы голени и бедра 70 г и, не смешивая образцы, дважды измельчают на мясорубке. Фарш тщательно перемешивают и берут необходимые для анализа навески.

Выборки консервированных пищевых продуктов для составления исходного образца, если эта продукция упакована в ящики или коробки, отбирают, руководствуясь данными о количестве единиц упаковки в однородной партии. Так, если в партии до 500 единиц упаковки (ящиков, коробок, клеток), то для вскрытия отбирают 5 единиц. Если же величина партии превышает 500 единиц, то вскрытию подлежат 8 и более единиц упаковки.

От каждой отобранной и вскрытой упаковки отбирают выборки в соответствии с требованиями стандарта на правила приемки и методы отбора проб. Выборки отдельных единиц фасовки объединяют и они составляют исходный образец.

Подготовка проб для физико-химического исследования заключается в получении однородной массы продукта путем его измельчения, растирания, перемешивания (в зависимости от его вида).

Перед измельчением пробы проводят следующие операции: в продуктах из косточковых плодов удаляют косточки; в консервах из домашней птицы и дичи — кости; в остальных продуктах удаляют специи, веточки, чашелистики и посторонние примеси;

продукты, содержащие животные жиры, нагревают на водяной бане, в термостате или в сушильном шкафу до расплавления жира;

замороженные продукты предварительно размораживают в закрытой посуде; жидкую фазу, образующуюся при размораживании, добавляют к измельченному продукту.

Пробу продукта в зависимости от консистенции измельчают с помощью мясорубки, дробилки, гомогенизатора, миксера или в ступке до получения гомогенной массы. Если от продукта была отделена жидкость для определения соотношения частей, то после измельчения твердой части обе фазы соединяют и перемешивают. Так же поступают и в тех случаях, когда нет необходимости определять соотношение частей консервов.

Пробы жидких и пюреобразных продуктов однородной консистенции только перемешивают.

Подготовленную пробу продукта помещают в стеклянный сосуд. Для определения витаминов навеску берут сразу после

приготовления пробы, а для остальных физико-химических анализов — по мере надобности в течение суток. При этом пробу хранят при температуре от 0 до 5°C.

При подготовке проб продуктов необходимо учитывать ряд требований:

для определения массовой доли тяжелых металлов (токсичных элементов) измельчение проводят в аппарате из материала, который не может загрязнить продукт металлами;

для определения массовой доли витамина С в продукте не допускаются его излишняя аэрация, нагрев и соприкосновение с металлическими поверхностями;

для определения механических примесей методом флотации пробу продукта не растирают, а только измельчают и перемешивают;

3. ВХОДНОЙ КОНТРОЛЬ

Входной контроль осуществляет лаборант на сырьевой площадке. Целью входного контроля является установление доли стандартных и нестандартных плодов, видов порчи, а для некоторых продуктов (яблок, винограда) массовой доли сухих веществ.

Свежие овощи и плоды, поступающие в переработку, по качественному состоянию и упаковке должны соответствовать требованиям стандартов. В соответствии с ними овощи на товарные сорта не делят. Из плодов только яблоки, груши и виноград подразделяют на первый и второй товарные сорта [32].

При проведении технического анализа свежих овощей и плодов принимают во внимание следующие признаки: форму, величину, окраску, степень зрелости, внутреннее строение плодов и овощей, наличие повреждений (механических, сельскохозяйственными вредителями и др.).

Порчу свежих плодов и овощей в начальной стадии можно обнаружить с помощью флуоресценции — другими методами это установить практически невозможно. Такая диагностика начинающейся порчи особенно важна при закладке сочного растительного сырья на длительное хранение или перед транспортированием. Так, здоровый картофель на разрезе имеет желтую флуоресценцию, пораженный фитофторой — голубую, с наличием кольцевой гнили — зеленоватую, подмороженный — беловатую. Лимоны и апельсины имеют желтую флуоресценцию с голубоватым оттенком, мандарины — темно-оранжевую с фиолетовым оттенком. При поражении плодов голубой плесенью появляется темно-синяя флуоресценция в виде пятен в местах поражения. Целесообразно организовать проверку на возможность поражения голубой плесенью плодов, имеющих механические повреждения, а также перезревших.

Качество *мяса* определяется его морфологическим и химическим составом, правильностью технологической обработки туш и свежестью. Доброкачественное мясо должно быть хорошо обескровлено, не иметь сгустков крови, кровоподтеков, побитостей, поврежденных тканей, остатков внутренних органов и загрязнений содержимым желудочно-кишечного тракта. Степень свежести мяса определяется органолептическими, а также химическими и бактериологическими методами, о которых подробно идет речь в главе VII.

Качество *живой рыбы* характеризуется ее общим состоянием, упитанностью и размерами. Живая рыба должна быть здоровой, упитанной, с естественной блестящей окраской, без наружных повреждений и видимых признаков заболеваний.

Охлажденная рыба имеет температуру в толще мяса у позвоночника 1—5°C. Рыба хорошего качества должна иметь естественную окраску, чистые кожные покровы без повреждений, жабры от темно-красного до розового цвета, покрытые тягучей прозрачной слизью; запах свежий, без порочащих примесей.

Мороженая рыба характеризуется температурой внутри мышц от —6 до —8°C и ниже. По качеству мороженую рыбу подразделяют на первый и второй сорта. Рыба первого сорта должна быть без каких-либо дефектов. Если она не соответствует требованиям первого сорта хотя бы по одному из признаков, но вполне доброкачественна, то ее относят ко второму сорту. Повторно размороженная рыба является продуктом пониженного качества. Ее подвергают исследованию с использованием методов, описанных в главе VII.

Свежесть рыбы может быть оценена по степени ее люминесценции: при сомнительной свежести появляется ярко-белое свечение с голубоватым оттенком, несвежая рыба дает коричневатое свечение с оранжевыми или красными пятнами.

Входному контролю подвергаются *растительные масла*. В зависимости от степени очистки растительные масла подразделяют на нерафинированные, гидратированные и рафинированные. К показателям, характеризующим видовые признаки и товарные качества (свежесть, примеси других масел), относят запах, вкус, цвет, прозрачность, отстой, плотность, коэффициент преломления, кислотное и иодное числа, число омыления, наличие неомыляемых веществ. Методы исследования приведены в главе VIII.

Подсолнечное масло рафинированное имеет слабо выраженный вкус, запах, а дезодорированное вовсе лишено запаха и вкуса. Оно прозрачное, не содержит отстоя, так как в нем нет фосфатидов. Кислотное число — не более 0,4 мг КОН. Гидратированное масло имеет более интенсивную, чем рафинированное, окраску, делится на первый и второй сорта. В мас-

ле первого сорта нормируется количество фосфатидов (0,05%), и кислотное число составляет не более 1,5 мг КОН. В масле второго сорта может содержаться до 1% фосфатидов, и кислотное число достигает 2,25 мг КОН. Отстой определяют весовым и объемным методами, цвет — в проходящем или отраженном свете в стакане диаметром 5 см при 20 °С; слой продукта при этом должен быть не менее 5 см. Вкус устанавливают опробованием при 20 °С, а запах — после растирания на ладонях.

Сахар-песок выпускают трех видов: мелкокристаллический, рафинированный и для промышленной переработки. Рафинированный сахар-песок отличается от обычного тем, что имеет крупные кристаллы с хорошо выраженными гранями и плоскостями. Сахар-песок должен быть сыпучим, сухим на ощупь, без посторонних примесей и комков, белого цвета с блеском. Кристаллы однородные, с ясно выраженными гранями. Вкус сахара и его растворов — сладкий, без постороннего привкуса и запаха. Сахар должен растворяться полностью, образуя прозрачный раствор. Влажность не должна превышать 0,14%, содержание сахарозы — не менее 99,75% (на сухую массу), а сахара-песка рафинированного соответственно 0,1 и 99,9%.

При приготовлении консервов в пищевые продукты добавляют незначительное количество *пряностей*, которые придают им приятный вкус и аромат.

Пряности — это высушенные части различных растений, содержащих эфирные масла, алкалоиды и гликозиды. В качестве пряностей используют различные части растений — семена (горчица, мускатный орех), плоды (перец, ваниль, анис, тмин, кардамон, кориандр), цветы и их части (гвоздика, шафран), листья (лавровый лист), кору (корица), корни (имбирь). Иногда в рецептуру консервов входит ванилин — продукт, полученный из органических соединений (гваякола, лигнина, эвгенола)

Основное внимание следует уделять контролю условий хранения пряностей. Хранят их в плотной упаковке, не пропускающей влаги и воздуха. Их нельзя держать в помещении, где находятся другие продукты с резким или специфическим

1. Физико-химические показатели поваренной соли различных сортов

Показатель	«Экстра»	Высший	Первый
Массовая доля хлор-иона в пересчете на сухое вещество, %, не менее	99,70	98,40	97,70
Массовая доля нерастворимого в воде осадка, %, не более	0,03	0,16	0,45
Массовая доля влаги, %, не более	0,10	0,25—5,0	0,25—5,0

запахом. Негерметично упакованные пряности также могут передавать свой запах другим продуктам. Температура хранения пряностей 2—15 °С при относительной влажности воздуха не выше 75—80 %.

Поваренная соль контролируется по комплексу показателей, перечисленных в табл. 1.

Пищевая соль должна иметь определенный для каждого сорта размер зерен, а также влажность. Химический состав всех видов пищевой соли должен быть одинаковым, причем количество примесей в пересчете на сухое вещество не должно превышать 2,5%. Допустимы следующие количества солей (массовая доля, %):

Магниевоы соли (в пересчете на оксид магния)	0,18
Известковые соли (в пересчете на оксид кальция)	0,78
Калийные соли (в пересчете на оксид калия)	0,11
Сульфаты (в пересчете на серный ангидрид)	1,00
В том числе:	
сульфат натрия	0,50
хлорнокислые, бромистые и иодистые, а также органические соединения	Следы

В соли не должно содержаться и следов соединений введенных металлов, а также нитратов и нитритов. Реакция растворов соли на лакмус должна быть нейтральной, т. е. pH=7.

4. КОНТРОЛЬ ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Одной из обязанностей заводской лаборатории является контроль качества готовой продукции по комплексу физико-химических, микробиологических и органолептических показателей. В зависимости от вида выпускаемой продукции перечень контролируемых показателей различен и оговорен соответствующими стандартами.

Микробиологические исследования проводятся с целью обнаружения в таре с консервированным продуктом возбудителей пищевых отравлений и инфекционных заболеваний, а также вызывающих различные виды порчи.

Органолептической оценке подлежат все виды консервов по правилам, изложенным в главе XIV.

Комплекс физико-химических показателей, подлежащих контролю, различен для разных групп консервов:

для овощных закусочных консервов — количество фаршированных плодов в банках, масса жидкой фазы по отношению к массе консервов (для фаршированных овощей), массовая доля сухих веществ (для икры), жира, хлоридов (NaCl), кислотность, массовая доля минеральных примесей;

для маринадов и консервированных овощей — масса овощей в зависимости от массы нетто консервов, массовая доля сухих веществ, хлоридов, кислот;

для приправ обеденных и первых обеденных блюд — массовая доля сухих веществ, мяса, жира, хлоридов, кислот и степень разведения перед приготовлением;

для фруктовых и фруктово-овощных маринадов — массовая доля плодов и овощей, уксусной кислоты, общего сахара;

для фруктово-ягодных соков и пюре — массовая доля сухих веществ, кислот, спирта, мякоти (для ссочков с мякотью), осадка (для осветленных и неосветленных); для некоторых — величина рН и массовая доля витамина С, консерванты;

для варенья, джема, повидла — массовая доля сухих веществ, общего сахара, SO₂; в некоторых случаях — ароматических веществ.)

Во всех видах консервов контролируется наличие посторонних примесей и токсичных элементов (тяжелых металлов).

Контроль тары и требования к ней описаны в главе XIII.

В СССР создается и постоянно совершенствуется система контроля качества продуктов питания. С момента принятия Закона о государственном предприятии (объединении) основной задачей всех консервных заводов является организация управления качеством продукции силами самого предприятия. В первую очередь необходима разработка системы стандартов единой технологической подготовки производства и контроля качества. В совершенствовании качества консервной продукции существенное значение имеет качество сельскохозяйственного сырья: его технологические свойства, ступенчатость или одновременность созревания, пригодность для изготовления конкретных видов консервов. Необходимо неуклонное соблюдение санитарно-гигиенических норм производства, в первую очередь консервов диетических, для детского питания, которые призваны обеспечить полную доброкачественность и высокие физиологические достоинства продуктов.

Одним из действенных рычагов управления качеством продукции на предприятии является повышение удельного веса продукции высшего сорта, конкурентоспособной на мировом рынке.

В свете постановления ЦК КПСС и Совета Министров СССР «О мерах по коренному повышению качества продукции» (1986 г.) в целях активного привлечения трудящихся к решению вопросов повышения качества продукции и совершенствования производства на консервных заводах разрабатываются программы качества и создаются в цехах и на участках «группы качества» как форма конкретного участия и воздействия трудящихся на повышение качества выпускаемой продукции, придавая этому движению характер массового общественного движения.

Таким образом, качество продукции консервного производства тесно связано с проблемой контроля. Качество консервов

должно соответствовать требованиям нормативно-технической документации, где изложены все технические требования к качеству сырья, правила его приемки, методы испытания, а также условия хранения, гарантии предприятия-изготовителя.

Стандартизованные методы контроля качества консервированных продуктов постоянно совершенствуются, заменяются более точными и универсальными. Работники лабораторий должны систематически пополнять свои знания в этой области.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем сущность принципов организации отбора проб для лабораторных испытаний?
2. Какие стандартизованные термины, относящиеся к правилам отбора проб и подготовке их к испытаниям, Вы знаете?
3. Какими документами регламентируется перечень необходимых исследований сырья и готовой продукции консервных заводов?
4. В чем состоят общие приемы отбора проб для исследования (в зависимости от вида продукции и типа тары)?



МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЫРЬЯ, ПОЛУФАБРИКАТОВ И ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ

1. ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Метод количественного определения, основанный на изменении объема реагента, требуемого для проведения реакции с определяемым веществом, получил название титрометрического, или объемного, анализа.

Объемные методы анализа основаны на протекании реакций нейтрализации, осаждения, ионного обмена, комплексобразования, окисления — восстановления и др. Они должны удовлетворять следующим условиям:

1. Строгое соблюдение стехиометрических соотношений между веществами реакций;

2. Быстрое и количественное протекание реакций; точное и строгое фиксирование точки эквивалентности;

3. Посторонние вещества в анализируемой пробе не должны вступать в реакцию с добавляемым реагентом, что может помешать титрованию.

Титрованием называют процесс постепенного добавления раствора точно известной концентрации к исследуемому раствору. Одной из основных стадий этого процесса, во многом определяющей точность объемного метода, является установление конечной точки титрования, называемой точкой эквивалентности. Точку эквивалентности определяют визуально по изменению цвета раствора, индикатора, появлению помутнения либо инструментальными методами — кондуктометрическое, потенциометрическое титрование.

Для титрования достаточно 1—3 капель раствора индикатора массовой долей 0,1—0,5% на 10—100 см³ анализируемого раствора.

Титрометрическое определение осуществляют прямым, косвенным и обратным титрованием.

Прямое титрование — наиболее распространенный и удобный прием, когда к анализируемому раствору вещества непосредственно добавляют рабочий раствор известной концентрации.

Косвенное титрование, или титрование заместителя, применяют, когда нет подходящей реакции или индикатора для прямого титрования. В этом случае используют реакцию, в которой анализируемое вещество замещают эквивалентным количеством другого вещества и затем титруют рабочим раствором.

Обратное титрование используют в тех случаях, когда прямое титрование невозможно или когда анализируемое вещество неустойчиво. При этом берут два рабочих раствора, один из которых добавляют в избытке, а вторым титруют избыток первого.

Расчет массовой доли определяемого вещества X (в %) через массовую концентрацию рабочего раствора ведут по формуле

$$X = 100VM / (1000m), \quad (1)$$

где V — объем рабочего раствора, пошедшего на титрование, см³; C — молярная концентрация рабочего раствора, моль/дм³; M — молекулярная эквивалентная масса определяемого вещества, г/моль; m — масса навески анализируемого вещества, г.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Область применения физических методов в практике пищевых производств обширна и охватывает измерение массы, плотности, вязкости, электропроводности, концентрации водородных ионов, коэффициента рефракции.

Метод количественного анализа, основанный на точном измерении *массы* определяемого вещества, выделенного в виде неорганических или органических соединений, получил название *гравиметрического*, или *весового*, анализа.

По способу определения различают методы выделения, методы осаждения и методы отгонки.

В первом случае определяемый компонент количественно выделяют в свободном состоянии и взвешивают на аналитических весах. В качестве примера можно привести определение массовой доли золы в пищевых продуктах, основанное на сжигании и последующем прокаливании до постоянной массы навески в предварительно взвешенном тигле. Оставшееся в тигле содержимое взвешивают и по его массе вычисляют процентное содержание золы в пищевом продукте.

В методах осаждения определяемый компонент выделяется с помощью химических реактивов в виде малорастворимых осадков определенного химического состава. Осадок промывают, высушивают до постоянной массы и взвешивают. Так определяют SO_4^{--} , Cl^- и другие ионы в пищевых продуктах.

В последнем случае определяемый компонент отгоняется из анализируемой пробы в виде легколетучего соединения. Дан-

ным способом устанавливают влажность пищевых продуктов, наличие в них CO_2 , NH_3 и других летучих веществ.

Все модификации весового метода отличает большая точность, что позволяет их применять в арбитражных анализах. Недостатком же является большая продолжительность.

Результаты весового анализа прежде всего зависят от точности весов, их своевременной регулировки, погрешности разновесов.

В настоящее время в лабораторной практике широко используются аналитические весы модели АДВ-200 (аналитические демпферные воздушного торможения с предельной нагрузкой 200 г), ВЛК-500г-М (лабораторные квадрантные с предельной нагрузкой 500 г, без механизма компенсации тары) и ВЛКТ-500г (с механизмом компенсации тары), весы лабораторные равноплечие 2 класса модели ВЛР-200 г и весы лабораторные равноплечие 3 класса модели ВЛР-1 кг. Все лабораторные весы питаются от сети переменного тока через выносной понижающий трансформатор.

При работе с весами необходимо помнить, что если относительная погрешность взвешивания соизмерима с допустимой погрешностью гравиметрического анализа, то необходимо вводить поправку на неравноплечность весов. Масса навески анализируемой пробы должна быть подобрана так, чтобы массу взвешиваемого осадка можно было определить на аналитических весах с погрешностью, не превышающей допустимого значения.

Измерение *плотности* жидкости с помощью ареометра основано на определении силы выталкивания, действующей на погруженное в нее тело. По объему вытесненной жидкости и массе плавающего в ней ареометра определяется плотность исследуемой жидкости. На практике применяются ареометры постоянной массы и ареометры постоянного объема. Если шкала ареометра постоянной массы проградуирована в единицах плотности, то он называется денсиметром. Денсиметры для контроля плотности конкретных жидких сред носят название сахариметров, лактометров, спиртометров и т. п.

Вязкость является физическим свойством жидкости, проявляющимся при относительном движении соседних слоев. Измерение *вязкости* сводится к определению коэффициента вязкости η с помощью закона Пуазейля для ламинарного течения по капиллярам:

$$V = \pi r^4 \Delta p / (8l\eta), \quad (2)$$

где V — объем жидкости, протекающей через капилляр в единицу времени, см^3 ; r — радиус капилляра, см ; Δp — разность давлений на концах капилляра; l — длина капилляра, см .

Рис. 1. Вискозиметр Оствальда

Рис. 2. Стекланный мембранный электрод:
 1 — стеклянная мембрана; 2 — внутренний раствор;
 3 — внутренний электрод сравнения Ag/AgCl

Зная значения V , l , r , $\Delta\rho$, можно определить коэффициент вязкости η или динамическую вязкость. Отношение динамической вязкости к плотности жидкости называется кинематической вязкостью.

Приборы для определения вязкости называются вискозиметрами. В лабораториях консервных заводов наиболее часто используется вискозиметр Оствальда (рис. 1).

Порядок работы и принцип действия вискозиметров описаны в инструкциях по эксплуатации и в справочных руководствах, где даны также таблицы для учета влияния температуры и концентрации веществ на вязкость различных пищевых продуктов.

Для непосредственного определения активности ионов, находящихся в растворе (ионометрия), а также для индикации точки эквивалентности при титровании (потенциометрическое титрование) широко применяется потенциометрический анализ.

Техника прямой потенциометрии следующая: два электрода из различных металлов погружают в раствор, содержащий вещества, не реагирующие с ними, и между этими электродами возникнет разность потенциалов.

Разность потенциалов E , возникающая между электродами, в общем виде описывается уравнением

$$E = E^{\circ} - k \lg(A_A + A_B^-) + k \lg(A_A + A_B^-), \quad (3)$$

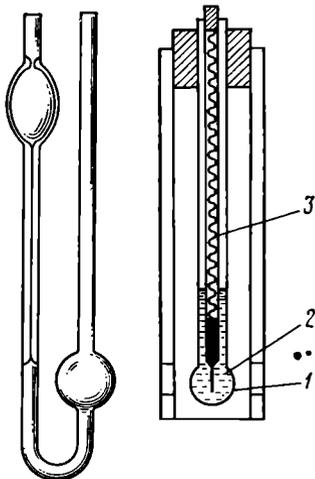
где E° — стандартный потенциал (величина, постоянная при данной температуре);

$$k = RT \ln 10 / (nF),$$

где R — удельная газовая постоянная, кДж/(кг·К); T — абсолютная температура, °С; n — число электронов, принимаемое или отдаваемое одной молекулой определяемого вещества; F — число Фарадея, Кл/моль.

При измерении ЭДС необходим электрод сравнения. Наиболее распространен в потенциометрии хлорсеребряный электрод сравнения (Ag, AgCl/KCl).

Применяются также каломельный и сурьмяный электроды. Для прямой потенциометрии (ионометрии) используют стеклянные электроды, электроды с гомогенной или гетерогенной мембраной, жидкостные, газовые электроды и ферментные.



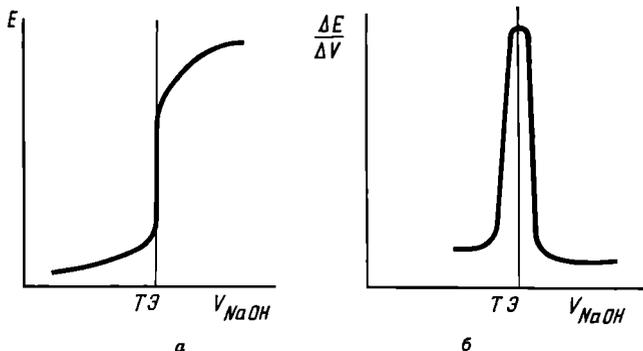


Рис. 3. Кривые потенциметрического титрования кислоты щелочью:

a — интегральная; *b* — дифференциальная

Широкое распространение в лабораторной и заводской практике консервного производства получил стеклянный электрод, предназначенный для измерения рН (рис. 2). Потенциал стеклянного электрода обусловлен обменом ионов щелочных металлов, находящихся в стекле, с ионами водорода из раствора. Диапазон измерения рН зависит от типа применяемого стеклянного электрода. Более подробно рекомендации по определению рН в различных средах содержатся в руководствах по эксплуатации рН-метров.

В последние годы разработаны ионоселективные электроды, чувствительные к определенным катионам и анионам. Селективная мембрана в них может быть выполнена из твердых (например, стекло), жидких (органический ионообменный или нейтральный макроциклический комплексобразователь) материалов, содержать в себе иммобилизованные ферменты или микроорганизмы. Электроды двух последних типов позволяют определять концентрацию сложных органических соединений, не диссоциирующих на ионы, — витаминов, гормонов, антибиотиков.

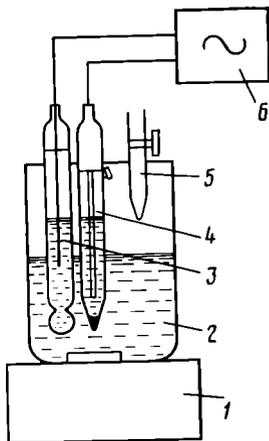
Для проведения аналитических работ можно пользоваться отечественными рН-метрами типа рН-121, рН-125, иономером ЭВ-74, а также зарубежных фирм — ОР-208 (Radelkiš, ВНР), Radiometr (Дания), Orion (США) и др.

При потенциметрическом титровании могут использоваться реакции кислотно-основного взаимодействия, окисления — восстановления, реакции осаждения и комплексообразования, в ходе которых изменяется концентрация потенциалопределяющих ионов.

Потенциметрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по рН. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение потенциала электрода (рис. 3).

Рис. 4. Установка для потенциометрического титрования:

1 — магнитная машина; 2 — исследуемый раствор; 3 — хлорсеребряный электрод (электрод сравнения); 4 — индикаторный электрод; 5 — бюретка; 6 — потенциометр



Установка для проведения потенциометрического титрования приведена на рис. 4.

Основными достоинствами рассматриваемого метода являются высокая точность, чувствительность и возможность проводить определения в более разбавленной среде, чем это позволяют визуальные индикаторные методы. Кроме того, этим методом можно определять несколько веществ без предварительного разделения, а также исследовать мутные и окрашенные растворы. Возможна полная или частичная его автоматизация за счет подачи рабочего раствора, записи кривой титрования, отключения подачи титранта в заданный момент титрования, соответствующий точке эквивалентности. В настоящее время промышленность выпускает несколько типов автотитраторов (один из них БАТ-115).

Для возможности автоматического контроля качества пищевых продуктов исследуют электрическую проводимость веществ в различных растворителях с помощью кондуктометрического метода.

Кондуктометрический метод имеет две модификации. В первой используется зависимость электропроводности раствора от его концентрации для определения количественного содержания растворенного вещества. На таком принципе работают различные промышленные концентратометры. Во второй модификации данные измерений электропроводности служат для контроля химических процессов, протекающих в системе.

За единицу электрической проводимости принят Сименс (См), а электрическая проводимость раствора выражается в единицах удельной κ (См·м⁻¹) или эквивалентной q (См·м²××кг·эquiv⁻¹) электрической проводимости. Удельная и эквивалентная проводимости связаны соотношением:

$$q = \kappa / C, \quad (4)$$

где C — молярная концентрация раствора, кг·моль/м³.

В разбавленных растворах сильных электролитов зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации выражается уравнением

$$q = q_0 - A \sqrt{C}, \quad (5)$$

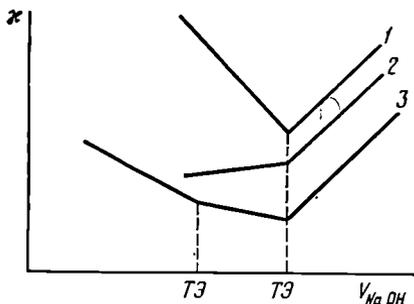


Рис. 5. Кривые кондуктометрического титрования соли, сильной и слабой кислот сильным основанием:

1 — соль; 2 — сильная кислота; 3 — слабая кислота

где q — эквивалентная электропроводность; q_0 — эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении; A — постоянная величина.

Кондуктометрический метод используется в теххимическом контроле в вариантах прямой кондуктометрии и кондуктометрического титрования.

Точность кондуктометрических измерений позволяет применять их в автоматизированных средствах контроля качества пищевых продуктов и управления технологическими процессами в молочной, мясной, масло-жировой и других отраслях пищевой промышленности.

Разновидностью кондуктометрии является титрование, при котором фиксируется скачкообразное изменение электропроводности в эквивалентной точке.

При кондуктометрическом титровании могут быть использованы реакции осаждения, нейтрализации, комплексообразования и др., в ходе которых достаточно заметно изменяется электрическая проводимость растворов после достижения точки эквивалентности. Точка эквивалентности в данном случае находится графическим методом (рис. 5).

При проведении кондуктометрического титрования для получения резкого излома на кривых титрования необходимо учитывать эффект разбавления. Последний можно свести к минимуму, титруя большой объем разбавленного раствора в кондуктометрической ячейке концентрированным рабочим раствором.

Кондуктометрические измерения проводятся при постоянном или переменном токе с использованием мостовых или компенсационных измерительных схем. Отечественная промышленность для этих целей выпускает реохордные мосты Р-38, Р-556, Р-577, а также кондуктометры типа «Импульс», АК-298 и др.

Другой разновидностью кондуктометрии является хронокондуктометрическое титрование, когда рабочий титрованный раствор равномерно подается в сосуд для титрования и регистрируется зависимость: электрическая проводимость — время. При этом на кривых появляются четкие изломы, показывающие точки эквивалентности. Этот метод заложен в конструкции промышленных автотитраторов типа БАТ-115.

Для контроля за различными технологическими процессами в пищевой промышленности и за качеством пищевых продуктов широкое применение нашли **рефрактометрические методы** анализа.

Рефракция или явление лучепреломления наблюдается при переходе лучей из одной среды в другую, причем скорость распространения света в них различна.

Относительный коэффициент или показатель преломления света однородной среды n определяют как отношение скорости света в вакууме к скорости света в данной среде. Сравнительной средой вместо вакуума может служить воздух, который в нормальных условиях имеет относительный коэффициент преломления света при длине волны 589,3 нм (линия D), равный 1,00027. Линией D служит желтый луч натриевого пламени. Величина n зависит от длины волны и температуры, поэтому измерения ее проводят в монохроматическом свете при постоянной температуре, указывая индексом при n принятое буквенное обозначение спектральной линии, в свете которой проводилось измерение, или длину волны, а показателем — температуру, например, n_D^{20} . Большей частью n измеряют в видимых лучах света.

Для практических измерений используют явление преломления света, падающего под углом α к нормали на границе двух сред и преломляющегося под углом β :

$$n = \sin \alpha / \sin \beta. \quad (6)$$

Измерение показателя преломления дает возможность непосредственно установить концентрацию двухкомпонентных растворов. Для этого используются эмпирические расчетные формулы и графики, так как теоретический расчет показателей преломления растворов с требуемой степенью точности в настоящее время невозможен.

Установлена зависимость между относительным коэффициентом преломления раствора и концентрацией растворенных в нем веществ. Для измерения относительного коэффициента преломления служат рефрактометры.

Наиболее простыми и самыми распространенными приборами для измерения с точностью до $1 \cdot 10^{-3}$ являются рефрактометры с призмой Аббе. Измерительная призма Аббе снабжена откидывающейся на шарнире призмой, матовая грань которой служит для рассеивания лучей. Между призмами остается зазор 0,1 мм, который заполняется 1—2 каплями жидкости. Ход лучей в призме Аббе показан на рис. 6. Рефрактометры снабжены компенсатором, позволяющим проводить измерение при освещении призм дневным или электрическим светом. Компенсатор отрегулирован так, что n отсчитывается для линии D натрия.

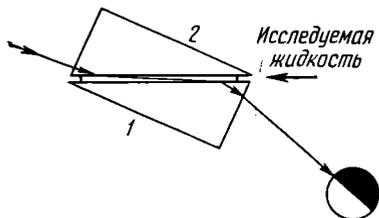


Рис. 6. Ход лучей в призме Аббе:
1 — преломляющая призма; 2 — осветительная призма

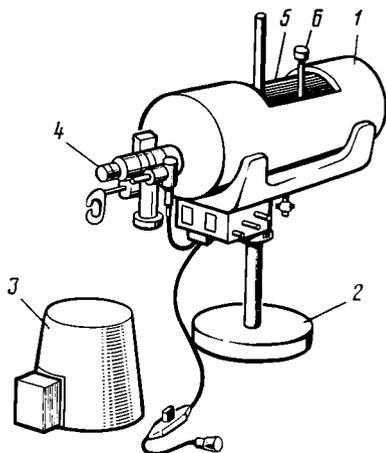


Рис. 7. Интерферометр:

1 — кожух; 2 — станина; 3 — подставка для кювет; 4 — оптическая система прибора; 5 — гнездо для установки кювет; 6 — мешалка

Рефрактометры часто имеют две шкалы: на одной — показатель преломления, на другой — содержание сухих веществ.

Интерференция света — это наложение световых пучков, при котором они в одних местах гасят друг друга, а в других усиливают. Если один пучок света проходит в среде с показателем преломления n_1 геометрический путь l_1 , а в другой среде с показателем преломления n_2 путь l_2 , то разность хода равна

$$l_1 n_1 - l_2 n_2 = m \lambda,$$

где λ — длина волны света; m — величина, определяющая результат интерференции и называемая порядком интерференции.

Если m — целое число, то световые волны усиливают друг друга и получаются максимумы интенсивности. При разности хода, составляющей нечетное число полуволн, наблюдается взаимное гашение волн и получаются минимумы интенсивности, а в результате — светлые и темные полосы.

Для измерений, связанных с интерференцией света, применяются приборы, называемые интерферометрами (рис. 7).

С помощью интерферометра нельзя измерять абсолютные значения показателей преломления, как в рефрактометре, а можно только сравнивать их для двух прозрачных сред, например показатели преломления раствора и чистого растворителя. Интерферометры используют в пищевой промышленности при определении активности ферментных препаратов (см. главу X).

В левую кювету интерферометра наливают жидкость с более высоким показателем преломления, в правую — с более низким. При прохождении света через кюветы между лучами, идущими от разных щелей, образуется оптическая разность хо-

да, которая приводит к сдвигу интерференционной картины в сторону от средней между щелями точки. В верхней части картина не меняется, нижняя же система полос дифракции меняется — они и служат индикатором. Именно относительно индикатора и наблюдается смещение верхней системы полос.

Измеряя величину смещения интерференционных полос, определяют разность показателей преломления растворов.

Чувствительность прибора и точность измерения находятся в прямой зависимости от длины кюветы: чем длиннее кювета, тем выше точность измерения. С другой стороны, увеличение длины кюветы уменьшает интервал значений разности преломления Δn , которое можно измерить в этом случае. Предельные значения для кювет с различной толщиной слоя указываются в инструкции по эксплуатации прибора.

3. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Колориметрические и спектрофотометрические методы включают в себя колориметрию и фотоколориметрию, фотометрию и спектрофотометрию в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Для получения качественной характеристики замеряют спектр поглощения при различных длинах волн.

В основе количественного колориметрического анализа лежит основной закон светопоглощения — закон Бугера — Ламберта — Бера:

$$D_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} l C, \quad (7)$$

где D_{λ} — оптическая плотность вещества при длине волны λ ; ϵ_{λ} — коэффициент экстинкции поглощающего вещества при длине волны λ ; l — толщина слоя образца, см; C — концентрация вещества, г/см³.

На практике часто берут десятичный логарифм отношения интенсивностей в виде

$$D_2 = \lg \frac{I_{0\lambda}}{I_{\lambda}} = \epsilon \lambda C l,$$

где $I_{0\lambda}$, I_{λ} — интенсивности излучения соответственно падающего на поглощающий слой вещества и прошедшего через него.

Между светопоглощением D_{λ} и светопропусканием T существует взаимосвязь:

$$D_{\lambda} = - \lg T.$$

Таким образом, приводя измерения D_{λ} или T , можно определить число поглощающих атомов или молекул в единице анализируемого вещества.

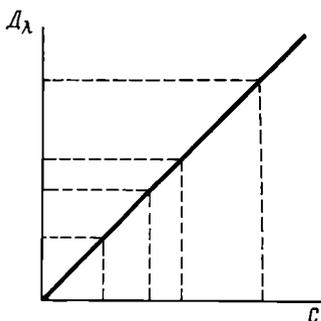


Рис. 8. График зависимости оптической плотности от концентрации исследуемого раствора (калибровочный)

Основными параметрами всех фотометрических определений являются длина волны λ , при которой производится измерение оптической плотности, величина оптической плотности D_λ , толщина слоя образ-

ца l , концентрация раствора C .

Данный метод можно использовать для анализа только оптически прозрачных жидких сред.

Применение калибровочных графиков в соответствии с законом Бугера — Ламберта — Бера в координатах «оптическая плотность — концентрация» (рис. 8) является наиболее распространенным методом для количественных фотометрических измерений. Калибровочный график должен иметь вид прямой линии, которая проходит через начало координат.

При анализе растворов сложного состава применяется метод добавок, позволяющий учитывать влияние «третьих» компонентов. Сущность его заключается в том, что сначала определяется оптическая плотность D_x анализируемого раствора, содержащего искомый компонент неизвестной концентрации C_x . Затем в этот раствор добавляется известное количество определяемого компонента C_a и вновь измеряется D_{x+a} .

В заводских и научно-исследовательских лабораториях для контроля различных технологических процессов всех отраслей пищевой промышленности, оценки качества растительного и животного сырья, разнообразных пищевых продуктов широко используются простые, быстрые и точные фотометрические методы анализа.

Они при сравнительно несложном оборудовании позволяют определять концентрацию анализируемых окрашенных растворов. Анализ окрашенных, а также бесцветных растворов можно проводить спектрофотометрическими методами, используя при этом более сложные приборы — спектрофотометры.

Измерение пропускания и оптической плотности растворов в области длин волн $\lambda = 315 \div 980$ нм и определение концентрации веществ в растворе производят с помощью фотоэлектрических колориметров. Современный отечественный фотоколориметр КФК-2 показан на рис. 9. В качестве регистрирующего прибора в нем используется микроамперметр типа Н-907, градуированный в микроамперах по шкале 0—100 делений, соответствующей шкале светопропускания Т.

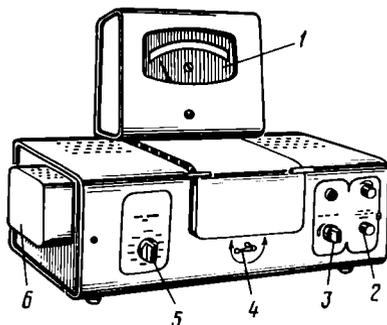


Рис. 9. Фотоколориметр КФК-2:

1 — микроамперметр; 2 — рукоятка настройки прибора на 100%-ное пропускание; 3 — рукоятка «чувствительности» (ввод фотоприемников в световой поток); 4 — рукоятка перемещения кювет с раствором сравнения и исследуемым раствором; 5 — рукоятка ввода цветных светофильтров; 6 — осветитель

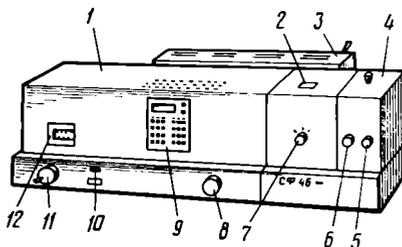


Рис. 10. Спектрофотометр СФ-46:

1 — монохроматор; 2 — кюветное отделение; 3 — осветители; 4 — камера с фотоприемниками и усилителями; 5 — рукоятка установки на «0»; 6 — рукоятка шторки; 7 — рукоятка перемещения каретки с кюветами; 8 — рукоятка раскрытия входной и выходной щелей; 9 — микропроцессорная система; 10 — рукоятка «отсчет»; 11 — рукоятка вращения дифракционной решетки; 12 — шкала длин волн

Принцип измерения коэффициента светопропускания состоит в том, что на фотоприемник направляются поочередно световые потоки: полный $F_{0\lambda}$ и прошедший через анализируемую среду F_{λ} и определяется отношение этих потоков по формуле

$$T = F_{\lambda} / F_{0\lambda} \cdot 100. \quad (8)$$

Оптическая плотность D определяется по формуле

$$D = -\lg \frac{F_{\lambda}}{F_{0\lambda}} = -\lg \frac{T}{100} = 2 - \lg T. \quad (9)$$

В научно-исследовательской практике используют и многоцелевой однолучевой фотометр Specol-10 фирмы Carl Zeiss Jena (ГДР), который позволяет производить измерения светопропускания и оптической плотности при $\lambda = 340 \div 850$ нм.

В качестве спектрофотометров в лабораториях консервных производств используются отечественные приборы СФ-16, СФ-26, СФ-46. Однолучевые спектрофотометры этого типа предназначены для измерения светопропускания и оптической плотности растворов и твердых веществ при $\lambda = 186 \div 1100$ нм. Прибор СФ-46 со встроенной микропроцессорной системой показан на рис. 10.

В спектрофотометр помещена кювета, которая является составной частью его оптической схемы. Загрязнения на стенках кюветы и царапины сильно рассеивают и поглощают свет, искажая тем самым результаты измерений, поэтому обращать

2. Состав газовых сред

Смесь	Температура, °С	Определяемые элементы
Воздух/природный газ	1500	Na, K, Ca
Воздух/пропан	2000	Ca
Воздух/ацетилен	2500	Ca, Mg, Fe
Окись азота/ацетилен*	3000	Ti, V

* Используется только в атомно-абсорбционном спектрофотометре.

ся с ней надо очень аккуратно. Содержимое кюветы должно быть гомогенным.

В практике пищевой промышленности широко используются отечественные пламенные фотометры типа ФПЛ, ПАМ, ПФМ и др. Наиболее широкое распространение в аналитической практике получили пламенные фотометры с интерференционными светофильтрами. В ряде случаев эти приборы снабжены микропроцессорами, что позволяет ускорить и автоматизировать выполнение анализа. Состав газовых сред указан в табл. 2.

Пламенные фотометры позволяют определять несколько элементов (последовательно) — натрий, калий, кальций, литий, а одноканальные многоэлементные фотометры с прямым отсчетом — до 11 элементов.

Многие задачи анализа многокомпонентных пищевых продуктов успешно решаются с помощью двухканальных пламенных фотометров типа Flapho фирмы Carl Zeiss, имеющих призму или дифракционную решетку и фотоумножитель в качестве детектора, что позволяет определять одновременно два элемента по абсолютному сигналу.

Для анализа эмульсий, различных взвесей и других мутных сред используется нефелометрия. Метод основан на измерении ослабления светового потока, проходящего через мутную пробу:

$$\lg \frac{I_t}{I_0} = -KlC, \quad (10)$$

где I_t , I_0 — интенсивность света, прошедшего соответственно через анализируемую и контрольную пробы; K — молярный коэффициент мутности раствора; l — толщина слоя пробы, см; C — концентрация вещества, г/см³.

Одним из основных принципов нефелометрических измерений является наличие эталонов мутности.

Для осуществления нефелометрических методов анализа ионы анализируемого элемента или органического соединения переводят в малорастворимое соединение, способное образовывать относительно устойчивую дисперсную систему в началь-

ный период формирования осадка. Для этих целей удобны наименее растворимые в воде осадки, содержащие ионы Ba^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} и др.

Нефелометрические определения проводят с помощью фотоэлектрических колориметров-нефелометров типа ФЭК-Н, ФЭК-56М и др.

При воздействии на молекулы каким-либо видом энергии (пламя, искра, плазма, ультрафиолетовое излучение) наблюдается возбуждение электронных спектров и ответное выделение квантов энергии молекулами — флуоресценция, эмиссия. Интенсивность флуоресценции I_f пропорциональна концентрации соответствующего вещества:

$$I_f = I_{ист} K C, \quad (11)$$

где $I_{ист}$ — интенсивность излучения источника при соответствующей длине волны; K — константа пропорциональности, характерная для данного элемента; C — концентрация определяемого вещества, моль/дм³.

Флуоресценция свойственна в основном органическим соединениям, поэтому в анализе неорганических веществ используют флуорогенные органические аналитические реагенты, образующие флуоресцирующие комплексы с минеральными соединениями. Высокая интенсивность флуоресценции объясняет низкий предел обнаружения, составляющий 10⁻⁸ %.

При использовании линейного участка градуировочного графика воспроизводимость флуорометрических определений составляет приблизительно 5 %. Метод весьма чувствителен, и его используют для определения очень малых количеств веществ при анализе органических соединений, например витаминов, гормонов, антибиотиков и др. Чаще других используется отечественный прибор марки ЭФ-4М с набором светофильтров для различных веществ.

Метод, основанный на получении эмиссионных спектров анализируемого вещества на фотографической пластине, получил название фотографического атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Методы эмиссионного спектрального анализа основаны на измерении длины волны, интенсивности и других характеристик света, излучаемого газообразными атомами вещества. Атомы вещества испускают или поглощают свет определенной длины волны, который можно разложить на набор линий в спектроскопе, спектрографе и спектрофотометре. Основные составные части атомного (пламенного) эмиссионного спектрофотометра представлены на рис. 11.

Спектральные линии элементов в полученном спектре позволяют судить о качественном составе анализируемой пробы, а по результатам измерения относительных почернений спектральных линий гомологической пары и их сравнению с соот-

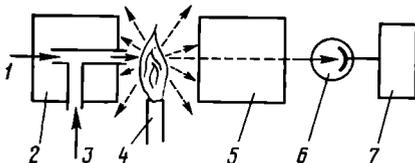


Рис. 11. Схема устройства пламенно-го эмиссионного спектрофотометра:

1 — воздух из компрессора; 2 — распылитель; 3 — образец; 4 — горелка; 5 — монохроматор или фильтр; 6 — детектор; 7 — регистрирующее устройство

ветствующими величинами стандартных образцов проводят количественный анализ компонентов пробы. Почернение спектральных линий измеряют при помощи микрофотометров фотоэлектрическим способом.

Рассматриваемый метод отличается высокой абсолютной чувствительностью и достаточно высокой воспроизводимостью при определении низких концентраций анализируемых веществ.

В лабораторной и заводской практике консервных заводов используются отечественные спектрографы с кварцевой оптикой ИСП-30, ДФС-8, а также спектрографы со стеклянной оптикой ИСП-51 и ДФС-10.

В атомно-абсорбционной спектроскопии, так же как и в молекулярной, действует закон Бугера — Ламберта — Бера.

Атомно-абсорбционный метод анализа получил широкое распространение в практике вследствие своих достоинств, к числу которых относится высокая чувствительность. В настоящее время известны методы определения более восьмидесяти элементов, среди которых жизненно важные — Na, K, Mg, Ca, Cu, Zn, P и микроэлементы — Cd, Hg, В, Pb, Sb, As, Mn и др. Количественные определения проводят методом калибровочного графика или методом добавок.

Тип спектрального прибора определяется в зависимости от выбранного метода регистрации спектра. Очень просты и удобны в работе приборы для визуального наблюдения спектра — спектроскопы.

Спектроскоп, предназначенный для эмиссионного анализа, получил название стилоскоп, а для спектрального анализа по спектрам испускания — стилометр. Последний позволяет не только наблюдать спектр, но и количественно измерять относительную интенсивность спектральных линий. Рабочая область спектроскопов ограничена видимой частью спектра и составляет $(0,39 \div 0,70) \cdot 10^{-6}$ м. Переносной отечественный стилоскоп СЛП-2 является удобным прибором для проведения экспресс-анализов в производственных условиях, а в заводских лабораториях используют стилоскоп СЛ-11А или стиломеры СТ-7.

Для атомизации вещества в атомно-абсорбционной спектрофотометрии используют пламя газовых сред различного типа и электротермические атомизаторы. Пламенная атомизация вещества получила большое распространение в аналитической практике, так как она обеспечивает достаточно низкие пределы обнаружения элементов (10^{-5} — 10^{-7} %) и хорошую воспро-

изводимость результатов анализа (1—2%) при достаточно высокой скорости определений и небольшой трудоемкости. Кроме того, атомно-абсорбционный анализ может быть полностью автоматизирован, начиная от подачи проб и до обработки результатов измерений. При этом производительность составляет до нескольких сотен определений в час.

В научно-исследовательских работах нашли применение отечественные атомно-абсорбционные спектрофотометры типа «Спектр-1», «Сатурн», а также приборы зарубежных фирм типа «AAS-1» (ГДР) и Perkin — Elmer (США).

4. ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Свет всегда поляризован, т. е. имеет неэквивалентность различных направлений в плоскости, перпендикулярной световому лучу. При прохождении такого света через оптически активные вещества (чаще всего органические соединения с асимметрическим атомом углерода) происходит изменение угла вращения плоскости поляризации (рис. 12).

Плоскости поляризации двух половин P_1 и P_2 составляют между собой малый угол 2α . Если плоскость поляризации анализатора AA перпендикулярна биссектрисе 2α (a), обе половины I и II поля зрения имеют одинаковую полутеневую освещенность. При малейшем повороте анализатора относительная освещенность I и II резко меняется (b и $в$).

Из теории поляриметрии следует, что угол поворота плоскости поляризации пропорционален концентрации оптически активного вещества. На практике применяют понятие «удельное вращение» $[\alpha]$ — угол поворота плоскости поляризации, который получился бы, если бы луч прошел во вращающей

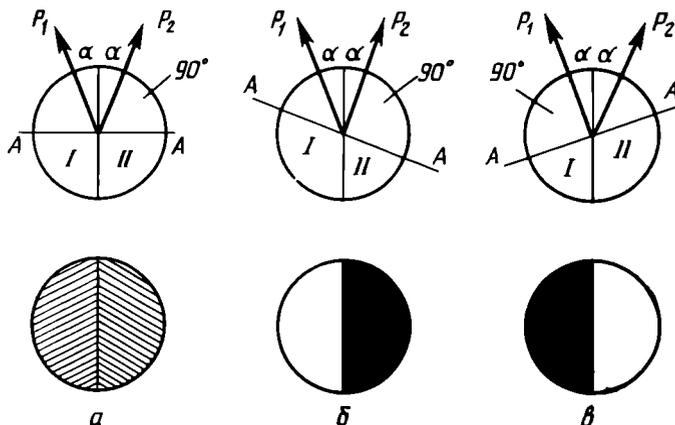


Рис. 12. Полутеневые поляризаторы

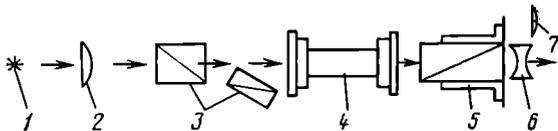


Рис. 13. Принципиальная схема полутеневого поляриметра:

1 — источник света; 2 — конденсатор; 3 — полутеневой поляризатор; 4 — трубка с исследуемым оптически активным веществом; 5 — анализатор с отсчетным устройством; 6 — зрительная труба; 7 — окуляр отсчетного устройства

среде путь $l=1$ дм при концентрации вещества $C=1$ г/см³* в свете с длиной волны λ при температуре t , т. е. угол поворота α составляет

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^t C l. \quad (12)$$

Показатель удельного вращения $[\alpha]_{\lambda}^t$ характеризует вращение вещества в определенном растворителе.

Измерение угла поворота плоскости поляризации света при пропускании его через оптически активную среду раствора проводят с помощью поляриметров. Принципиальная схема полутеневого поляриметра дана на рис. 13.

Разновидностью поляриметров являются сахариметры, специально созданные для аналитического контроля, позволяющие быстро выполнять поляриметрические определения массовой доли сахарозы.

5. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Полярографический метод основан на регистрации силы тока при постепенном линейном увеличении напряжения на электродах ячейки, погруженных в исследуемый раствор (рис. 14). Одним из электродов является капельный ртутный электрод. Полученные кривые зависимости «ток — потенциал» (полярограммы) (рис. 15) позволяют судить о природе реагирующих веществ по величине потенциала, а о концентрации — по величине предельного тока.

В основе количественного полярографического анализа лежит линейная (на определенном участке) зависимость между высотой полярографической волны и концентрацией вещества в растворе. Найдя по графику высоту волны либо замерив пропорциональную ей величину предельного тока, можно определить концентрацию. Существует несколько методов количественного полярографического анализа: расчетный, калибровочного графика, стандартных растворов, добавок.

* Далее концентрация веществ приводится в скобках.

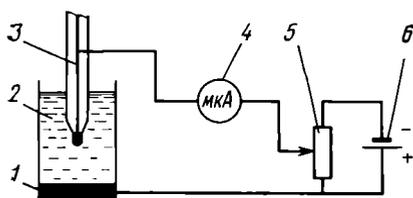


Рис. 14. Принципиальная схема полярографа:

1 — каплюющий ртутный электрод; 2 — ртутный анод; 3 — источник постоянного тока; 4 — самопишущий регистратор напряжения тока; 5 — усилитель; 6 — аккумулятор

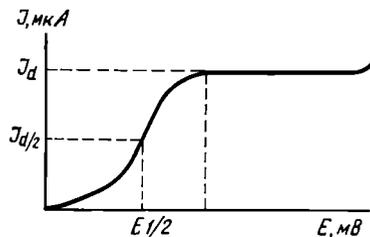


Рис. 15. Типичная полярограмма раствора

Количественный полярографический анализ построен на уравнении Ильковича, связывающего величину диффузного тока i_d с концентрацией иона C :

$$i_d = 607 D^{1/2} m^3 / z t^{1/2} C, \quad (13)$$

где D — коэффициент диффузии; z — заряд иона; m — масса ртути, вытекающей из капилляра за 1 с, мг; t — время образования капли (период капания), с.

В практике полярографического анализа коэффициент пропорциональности между C и i_d устанавливается, как правило, с помощью стандартных растворов, поэтому уравнение (13) при условии $D, m, t = \text{const}$ переходит в следующий вид:

$$i_d = kC. \quad (14)$$

Расчетный метод применяется сравнительно редко. Чаще пользуются методом калибровочного графика. График строят по 5—7 стандартным растворам, для которых полярограммы снимают в строго идентичных условиях. В этих же условиях полярографируют в дальнейшем и исследуемый раствор. Методом стандартных растворов вначале снимают полярограмму исследуемого раствора, а затем стандартного с известной концентрацией определяемого вещества.

Если в анализируемом растворе присутствует несколько электроактивных веществ, то на полярограмме можно получить отдельные пики каждого вещества. Варьируя состав фона и его концентрацию, можно добиться лучшего разделения пиков определяемых веществ.

Разрешающая способность и чувствительность полярографии переменного тока выше, чем у обычной полярографии. В полярографах различных типов на электрическую ячейку подается плавно изменяющееся с определенной скоростью напряжение, а возникающий ток регистрируется специальным

устройством. Суть переменноточковой полярографии в том, что на электроды наряду с постоянным поляризующим напряжением, которое постепенно нарастает, подается небольшое переменное напряжение. С началом электролиза через ячейку проходит переменный ток, который достигает максимального значения при потенциале полуволны. Высота максимума на полярограмме пропорциональна концентрации.

Концентрацию определяемого вещества в исследуемом растворе находят из уравнения

$$C_x = C_{ст} h_x / h_{ст},$$

где $C_{ст}$ — концентрация исследуемого стандартного раствора, мкг/см³; h_x , $h_{ст}$ — высота волны для раствора соответственно исследуемого и стандартного, мм.

Методом добавок анализ проводят следующим образом. Анализируют исследуемый раствор и определяют высоту его волны h_x , затем к нему добавляют стандартный раствор в таком количестве, чтобы высота волны раствора с добавкой возросла примерно вдвое. Снимают полярограмму раствора с добавкой, при этом находят $h_{x+ст}$. Концентрацию вещества в исследуемом растворе C_x определяют по формуле

$$C_x = C_{ст} h_x / (h_{x+ст} - h_x).$$

При использовании этого метода полностью устраняются ошибки, вносимые фоном и другими артефактами.

В практике полярографического анализа используются как отечественные приборы типов ППТ-1, ПУ-1, так и зарубежные типов LP-7, LP-60 (ЧССР) и типов ОН-104, ОН-105 (ВНР), в которых полярограмма записывается на диаграммной ленте.

Для массовых определений оптимальный диапазон концентраций для полярографии равен $10^{-2} — 10^{-5}$ моль/дм³, а погрешность аналитических результатов не превышает $\pm 2\%$.

Данным методом можно определять хроматы, иодаты, молибдаты, ванадаты, анионные хлоридные комплексы вольфрама, олова и молибдена, а также наличие кадмия, свинца, хрома, олова, цинка, никеля, алюминия, железа и других металлов.

В настоящее время разработан ряд эффективных полярографических методик и для определения органических соединений, в частности органических галогенидов, альдегидов, кетонов, хинонов, гидрохинонов, меркаптанов, дисульфидов, сульфоксидов, нитро- и нитрозосоединений, азосоединений, олеинов и др.

6. РАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Загрязнение пищевых продуктов радиоактивными веществами (радионуклидами) небезопасно для здоровья человека. Контроль пищи растительного и животного происхождения осу-

ществляют лаборатории, оборудованные соответствующими приборами и имеющие в штате подготовленных работников. Подробно об организации радиометрического контроля описано в главе XII.

Ниже изложен материал, который дает возможность теоретически освоить сущность радиометрии.

Радиоактивность — это способность некоторых химических элементов (урана, тория, радия, калифорния и др.) самопроизвольно распадаться и испускать невидимые излучения. Такие элементы называют радиоактивными. Радиоактивные вещества распадаются со строго определенной скоростью, измеряемой периодом полураспада, т. е. временем, в течение которого распадается половина всех атомов. Радиоактивный распад не может быть остановлен или ускорен каким-либо способом. Распад радиоактивных ядер сопровождается ионизирующим излучением. Скорость распада A пропорциональна числу ядер радионуклида:

$$A = N\lambda,$$

где N — число ядер радионуклида; λ — постоянная распада, характеризующая вероятность распада за единицу времени (доля общего числа атомов изотопа, распадающихся каждую секунду).

Постоянная распада связана с периодом полураспада T соотношением

$$T = 0,693/\lambda.$$

Активностью вещества называется мера количества радиоактивного вещества, выражаемая числом радиоактивных превращений в единицу времени. В системе СИ за единицу активности принято одно ядерное превращение в секунду (расп./с). Эта единица носит название беккереля (Бк). Вне-системной единицей измерения активности является кюри (Ки); Ки — это активность такого количества вещества, в котором происходит $3,7 \cdot 10^{10}$ актов распада в одну секунду. Единица активности Ки соответствует активности 1 г радия. Для измерения малой активности пользуются производными величинами: милликюри ($1 \text{ мКи} = 10^{-3} \text{ Ки}$), микрокюри ($1 \text{ мкКи} = 10^{-6} \text{ Ки}$).

Для определения активности источников γ -излучения чаще всего пользуются специальной единицей измерения — миллиграмм-эквивалент радия (мг-экв. Ра). Активностью 1 мг-экв. Ра обладает такое количество радионуклида, которое создает такую же мощность дозы, как и 1 мг радия, заключенного в фильтр из платины толщиной 0,5 мм.

Удельная активность выражается различными единицами измерений: Бк/см³, Бк/г, Ки/дм³, Ки/кг, Бк/м³ и т. д.

Степень, глубина и форма лучевых поражений прежде всего зависит от величины поглощенной биологическим объектом энергии излучения. Для характеристики этого показателя используют понятие поглощенной дозы, т. е. энергии, поглощенной единицей массы облучаемого вещества. За единицу поглощенной дозы излучения принимают джоуль на килограмм (Дж/кг) — это поглощенная доза излучения, переданная массе облучаемого вещества в 1 кг и измеряемая энергией в 1 Дж. В радиационной гигиене широкое применение получила внесистемная единица — рад — это поглощенная доза, при которой количество поглощенной энергии в 1 г любого вещества составляет 100 эрг независимо от вида и энергии излучения. Производными данной единицы являются миллирад (1 мрад = 10^{-3} рад) и микрорад (1 мкрад = 10^{-2} рад).

Внесистемной единицей экспозиционной дозы рентгеновского и γ -излучения является рентген (Р). Величины 0,114 эрг/см³ и 87,7 эрг/г принято называть энергетическими эквивалентами рентгена. Соотношение между поглощенной дозой излучения, выраженной в радах, и экспозиционной дозой, выраженной в рентгенах, для воздуха имеет вид

$$D_{\text{эксп}} = 0,877 D_{\text{полг.}}$$

Поглощенная и экспозиционная дозы излучения, отнесенные к единице времени, называются мощностью поглощенной и экспозиционной доз.

Биологическим эквивалентом рентгена (бэр) в системе СИ является зивер (Зв).

Для обнаружения и измерения радиоактивных излучений используют приборы различных типов.

Детекторы ионизирующих излучений применяют для обнаружения ионизирующего излучения и измерения его энергии. Действие большинства детекторов основано на обнаружении эффекта от ионизации или возбуждения атомов или молекул вещества ионизирующим излучением. К ним относятся детекторы с ионизационными камерами и газоразрядными счетчиками. Детекторы, в которых используется эффект флуоресценции, называют сцинтилляционными счетчиками. Фотографические детекторы позволяют измерить уровень ионизирующих излучений по плотности почернения фотоматериалов, а химические — по результатам различных химических реакций (ферросульфатный детектор, детектор на основе четыреххлористого углерода, нитратный детектор).

Чаще всего в радиометрических измерениях используют сцинтилляционные счетчики, обладающие рядом достоинств: они универсальны с точки зрения возможности регистрации ионизирующих излучений практически любых видов; дают возможность измерять энергию исследуемых частиц или квантов;

обладают высокой разрешающей способностью и высокой эффективностью регистрации γ -излучения (до нескольких процентов). Современный сцинтилляционный счетчик состоит из сцинтиллятора — вещества, способного испускать видимое излучение под действием заряженных частиц, и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ), в котором энергия световых вспышек (сцинтилляции) преобразуется в импульсы электрического тока.

Приборы отечественного производства для радиационной разведки и дозиметрического контроля (ДП-5В, СРП-68-01, ДП-100, РКБ-4, КРБ-1) широко используются для контроля пищевых продуктов и питьевой воды.

7. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Хроматография основана на разделении сложных смесей на составные компоненты между двумя несмешивающимися фазами, из которых одна подвижная, а другая неподвижная.

Существенным признаком хроматографического процесса является его динамический характер. В ходе процесса происходит перемещение подвижной фазы, содержащей анализируемую пробу, через неподвижную фазу. Причем взаимодействие «сорбция — десорбция» повторяется многократно, что обуславливает высокую эффективность хроматографического разделения.

Подвижная фаза может быть жидкой, твердой или представлять собой смесь жидкой или газообразной фаз и обычно перемещается по неподвижной фазе или пропускается через нее.

По характеру разделения хроматографические методы делятся на 4 группы:

адсорбционная хроматография — за счет адсорбционного равновесия между неподвижной твердой и подвижной жидкой фазами;

распределительная хроматография и ее разновидности: на бумаге — за счет равновесного распределения между неподвижной жидкой и подвижной жидкой фазами; в тонком слое; газожидкостная — за счет равновесного распределения между неподвижной жидкой и подвижной газовой фазами; ионообменная — за счет равновесия между ионообменной смолой и электролитом (подвижная фаза);

проникающая хроматография — за счет равновесия между жидкой фазой на внутренней и внешней поверхностях пористой структуры или «молекулярного сита»;

аффинная хроматография — за счет равновесного связывания макромолекулы с молекулой малой, по отношению к которой она проявляет высокую специфичность.

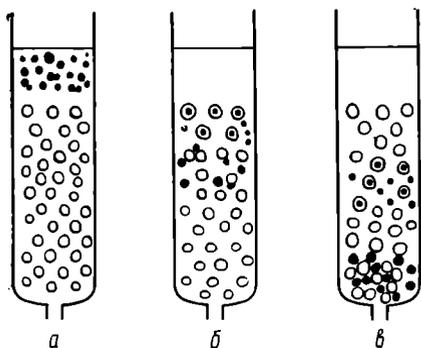


Рис. 16. Этапы хроматографического разделения на колонке:

a — поступление смеси на стартовую точку; *b* — опережение одного компонента другим; *c* — появление на выходе

Разделение при адсорбционной хроматографии основано на различной адсорбируемости компонентов анализируемой смеси на адсорбенте.

Эти свойства в основном определяются молекулярной структурой соединений. Вещество с более высоким коэффициентом распределения передвигается по поверхности адсорбента с большей скоростью. Если соединения окрашены, то при их разделении можно видеть окрашенные полосы (рис. 16).

Разделяемую пробу можно собрать в виде фракций пропусканием соответствующего растворителя через колонку, а затем производить анализ. Эффективность разделения во многом зависит от правильного выбора адсорбента.

Адсорбенты, применяемые в колоночной хроматографии, перечислены ниже.

Адсорбент	Разделяемые соединения
Силикагель	Аминокислоты, углеводы, жирные кислоты, липиды, эфирные масла, неорганические катионы и анионы, алкалоиды
Оксид алюминия	Витамины, аминокислоты, пищевые красители, фенолы, алкалоиды, каротиноиды, стероиды
Целлюлоза	Аминокислоты, пищевые красители, нуклеотиды
Крахмал	Аминокислоты
Сефадекс	Белки, аминокислоты
Целлюлоза ионообменная	Нуклеотиды

Распределительная хроматография осуществляется на колонках (газожидкостная и колоночная хроматография) либо на специальной хроматографической бумаге (распределительная хроматография на бумаге).

Хроматографическая бумага обладает свойством задерживать воду между волокнами. Эту воду можно рассматривать как один из растворителей (неподвижная фаза). Если бумагу поместить в слой неводного растворителя, то под воздействием капиллярных сил неводный растворитель (подвижная фаза) будет перемещаться и молекулы анализируемого вещества, предварительно нанесенного на хроматографическую бумагу, будут распределяться между фазами в соответствии с их ко-

эффицентом распределения Rf . Каждое вещество характеризуется своей величиной Rf :

$$Rf = \frac{\text{Расстояние, пройденное растворенным соединением}}{\text{Расстояние, пройденное фронтом растворителя}}$$

В идеальном случае Rf определяется только природой вещества, параметрами бумаги и свойствами растворителей и не зависит от концентрации вещества и присутствия других компонентов.

По технике выполнения различают следующие виды хроматографии на бумаге: одномерную, двухмерную и круговую.

Первые два вида могут быть получены в восходящем и нисходящем потоке растворителей (рис. 17). Однако двумерная хроматография открывает более широкие возможности в разделении сложных смесей, чем одномерная.

К хроматографической бумаге и растворителям предъявляются определенные требования: бумага должна быть однородной по плотности, химически чистой и инертной по отношению к разделяемым компонентам и подвижному растворителю; объемные соотношения растворителей приведены ниже.

Анализируемые соединения	Растворители
Аминокислоты	н-Бутанол — уксусная кислота — вода (40 : 10 : 50)
	н-Бутанол — пиридин — вода (33 : 33 : 33);
	метанол — пиридин — вода (25 : 12 : 63)
Углеводы	н-Бутанол — пиридин — вода (50 : 28 : 22)
Хлорофиллы и каротиноиды	1-Пропанол — петролейный эфир (4 : 96);
	хлороформ — петролейный эфир (30 : 70)

При использовании тонкослойной хроматографии (ТСХ) сорбент распределяют тонким слоем (0,25—5,00 мм) на стеклянные или металлические пластинки. Пробу в виде пятна наносят при помощи микропипетки на расстоянии примерно 2,5 см от нижнего края пластинки. Разделение проводят в стеклянной камере, на дно которой налит растворитель слоем 2 см. Пластинку оставляют в камере на определенное время для уравнивания в закрытом состоянии.

Многие специальные сорбенты для тонкослойной хроматографии содержат флуорес-

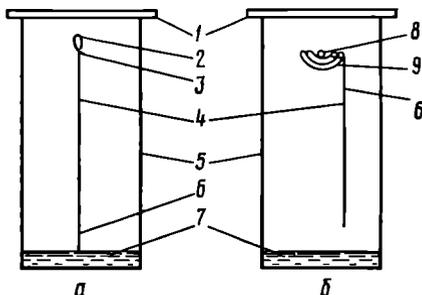


Рис. 17. Восходящая (а) и нисходящая (б) хроматография на бумаге:

1 — крышка; 2 — держатель; 3 — зажим; 4 — бумага; 5 — стеклянная камера; 6 — место нанесения пробы; 7 — растворитель; 8 — стеклянная палочка; 9 — лоток с растворителем

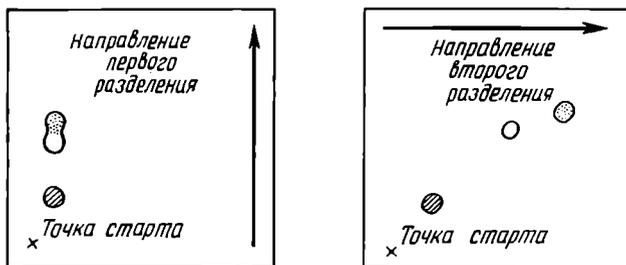


Рис. 18. Двухмерная хроматограмма

цирующие красители, поэтому после разделения можно просматривать пластины в ультрафиолетовом свете и при этом отдельные компоненты разделяемой смеси выявляются на них в виде окрашенных пятен.

При тонкослойной хроматографии для разделения веществ применяют ряд растворителей, приведенных в табл. 3.

Эффективность разделения можно повысить с помощью двухмерной хроматографии (рис. 18).

Метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ) основан на распределении анализируемых соединений между жидкой и газовыми фазами. Благодаря высокой чувствительности и быстрой разделения он используется для количественного и качественного анализов. Принципиальная схема газожидкостного хроматографа приведена на рис. 19.

Основное преимущество данного вида хроматографии перед другими методами заключается в том, что благодаря большой скорости десорбции разделяемых компонентов в газовой среде можно значительно ускорить продвижение проявителя (газа-носителя) и тем самым ускорить процесс разделения. Так, анализ пятикомпонентной смеси летучих углеводородов, спиртов, жир-

3. Системы растворителей для тонкослойной хроматографии

Анализируемые соединения	Адсорбент	Растворители
Аминокислоты	Силикагель	Этанол 96%-ный — вода (70 : 30) Бутанол — уксусная кислота — вода (80 : 20 : 20)
Углеводы	Кизельгур	Этилацетат-1 — пропанол (65 : 35) н-Бутанол — ацетон — фосфатный буфер рН 5 (40 : 50 : 10)
Нейтральные липиды	Силикагель	Петролейный эфир — диэтиловый эфир — ацетон (90 : 10 : 1)
Фосфолипиды	Силикагель	Хлороформ — метанол — вода (65 : 25 : 10)
Каротиноиды	Кизельгур	Петролейный эфир-1 — пропанол (99 : 1)

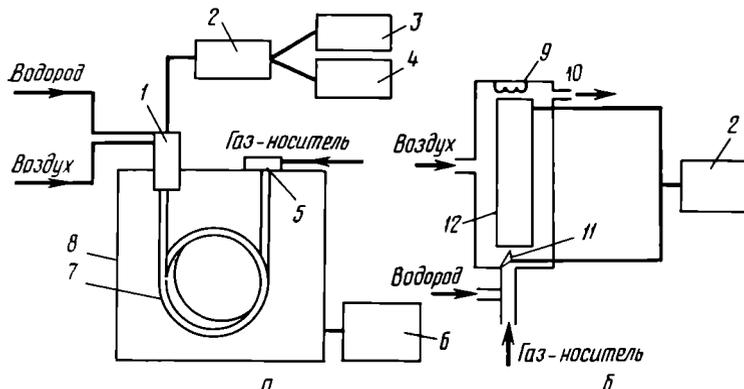


Рис. 19. Принципиальная схема газожидкостного хроматографа (а) и пламенно-ионизационного детектора (б):

1 — детектор; 2 — усилитель; 3 — самопиед; 4 — интегратор; 5 — место введения пробы; 6 — устройство, регулирующее температуру термостата; 7 — хроматографическая колонка; 8 — термостат; 9 — запальное устройство; 10 — выходное отверстие; 11 — пламя; 12 — электрод

ных кислот, эфиров и т. д. на газовом хроматографе с высокочувствительным детектором может быть проведен за 5 мин.

По полученным хроматографическим кривым можно определить количественный состав анализируемой смеси путем измерения высоты максимумов пиков, а также найти произведение удерживаемого объема разделяемых веществ на высоту пиков. Площадь пиков в данном случае находят с помощью планиметра, взвешиванием на аналитических весах вырезанного из бумаги пика и сравнением с массой куска той же бумаги известной площади, либо умножением половины высоты пика на его ширину. Удерживаемый объем рассчитывают по оси объемов от момента ввода порции анализируемой пробы до момента достижения максимума пика.

В стандартных условиях (температура, скорость пропускания газа-носителя и т. д.) время прохождения анализируемого соединения через колонку является постоянной величиной и называется временем удерживания. При количественном анализе в ГЖК используют внутренний стандарт — соединение, которое по физическим свойствам очень близко к соединяемому, и при хроматографировании движется вдоль колонки.

Отечественная промышленность выпускает хроматографы лабораторного и промышленного типов, обладающие чувствительностью, для некоторых типов $5 \cdot 10^{-14}$ моль/с.

В основе ионообменной хроматографии многих соединений (аминокислот, органических кислот, сахаров и т. д.) лежит способность к ионизации, обуславливающая суммарный положительный или отрицательный заряд.

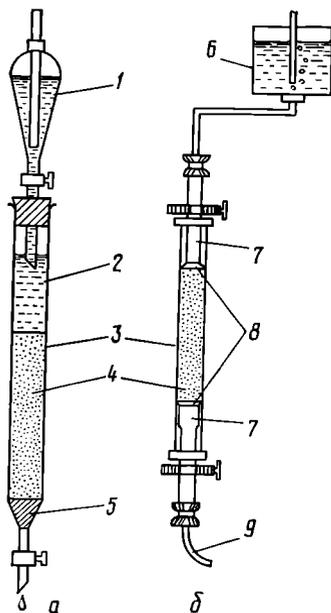


Рис. 20. Хроматографическая колонка упрощенного (а) и усовершенствованного (б) вариантов:

1 — резервуар; 2 — элюирующий раствор; 3 — стеклянная колонка; 4 — наполнитель; 5 — стеклянная вата; 6 — сосуд Мариотта с элюирующим раствором; 7 — регулирующий поршень; 8 — сетка из нейлона; 9 — капиллярный шланг, соединенный с регистрирующим устройством и (или) коллектором фракций

Разделение веществ с помощью этого вида хроматографии проводят на колонках, заполненных ионообменной (катионо- или анионообменной) смолой. Набухшую смолу помещают в колонку (рис. 20) и подвергают регенерации, пропуская через нее раствор HCl молярной концентрацией 1 моль/дм^3 (для катионообменной) или NaOH той же концентрации (для анионообменной). Затем колонку промывают дистиллированной водой до полного удаления регенерирующего вещества, после чего она готова к хроматографированию. Этот принцип используется во всех промышленных приборах — автоматических аминокислотных анализаторах.

Для разделения ионообменной хроматографией высокомолекулярных соединений (белков, нуклеотидов и др.) в качестве фильтра широко применяется модифицированная целлюлоза.

Метод **проникающей хроматографии** заключается в разделении молекул по размерам при пропускании через плотное молекулярное сито. Разделение веществ при помощи гелей, основанное на том же принципе, называется **гель-фильтрацией**.

В качестве молекулярного сита при проникающей хроматографии используют гели с поперечными шшивками (сефадексы), агарозные гели (сефароза, биогель-А), полиакриламидный гель (биогель-Р) и полистиролы (биобидз-С), а также пористые стеклянные шарики (биоглас) и пористый кварц (поросил). Изменяя число поперечных шшивков, удается получать несколько типов сефадексов, различающихся степенью пористости частиц, что позволяет успешно применять их для разделения веществ с различными размерами молекул.

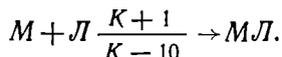
При проникающей хроматографии также пользуются колонками. В последнее время для разделения аминокислот, углеводов, стероидов и липофильных соединений применяют тонкослойную гель-фильтрацию на пластинках.

В основе метода **аффинной хроматографии** лежит уникальное свойство макромолекул — биологическая специфичность, что

позволяет при разделении получать вещества высокой степени чистоты. Поэтому аффинная хроматография успешно применяется для очистки белков, витаминов, ферментов и других высокомолекулярных соединений.

Для разделения веществ методом аффинной хроматографии необходимо точно знать кинетические свойства исследуемых соединений, например ферментов.

При очистке всех видов макромолекул методом аффинной хроматографии наблюдается следующее:



Его эффективность (а следовательно, и очистки) зависит от природы образующегося комплекса ML (L — лиганд для матрицы).

Чтобы правильно выбрать лиганд для этого процесса, необходимо знать свойства подлежащих очистке макромолекул. Лиганд должен содержать химическую группу, которая не участвует в связывании лиганда с макромолекулой, но посредством которой идет его сшивание с матрицей. Чтобы в процессе сшивания не нарушалась способность к связыванию, целесообразно использовать специальные удлиняющие «мостики» (чаще всего это диамины типа $NH_2(CH_2)_x-NH_2$, где $X=2 \div 6$).

Колонка для аффинной хроматографии заполняется связанной с лигандом матрицей и уравнивается буферным раствором, который используется для растворения исследуемого вещества.

Идеальная нерастворимая матрица для аффинной хроматографии должна содержать большое число химических групп, способных ковалентно связываться с лигандом, не разрушаться при связывании и последующей элюации макромолекул, обеспечивать быстрое протекание растворителя. Обычно в качестве матрицы применяют агарозу, синтетические полиакриламидные гели, полистирольные смолы и пористые стеклянные шарики.

Методики, основанные на использовании хроматографических методов разделения, довольно разнообразны и позволяют успешно исследовать практически любые пищевые продукты.

Благодаря высокому уровню развития экспериментальной техники и инструментального оснащения современные хроматографические методы позволяют с большой степенью точности и воспроизводимости решать сложные аналитические задачи, стоящие перед работниками лабораторий контроля качества пищевых продуктов, полуфабрикатов и сырья. В последние годы вследствие усовершенствования хроматографического метода были достигнуты высокая эффективность, значительная ско-

рость разделения, что позволило использовать его и как микро-аналитический метод.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте общую характеристику весовых методов анализа и применяемого оборудования.
2. В чем сущность объемных методов анализа? Назовите область их применения.
3. Что представляют собой фотометрия и спектрофотометрия? Назовите показатели качества, которые могут быть определены этими методами.
4. В чем состоит метод фотометрии пламени? Назовите область его применения.
5. Каковы теоретические основы рефрактометрии? Область применения этого метода в контроле производства?
6. Для контроля каких показателей используется поляриметрия?
7. Как применяется в контроле производства потенциометрия и каковы теоретические основы этого метода?
8. В чем сущность хроматографии? Ее отдельные виды?
9. Что включает в себя распределительная хроматография? Назовите наиболее часто используемые ее варианты в контроле консервного производства.
10. Как осуществляется автоматизация хроматографического анализа?

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУХИХ ВЕЩЕСТВ И ВЛАГИ

методы определения

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ

Все виды пищевого сырья и готовой продукции состоят из воды (свободной и связанной) и сухих веществ. В состав сухих веществ входят низкомолекулярные вещества, образующие истинные растворы, высокомолекулярные системы в коллоидном состоянии и нерастворимые в водной среде химические соединения.

Содержание сухих веществ является универсальным показателем качества консервированных пищевых продуктов.

Содержание сухих веществ нормируется во всех увариваемых до определенных концентраций консервах (овощные и фруктовые пюре, пасты), консервах фруктовых с сахаром (компоты, джемы и др.) и других видах продукции консервных заводов.

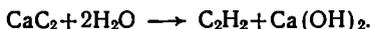
Определение в пищевых продуктах сухих веществ или влаги* можно произвести различными методами — физико-химическими, химическими и физическими.

Наиболее распространенными являются прямые методы определения сухих веществ:

высушивание до постоянной массы или за условное время при атмосферном давлении, а также в условиях пониженного давления;

отгонка воды в мерный приемник.

Используются также химические методы, основанные на взаимодействии воды продукта с каким-либо реагентом. Например, карбидный метод определения влаги, основанный на реакции



Отношения между реагентами стехиометрические. При этом нагревание продукта с карбидом кальция способствует коли-

* Любой метод определения в продукте содержания общего количества сухих веществ является одновременно косвенным методом определения в нем влаги и наоборот.

чественному выделению воды и необратимому ходу реакции образования ацетилена. Эквивалентное количество ацетилена замеряется в газовой бюретке.

Из физических методов определения растворимых сухих веществ широко применяется метод рефрактометрии, а также определение плотности.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХИХ ВЕЩЕСТВ ВЫСУШИВАНИЕМ

Метод высушивания заключается в полном удалении влаги из образца и дальнейшем определении массовой доли сухих веществ. Массовую долю сухих веществ или влаги рассчитывают по изменению массы исследуемого образца до и после высушивания. Высушивание проводят в электрическом сушильном шкафу, снабженном терморегулятором. Для некоторых видов консервов (овощных, фруктовых, в том числе сухофруктов, рыбных консервов) установлено условное время высушивания, а именно 4 ч при атмосферном давлении. В течение этого времени практически вся влага продукта удаляется, и дальнейшее высушивание вносит незначительные изменения в массу сухого остатка.

Высушивание при атмосферном давлении всегда сопровождается изменениями в составе сухих веществ. Уменьшают содержание сухих веществ многообразные летучие эфирные масла, спирты, простые и сложные эфиры, летучие кислоты, фенолы, карбонильные соединения. При нагревании могут происходить также химические реакции распада нелетучих веществ с образованием летучих продуктов. Так, например, сахара (монозы) при нагревании могут образовать воду и фурфурол, а его производные далее превращаются в летучие кислоты — муравьиную НСООН и левулиновую $\text{СН}_3\text{СО}(\text{СН}_2)_2\text{СООН}$. При нагревании продуктов, содержащих азотистые вещества, получают летучие амины, меркаптаны, кислоты и др. В результате реакций дезаминирования отщепляется аммиак, а серосодержащие аминокислоты выделяют сероводород. Некоторые органические соединения частично расщепляются до конечных продуктов распада — углекислого газа и воды. И чем длительнее высушивание, тем больше проходит реакций распада веществ с образованием летучих продуктов.

Однако потери сухих веществ при высушивании в известной мере компенсируются окислением ненасыщенных химических соединений (например, ненасыщенных жирных кислот, каротиноидов), присоединяющих кислород по месту двойной связи. Кроме того, часть связанной коллоидами влаги не испаряется при высушивании и остается в обезвоженной навеске вместе с гидрофильными коллоидами и так же, как кислород, увеличивает массу сухого остатка.

При наличии значительного количества ненасыщенных органических соединений в анализируемом продукте целесообразно высушивание проводить в атмосфере углекислого газа, азота или в вакуум-сушильном шкафу. Это относится также к продуктам, богатым эфирными маслами и другими летучими компонентами. При большом содержании гидрофильных биocolлоидов сушку проводят при 105 °С, когда связанная с ними вода легче испаряется.

Чтобы избежать образования на поверхности корочки, препятствующей испарению влаги, целесообразно взятую навеску в бюксе размещать с очищенным и прокаленным кварцевым песком. Песок к тому же прогреет анализируемый продукт и ускорит испарение влаги.

Можно применять морской или речной песок, просеянный через сито с отверстиями диаметром 4—5 мм, после предварительной обработки. Сначала песок следует промыть водопроводной водой и прокипятить несколько раз в разбавленной вдвое концентрированной HCl. После кипячения песок тщательно промывается водой до исчезновения кислой реакции (по лакмусу) и затем еще раз дистиллированной водой, высушивается и прокаливается в течение 5 ч при температуре 500—600 °С. Прокаленный песок снова просеивают через сито с диаметром отверстий 1—1,5 мм. Хранить песок нужно в чистой, плотно закрытой банке.

Одним из наиболее точных методов высушивания является **арбитражный**, который применяется для анализа всех видов консервов, кроме фруктово-ягодных соков и экстрактов.

В чистую и сухую бюксу диаметром и высотой 50—55 мм насыпают 12—15 г песка и помещают в сушильный шкаф при температуре 105 °С. Высушивают до постоянной массы, охлаждают и взвешивают на аналитических весах с точностью $\pm 0,001$ г.

После этого в бюксу помещают 5—6 г средней пробы консервов, закрывают крышкой и взвешивают на тех же весах. По разности устанавливают точную массу навески, после чего бюксу открывают и палочкой перемешивают навеску с песком.

Открытую бюксу и крышку помещают в сушильный шкаф и сушат при температуре 105 °С и атмосферном давлении до постоянной массы. Периодически навеску с песком размешивают и растирают.

Массовая доля сухих веществ X определяется по формуле

$$X = 100(m_2 - m)/(m_1 - m), \quad (15)$$

где m_2 — масса бюксы с навеской после высушивания, г; m — масса бюксы с песком и палочкой, г; m_1 — масса бюксы с навеской до высушивания, г.

Сушеные овощи высушивают до постоянной массы без песка и при более низких температурах.

При возникновении разногласий в оценке качества консервов используется метод высушивания продукта в вакуум-сушильном шкафу (рис. 21).

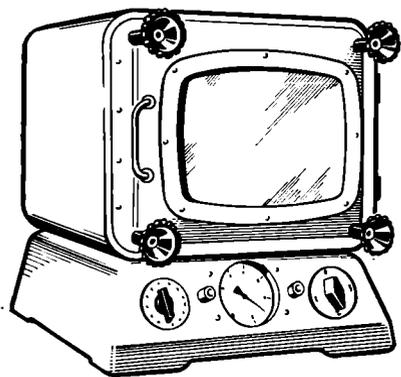


Рис. 21. Вакуум-сушильный шкаф

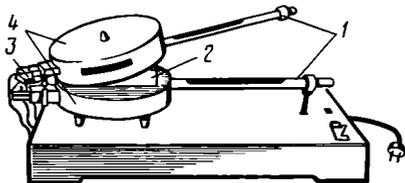


Рис. 22. Влагомер Чижовой (ВЧ):

1 — термометры; 2 — высушиваемый продукт;
3 — соединительные шарниры; 4 — металличе-
ские плиты

Методы высушивания до постоянной массы при атмосферном давлении и 98—100 °С и при пониженном давлении и 60—70 °С в течение условно-постоянного времени длительны, поэтому для контроля на производстве разработаны новые методы сушки, осуществляемые при более высоких температурах, что значительно сокращает продолжительность анализа. При использовании сушильного шкафа температуру сушки можно увеличить до 125—130 °С.

Время сушки зависит от состава и физико-химических свойств продукта.

Стандартным методом ускоренного высушивания для широкого ассортимента овощных, рыбных консервов, сладкой продукции (варенье, джем и др.) и сухофруктов является метод, в котором используется инфракрасное излучение.

Инфракрасные лучи, длина волн которых около 700 нм, не встречая термического сопротивления, легко проникают внутрь пищевого продукта и на небольшой глубине (2—3 мм) быстро нагревают его и испаряют влагу. Продолжительность высушивания продукта намного сокращается и составляет несколько минут.

Источниками инфракрасного излучения в аналитической практике являются специальные вольфрамовые лампы с пониженной светоотдачей, а также такого же типа медицинские лампы. При отсутствии таковых источником инфракрасного излучения может быть нагретое темное металлическое тело.

Для определения количества сухих веществ применяется портативный прибор ВЧ (влагомер Чижовой), в котором источником инфракрасного излучения являются две массивные металлические плиты, соединенные с помощью шарнира. Масса каждой плиты 2,5 кг. Плиты нагревают вмонтированные плоские электронагреватели. Расстояние между плитами регулируется специальным приспособлением; чаще всего оно составляет

2 мм. Общий вид прибора показан на рис. 22. Необходимая температура поддерживается в приборе при помощи ползункового реостата. Наиболее удобны приборы с автоматическим терморегулирующим устройством (рис. 23).

Перед проведением анализа прибор нагревают до необходимой температуры.

Бумажные пакеты для проб делают из листа фильтровальной бумаги размером 20×14 см. Для этого лист складывают пополам, а открытые с трех сторон края листа загибают на 1,5 см. Размер готовых пакетов 8×11 см. В каждый пакет дополнительно вкладывают листок фильтровальной бумаги размером 11×25 см, сложенный в три слоя. При анализе фруктовых консервов вкладыш делается четырехслойным.

Пакеты сушат во влагомере при соответствующей температуре 3 мин, затем охлаждают в эксикаторе 2—3 мин и взвешивают на лабораторных весах с точностью до 0,01 г. После этого сразу же в пакет помещают навеску анализируемого продукта массой 5 г, быстро распределяя тонким равномерным слоем по всей внутренней поверхности пакета на вкладыше, и взвешивают. Проводя два параллельных определения, оба пакета с навесками помещают во влагомер одновременно. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,5%. Общая продолжительность анализа составляет не более 15—20 мин.

Температура и время высушивания для каждого вида продуктов должны соответствовать указанным в табл. 4.

Для ускоренного высушивания без измельчения сушеных овощей и некоторых сыпучих, порошкообразных продуктов (крупы, пищевых концентратов) можно применять прибор ПУВВ. Особенностью прибора является низкочастотная вибрация анализируемых навесок продукта, создающая условия для более равномерного и интенсивного испарения влаги. В этом приборе, помимо специальной лампы-излучателя инфракрасных лучей, имеются устройство для вибрации двух сушильных камер и электронный блок, питающий это устройство импульсным напряжением. При определении влажности сушеных овощей (в зависимости от вида) время сушки составляет 4—5 мин при температуре $120\text{--}160^\circ\text{C}$, а круп — 5—10 мин при температуре $140\text{--}200^\circ\text{C}$.

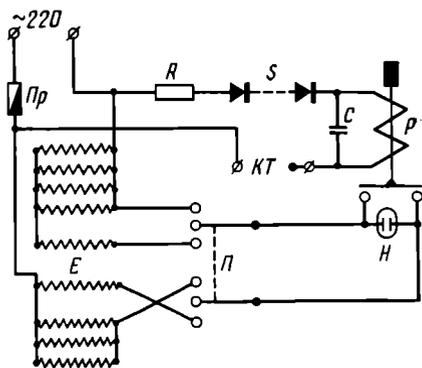


Рис. 23. Схема терморегулятора ВЧ

4. Параметры высушивания различных видов консервов во влагомере Чижовой

Консервы	Температура, °С	Продолжительность высушивания, мин
Овощные, закусовые, рыбные в томатном соусе, овощные, обеденные	150—152	5
Варенье		
яблочное	160	3
вишневое	160	1
земляничное	160	1
Конфитюр		
из айвы	160	3
малины	160	2
Джем		
сливовый	160	2
абрикосовый	160	2
Повидло яблочное	260	2

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАГИ ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ

Для определения влаги в продуктах, богатых легколетучими веществами (специи, пряности), можно использовать метод отгонки, продолжительность которого невелика — 30—40 мин.

Полная дистиляция воды ускоряется при добавлении высококипящей и несмешивающейся с водой жидкости, которая легко отгоняется и увлекает из анализируемого продукта воду в виде пара. Применяют жидкости как легче воды — бензол ($t_{\text{кип}}=80^\circ\text{C}$), толуол ($t_{\text{кип}}=111^\circ\text{C}$), ксилол ($t_{\text{кип}}=140^\circ\text{C}$), бензин ($t_{\text{кип}}=90\text{--}120^\circ\text{C}$) и др., так и тяжелее — тетрахлорэтан ($t_{\text{кип}}=140^\circ\text{C}$), четыреххлористый углерод ($t_{\text{кип}}=77^\circ\text{C}$) и др.

Получающаяся бинарная система двух несмешивающихся жидкостей понижает точку кипения каждой из них — воды и органического компонента. Достижение температуры кипения ускоряется потому, что упругость паров воды и органического компонента сохраняется при любой данной температуре и их сумма достигает атмосферного давления раньше, чем упругость пара каждой из них в отдельности. Так, например, смесь бензола и воды кипит при 69°C , а в отдельности бензол — при $80,2^\circ\text{C}$, а вода — при 100°C .

Определение влаги отгонкой проводят на приборе Дина и Старка (рис. 24). Приемная колба соединена с холодильником и градуированным приемником. В эту колбу перед анализом помещают навеску массой 10—20 г, приливают 100—150 см³ растворителя, предварительно обезвоженного над CaCl_2 и отфильтрованного. Затем собирают прибор, присоединив колбу к отводной трубке приемника корковой (не каучуковой!) пробкой. В колбу помещают несколько кусочков пемзы. Готовый прибор

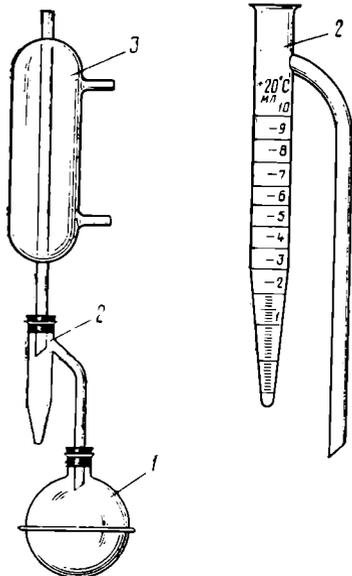


Рис. 24. Прибор Дина и Старка:
1 — колба-реактор; 2 — приемник;
3 — холодильник

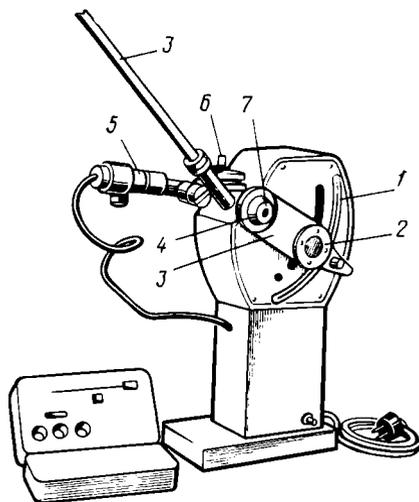


Рис. 25. Универсальный рефрактометр лабораторный (УРЛ)

1 — шкала; 2 — окуляр; 3 — термометр; 4 — рычаг;
5 — осветитель; 6 — ручка, с помощью которой отбрасывается вверх призма; 7 — компенсатор.

устанавливают на баню, исключая открытый огонь, и медленно нагревают до кипения. Когда большая часть воды отгонится, несколько усиливают нагревание. В холодильнике пары воды и органического растворителя конденсируются, стекают в градуированный приемник и расслаиваются.

Если до анализа прибор хорошо промыть хромовой смесью, капли воды не остаются на его внутренних поверхностях, где их объем нельзя измерить.

Метод определения массовой доли воды отгонкой является стандартным для жиров и витаминных препаратов. Анализ проводят аналогично описанному. Навеску жира или другого продукта берут с таким расчетом, чтобы отогнанная вода составляла не более 10 см³, т. е. не более вместимости приемника-ловушки.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМЫХ СУХИХ ВЕЩЕСТВ РЕФРАКТОМЕТРОМ

Рефрактометрический метод определения растворимых сухих веществ является стандартным для некоторых консервов и применяется, когда в стандартах на продукцию об этом имеется

соответствующее указание. По рефрактометру устанавливают количество растворяемых сухих веществ в томат-пюре, томат-пасте, натуральных фруктовых соках, компотах, варенье, джеме и других плодовых и ягодных консервах. Этот метод можно также использовать для определения массовой доли растворимых сухих веществ в свежих плодах и овощах, в полуфабрикатах.

На рис. 25 приведен общий вид универсального рефрактометра лабораторного (УРЛ). Все стеклянные части находятся в закрытой металлической коробке, а снаружи расположены только поверхности призм, окошко, внутри которого имеется шкала, и окуляр.

Призмы заключены в металлическую оправу, при этом верхняя из них укреплена на оси и ее можно отбрасывать вверх специальной ручкой. Свет направляется на призмы осветителем через верхнее отверстие призмы и только при анализе темных растворов верхнее отверстие закрывают и лучи пропускают через нижнее отверстие. Окуляр, укрепленный на рычаге, поворачивается вокруг своей оси, при необходимости его можно поднимать и опускать. На одной оси с рычагом находится маленький рычажок, который передает вращательное движение компенсатору.

Поднимая или опуская рычаг окуляра, следует навести визурную линию или центр круга на резкую границу раздела темного и светлого полей зрения, после чего снять показания.

При наличии светорассеяния устранение и установление четкой границы светлой и темной половины поля зрения можно достигнуть, вращая компенсатор.

Следует помнить, что показания рефрактометра рассчитаны на температуру 20 °С. Так как температура заметно влияет на величину показателя преломления и одновременно на показатель сухих веществ, то необходимо пользоваться таблицей поправок на температуру (см. Приложение): вычитать величину поправки из найденного значения, если температура при определении ниже 20 °С, и прибавлять, если выше.

Перед началом работы следует проверить точность прибора по показаниям для дистиллированной воды, коэффициент преломления которой равен 1,33, или монобромнафталина, имеющего коэффициент преломления 1,658.

Приступая к исследованиям, отводят вверх осветительную призму и наносят стеклянной палочкой 1—2 капли анализируемой жидкости на центральную часть нижней, преломляющей призмы, не касаясь ее, затем смыкают призмы.

Снимая показания рефрактометра, обязательно надо фиксировать температуру, при которой проводился анализ, и вносить необходимые поправки. По окончании анализа поверхность призм вытирают.

При исследовании темноокрашенных продуктов или таких, у которых трудно отделить жидкую фазу, навеску массой 5—10 г смешивают в фарфоровой чашке примерно с 4 г кварцевого песка и дистиллированной водой в объеме, равном массе взятой навески. Всю смесь быстро растирают фарфоровым пестиком и небольшое количество этой смеси процеживают через двойной слой марли. При расчете сухих веществ учитывают проведенное разбавление (в 2 раза).

При непрерывном контроле, регистрации и регулировании технологического процесса производства, в первую очередь томатных консервов, используют фотоэлектрические рефрактометры, в которых изменение концентрации раствора меняет границы светотени и одновременно положение подвижного фотоэлемента. Рефрактометр монтируется в вакуум-выпарную установку и по достижении, например, 30%-ного содержания сухих веществ клапан автоматически открывается, и насос откачивает томат-пасту для фасования.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХИХ ВЕЩЕСТВ ПО ПЛОТНОСТИ

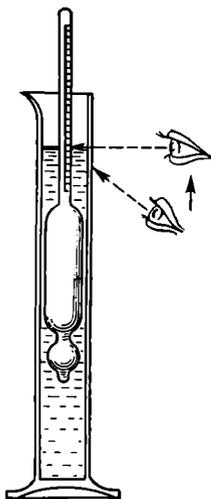
Показатель относительной плотности плодово-ягодных соков и различных экстрактов непосредственно связан с массовой долей сухих веществ в продукте. Об измерении плотности говорится в главе III.

В основу метода положена зависимость между плотностью и содержанием сухих веществ продукта. Плотность может быть определена пикнометром (арбитражный метод) или ареометром.

Анализ начинают с калибровки пикнометра, предварительно тщательно вымытого снаружи и внутри хромовой смесью и дистиллированной водой. Высушенный пикнометр взвешивают с точностью до 0,0001 г, наполняют дистиллированной водой температурой 20 °С немного выше метки, закрывают пробкой и помещают на 30 мин в термостат. После этого, не вынимая пикнометра из термостата, открывают пробку и свернутой в трубочку фильтровальной бумагой устанавливают уровень воды по верхнему краю мениска. Горлышко внутри пикнометра вытирают фильтровальной бумагой, после чего пикнометр закрывают пробкой, вынимают из воды, досуха снаружи вытирают и на тех же весах взвешивают. Взвешивание пикнометра пустого и после наполнения водой повторяют 2—3 раза и находят среднее арифметическое значение. По массе пикнометра, наполненного водой, а затем анализируемой жидкостью, рассчитывают относительную плотность. Затем по таблице зависимости между плотностью и массовой долей сухих веществ по плотности определяют массовую долю сухих веществ.

Приступая к измерению плотности ареометром, необходимо подобрать стеклянный цилиндр, диаметр которого в 2—3 раза

Рис. 26. Определение плотности ареометром



больше утолщенной части ареометра; промыть его хромовой смесью, ополоснуть дистиллированной водой, а затем анализируемой жидкостью. Устанавливается цилиндр на горизонтальной поверхности. Осторожно, чтобы не образовалась пена, по стенке в цилиндр наливают испытуемую жидкость, предварительно доведя ее температуру до 20°C . Совершенно чистый и сухой ареометр осторожно опускают в жидкость, не касаясь стенок цилиндра. Когда ареометр примет устойчивое положение, отсчитывают его показания по нижнему мениску с точностью до 0,001 (рис. 26).

Если анализируемая жидкость интенсивно окрашена, показания ареометра отсчитывают по верхнему мениску, увеличивая полученное значение плотности на 0,0002.

Вопросы для самоконтроля

1. Что понимается под термином «сухие вещества»? Обозначьте роль этого показателя в комплексе показателей качества консервов.
2. Какие существуют стандартные методы определения сухих веществ? Назовите область применения каждого из них.
3. В чем состоит сущность метода определения влаги дистилляцией (отгонкой)?
4. Что лежит в основе рефрактометрического метода определения сухих веществ? Область его применения и источники погрешностей.
5. Охарактеризуйте методы определения сухих веществ по плотности водных растворов (арбитражный и ареометрический).
6. Как можно осуществить высушивание продукта при пониженном давлении?

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОВ

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ

Углеводы в сочетании с органическими кислотами и некоторыми другими веществами обуславливают вкусовые особенности плодов и овощей. Из природных углеводов особое значение имеют усвояемые человеком глюкоза, фруктоза, сахароза, лактоза, крахмал. Большую роль играют пектиновые вещества, гемицеллюлозы, клетчатка.

Увеличение конкретных видов сахаров и их общее количество зависит от вида, степени зрелости, сорта, района произрастания сырья, метеоусловий года. Так, содержание сахаров в лимонах исчисляется несколькими десятками процента, а в винограде 14% и более. Углеводы обычно составляют основную часть сухих веществ плодов и овощей.

При установлении пищевой ценности плодоовощного сырья и готовой продукции количественное определение углеводов бывает весьма важным. Систематическому контролю подвергаются те виды консервированной продукции, которые изготавливаются с добавлением сахарозы и количество сахаров в которой нормируется стандартами (джемы, варенье и др.). Массовая доля общего сахара в варенье должна составлять не менее 62% в стерилизованном и 65% в пастеризованном, в джеме норма общего сахара составляет 62%.

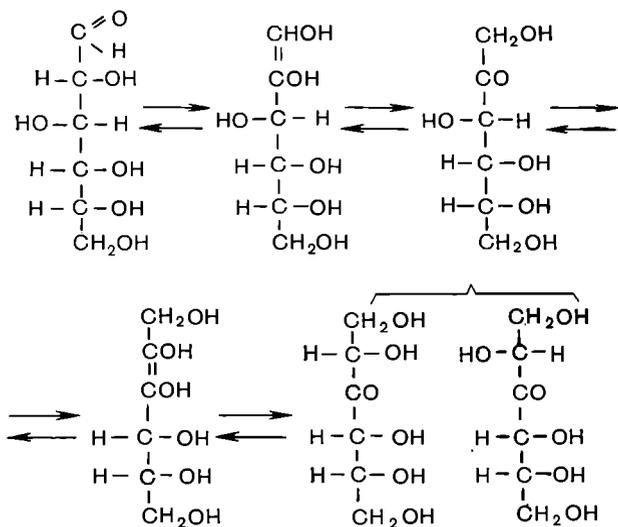
Для общей характеристики пищевых достоинств продукта и в контроле их качества большей частью ограничиваются определением общего количества редуцирующих сахаров (глюкозы и фруктозы), нередуцирующих сахаров (сахарозы), определяют содержание крахмала и редко — клетчатку и пектиновые вещества. Иногда содержание глюкозы и фруктозы определяют раздельно.

Для количественного определения сахаров и других углеводов существует много химических методов, некоторые из них являются экспрессными. В последнее время качественный и количественный состав сахаров устанавливается с помощью различных модификаций хроматографического метода и полярографии.

Определение массовой доли сахарозы может быть проведено поляриметрическим методом, а высокомолекулярных полисахаридов — крахмала, клетчатки, гемицеллюлоз, пектинов и др. — весовыми и объемными методами. Для каждой группы углеводов существуют свои методы.

Химические методы основаны на относительно легкой окисляемости сахаров, имеющих свободные карбонильные группы, в щелочной среде различными окислителями: солями меди, ртути, железа и иодом. Вследствие большой сложности окисления сахаров эти реакции не являются стехиометрическими.

Сложность и многообразие продуктов окисления сахаров связаны прежде всего с тем, что в щелочной среде любой сахар (моноза) легко образует разной стойкости таутомерные формы и изомеры. Например, глюкоза частично превращается в свою энольную форму, которая изомеризуется во фруктозу и далее 3-кетогексозу по следующей схеме:



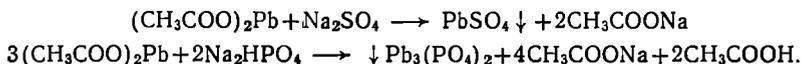
Дальнейшая изомеризация и параллельно идущее окисление сахаров дают десятки различных кислот и других соединений с разным количеством атомов углерода в цепочке. Ход этих многочисленных реакций и количество затраченного окислителя зависят от строения сахара, его концентрации, степени щелочности среды, концентраций других реагентов, продолжительности окисления и других условий проведения анализа. Расчет содержания сахаров в анализируемых продуктах не выводится из химических уравнений, а связан с эмпирически составленными таблицами.

В связи со сложностью химизма окисления сахаров ученые

(Бертран, Макс-Мюллер, Лейн и Эйнон и др.) разработали конкретные условия, тщательное соблюдение которых необходимо для получения воспроизводимых результатов анализа. Эмпирические таблицы, используемые для расчета содержания сахара и составленные для одного метода, непригодны для других.

2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ АНАЛИЗИРУЕМОГО ПРОДУКТА

При определении сахаров из раствора необходимо удалить легко окисляющиеся вещества, способные исказить результаты анализа. К таким веществам относятся белки, полифенолы, пигменты и др. Они удаляются раствором уксуснокислого свинца $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$. При этом надо учитывать необходимость проведения осаждения в условиях нейтральной реакции вытяжки. Щелочная реакция способствует образованию свинцовых сахаров и их частичному окислению, а кислая реакция — некоторому гидролизу сахарозы. После осаждения избыток уксуснокислого свинца удаляют при помощи сульфата или фосфата натрия, образующих нерастворимые соли:



Следует избегать значительного избытка $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, ибо образующийся уксуснокислый натрий CH_3COONa при определении общего количества сахара приведет к понижению концентрации водородных ионов и ошибке анализа.

Интенсивно окрашенные продукты осветляются $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ очень медленно, иногда не полностью, и приходится применять дополнительно адсорбент, например животный уголь.

При осаждении избытка $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ солями фосфата натрия для отстаивания достаточно 10 мин; при осаждении сернокислым натрием в случае мутности раствора жидкость отстаивают в течение 24 ч. Далее проверяют полноту осаждения свинца осторожным добавлением нескольких капель раствора фосфата или сульфата натрия. При помутнении раствора добавляют 8—10 см³ одного из растворов, которым проводили осаждение избытка $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$. Содержимое колбы взбалтывают, дают отстояться осадку и вновь проверяют на полноту осаждения. После проверки полноты осаждения содержимое колбы доводят до метки и после тщательного перемешивания через 1—2 мин фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухую посуду.

Кроме наиболее принятого $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, иногда для осветления вытяжки сахаров применяют основные растворы сульфата меди CuSO_4 (в кондитерских изделиях), сульфата цинка ZnSO_4 (в молочных продуктах) и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (для фруктовых консервов).

По ускоренному методу для осветления применяют раствор гидроксида натрия NaOH (1) и раствор нитрата свинца Pb(NO₃)₂ (2). Навеску анализируемого продукта переносят в мерную колбу на 250 см³, вливают туда же 100 см³ воды, нагревают и затем вносят 3—4 см³ раствора 1. После взбалтывания в колбу добавляют такой же или немного больший объем раствора 2. Если раствор не осветлился, прибавляют еще по 1—2 см³ обоих растворов. Надо следить, чтобы не было избытка щелочи, способствующей окислению сахара. Для удаления избытка свинца к осветленному раствору, нагретому до 60 °С, прибавляют 3—4 см³ насыщенного раствора сульфата натрия Na₂SO₄ и оставляют при такой же температуре на 10 мин на водяной бане, затем охлаждают и доливают до метки водой. При этом образуются крупные кристаллы сульфата свинца PbSO₄, которые легко отфильтровываются. Полученный бесцветный раствор может быть использован для определения массовой доли сахаров любым из химических методов.

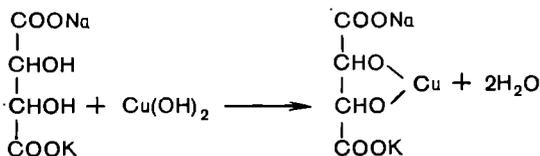
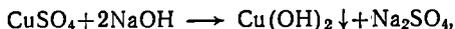
Примечание. Для приготовления свинцового уксуса 300 г уксуснокислого свинца смешивают в колбе с 50 г окиси свинца (глетта) и 50 см³ дистиллированной воды и нагревают на водяной бане, пока смесь не станет однородной и розового оттенка. Далее в колбу при перемешивании добавляют 950 см³ горячей воды, закрывают колбу и оставляют в теплом месте на 12 ч. После этого проводят фильтрацию содержимого. Готовый свинцовый уксус хранят в хорошо закупоренной склянке.

✓ 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДУЦИРУЮЩИХ САХАРОВ

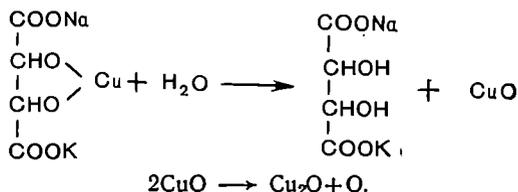
✓ Перманганатный метод

Существуют две модификации перманганатного метода: классический метод Бертрана и стандартизированный для консервной продукции метод Макс-Мюллера. Для каждого метода существует своя таблица, отражающая соотношение между количеством меди и глюкозы.

Реагентом, окисляющим сахар, является оксид меди, получаемый из так называемой фелинговой жидкости, образующейся при смешивании двух растворов: Фелинг 1 и Фелинг 2. При смешивании равных объемов указанных растворов образуется нерастворимое соединение гидроксида меди (II) темно-синего цвета:

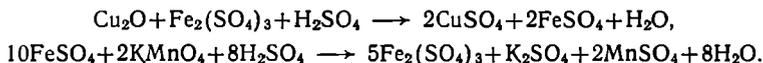


При взаимодействии фелинговой жидкости с редуцирующим сахаром комплексное соединение при нагревании образует оксид меди, который, в свою очередь, выделяет активный кислород, окисляющий редуцирующие сахара:



После окисления сахаров образуются осадок оксида меди (I) красного цвета и продукты окисления сахаров. Раствор над осадком остается синим из-за избытка комплексной соли оксида меди (II).

Оксид меди (I) отфильтровывается и растворяется в кислом растворе железоаммонийных квасцов или сульфата железа (III). При этом образуется эквивалентное меди количество закисного сульфата железа (II) FeSO_4 , массовую долю которого определяют титрованием раствором перманганата калия KMnO_4 в кислой среде:



Для используемого раствора перманганата калия опытным путем устанавливают титр по меди (по навескам щавелевой кислоты или щавелевокислого натрия). Как правило, он составляет 10 мг меди на 1 см³ раствора перманганата калия.

Умножая количество израсходованного раствора на его титр по меди, находят количество меди (мг) в том объеме водной вытяжки, которая была использована для анализа.

Рекомендуется использовать водную вытяжку, содержащую от 0,4 до 0,8% сахара.

Масса навески X устанавливается с учетом ожидаемого количества сахара в исследуемом продукте по формуле

$$X = AV/M, \quad (16)$$

где A — рекомендуемое количество сахара в исследуемой вытяжке, %; V — общий объем вытяжки, см³; M — массовая доля сухих веществ в продукте, определенная рефрактометром, %.

При определении редуцирующих сахаров методом Макс-Мюллера для анализа берут подготовленную осветленную водную вытяжку. В коническую колбу вместимостью 150—200 см³ последовательно вносят пипеткой по 25 см³ раствора Фелинга 1 и Фелинга 2. Эту смесь быстро нагревают до кипения, после чего сразу приливают из пипетки 50 мл подготовленного

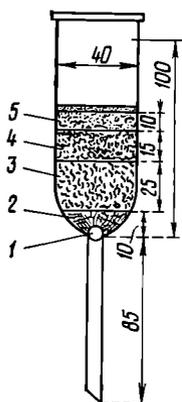


Рис. 27. Фильтр для отделения жидкости при определении сахаров перманганатным методом:

1 — стеклянный шарик; 2 — стеклянная вата; 3—5 — волокнистый асбест с волокнами разной длины

анализа раствора и вновь нагревают до кипения. Кипятят по секундомеру ровно 2 мин. Отсчет времени начинают от появления на поверхности первых пузырьков. Рекомендуемая быстрота и четкость проводимых операций, включая недопущение бурного кипения, связаны с необходимостью сохранения объема и, следовательно, концентрации раствора — одного из важных стандартизованных условий метода. После 2-минутного кипячения, сняв колбу, дают осадку оксида меди (I) отстояться, поставив колбу в наклонном положении в фарфоровую чашку.

Раствор над осадком должен быть синим от избытка фелинговой жидкости. Если раствор обесцветился, что указывает на неполное окисление сахара, необходимо анализ повторить, несколько уменьшив, но точно измерив объем анализируемого фильтра. При этом необходимо добавить в колбу дистиллированную воду в количестве, которое вместе с новым объемом анализируемого раствора составит точно 50 см^3 . Затем готовят колбу Бунзена, снабженную стеклянным или асбестовым фильтром, и осторожно декантируют (сливают не перенося осадок на фильтр) (рис. 27). Над осадком все время должна быть жидкость, предупреждающая возможность окисления Cu_2O кислородом воздуха. С этой целью сразу после сливания остатков раствора на фильтр к осадку оксида меди (I) приливают $5\text{--}10 \text{ см}^3$ предварительно прокипяченной (для удаления кислорода) горячей воды и после повторного оседания оксида меди (I) воду декантируют через фильтр. Операцию промывания, отстаивания и декантации горячей воды повторяют несколько раз до исчезновения у промывной воды голубого цвета.

По окончании промывания жидкость из колбы Бунзена выливают, а колбу тщательно промывают водой. После этого фильтр опять вставляют в колбу, так как на нем может быть некоторое количество оксида меди (I), которое необходимо учесть.

Далее в коническую колбу с осадком оксида меди (I), находящимся под небольшим слоем промывной воды, вливают для растворения осадка небольшими порциями $30\text{--}50 \text{ см}^3$ раствора железоаммонийных квасцов. Оксид меди (I) окисляется, а железо восстанавливается в оксид железа (II).

Полученную светло-зеленую жидкость сливают осторожно по стеклянной палочке на тот же фильтр, предварительно отсоединив насос. При этом растворяются попавшие ранее на фильтр частицы оксида меди (I).

При попадании на фильтр значительных количеств оксида меди (I) поверхность фильтра и жидкость осторожно перемешивают тонкой стеклянной палочкой. После растворения всей Cu_2O коническую колбу и фильтр хорошо промывают дистиллированной водой, причем жидкость из колбы обязательно пропускают через фильтр. При необходимости фильтрацию ускоряют при помощи насоса. Сняв с колбы Бунзена фильтр с пробкой, сразу же титруют FeSO_4 , количество которого эквивалентно количеству осадка Cu_2O , раствором KMnO_4 до исчезающего в течение 30 с слаб розового окрашивания.

Расчитанное после титрования количество меди, как правило, не является целым числом, а содержит доли миллиграмма. Если в таблице не окажется расчитанного количества меди и соответствующего ему количества сахара, то, допуская, что в пределах долей миллиграмма существует прямая пропорциональная зависимость между количеством меди и сахара, для расчета применяют метод разностного интерполирования.

Пример. При определении инвертного сахара получено 85,3 мг меди. По таблице данных для расчета количества сахара по Макс-Мюллеру (см. Приложение) 85 мг меди соответствуют 44,4 мг инвертного сахара, 86 мг меди — 45,0 мг сахара, т. е. табличная разность по сахару 0,6 мг. Из расчета следует, что 0,3 мг меди соответствуют 0,18 мг сахара и, следовательно, 85,3 мг меди соответствуют 44,58 мг инвертного сахара.

Приготовление реактивов. 1. Раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ для осветления — 340 г на 1 дм³ воды.

2. Раствор NaOH — 32 г на 1 дм³ дистиллированной воды.

3. Фелинг 1—69,28 г перекристаллизованного сульфата меди растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 дм³.

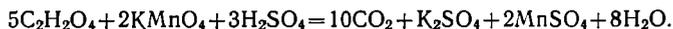
4. Фелинг 2—346 г сегнетовой соли х.ч. растворяют в 400—500 см³ дистиллированной воды (при слабом нагревании) и отдельно готовят раствор 100 г NaOH примерно в 200 см³ воды. Оба раствора смешивают в мерной колбе на 1 дм³ и доводят дистиллированной водой до метки.

5. Фелинг 3 — раствор железоммонийных квасцов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ — к 250 см³ насыщенного при $t = 2-4^\circ\text{C}$ раствора железоммонийных квасцов добавляют 25 см³ концентрированной серной кислоты H_2SO_4 . После перемешивания переносят в мерную колбу на 1 дм³ и при 20°C доводят дистиллированной водой до метки. Этот раствор необходимо проверить на отсутствие солей железа (II), для чего к 20 см³ раствора квасцов добавляют 1—2 капли перманганата калия и следят за окраской. В отсутствие солей железа (II) появившаяся розовая окраска не исчезает. Если окраска исче-

зает, то необходимо раствором KMnO_4 осторожно по каплям окислить железо (II). После образования исчезающей слабо-розовой окраски добавление перманганата калия прекратить.

6. Раствор KMnO_4 — растворяют 5 г KMnO_4 х. ч. в 1 дм³ свежeproкипяченной охлажденной дистиллированной воды. Раствор хранят в темной банке. Через 8—14 дней отстоявшийся раствор KMnO_4 фильтруют через стеклянную вату и вновь переливают в темную посуду; 1 см³ такого раствора должен соответствовать 10 мг меди. Титр раствора и поправочный коэффициент по меди устанавливают при помощи щавелевой кислоты $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ х. ч. (молекулярная масса 126,05), щавелево-кислого аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (молекулярная масса 142,1) или щавелевокислого натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Навески щавелевой кислоты массой 0,2000 г или ее солей массой 0,2500 г взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г и растворяют в конической колбе в 100 см³ дистиллированной воды. Затем добавляют 2 см³ концентрированной серной кислоты, нагревают до температуры 80 °С и горячий раствор титруют приготовленным раствором KMnO_4 до появления исчезающей в течение 30 с розовой окраски. Расчет титра может быть выведен из стехиометрических соотношений между KMnO_4 , щавелевой кислотой, медью и железом:



В методе Макс-Мюллера при расчете результатов анализа в основу берется постоянное значение титра KMnO_4 по меди: 1 см³ — 10 мг меди. Вычисляется поправочный коэффициент к титру раствора KMnO_4 по навеске щавелевой кислоты: 0,2483 г соответствует 25 см³ KMnO_4 .

Поправочный коэффициент K вычисляется по формуле

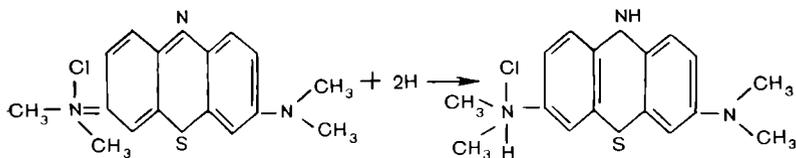
$$K = 25/V, \quad (17)$$

где V — объем пошедшего на титрование раствора KMnO_4 , см³.

Определение редуцирующих сахаров в присутствии метиленового голубого (метод Лейна и Эйнона)

Особенность метода заключается в том, что точный объем фелинговой жидкости (смесь одинаковых объемов растворов Фелинга 1 и Фелинга 2) титруют анализируемым раствором редуцирующих сахаров и момент полного окисления сахаров и восстановления CuO устанавливают при помощи индикатора метиленового синего. Затем по соответствующей таблице находят содержание редуцирующего сахара в миллиграммах в 100 см³ испытуемого раствора. Индикатор — метиленовый синий — является хорошим акцептором водорода, переходя

в кипящем растворе при малейшем избытке сахара и отсутствии CuO в бесцветное лейкосоединение:



Сущность метода заключается в следующем. Анализируемую вытяжку, содержащую 0,20—0,25% редуцирующих сахаров, наливают в бюретку, а в коническую колбу вносят точно отмеренные 10 см³ фелинговой жидкости (по 5 см³ растворов Фелинга I и Фелинга 2, взятых разными пипетками). Из бюретки сливают 15 см³ вытяжки и все содержимое взбалтывают, нагревают до кипения, затем добавляют 5 капель метиленового голубого и, продолжая кипячение, из бюретки с анализируемой вытяжкой титруют кипящее содержимое колбы. Время титрования не должно превышать 4 мин с момента закипания. Испытуемый раствор добавляют по каплям. Титрование заканчивают, когда после нескольких секунд кипения синий цвет раствора исчезает и в бесцветной жидкости остается красный осадок Cu_2O .

По окончании титрования по бюретке отмечают общий объем анализируемой вытяжки, пошедший на реакцию с CuO , образовавшейся в 10 см³ фелинговой жидкости.

В таблице данных для расчета количества сахара по Лейну и Эйнону (см. Приложение) по объему израсходованного анализируемого раствора находят содержание сахара (в мг) в 100 см³ этого раствора. По полученному показателю, зная массу пробы исследуемого продукта, рассчитывают содержание в нем редуцирующих сахаров (в %).

Описанная модификация этого простого, быстрого и дающего хорошую степень точности метода требует выполнения некоторых дополнительных условий:

1. Важно точно выдержать общее время кипячения и титрования, поэтому первое определение сахара считают ориентировочным, ибо точно соблюсти время практически невозможно. Выполняя второе определение, в колбу до нагревания наливают почти все необходимое количество исследуемого раствора, оставляя для дотитровывания не более 1 см³;

2. Табл. 4 составлена для точной концентрации меди в фелинговой жидкости и определенных условий проведения анализа, поэтому устанавливают титр фелинговой жидкости по навеске сахарозы или глюкозы х. ч., которые предварительно выдерживают 3 сут. в эксикаторе.

Пример. Приготовлен раствор, в 100 см³ которого содержится 0,2084 г глюкозы или инвертного сахара. На титрование 10 см³ приготовленной фе-

линговой жидкости израсходовано 24,6 см³ раствора сахара. По табл. 4 объем раствора сахара, пошедшего на восстановление CuO, должен составлять 24,5 см³. Следовательно, коэффициент поправки к раствору Фелинга составит

$$K = 24,5/24,6 = 0,994.$$

Приготовление реактивов. 1. Фелинг 1 — 34,63 г CuSO₄·5H₂O х. ч. растворяют в мерной колбе вместимостью 500 см³.

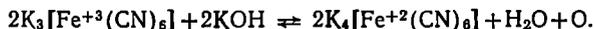
2. Фелинг 2 — 173 г сегнетовой соли х. ч. растворяют в 300—350 см³ дистиллированной воды и фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 см³.

Отдельно в 100 см³ дистиллированной воды растворяют 50 г NaOH выливают этот раствор в мерную колбу с фильтратом соли, перемешивают и доливают дистиллированной водой до метки.

3. Раствор метиленового синего — готовят 1%-ный раствор индикатора на дистиллированной воде и перед использованием отфильтровывают от нерастворившихся частиц.

Феррицианидный метод

Помимо методов окисления редуцирующих сахаров CuO, применяются методы окисления сахаров в щелочной среде солями железа (железосинеродистым калием, или красной кровяной солью). При этом раствор железосинеродистого калия титруют приготовленной вытяжкой, содержащей редуцирующие сахара. Выделение кислорода, окисляющего сахара, и восстановление железосинеродистого калия проходит по следующему уравнению:



Индикатором, свидетельствующим о полном восстановлении красной кровяной соли и окислении сахаров, служит раствор метиленового синего.

Для расчета пользуются формулами, содержащими эмпирические коэффициенты *K*.

Анализ проводится следующим образом. В коническую колбу вместимостью 100 см³ вливают пипеткой 20 см³ раствора K₃[Fe(CN)₆] и 5 см³ раствора NaOH. Туда же добавляют 5—6 капель раствора метиленового синего и нагревают содержимое колбы до кипения. Кипящий раствор осторожно титруют по каплям анализируемым раствором из бюретки. Заканчивают титрование в момент исчезновения окраски метиленового синего и появления слабозеленого окрашивания от присутствия желтой кровяной соли.

Если после остывания в результате действия кислорода воздуха раствор окрасится в синий цвет, его повторно титровать не нужно.

Если концентрация сахаров мала (менее 0,1%), то берут для анализа 5 см³ K₃[Fe(CN)₆] и 2,5 см³ раствора NaOH. Первое титрование считают ориентировочным. При окончательном титровании к смеси реактивов добавляют из бюретки анализируемый раствор на 0,2—0,3 см³ меньше, чем при ориентировочном опыте, затем нагревают на сетке до кипения в течение 0,75—1 мин, кипятят 1 мин, добавляют метиленовый синий и дотитровывают по каплям до исчезновения окраски индикатора. Измерив объем израсходованной на титрование анализируемой вытяжки, рассчитывают содержание редуцирующих сахаров X (в %) по формуле

$$X = K(20,12 + 0,035V)a / (10V), \quad (18)$$

где K — установленная поправка для точно 1%-ного раствора K₃[Fe(CN)₆]; 20,12 и 0,035 — эмпирически установленные коэффициенты; V — объем израсходованного при титровании анализируемого раствора сахаров, см³; a — фактор разведения.

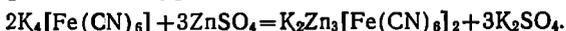
Если было взято 10 см³ раствора красной кровяной соли и 2,5 см³ NaOH, то формула расчета соответственно меняется:

$$X = K(10,06 + 0,0175V)a / (10V). \quad (19)$$

Далее выводится среднее арифметическое из двух параллельных определений. Расхождения между ними не должны превышать 0,5%. Вычисления производят с точностью до 0,1%.

Приготовление реактивов. 1. Раствор K₃[Fe(CN)₆] — 1 г соли растворяют в 100 см³ раствора. Коэффициент поправки K устанавливается иодометрическим методом. Для этого в коническую колбу пипеткой наливают 50 см³ приготовленного раствора K₃[Fe(CN)₆], добавляют 20 см³ 20%-ного раствора иодида калия KI, не содержащего свободного иода, и 20 см³ 20%-ного раствора сульфата цинка ZnSO₄, не содержащего солей железа. Содержимое в закрытой колбе взбалтывают, подкисляют уксусной кислотой и выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия Na₂S₂O₃ (концентрация 0,1 моль/дм³) в присутствии крахмала.

Раствор ZnSO₄ предупреждает обратимость реакции восстановления K₃[Fe(CN)₆] в K₄[Fe(CN)₆], переводя в осадок K₄[Fe(CN)₆] согласно уравнению



Поправочный коэффициент K рассчитывается по формуле

$$K = V \cdot 0,03291 / 0,5, \quad (20)$$

где V — объем раствора Na₂S₂O₃, пошедшего на титрование, см³; 0,03291 — количество красной кровяной соли, эквивалентное 1 см³ раствора Na₂S₂O₃ молярной концентрацией 0,1 моль/дм³, г; 0,5 — количество K₃[Fe(CN)₆] в 50 см³ раствора, г.

Концентрация раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ при хранении в закрытой склянке из темного стекла длительное время не меняется.

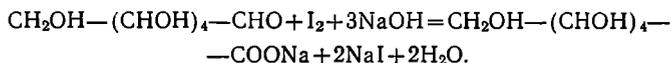
2. Раствор $NaOH$ — готовят 45%-ный раствор и оставляют на 10 дней. Из оставшегося раствора готовят точно 10%-ный раствор (2,5 моль/дм³), рассчитав необходимое разбавление.

Целесообразно модифицировать метод, используя, как и для установления коэффициента раствора $K_3[Fe(CN)_6]$, раствор $ZnSO_4$ для предупреждения окисления желтой кровяной соли.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ ИОДОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Существуют иодометрические методы определения глюкозы.

Один из методов основан на окислении в щелочной среде иодом только альдоз в присутствии кетоз, а именно глюкозы в присутствии фруктозы. При точном соблюдении условий это окисление проходит в стехиометрических отношениях с получением из глюкозы одноосновной глюконовой кислоты. Реакция протекает по уравнению



Для протекания реакции в нужном направлении необходимо соблюдение соотношений компонентов — глюкозы, иода и щелочи. Иода должно быть по массе в 2—3 раза больше, чем требуется на окисление глюкозы. Щелочи должно быть в 1,5 раза больше по объему, чем раствора иода, чтобы прошла реакция нейтрализации образовавшейся глюконовой кислоты. Вместе с тем избыток щелочи может способствовать дальнейшему окислению глюконовой кислоты в двухосновную сахарную и частично может окисляться фруктоза.

Несколько повышенный расход иода и завышенные результаты анализа бывают вследствие окисления иодом других редуцирующих веществ анализируемого продукта.

Метод заключается в следующем. В коническую колбу пипеткой отбирают 10—20 см³ подготовленного анализируемого раствора, содержащего не более 0,1 г глюкозы. К нему добавляют 25 см³ раствора иода молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ и через 2—3 мин при энергичном помешивании осторожно (лучше по каплям) приливают 35 см³ раствора $NaOH$ (0,1 моль/дм³). Колбу закрывают пробкой и оставляют в темном месте на 20 мин.

По истечении указанного времени содержимое колбы подкисляют разбавленной H_2SO_4 до слабокислой реакции (можно для этого прибавить 5 см³ серной кислоты концентрацией 1 моль/дм³), а непрореагировавший иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ концентрацией 0,1 моль/дм³.

добавляя в конце титрования в качестве индикатора раствор крахмала.

Для установления количества иода, затраченного на окисление глюкозы, из 25 см³ добавленного раствора иода вычитают эквивалентный иоду объем израсходованного раствора Na₂S₂O₃. Рассчитывают содержание глюкозы в анализируемом растворе исходя из того, что 1 см³ раствора иода концентрацией 0,1 моль/дм³ окисляет 0,009 г глюкозы.

Целесообразно поставить контрольный опыт и вместо анализируемого раствора взять такой же объем дистиллированной воды. Полученный результат учитывают в расчете, взяв не объем иода, а полученное в этом опыте количество раствора Na₂S₂O₃.

Зная общее содержание редуцирующих сахаров (смесь глюкозы и фруктозы) в анализируемом продукте и вычтя содержание глюкозы, по разности можно узнать содержание фруктозы. Этим методом можно определять также содержание галактозы и мальтозы.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРУКТОЗЫ

Количество фруктозы в анализируемом растворе можно установить прямым методом. Для этого глюкозу окисляют иодометрически и содержание фруктозы определяют перманганатным методом.

Для определения фруктозы в присутствии глюкозы пользуются специальными методами. Так, четкую цветную реакцию с фруктозой дает дифениламин C₆H₅—NH—C₆H₅ в смеси с H₂SO₄. Появление синей окраски, интенсивность которой прямо пропорциональна количеству фруктозы, дает возможность использовать колориметрический метод. Присутствие сахарозы понижает точность анализа. Нагревание и кислая среда частично гидролизуют сахарозу и образуют добавочное количество фруктозы.

Из колориметрических методов определения фруктозы приведем метод с использованием фотоэлектродетектора (ФЭК). Он основан на свойстве фруктозы и других кетоз образовывать в кислой среде окрашенный раствор с резорцином C₆H₄(ОН)₂. Под действием сильных кислот фруктоза превращается в оксиметилфурфурол, а последний конденсируется с резорцином и образует продукт красного цвета.

Для анализа готовят осветленную вытяжку, содержащую 2—8 мг фруктозы в 100 см³. Для одного испытания берут две пробирки. В первую отмеряют пипеткой 5 см³ анализируемой вытяжки, 5 см³ спиртового раствора резорцина и 15 см³ 30%-ной соляной кислоты; во вторую — 5 см³ дистиллированной воды и так же, как и в первую, раствор резорцина и HCl.

Содержимое каждой пробирки перемешивают и помещают на 20 мин в водяную баню с температурой 80 °С. После охлаждения до комнатной температуры определяют интенсивность окраски на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром ($\lambda=540$ нм). Вторую пробирку используют как эталон для сравнения.

Расчет производят по калибровочному графику. Погрешность метода составляет $\pm 5\%$.

Приготовление реактивов. 1. Спиртовой раствор резорцина — 1 г резорцина растворяют в 10 см³ 95%-ного этанола ректификованного.

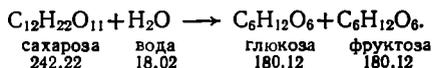
2. Раствор HCl — к 5 объемам концентрированной HCl ($\rho=1190$ кг/м³) приливают 1 объем дистиллированной воды. При смешивании реактивов 1 и 2 окраска появляться не должна.

3. Стандартный раствор фруктозы — 100 мг фруктозы растворяют в 100 см³ насыщенного водного раствора бензойной кислоты. Полученный раствор хранят в холодильнике и из него готовят рабочие растворы для построения калибровочного графика.

В результатах анализа наблюдаются значительные погрешности, когда количество альдоз в 4—10 раз и больше превышает содержание фруктозы.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО КОЛИЧЕСТВА САХАРА И САХАРОЗЫ

В консервной продукции общее количество сахара выражается суммой редуцирующих сахаров и сахарозы или общим количеством редуцирующих сахаров, бывших в продукте до инверсии и полученных после гидролиза сахарозы. Этот показатель иногда называют «общий сахар», а в других случаях неверно «инвертный сахар». Неверно потому, что инвертный сахар — это сумма строго одинаковых количеств глюкозы и фруктозы, получаемых по уравнению



Сахароза является основным нередуцируемым сахаром в консервах и определение ее содержания необходимо.

Для определения сахарозы в подготовленном фильтрате устанавливается одним из описанных методов общее содержание редуцирующих сахаров (глюкоза + фруктоза). Затем в определенном объеме этого же раствора проводят гидролиз (инверсию) сахарозы, после чего находят суммарное содержание редуцирующих сахаров. Разность между последним показателем и предыдущим дает содержание именно инвертного сахара, полученного после гидролиза сахарозы. Из приведенного уравне-

ния инверсии получается, что 1 г инвертного сахара образуется из 0,95 г сахарозы. Поэтому, умножая рассчитанное количество инвертного сахара на коэффициент 0,95, получаем содержание сахарозы в анализируемом растворе (в продукте).

Гидролиз сахарозы можно осуществить различными способами, при которых другие полисахариды продукта остаются неизменными и гидролизу не подвергаются. Приведем стандартный метод.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ отбирают пипеткой 50 см³ анализируемой вытяжки, к ней добавляют 5 см³ концентрированной HCl и выдерживают полученную смесь 8 мин при температуре 68—70 °С (на водяной бане). Закончив процесс инверсии сахарозы, охлажденный до 20 °С раствор нейтрализуют 20%-ным раствором NaOH, установив по лакмусовой бумажке нейтральность раствора, и дистиллированной водой доводят до метки.

Быстрое охлаждение и нейтрализация очень кислой среды предупреждают возможность расщепления фруктозы. Общее количество сахара находят тем же методом, который использовали для определения массовой доли редуцирующих сахаров до инверсии.

При анализе раствора после инверсии и расчете количества сахарозы надо учитывать, что объем первоначальной вытяжки продукта был вдвое разбавлен.

Содержание сахарозы X рассчитывается по формуле

$$X = (a_{\text{общ}} - a_{\text{ред}})0,95, \quad (21)$$

где $a_{\text{общ}}$ — общее количество сахара, %; $a_{\text{ред}}$ — количество редуцирующих сахаров, %.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ САХАРОВ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Среди электрохимических методов в контроле консервного производства за последние десятилетия заметное место занял полярографический метод. Он несложен, характеризуется быстротой и точностью результатов. Данный метод используют для определения сахаров в плодово-ягодной консервной продукции.

Теоретические основы этого метода и важнейшие типы полярографов приведены в главе III.

Определение фруктозы основано на свойстве ее карбонильной группы восстанавливаться при электролизе в насыщенном растворе гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Из подготовленной средней пробы консервов отвешивают с точностью до 0,01 г навеску массой 5—10 г в зависимости от содержания сахара. Навеску без потерь переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ при помощи теплой дистиллированной воды. Органические кислоты продукта нейтрализуют по лакмусу добавлением

небольшими порциями порошкообразного х. ч. $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Колбу с содержимым выдерживают на водяной бане при температуре 80°C в течение 15 мин при частом взбалтывании, охлаждают до комнатной температуры, добавляют дистиллированную воду до метки, перемешивают и фильтруют. В этом фильтрате определяют содержание фруктозы до и после инверсии.

Отбирают в две мерные колбы вместимостью 50 см^3 пипеткой по $1\text{—}5\text{ см}^3$ фильтрата. В одну из них добавляют 1 см^3 $0,1\text{—}1,0\%$ -ного раствора фруктозы х. ч. и содержимое обеих колб доводят до метки насыщенным раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (фон). После перемешивания содержимое колб последовательно подвергают полярографированию, перенося раствор в электролизер. Оба полярографирования проводят в одинаковых условиях, начиная при напряжении $1,2\text{—}2,0\text{ В}$ и при напряжении на потенциометре 4 В и чувствительности зеркального гальванометра $1/500\text{—}1/2000$, подобранной визуально.

На полярограммах определяют принятым методом высоты диффузионных волн фруктозы при первом и втором измерениях.

Фруктозу X (в %) в продукте определяют по формуле

$$X_{\phi} = \frac{100C_c V_c H_1 V_1 V_0}{(V_2 H_2 - H_1 V_1) m V} , \quad (22)$$

где C_c — концентрация стандартного раствора фруктозы, $\text{г}/\text{см}^3$; V_c — объем добавляемого стандартного раствора фруктозы, см^3 ; H_1, H_2 — высота волны, полученной соответственно при первом и втором полярографировании, мм ; V_1 — объем раствора, подготовленного для первого полярографирования (фон + испытуемый раствор), см^3 ; V_0 — общий объем вытяжки, приготовленной из взятой навески в мерной колбе, см^3 ; V — объем вытяжки, взятой из объема V_0 для приготовления полярографируемого раствора, см^3 ; V_2 — объем раствора, подготовленного для второго полярографирования (анализируемый раствор + стандартный раствор фруктозы + фон), см^3 ; m — масса навески продукта, г .

Для определения сахарозы проводят полярографирование инвертированной вытяжки и получают результаты с учетом дополнительного разведения. Разность между вторым и первым количеством фруктозы дает количество образовавшейся при инверсии сахарозы. Содержание сахарозы в продукте X вычисляют по формуле (21).

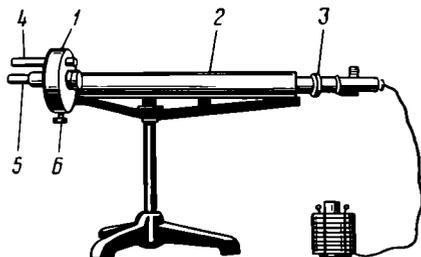
84. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Некоторые химические соединения в твердом, жидком и растворенном состоянии обладают способностью вращать плоскость поляризации проходящего поляризованного луча. У органических соединений эта способность связана с наличием в их молекулах асимметрических атомов углерода.

Теоретические основы поляриметрии и целесообразность применения поляриметров при определении сахаров в пищевых продуктах даны в главе III.

Рис. 28. Поляриметр:

1 — узел измерительной головки; 2 — камера для поляриметрических кювет; 3 — оправа с поляризатором; 4 — лупа для отсчета показаний; 5 — зрительная труба; 6 — рукоятка для перемещения кварцевого клина и связанной с ним шкалы



Рассмотрим определение глюкозы в плодово-ягодных консервах с помощью поляриметра (рис. 28).

Берется 40—50 г продукта и количественно переносится в мерную колбу вместимостью 200 см³ дистиллированной водой, где нейтразуется (по лакмусу) добавлением карбоната натрия. При этом необходимо следить за тем, чтобы после нейтрализации раствор не стал щелочным, ибо щелочь вызывает процесс изомеризации и другие превращения сахаров. Далее раствор осветляют (см. главу V, § 2).

Раствор для поляризации должен быть чистым и прозрачным. Самые незначительные количества мути ухудшают четкость поляризации.

Для анализа необходимо приготовить две мерные колбы вместимостью по 50 см³. В одну из них помещают 17—18 г бисульфита натрия NaHSO₃, после чего в обе колбы вносят по 20—25 см³ полученной вытяжки и дистиллированной водой при температуре 20 °С доводят объем содержимого до метки. Бисульфит натрия химически связывается глюкозой (альдозой).

Оба раствора поляризуют после 30 мин отстоя. Проводят не менее 10 отсчетов.

Содержание глюкозы G_n находят по формуле (в градусах круговой шкалы)

$$G_n = P_1 - P_2, \quad (23)$$

где P_1 , P_2 — показания прибора для раствора соответственно без и с бисульфитом натрия.

Массовую долю глюкозы X_r в исследуемой навеске определяют по формуле

$$X_r = 100 \cdot G_n / ([G_n]_{D^{20}} l), \quad (24)$$

где $[G_n]_{D^{20}}$ — удельное вращение глюкозы при 20 °С, равное 52,5°; l — длина поляриметрической трубки, дм.

Точность метода 1%.

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАХМАЛА

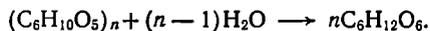
Растительный крахмал является продуктом неоднородным, состоящим почти всегда из двух химических компонентов — амилопектина и амилозы. Он находится в растениях в виде зе-

рен. Составные части крахмала в разных его видах отличаются по строению, растворимости, молекулярной массе и другим свойствам, но оба являются полимерами.

Гидролиз крахмала проводят в кислой среде при нагревании или с помощью ферментов. Конечным продуктом при этом является глюкоза, а ферментный препарат для получения глюкозы должен содержать два фермента — амилазу и мальтазу.

Для количественного определения крахмала в пищевых продуктах существуют различные методы, но все они недостаточно точны и занимают много времени. К ним относятся прямые весовые методы осаждения (уксусной кислотой, этиловым спиртом); колориметрические (по интенсивности окраски с иодом) и ряд других, главным образом основанных на гидролизе крахмала до глюкозы и определении ее количества.

Определение крахмала можно осуществить также косвенным способом, при котором в анализируемом продукте находят общее количество сахаров (в пересчете на глюкозу) до гидролиза крахмала и после него. Разница между вторым и первым показателями дает количество глюкозы, полученной при гидролизе крахмала. Гидролиз крахмала идет по уравнению



Коэффициент пересчета глюкозы на крахмал 0,9.

Прямой метод определения крахмала не требует установления общего количества сахаров; все сахара (глюкоза, фруктоза и сахароза) растворяются в холодной воде, которой тщательно обрабатывается навеска продукта. Полученный раствор отфильтровывается от нерастворяющихся в холодной воде других составных частей продукта, главным образом крахмала и других полисахаридов. Гидролиз проводится в мягких условиях, при которых клетчатка в связи с высокой стойкостью остается без изменений. Применение для гидролиза крахмала фермента амилазы дает некоторые преимущества в связи со специфичностью и избирательностью его действия на крахмал, не затрагивающей гемицеллюлоз и других полиоз. Однако амилаза заканчивает свое действие образованием мальтозы и частично декстринов. Мальтоза не всегда имеется в препарате. В таких случаях приходится гидролиз до глюкозы завершать нагреванием с кислотами.

После гидролиза крахмала глюкоза окисляется медью. Количество глюкозы устанавливают иодометрическим методом по оставшейся в растворе меди.

Отобранную для анализа пробу консервов (чаще всего мясных) после двукратного измельчения и тщательного перемешивания помещают в банку с плотной крышкой.

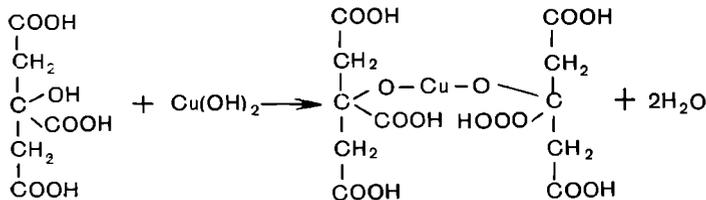
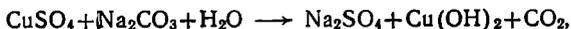
Навеску массой 25 г (или меньше, если ориентировочное содержание крахмала в пробе больше 1 г), взвешенную с точ-

ностью до 0,1 г, помещают в химический стакан вместимостью 500—600 см³. Туда же при помешивании добавляют 300 см³ горячего спиртового 8—10%-ного раствора КОН, прикрывают и на кипящей водяной бане нагревают в течение 1 ч для расщепления и растворения всех составных частей навески, кроме крахмала. Затем раствор центрифугируют или фильтруют и промывают крахмал на фильтре горячим 80%-ным (13,71 моль/дм³) раствором этилового спирта, пользуясь стеклянной палочкой с резиновым наконечником. После этого сразу же фильтр с осадком помещают над стаканом вместимостью 250 см³, палочкой с резиновым наконечником пробивают на фильтре отверстие и крахмал полностью смывают в стакан при помощи 100 см³ горячего раствора НСl (1 моль/дм³). Стакан накрывают и помещают на 2,5 ч в кипящую водяную баню, периодически помешивая содержимое. После охлаждения гидролизат в стакане нейтрализуют при помощи 30%-ного раствора NaOH, добавляя его осторожно по каплям и контролируя при помощи рН-метра, чтобы рН не был выше 6,5.

Нейтрализованный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³ при помощи дистиллированной воды и для осаждения белков добавляют в колбу 3 см³ раствора K₄[Fe(CN)₆], перемешивают и еще 3 см³ (CH₃COO)₂Zn, затем доводят раствор до метки. Полученный раствор сразу фильтруют через складчатый фильтр и фильтрат нейтрализуют раствором NaOH. В качестве индикатора используют бромтимоловый синий. После этого определяют содержание глюкозы в полученном растворе.

Как и во многих других методах, глюкоза окисляется оксидом меди. Комплексообразующим реагентом вместо сегнетовой соли является трехосновная лимонная кислота, имеющая одну спиртовую группу, а щелочную среду создает карбонат натрия (Na₂CO₃).

Комплексное соединение меди с лимонной кислотой в щелочной среде аналогично фелинговой жидкости при нагревании и наличии редуцирующих сахаров образует оксид меди, окисляющий сахара (в нашем случае глюкозу):



5. Данные для расчета количества крахмала

Количество раствора тиосульфата, см ³	Содержание крахмала, мг	Количество раствора тиосульфата, см ³	Содержание крахмала, мг	Количество раствора тиосульфата, см ³	Содержание крахмала, мг
1	2,8	6	17,1	11	32,3
2	5,6	7	20,1	12	35,4
3	8,4	8	23,1	13	38,6
4	11,3	9	26,1	14	41,8
5	14,2	10	29,2	15	45,0

Избыток оксида меди, находящийся в комплексе, определяется иодометрически на основе следующей реакции:



В этой окислительно-восстановительной реакции количество выделившегося иода эквивалентно количеству оставшегося после окисления сахара оксида меди.

Из нейтрализованного фильтра берут и разбавляют до определенного объема такое его количество, чтобы после разбавления в 25 см³ содержалось 40—50 мг глюкозы, но не более 60 мг. (Если содержание крахмала и глюкозы неизвестно, необходимо ставить пробный анализ.) Приступая к анализу, 25 см³ анализируемого раствора переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и добавляют 25 см³ медного окислительного реактива, состоящего из растворов А, Б, В, ставят на асбестовую проволочную сетку, нагревают и примерно за 2 мин доводят жидкость до кипения. Кипятят еще 10 мин и быстро охлаждают жидкость до комнатной температуры, после чего доводят водой до метки. Затем отбирают в коническую колбу 25 см³ ярко-синего раствора, не затрагивая осадка оксида меди (I), добавляют 30 см³ свежеприготовленного 10%-ного раствора KI и 25 см³ 25%-ного раствора HCl (7,71 моль/дм³). Выделившийся в процессе реакции иод оттитровывают раствором Na₂S₂O₃ (0,1 моль/дм³).

Одновременно проводят контрольный опыт в таких же условиях, но вместо 25 см³ анализируемого раствора берут 25 см³ дистиллированной воды.

Разность объемов Na₂S₂O₃, пошедшего на контрольный и рабочий опыты, эквивалентна количеству оксида меди, пошедшего на окисление глюкозы. Умножив полученную разность на 4 (поскольку из 100 см³ взято 25 см³), по табл. 5 находят содержание крахмала (в мг) в 25 см³ гидролизата.

Массовую долю крахмала X (в %) рассчитывают по формуле

$$X_k = 100AV_1V_3/(1000mV_2), \quad (25)$$

где A — количество крахмала по табл. 5, мг; V_1 — общий объем гидролизата (200 см³); V_3 — объем раствора после окисления глюкозы (100 см³); m — масса навески, г; V_2 — объем гидролизата для окисления глюкозы (25 см³).

Приготовление реактивов. 1. Растворы для осаждения белков:

раствор желтой кровяной соли — 106 г $K_4[Fe(CN)_6]$ растворяют в 1 л дистиллированной воды;

раствор цинка уксуснокислого — 200 г $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в воде, добавляют 30 см³ ледяной уксусной кислоты и доводят водой до 1 л.

2. Растворы для окисления сахаров:

A — 25 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в 100 см³ дистиллированной воды;

Б — 144 г Na_2CO_3 безводного растворяют в 300—400 см³ воды при температуре 50 °С;

В — 50 г лимонной кислоты растворяют в 50 см³ воды.

Растворы **A** и **Б** соединяют и перемешивают до образования диоксида углерода. К полученной смеси добавляют раствор **В** и оставляют смесь для охлаждения при комнатной температуре. Затем объем доводят дистиллированной водой до 1 дм³ и через 24 ч фильтруют. После 50-кратного разбавления дистиллированной водой рН раствора должен составлять $10 \pm 0,1$.

3. Бромтимоловый синий 1%-ный спиртовой раствор.

4. Спиртовой раствор КОН — 50 г КОН растворяют в 800 см³ этилового спирта и доводят спиртом до 1 дм³.

Из других методов заслуживает внимания **основанный на свойстве крахмала в определенных условиях окисляться бихроматом калия.**

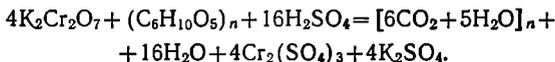
В нем используется способность крахмала растворяться в насыщенном растворе $CaCl_2$, после чего его осаждают иодом. Для этого берут навеску продукта массой до 1 г (взвешивается на аналитических весах с точностью до 0,0002 г), помещают в химический стакан или центрифужную пробирку, доливают до 10 см³ 60%-ным этиловым спиртом и перемешивают.

Осадок отделяют центрифугированием в течение 5—10 мин при скорости 2500 об/мин или фильтрованием и переносят в стакан вместимостью 100 см³. Затем содержимое стакана заливают 15—20 см³ 50%-ного раствора $CaCl_2$, кипятят в течение 10—20 мин, охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят до метки тем же раствором $CaCl_2$, перемешивают и фильтруют. Из фильтрата пипеткой отбирают 10—25 см³ в стакан и приливают по каплям раствор иода концентрацией 0,1 моль/дм³. Находящийся в растворе крахмал коагулирует в виде соединения, содержащего 14—16% иода. Полученную жидкость отделяют от осадка фильтрованием через бумажный фильтр, а осадок на фильтре дважды промывают 10 см³ 60%-ного раствора этилового спирта. Оса-

док крахмала переносят в стакан с дистиллированной водой и кипятят до полного растворения и обесцвечивания раствора.

Полученный бесцветный раствор переливают в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают и фильтруют. Затем из мерной колбы пипеткой отбирают 10 см³ смеси в коническую колбу вместимостью 250 см³ и добавляют по каплям смесь, состоящую из двух частей раствора K₂Cr₂O₇ концентрацией 0,2 моль/дм³ и шести частей концентрированной H₂SO₄ (ρ = 1840 кг/м³) до получения оливковой окраски, не переходящей в течение 1 мин в зеленый цвет.

Крахмал окисляется бихроматом калия при высоких концентрациях H₂SO₄:



Если окраска раствора станет ярко-зеленой, то надо прибавить дополнительно немного хромовокислотной смеси. Окрашенный раствор оставляют на 15 мин, охлаждают и разбавляют 20-кратным по объему количеством воды (по отношению к объему прибавленной H₂SO₄). Общий объем составит 100—150 см³.

Далее в полученный раствор вносят 0,2 г иодида калия, колбу закрывают пробкой и оставляют на 2 мин. Выделившийся иод оттитровывают раствором Na₂S₂O₃ (0,1 моль/дм³), добавляя в конце титрования несколько капель 1%-ного раствора крахмала:



Параллельно ставят контрольный опыт, в котором учитывается весь добавленный бихромат калия.

1 см³ раствора K₂Cr₂O₇ (0,1 моль/дм³) соответствует 0,00675 г крахмала.

Расчет проводят по формуле

$$X = 100(V_k - V_p) K \cdot 0,00675 V_o V / (V_2 V_1 m), \quad (26)$$

где V_к, V_р — объем Na₂S₂O₃ соответственно в контрольном и рабочем опытах, см³; K — поправочный коэффициент раствора Na₂S₂O₃; V_о — общий объем вытяжки (50 см³); V — объем вытяжки, приготовленной из крахмала после осаждения его раствором иода (50 см³); V₂ — объем анализируемого раствора, взятый для окисления бихроматом калия, см³; V₁ — объем вытяжки, взятый для осаждения крахмала раствором иода, см³; m — масса навески, г.

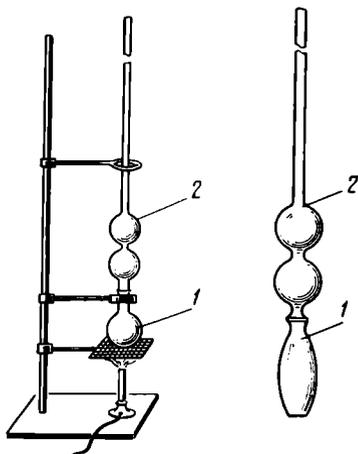
Вычисления производят с погрешностью не более 0,1%.

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КЛЕТЧАТКИ (ЦЕЛЛЮЛОЗЫ)

Клетчатка содержится во всех плодовоовощных культурах: в одних — в небольших количествах (0,2—0,3%), в других — в значительных — от долей процента до нескольких процентов.

Рис. 29. Установка для определения клетчатки:

1 — колба; 2 — шаровидные образования.



Клетчатка — это самый устойчивый углевод, практически не растворяющийся и не окисляющийся.

Методы определения содержания клетчатки основаны на обработке образцов продукта сильными кислотами, щелочными, окислительными и другими реагентами, переводящими в растворимое состояние большую часть химических составных частей продукта и оставляющие без изменения одну лишь клетчатку. Затем ее отделяют, высушивают и взвешивают.

Имеющиеся методы позволяют определять количество клетчатки вместе с примесями других полисахаридов (гемицеллюлоз, пентозанов, гексозанов), а также лигнина. В примеси могут также присутствовать минеральные и азотистые вещества. Углеводы — спутники клетчатки — легче гидролизуются, их мономеры растворяются, а лигнин (производное метоксилированных фенолов) не изменяется даже в жестких условиях расщепления клетчатки. Такая клетчатка называется сырой.

При необходимости применяют более точную модификацию и определяют золу (иногда и азотистые вещества), вычитая ее массу из массы высушенной сырой клетчатки.

Имеются также методы, основанные на создании в кислой среде условий для гидролиза клетчатки с образованием при этом только глюкозы. Один из таких методов описан ниже (модификация Коган).

В лабораторной практике наиболее часто применяется метод прямого весового определения клетчатки, когда все сложные соединения гидролизуются, окисляются и растворяются, а клетчатка остается без изменений. Ее отфильтровывают, высушивают и взвешивают.

Для проведения анализа берут 1 г измельченного продукта, помещают в колбу вместимостью 75 см³ с несколько оттянутым доньшком (рис. 29). Колба имеет притертую пробку, соединенную с воздушным холодильником двумя шаровидными образованиями. Общая длина установки 60—70 см.

В колбу вливают 16,5 см³ кислотной смеси, состоящей из 15 см³ 80%-ной уксусной и 1,5 см³ азотной кислот ($\rho = 1140 \text{ кг/м}^3$). Смесь вливают осторожно, не взбалтывая содер-

жимое, при этом смывают приставшие к стенке колбы частицы навески.

Иногда для лучшего растворения продуктов окислительного и гидролитического расщепления сопутствующих клетчатке веществ применяют в определенных соотношениях смесь трех кислот: азотной, уксусной и трихлоруксусной. Считается, что трихлоруксусная кислота способствует удалению постоянного спутника клетчатки — лигнина.

Соотношение кислотной смеси и продукта (в расчете на сухую массу) должно быть 1 : 17. Колбу закрывают обратным холодильником и кипятят 25—30 мин.

Нагревание колбы производят на металлической сетке, покрытой асбестом с отверстием посередине.

При анализе овощей, обладающих высокой влажностью, навеска образца для подсушивания погружается на 1,5—2 ч в кипящую водяную баню, причем уровень воды должен быть несколько выше уровня продукта в колбе. Затем в колбу добавляют 16,5 см³ кислотной смеси и далее нагревают, как указывалось выше.

По окончании кипячения смесь в горячем виде фильтруют через фильтр со стеклянным пористым дном (Нутча) или тигель с асбестовым фильтром (Гуча). При отсутствии указанных фильтров можно воспользоваться беззольными фильтрами, обработанными кислотной смесью.

Бумажные фильтры по одному помещаются на воронки и наполняются горячей кислотной смесью. После полного стекания последней фильтры отмывают горячей дистиллированной водой до полного исчезновения запаха уксусной кислоты, смачивают 1—2 см³ этилового спирта и после полного стекания спирта заполняют до краев этиловым эфиром. Фильтры подсушивают на воронках при 60—70 °С в течение 15—20 мин и сушат до постоянной массы при 100—105 °С в бюксах. Фильтры должны быть приготовлены заранее.

Когда жидкость полностью стечет с фильтра, колбу ополаскивают 3—4 раза горячей дистиллированной водой, перенося при этом клетчатку на фильтр, и промывают до исчезновения запаха уксусной кислоты. Затем фильтр обрабатывают этанолом, эфиром и сушат до постоянной массы, как описано выше.

Описываемая модификация весового метода предложена Ермаковым.

В колбу вместимостью 200—250 см³ помещают около 3 г (с точностью до 0,001 г) измельченного растительного продукта. При содержании клетчатки больше 10% навеску берут в количестве 1—2 г. Туда же приливают 30—50 см³ смеси этилового спирта и азотной кислоты HNO₃ ($\rho = 1400$ кг/м³) в соотношении 4 : 1. Колбу соединяют с обратным холодильником и ставят на 1 ч на кипящую водяную баню. После нагревания и отстаи-

вания коричнево-желтый раствор фильтруют при отсасывании с помощью вакуума через стеклянный фильтр. До употребления фильтр должен быть высушен и взвешен. Фильтрацию проводят осторожно, следя за тем, чтобы на фильтре оставался слой жидкости.

При анализе продуктов, богатых белками или другими веществами, сопутствующими клетчатке, целесообразно, оставив осадок в колбе, вторично добавить смесь спирта и кислоты и повторить нагревание в тех же условиях еще 30 мин. После вторичной декантации осадок промывают небольшими количествами этилового спирта через тот же фильтр.

В колбу к промытому осадку прибавляют 50 см³ 1,25%-ного спиртового раствора NaOH или KOH и смесь кипятят на песчаной бане или плитке в течение 1 ч.

Щелочной раствор с осадком переносят на тот же стеклянный фильтр и при отсасывании осадок клетчатки промывают 2 раза горячей дистиллированной водой по 10 см³. Заканчивают промывание клетчатки спиртом (1—2 раза). Стеклянный фильтр с клетчаткой сушат до постоянной массы при 105 °С.

Количество клетчатки определяется по разности массы фильтра с клетчаткой и пустого.

Существуют методы определения клетчатки после ее кислотного гидролиза (Кизеля и Смигановского).

Первый этап гидролиза заключается в том, чтобы перевести продукты расщепления всех углеводов, кроме клетчатки, в раствор. Для этого 5 г анализируемого продукта подвергают гидролизу в 150 см³ 2%-ного раствора HCl в колбе с обратным холодильником в течение 5 ч (для некоторых продуктов достаточно 3 ч). Фильтрование производят через тигель с асбестовым или стеклянным фильтром. Осадок на фильтре тщательно промывают дистиллированной водой и подсушивают до воздушно-сухого состояния при температуре не выше 50 °С. Более высокая температура может помешать последующей операции пропитывания клетчатки серной кислотой и отразиться на степени точности анализа.

Высушенный осадок вместе с тиглем возвращают в колбу и заливают десятью объемами 80%-ной серной кислоты и оставляют на 2,5 ч при комнатной температуре.

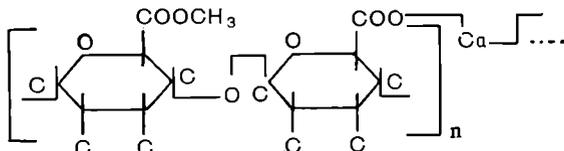
Для лучшего смачивания и пропитывания клетчатки серной кислотой следует периодически проводить помешивание стеклянной палочкой. При этом необходимо следить, чтобы кислота была на фильтре для растворения осадка. После 2,5 ч настаивания с кислотой в колбу добавляют холодную дистиллированную воду из расчета 15 частей воды на 1 часть кислоты и ставят на 5 ч с обратным холодильником на кипящую водяную баню.

Охлажденный до комнатной температуры гидролизат, содержащий глюкозу, фильтруют в мерную колбу. Фильтр несколько

раз промывают водой и объем в колбе доводят до метки. Гидролизат нейтрализуют сухой содой и определяют содержание глюкозы одним из описанных методов. Количество клетчатки, как и крахмала, находят умножением на 0,9.

11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Пектиновые вещества являются кальциевыми и магниевыми солями полимеров частично метоксилированной галактуроновой кислоты:



В разных видах сырья и готовой продукции количество остатков галактуроновой кислоты в полимерной цепи пектина и число метоксилированных карбоксильных групп — основных факторов желеобразующих свойств пектина — колеблется. Молекулярная масса пектина бывает от нескольких тысяч до нескольких сот тысяч.

Содержание пектиновых веществ в различных плодах и овощах неодинаково (в % на сухую массу).

Яблоки	4,4—7,5	Груша	3,5—4,2
Айва	5,3—9,6	Слива	3,6—5,6
Виноград	0,8—1,4	Персики	5,0—8,9
Смородина	5,9—9,6	Морковь	6,0—8,0
черная		Томаты	2,0—4,1
Смородина	5,5—19,6	Тыква	2,6—9,3
красная			

Значительное содержание пектина у айвы и довольно высокое у яблок. Пектин груш и винограда желеобразующими свойствами не обладает.

Соотношение между формами пектина у различных видов и сортов сырья различное. У яблок, например, содержание протопектина в среднем около 40% общего его количества, у айвы несколько больше.

Следует иметь в виду, что нерастворимый протопектин при нагревании в кислой среде превращается в растворимый пектин. Однако чрезмерный нагрев приводит к дальнейшему гидролизу, укорочению цепи полигалактуроновой кислоты и отщеплению метилового спирта. При этом образуется нежелеобразующая пектиновая кислота. Такой процесс имеет место, например, в производстве различных видов варенья.

В производстве безалкогольных фруктовых напитков, натуральных осветленных соков (например виноградного, из ягод)

наличие пектина, образующего стойкие помутнения, нежелательно.

Сложность и изменчивость химического состава пектиновых веществ, наличие разнородных групп, большие колебания молекулярной массы затрудняют выбор метода анализа. Наиболее распространен метод, основанный на гидролизе пектиновых веществ до полигалактуроновой (пектиновой) кислоты, ее осаждении в форме кальциевой соли, высушивании и взвешивании. Протопектин гидролизуют разбавленными кислотами, чаще соляной. Нерастворимые кальциевые и магниевые соли переводят в раствор цитратом аммония или натрия.

Заслуживает внимания также метод осаждения пектиновой кислоты сульфатом меди и последующего объемного иодометрического определения связанной меди (метод Райк).

Используется колориметрический метод, основанный на цветной реакции галактуроновой кислоты с карбазолом (дибензопиррол).

Для определения количества метильных групп в пектинах существует ряд методов, основанных на легком отщеплении метоксильных групп в щелочной среде и образовании метилового спирта. Последний можно отогнать, окислить перманганатом калия до муравьиного альдегида $\text{HC} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=} \\ \text{N} \end{array}$ и определить колориметрически по интенсивности окраски с фуксинсернистой или хромотроповой кислотами.

Для определения пектина в сырье и консервированных продуктах чаще всего используется **весовой кальциево-пектатный метод.**

На теххимических весах отвешивают навеску, масса которой зависит от предполагаемого количества пектина. Хорошую степень точности можно ожидать, когда масса полученного осадка пектата кальция находится в пределах 0,02—0,03 г.

Растертую в ступке до однородного состояния навеску продукта переносят в колбу вместимостью 100—150 см³ и заливают 50 см³ соляной кислоты (0,3 моль/дм³), нагревают с обратным холодильником в течение 30 мин на кипящей водяной бане. Гидролизат фильтруют через складчатый фильтр в мерную колбу вместимостью 250 см³.

Осадок с фильтром возвращают в колбу, заливают 50 см³ 1%-ного раствора лимоннокислого аммония и вновь помещают на 30 мин на кипящую водяную баню. Фильтрат собирают в ту же мерную колбу. После охлаждения и нейтрализации 10%-ным раствором NaOH содержимое колбы доводят до метки. Пектиновые вещества, включая протопектин, находятся в форме пектиновой кислоты.

Далее берут пипеткой 50 см³ фильтрата, добавляют такой же объем 0,4%-ного раствора NaOH и оставляют при комнат-

ной температуре на ночь для омыления метоксильных групп. На следующий день раствор нейтрализуют 50 см³ уксусной кислоты (1 моль/дм³) и прибавляют 50 см³ CaCl₂ (2 моль/дм³). Для полноты реакции CaCl₂ с пектиновой кислотой раствор отстаивают 1 ч или сразу кипятят 5 мин. После кипячения образовавшийся осадок пектата кальция фильтруют через высушенный до постоянной массы беззольный фильтр. Осадок на фильтре промывают кипящей водой до исчезновения положительной реакции на хлор. Затем осадок пектата кальция вместе с фильтром переносят в бюксу и при 100 °С доводят до постоянной массы.

Исходя из массы пектата кальция рассчитывают содержание пектина X_p (в %) по формуле

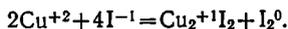
$$X_p = 0,9235 \cdot 100 m_0 V_1 / (m V_2), \quad (27)$$

где m_0 — масса осадка пектата кальция, г; V_1 — общий объем гидролизата, см³; 0,9235 — коэффициент, учитывающий массу кальция в молекуле пектата; m — масса навески, г; V_2 — объем гидролизата, взятого для омыления метоксильных групп, см³.

Объемный (Cu-пектатный) метод отличается тем, что после омыления и добавления уксусной кислоты через несколько минут приливают 50 см³ 5%-ного раствора CuSO₄. Через 30—40 мин содержимое колбы фильтруют через беззольный фильтр с белой или красной лентой.

Осадок на фильтре (медная соль полигалактуроновой кислоты) многократно промывают дистиллированной водой, так как избыток ионов меди приводит к искажению результатов анализа.

Осадок вместе с фильтром переносят в коническую колбу, заливают 30—40 см³ горячей воды и для растворения вносят несколько капель аммиака. В колбе образуется Cu(NH₃)₄(OH)₂ синего цвета. Затем туда же добавляют 8—10 см³ H₂SO₄ (1 моль/дм³) и 5 г KI. Проходит окислительно-восстановительная реакция:



Выделившийся иод титруют из микробюретки раствором Na₂S₂O₃ (0,01 моль/дм³) в присутствии раствора крахмала.

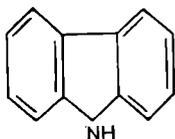
Количество меди X_{Cu} (в %) вычисляют по формуле

$$X_{\text{Cu}} = 100 \cdot VCMV_1 / (1000 \cdot mV_2), \quad (28)$$

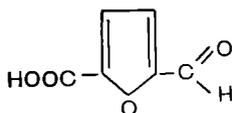
где V — объем пошедшего на титрование Na₂S₂O₃, см³; C — молярная концентрация Na₂S₂O₃, моль/дм³; M — молекулярная эквивалентная масса меди, г/моль; V_1 — объем вытяжки, см³; m — масса навески, г; V_2 — объем, взятый для анализа, см³.

Средний коэффициент перевода процента меди на пектин 6,5 · 0,9235.

Колориметрический метод основан на получении характерного фиолетово-розового окрашивания в среде H_2SO_4 при реакции карбазола с галактуроновой кислотой или легко образующегося из уроновых кислот производного фурфурола. Карбазол является продуктом конденсации одной молекулы пиррола с двумя молекулами бензола. Формула ди-бензо-пиррола имеет следующий вид:



Он легко реагирует с уроновыми кислотами, особенно с продуктом их распада в кислой среде — карбоксифурфуолом:



Метод подробно описан в литературе [3].

12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ

Гемицеллюлозы представляют собой большую группу полисахаридов, дающих при гидролизе различные гексозы и пентозы.

Гемицеллюлозы занимают по своей стойкости и растворимости промежуточное место между крахмалом и клетчаткой. На этом основан метод их определения.

25 г измельченного продукта помещают в колбу вместимостью 1 дм³, приливают 500 см³ горячей дистиллированной воды и нагревают на кипящей водяной бане в течение 1 ч. Затем содержимое декантируют через фильтр в мерную колбу, а осадок вновь заливают горячей дистиллированной водой и прогревают 30 мин на кипящей водяной бане для дальнейшего растворения сахаров и других соединений. Раствор повторно декантируют и фильтруют. Оба фильтрата соединяют. В полученном растворе можно определить содержание редуцирующих сахаров.

Фильтр с осадком возвращают в колбу, к твердой части продукта добавляют 150 см³ 2%-ного раствора HCl. Колбу соединяют с обратным холодильником и выдерживают 3 ч на кипящей водяной бане. Затем гидролизат осторожно декантируют через фильтр в мерную колбу вместимостью 250 см³.

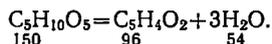
В колбу к находящемуся твердому остатку дополнительно приливают 75 см³ 2%-ной HCl и повторно нагревают еще 1 ч. Затем содержимое колбы фильтруют и фильтраты соединяют в мерной колбе вместимостью 250 см³. Жидкость нейтрализуют раствором щелочи (по лакмусу или метиловому красному) до слабокислой реакции и осветляют раствором (CH₃COO)₂Pb.

Избыток ионов свинца осаждают растворами Na₃PO₄ или Na₂SO₄.

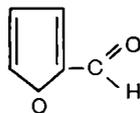
Жидкость в колбе доводят до метки дистиллированной водой, фильтруют и в фильтрате определяют содержание редуцирующих сахаров. Количество редуцирующих сахаров, умноженное на 0,9, дает содержание гемицеллюлоз.

В полученной вытяжке при необходимости можно определить также содержание пентозанов.

При кислотном гидролизе пентозанов образуются соответствующие пентозы (арабиноза, ксилоза, рибоза и др.), а последние, отщепляя воду, превращаются в фурфурол:



Его структурная формула



Для количественного определения фурфурола применяются весовой, колориметрический и объемный методы.

Весовой метод определения фурфурола основан на реакции с флороглюцином C₆H₃(OH)₃ с образованием нерастворимого флороглюцида C₁₁H₆O₃ и двух молекул воды. Получаемый зеленовато-черный осадок отфильтровывают, высушивают и взвешивают. По количеству флороглюцида рассчитывают содержание фурфурола.

Колориметрические методы основаны на измерении окраски, образующейся при реакциях отогнанного фурфурола с уксусно-кислым анилином или бензидином.

Опишем сначала первый этап анализа (образование фурфурола).

Навеску массой 5 г анализируемого воздушно-сухого продукта помещают в колбу с отводной трубкой (колба Вюрца) вместимостью 250—500 см³. Последнюю соединяют с холодильником, а в горлышко вставляют каучуковую пробку с капельной воронкой. Приемником к холодильнику подставляют мерный цилиндр вместимостью 100 см³.

В колбу через капельную воронку вливают 100 см³ 12%-ного раствора HCl и содержимое нагревают при 160 °C на песчаной или масляной бане.

После отгона в приемник 30 см³ дистиллята, не прерывая кипячения, через капельную воронку небольшими порциями добавляют еще 30 см³ 1%-ной HCl. Отгон каждые 30 см³ должен продолжаться 10 мин. Добавление кислоты и отгон продолжают до тех пор, пока капля отгона перестанет давать положительную реакцию на фурфурол, т. е. бумажка, смоченная смесью равных объемов анилина и ледяной уксусной кислоты, перестанет окрашиваться в малиновый цвет.

Полученный отгон в мерной колбе вместимостью 500 см³ доводят раствором HCl до метки. Необходимо отметить, что образование из пентоз фурфурола не является простой стехиометрической реакцией, а требует для получения правильных результатов четкого выполнения условий перегонки.

Первая часть анализа — количественное выделение фурфурола — является общей для всех методов, вторая же часть определение фурфурола — производится по-разному.

Ниже описан **объемный метод**, основанный на присоединении брома к фурфуролу по месту двойной связи.

В четыре конические колбы с притертыми пробками вливают по 25 см³ растворов NaBr и NaBrO₃ (0,1 моль/дм³). Затем в две колбы приливают по 200 см³ анализируемого дистиллята фурфурола, а в другие две — по 200 см³ 12%-ной соляной кислоты для установления титра бромид-бромата. Колбы закрывают и оставляют в темном месте на 1 ч для прохождения реакции присоединения брома к фурфуролу.

Выделение активного брома проходит по реакции:



Затем во все колбы приливают по 10 см³ 10%-ного раствора KI. В контрольных пробах весь бром, окисляя иод, образует эквивалентное количество свободного иода, а в анализируемых пробах иода меньше, ибо часть активного брома присоединилась к фурфуролу (тетрабромфурфурол).

Иод во всех четырех колбах оттитровывают раствором Na₂S₂O₃ (0,1 моль/дм³).

При пересчете брома на фурфурол следует учитывать, что его эквивалент составляет 1/4 молекулярной массы фурфурола, так как одна молекула фурфурола присоединяет четыре атома брома.

1 см³ раствора Na₂S₂O₃ эквивалентен 0,0024 г фурфурола, а 1 мг фурфурола по расчету соответствует 1,563 мг пентоз.

13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИГНИНА

Лигнин — это ароматическое многофункциональное соединение фенольной природы. Лигнин не является углеводом, но он в довольно заметных количествах всегда сопутствует клетчатке,

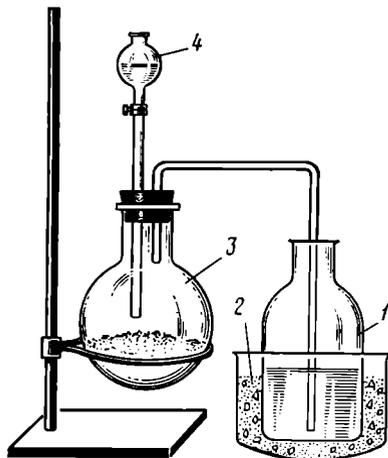


Рис. 30. Установка для получения насыщенной соляной кислоты:

1 — склянка с раствором HCl ; 2 — смесь льда с NaCl ; 3 — сосуд с кристаллической NaCl ; 4 — воронка с раствором H_2SO_4 .

особенно в клеточных стенках одревесневших растений. Он химически связан с углеводами и благодаря высокой стойкости от углеводов неотделим; в кислотных и других средах не гидролизует. Ферменты на лигнин не действуют. В лигнине имеются метоксильные группы — OCH_3 , количество которых неодинаково в различных видах плодов и овощей.

Лигнин входит в состав тканей сочных плодов и способствует их сохранению в свежем виде, повышая стойкость клеточной оболочки.

Приведем одну из наиболее простых модификаций прямого метода весового определения лигнина.

Для анализа применяют продукт, предварительно высушенный до постоянной массы при температуре 100°C , мелко измельченный и просеянный через сито с отверстиями диаметром 1 мм.

Пробу массой 3 г, взвешенную на аналитических весах, помещают в аппарат Сокслета и экстрагируют этиловым (серным) эфиром для освобождения от жиров, восков, смол. Затем количественно переносят в мерную колбу вместимостью 200 см^3 и приливают 100 см^3 концентрированной HCl , насыщенной на холоду хлористым водородом ($\rho = 1200\text{—}1210\text{ кг/м}^3$). Такую кислоту получают из обычной концентрированной кислоты (37%-ной) путем пропускания сухого хлористого водорода, который образуется при действии концентрированной H_2SO_4 ($\rho = 1,84$) на сухой хлорид натрия (рис. 30).

Колбу сразу закрывают притертой пробкой, осторожно встряхивают и оставляют на 24 ч при комнатной температуре. За это время проходит полный гидролиз клетчатки.

После этого содержимое колбы доводят дистиллированной водой до метки и фильтруют через заранее взвешенный фильтр. Фильтрацию можно проводить с отсасыванием через стеклянный или асбестовый фильтр.

Осадок на фильтре промывают горячей водой до получения бесцветного фильтрата и высушивают до постоянной массы при $100\text{—}105^\circ\text{C}$ с последующим взвешиванием.

Вопросы для самоконтроля

1. Что известно об углеводах и их роли в оценке качества консервов?
2. Чем отличаются простые сахара от полисахаридов?
3. Какова сущность химических методов определения редуцирующих сахаров?
4. Что такое «инверсия сахарозы»? Зачем ее проводят и в каких конкретно условиях?
5. Чем обусловлена необходимость осветления водной вытяжки перед определением в ней сахаров?
6. Приведите основные химические реакции, сопровождающие ход определения редуцирующих сахаров перманганатным методом.
7. Какие химические реакции протекают при определении редуцирующих сахаров цианатным методом?
8. Приведите реакцию окислительно-восстановительного превращения метиленового голубого (метиленовой сини).
9. В чем состоит нодометрический метод определения глюкозы? Приведите проходящие химические реакции.
10. В чем заключается метод определения фруктозы?
11. Какие существуют основные источники ошибок при определении сахаров химическими методами?
12. Каким методом можно определить массовую долю сахарозы в консервах без ее инверсии?
13. Дайте общую характеристику методов определения массовой доли пектиновых веществ, клетчатки, крахмала, гемицеллюлоз, пентозанов, лигнина.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОТНОСТИ И СПИРТА

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТРУЕМОЙ (ОБЩЕЙ) КИСЛОТНОСТИ

Органические кислоты образуются в растительном сырье на различных этапах обмена веществ. Они растворены в клеточном соке и встречаются как в свободном виде, так и в виде солей, эфиров со спиртами. Играя важную роль в обменных процессах, органические кислоты являются исходными веществами для синтеза углеводов, аминокислот, липидов и других важных соединений.

Качество многих пищевых продуктов в значительной степени зависит от количества и состава присутствующих в них органических кислот. Для ряда консервированных продуктов кислотность нормируется. Так, овощные консервы, маринады, соки натуральные и с мякотью, пюреобразные, соусы и деликатесные консервы — продукция консервных заводов, в которой стандартами нормируется максимальный предел кислотности.

Часто кислотность является одним из важных показателей доброкачественности сырья, полуфабрикатов и готовой продукции. От массовой доли органических кислот зависит гармоничный вкус продукта. Соотношение сахаров и кислот обозначают понятием «сахаро-кислотный индекс», который выражается безразмерной величиной и представляет собой частное от деления массовой доли сахаров на массовую долю кислот. Для виноградного сока оптимальным считается сахаро-кислотный индекс 24—28.

Титруемую (или общую) кислотность определяют путем титрования щелочью всех свободных кислот и кислых солей, находящихся в водной вытяжке. Допускается применение потенциометрического (арбитражного) и визуального методов.

Для проведения испытаний готовят водную вытяжку.

Продукты, в состав которых входит легко фильтруемая жидкость и концентрация растворенных веществ в обеих фазах (твердой и жидкой) выравнена (например, компоты, маринады), тщательно перемешивают и отделяют жидкую фазу. Из последней отбирают 50 г, переносят количественно с помощью дистил-

лированной воды при температуре 18—20 °С в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доводят до метки водой. Так же отбирают и соки без мякоти.

Продукты густые, жидкие, но плохо фильтрующиеся, порошкообразные, гетерогенные, с непрошедшими процессами диффузии растворимых веществ (например, сиропы, пюре, повидло, соки с мякотью, овощные закусочные консервы и др.) при необходимости тщательно перемешивают, затем взвешивают в химическом стакане 25 г измельченного продукта с точностью 0,01 г переносят горячей дистиллированной водой через воронку в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доливают дистиллированной водой до половины. Оставляют на 30 мин, периодически встряхивая. Затем колбу охлаждают до комнатной температуры, доливают дистиллированной водой до метки и, закрыв пробкой, опять перемешивают содержимое. Жидкость фильтруют через сухой складчатый фильтр или через вату.

Сушеные или замороженные продукты измельчают, разрезая на мелкие кусочки и удаляя косточки и семенное гнездо с семенами. Замороженные продукты предварительно размораживают в закрытой посуде. Жидкость, образующуюся при этом, добавляют в продукт перед гомогенизацией. Дальнейшую подготовку образца ведут так, как было описано выше.

Арбитражный метод определения общего количества кислот основан на титровании водной вытяжки раствором NaOH (0,1 моль/дм³) до pH 8,1. ✓

Перед проведением испытаний проверяют правильность показаний потенциометра на соответствующих буферных растворах. Затем в химический стакан для титрования берут пипеткой 25—100 см³ (в зависимости от ожидаемой кислотности) приготовленной водной вытяжки исследуемого продукта. Подбирают такое количество вытяжки, чтобы на титрование расходовалось от 10 до 25 см³ раствора NaOH. Испытуемый раствор титруют при быстром непрерывном помешивании до pH 6,0, затем несколько медленнее до pH 7,0, после чего титрование ведут так: одновременно приливают по 4 капли титрованного раствора, отмечая расходуемое количество и величину pH. Осторожно доводят pH раствора до 8,1.

Общую кислотность рассчитывают на преобладающую в продукте кислоту, о чем всегда имеются данные в соответствующих стандартах на исследуемые объекты. Массовую долю кислот X_k (в %) вычисляют по формуле

$$X_k = 100VMV_0 / (1000mV_1), \quad (29)$$

где V — объем раствора NaOH, израсходованного на титрование, см³; C — молярная концентрация титрованного раствора NaOH, моль/дм³; M — молекулярная эквивалентная масса органической кислоты, на которую ведут расчет, г/моль; V_0 — объем, до которого доведена навеска, см³; m — масса навески продукта, г; V_1 — объем раствора, взятого для титрования, см³.

Приведем эквивалентные молярные массы некоторых органических кислот (г/моль).

Яблочная ($1/2$ $C_4H_6O_5$)	67	Уксусная ($C_2H_4O_2$)	60
Винная ($1/2$ $C_4H_6O_6$)	75	Молочная ($C_3H_5O_3$)	90
Лимонная ($1/3$ $C_6H_8O_7$)	64	Шавелевая ($1/2$ $C_2H_2O_4$)	45

За конечный результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает 2% среднего значения. Вычисления проводят до одной значащей цифры после запятой.

✓ **Визуальный метод** основан на титровании исследуемого раствора гидроксидом натрия в присутствии индикатора фенолфталеина.

В коническую колбу для титрования берут пипеткой 10—50 см³ фильтрата исследуемого образца с таким расчетом, чтобы в зависимости от ожидаемой кислотности на титрование расходовалось от 5 до 15 см³ раствора NaOH. Добавляют 3 капли раствора фенолфталеина и титруют из бюретки раствором NaOH при непрерывном помешивании до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 30 с. Титрование проводят дважды. ✓

✓ Если фильтрат интенсивно окрашен, его кислотность определяют потенциометрическим методом или разбавляют водную вытяжку, доливая перед титрованием примерно равный объем дистиллированной воды. Если и при таком разбавлении окраска остается интенсивной, конец титрования определяют при помощи индикаторной бумаги. ✓ Для этого во время титрования на индикаторную бумагу периодически наносят каплю титруемого раствора и сравнивают ее цвет с цветом шкалы. Титрование заканчивают тогда, когда капля титруемого раствора, нанесенная на индикаторную бумагу, дает окраску, идентичную окраске шкалы, отвечающей рН 8,1.

Вычисление результатов проводят по формуле (29).

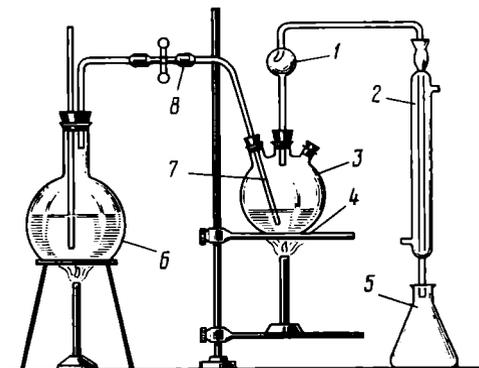
2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТАЧИХ КИСЛОТ

Летучие кислоты включают в себя низкомолекулярные кислоты жирного ряда — муравьиную, уксусную, пропионовую, масляную и др., которые могут быть отогнаны из исследуемого продукта при нагревании.

Наличие летучих кислот в продукте является показателем биохимических процессов, протекающих в продуктах и свидетельствующих об их порче. Накоплению летучих кислот, в первую очередь уксусной, предшествует образование этилового спирта в результате анаэробного превращения углеводов, по-

Рис. 31. Установка для определения летучих кислот:

1 — каплеуловитель; 2 — холодильник; 3 — перегонная колба; 4 — металлическая подставка; 5 — приемная колба; 6 — парообразователь; 7 — стеклянная трубка диаметром 4 мм; 8 — резиновая трубка с зажимом



этому чаще нормируется количество спирта, а не летучих кислот.

Стандартный метод определения летучих кислот

сводится к выделению их перегонкой с водяным паром (рис. 31) и титрованию дистиллята раствором NaOH ($0,01$ моль/дм³) в присутствии индикатора фенолфталеина. Этот метод может быть использован при исследовании всех консервов, в том числе и тех, в которые добавлены консерванты: диоксид серы, сорбиновая, бензойная или муравьиная кислоты. При этом кислотность, обусловленную консервантами, вычитают из общего содержания летучих кислот (методы определения консервантов приведены в главе XII).

Анализ проводят следующим образом. Жидкие продукты (соки, заливы, сиропы компотов и др.) тщательно перемешивают и взвешивают в химическом стакане навеску массой 25 г (с точностью до $0,01$ г). Густые или полугустые, гетерогенные продукты или продукты с невыравненной концентрацией (мармелад, джем, пюре, желе, пульпа, томат-паста и пр.) перемешивают, растирают и отбирают 25 г. Замороженные продукты сначала размораживают в закрытом сосуде, а образующуюся жидкость прибавляют к продукту перед гомогенизацией.

Начинают анализ с того, что наполняют парообразователь дистиллированной водой и доводят воду до кипения, вытесняя парами воды весь находящийся в парообразователе воздух. Поток пара в течение 10 мин пропускают через всю установку при незаполненном холодной водой холодильнике. Затем подачу пара прекращают при помощи зажима на соединительной резиновой трубке и включают воду в холодильнике. Только после этого испытуемую пробу помещают в прибор для отгонки. Ее переносят количественно, вставив в колбу для перегонки воронку и смывая дистиллированной водой в таком количестве, чтобы общий объем образца в колбе не превышал 50 см³. Одновременно воронку ополаскивают, затем снимают и закрывают перегонную колбу. Последнюю подогревают и отгоняют летучие кислоты, собирая дистиллят в приемной колбе. После того как отогнана половина жидкости, на время прекращают подогрев перегонной колбы, подают в нее пар и вновь нагревают. При

этом внимательно следят за тем, чтобы ее содержимое не пригорало, а объем в колбе не превышал 25 см³. Перегонку заканчивают после того как в приемной колбе находится 300 см³ дистиллята. Затем для удаления СО₂ дистиллят нагревают до температуры не более 80 °С, прибавляют раствор фенолфталеина из расчета 0,3 см³ на каждые 100 см³ отгона и титруют раствором NaOH (0,01 моль/дм³) до появления слаборозовой окраски, не исчезающей в течение 30 с.

Одновременно с рабочим проводят контрольный опыт, в котором вместо исследуемой пробы используют дистиллированную воду.

Для проверки пригодности собранной установки проводят испытание, которое состоит в следующем: в перегонную колбу вносят 20 см³ раствора уксусной кислоты (0,01 моль/дм³). Перегонку ведут так же, как описано выше. При этом в дистилляте должно быть определено не менее 95% от внесенного количества уксусной кислоты.

Расчет массовой доли летучих кислот $X_{л.к}$ (в %) проводят на уксусную кислоту по формуле

$$X_{л.к} = 100(V - V_k)CM / (1000m), \quad (30)$$

где V , V_k — объем раствора NaOH, израсходованный на титрование соответственно дистиллята испытуемой пробы и контрольного опыта, см³; C — молярная концентрация раствора NaOH, моль/дм³; m — масса навески, г; M — молярная масса уксусной кислоты, г/моль.

За конечный результат испытаний принимают среднее арифметическое двух параллельных определений. Вычисления производят до двух значащих цифр после запятой.

А. Т. Марх модифицировал стандартный метод для определения количества летучих кислот в томат-пюре и томат-пасте. Он основан на отгонке определенного объема жидкости через небольшой вертикально поставленный холодильник при периодическом добавлении к оставшейся жидкости определенного количества воды с последующей новой отгонкой такого же количества дистиллята.

10 см³ водной вытяжки помещают в перегонную колбу высотой 10—11 см и диаметром дна 3,5—4 см. Конденсацию образующихся при перегонке водяных паров осуществляют с помощью вертикально установленного холодильника высотой 13,5 см с диаметром трубки 7—8 мм. Собирают 7 см³ дистиллята в мерный цилиндр, служащий приемником, избегая сильного нагрева.

Убрав источник теплоты, в перегонную колбу доливают 2 см³ свежепрокипяченной дистиллированной воды и отгоняют столько же дистиллята. Операцию долива воды и отгона такого же количества дистиллята повторяют 4 раза, что добавит к первоначально отогнанному 7 см³ еще 8 см³. Полученные 15 см³ отго-

на количественно переносят в небольшую коническую колбу, нагревают почти до кипения и титруют раствором NaOH (0,01 моль/дм³) в присутствии фенолфталеина.

Расчет проводят по формуле (30).

Продолжительность определения сокращается до 20—30 мин вместо 1,5—2 ч при использовании стандартного метода.

Для получения точных результатов необходимо соблюдать все требуемые условия: форму и размеры прибора и его составных частей, определенный объем жидкости в перегонной колбе и т. д.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОЙ КИСЛОТНОСТИ (рН)

Активная кислотность пищевых продуктов является важной их характеристикой, поскольку влияет на состав и жизнеспособность микрофлоры.

Приведем активную кислотность клеточного сока некоторых плодов и овощей:

Томаты зрелые	4,1—4,6	Груша	4,0—4,7
> незрелые	4,8	Слива	3,3—4,1
Огурцы	5,8—6,9	Алыча	2,8—3,4(3,8)
Тыква	5,9	Вишня	3,0—3,9
Кочанная капуста	6,0—6,3	Черешня	3,7—3,8
Картофель	5,8—6,2	Малина	3,1—3,5
Лук (репка)	5,4—5,9	Земляника	3,4—3,8
Морковь	5,8—6,3(6,8)	Виноград	3,0—3,5
Свекла		Лимоны	2,1—3,2
столовая	5,9—6,3	Смородина	
сахарная	6,3—6,6	черная	3,0—3,6
Арбузы	4,6—5,4	красная	3,0
Дыни	6,0—6,9	Клюква	2,4
Яблоки		Ревень	3,1—4,6
северных районов	2,5—3,7		
южных	3,6—4,6		

В продуктах, характеризующихся высокой кислотностью (рН менее 3,7), могут развиваться преимущественно плесневые грибы и дрожжи, а также некоторые кислотоустойчивые бактерии (молочнокислые, уксуснокислые). В продуктах неокислотных, а также в продуктах с рН более 4,4 могут развиваться бациллы и клостридии, образующие термостойкие споры: представители гнилостных, маслянокислые термофиллы и др., вызывающие плоскокислосое скисание консервов и бомбаж. Границей, которая условно делит консервы на менее опасные — кислотные и более опасные — неокислотные, низко- и среднекислотные, принято значение рН 4,4, так как при более высоких значениях этого показателя может развиваться опасный микроб — *Clostridium botulinum*, вызывающий пищевые отравления с летальным исходом.

В зависимости от величины рН все консервы делятся на 5 групп:

А. Консервы, имеющие рН выше 4,4, и другие консервы, изготавливаемые без нормирования внесенной кислоты (кроме томатопродуктов): мясные, рыбные, овощные закусочные, овощные натуральные, обеденные блюда, обеденные блюда с грибами, грибы натуральные, заправки и консервы-полуфабрикаты для общественного питания, солянки овощные, овощные диетические, пюреобразные консервы для детского питания и диетические, кроме высококислотных плодово-ягодных пюре и др.;

Б. Томатопродукты;

В. Консервированные огурцы, патиссоны, слабокислые овощные маринады и маринованные грибы, а также салаты, винегреты и другие консервы, имеющие рН от 3,7 до 4,4, изготавливаемые с нормируемым содержанием кислоты;

Г. Овощные маринады с рН менее 3,7, консервированная квашеная капуста, супы фруктовые и все плодово-ягодные консервы;

Д. Шпик соленый или копченый пастеризованные, бекон, сосиски, ветчина и другие мясные продукты в герметической таре с ограниченным сроком хранения при 0—5 °С.

Приведем некоторые виды консервированных продуктов, для которых активная кислотность является нормируемым стандартным показателем:

Соки плодовые и ягодные	Не более 4,4
Сок абрикосовый	Не более 3,8
Пюре для детского питания «Румяные щечки»	4,9
Пюре с сахаром абрикосовое, персиковое	3,8
Все остальные виды пюре для детского питания	4,4
Сок виноградно-яблочный для детского питания	3,4
Огурцы консервированные	4,0
Горошек зеленый	Не менее 5,6
Томаты натуральные (кислые)	3,9

✓ Контроль продукции консервных заводов, а также плодово-ягодного и овощного сырья проводят **потенциометрическим методом**. Метод определения рН единый для продуктов переработки плодов и овощей, консервов мясных и мясо-растительных. Он основан на измерении разности потенциалов между двумя электродами (измерительным и электродом сравнения), погруженными в исследуемую пробу.

Чаще всего используют рН-метры со стеклянным и хлорсеребряным электродами. ✓ Каждому прибору прилагается инструкция по его эксплуатации; хранение электродов должно проводиться в соответствии с этими документами.

✓ Точность результатов в большой степени зависит от состояния электродов. Перед проведением испытаний электроды тщательно промывают дистиллированной водой. Если прибор используют для исследования продуктов, содержащих жир, то по завершении измерений электроды тщательно протирают ватным тампоном, смоченным этиловым эфиром, насыщенным водой,

а затем этиловым спиртом. Проверку прибора производят, используя стандартные буферные растворы [15].

✓ Приступая к анализу, из подготовленной пробы отбирают в стаканчик вместимостью 50 см³ такое количество продукта, чтобы обеспечить погружение электродов. Если продукт вязкой, твердой или густой консистенции, то допускается его разбавление дистиллированной водой вдвое. Изменения концентрации водородных ионов при этом не произойдет из-за буферных свойств пищевых продуктов. Измерение буферной емкости проводится по методике, приведенной ниже. Продукт при исследовании должен иметь температуру 20 ± 2 °С. ✓

Электроды опускают в стаканчик с продуктом и после того, как показания прибора стабилизируются, отсчитывают значение рН по шкале прибора. Расхождения между параллельными определениями не должны быть более 0,1. Проводят отсчет результатов с точностью до первого десятичного знака.

Приближенные значения рН растворов могут быть определены при помощи индикаторных бумажек. В аналитической практике используется лакмусовая бумага, имеющая в первоначальном виде розовую окраску. Ее применяют в тех случаях, когда возникает необходимость установить изменение реакции среды от кислой к щелочной. При этом окраска бумаги из розовой превращается в синюю.

✓ Большие возможности установления величины рН открываются при использовании универсальной индикаторной бумаги. Полоски универсальной индикаторной бумаги изменяют свою окраску при разных значениях рН от 1 до 14. Для установления величины рН растворов по окраске бумажки служит шкала, прилагаемая к фасовке индикаторной бумаги: каждому значению рН соответствует определенный цвет эталона. Использование индикаторной бумаги позволяет лишь приближенно, с точностью до единицы, установить значение рН. По правилам использования индикаторной бумаги ее не следует опускать в сосуд с исследуемым раствором, а капля последнего должна быть нанесена с помощью стеклянной палочки на полоску индикатора.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИННОЙ КИСЛОТЫ И ВИННОГО КАМНЯ

Этот анализ важен для оценки стойкости виноградного сока против кристаллических помутнений. Надежная детартрация виноградного сока-полуфабриката обеспечивается в том случае, если его остаток в соке не превышает 4,0—4,5 г/дм³. Наличие свободной винной кислоты ускоряет кристаллизацию винного камня.

МолдНИИПП разработал колориметрический метод определения аниона винной кислоты, который образуется при взаимо-

действии с NaVO_3 в среде с уксусной кислотой [31]. Образующееся соединение окрашено в оранжевый цвет и имеет максимум поглощения при $\lambda=494\div 498$ нм. Прямолинейная зависимость между окраской и концентрацией соблюдается при массовой доле винной кислоты в колориметрируемой пробе от 0,004 до 0,02%. Катионы, встречающиеся в продуктах переработки винограда, определению не мешают. Погрешность определения может быть вызвана лишь наличием яблочной кислоты в значительных количествах, однако такие случаи для винограда нехарактерны. При соотношении винной и яблочной кислот 1:1 ошибка определения составляет 2—4%, т. е. находится в пределах точности метода.

Приступая к выполнению анализа, необходимо обесцветить сок, если он окрашен. Интенсивно окрашенные образцы обесцвечивают, пропуская пробу через катионит КУ-1 в водородной форме. Для слабоокрашенных соков можно использовать активированный уголь. При этом 10—20 см³ исследуемого сока разбавляют 50 см³ дистиллированной воды, добавляют 2—4 см³ соляной кислоты (1 моль/дм³) и кипятят в течение 3 мин с 0,1—0,2 г активированного угля. После фильтрации осветленного раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³ уголь на фильтре промывают водой. Содержимое колбы нейтрализуют раствором NaOH до pH 3—9.

Охлажденный раствор доводят до метки дистиллированной водой.

Для получения окрашенного раствора в мерную колбу вместимостью 25 см³ вносят 0,5 см³ ледяной уксусной кислоты и точно отмеренный объем обесцвеченной жидкости, 2 см³ раствора метаванадата натрия (50 г/дм³) концентрацией и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор перемешивают и в темном месте оставляют на 30 мин для развития окраски. Одновременно готовят контрольный раствор для сравнения при колориметрировании.

Значение коэффициента светопоглощения окрашенного раствора определяют на фотоэлектроколориметре при синем светофильтре. Расчет проводят по калибровочному графику, построенному по кристаллической винной кислоте.

Существует другой метод определения винного камня в виноградном соке, основанный на титровании кислот калиевой соли винной кислоты раствором NaOH после ее полной кристаллизации, отделения от сока и растворения в горячей дистиллированной воде. Для этого 10 см³ исследуемого сока смешивают с таким же количеством диэтилового эфира и 100 см³ этилового спирта и помещают на ночь в холодильник. Битартрат калия в таких условиях полностью кристаллизуется и осаждается на стенках колбы. Жидкость отфильтровывают в охлажденном виде через небольшой фильтр, а попавшие на него кристаллы

винного камня растворяют в горячей дистиллированной воде, которую собирают в колбе с осевшим винным камнем. После полного растворения кристаллов всю жидкость титруют раствором NaOH ($0,01$ моль/ дм^3) до бледнорозовой окраски по фенолфталеину.

Массовую долю винного камня $X_{в.к}$ (в %) рассчитывают по формуле

$$X_{в.к} = 100VCM / (1000m), \quad (31)$$

где V — объем NaOH , израсходованный на титрование, см^3 ; C — молярная концентрация раствора NaOH , моль/ дм^3 ; M — молекулярная масса винного камня, равная 188 г/моль; m — масса навески сока, г.

5. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Когда возникает необходимость получить сведения о качественном составе органических кислот, т. е. осуществить их идентификацию, пользуются хроматографическим методом.

Приступая к хроматографическому разделению органических кислот, водную вытяжку очищают от нейтральных веществ (сахаров, аминокислот и др.) и катионов пропусканием через колонку с анионитом в $-\text{OH}$ -форме. При этом анионы кислот поглощаются, а катионы и нейтральные вещества уходят в фильтрат. После пропускания аликвотной части исследуемого раствора колонку промывают 500 см^3 дистиллированной воды для полного отделения катионов и нейтральных веществ, причем этот раствор может быть использован для определения в нем углеводов хроматографическим методом.

Кислоты элюируют из колонки раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ($0,1$ — $0,5$ моль/ дм^3). Элюат пропускают через колонку с катионитом — здесь поглощается ион аммония, углекислота свободно испаряется, и в фильтрате остается смесь органических и минеральных кислот.

Фильтрат концентрируют в роторном вакуум-испарителе до небольшого объема (около 1 — 2 см^3) и наносят на хроматограмму. Рекомендуются разные системы растворителей — чаще всего используют смесь бутанола, уксусной кислоты и воды в соотношении $4:1:1$. Проявление хроматограмм может проводиться с применением различных индикаторов — бромфенолового синего, бромкрезолового зеленого, бромтимолового синего и др. Для приготовления проявителей имеются специальные прописи, которые приводятся в соответствующей литературе [16]. Хорошо сохраняются хроматограммы органических кислот, которые проявлены следующим образом. Хроматограмму опрыскивают 1% -ным раствором глюкозы, затем растворами нитрата серебра и аммиаком ($0,1$ моль/ дм^3). После нагревания до 105 $^\circ\text{C}$ в течение 5 мин кислоты проявляются как белые пятна на темном фоне.

Идентификацию органических кислот проводят с помощью «метчиков» или по значениям R_f , приведенным в литературе для каждой используемой системы растворителей.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

Накопление этилового спирта в консервированных продуктах свидетельствует о протекании в них процессов брожения сахаров в анаэробных условиях, что чаще всего наблюдается при нарушении санитарных условий производства.

При хранении сока или пюре в емкостях первым сигналом о неблагополучии служит повышение давления. Контроль за степенью накопления этилового спирта в полуфабрикатах и готовой продукции необходим, поскольку стандартами на плодовые соки и пюре допускается содержание спирта в продукции высшего сорта 0,3% и первого сорта — 0,5%.

При исследовании продуктов, массовая доля спирта в которых не превышает 5%, используются методы, основанные на перегонке находящегося в них этанола и окислении его дихроматом калия $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде с последующим титрованием избытка окисления. По количеству израсходованного $K_2Cr_2O_7$ определяют массовую долю спирта.

Окисление спирта в кислой среде протекает по следующей реакции:

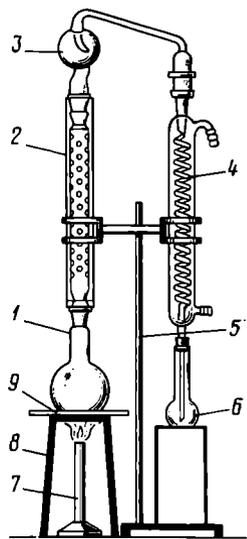


Как видно из приведенной реакции, эквивалентная масса этилового спирта, теряющего при превращении в уксусную кислоту 4 электрона, равна 11,5 г/моль (46/4).

Приведем описание стандартного метода определения спирта. Для перегонки спирта из исследуемого продукта применяется установка, изображенная на рис. 32. Наличие ректификационной колонки обеспечивает полноту отгонки этилового спирта. Если в лаборатории нет установки с ректификационной колонкой, то допускается применение установок других типов, которые должны быть проверены на полноту перегонки этилового спирта.

Проверку установки проводят следующим образом. Готовят 15%-ный раствор этилового спирта (концентрацию устанавливают спиртомером) в количестве 200 см³. Полученный раствор перегоняют на лабораторной установке в мерную колбу вместимостью 100 см³, заканчивая перегонку тогда, когда в мерной колбе соберется около 85 см³ дистиллята. Содержимое в колбе доводят до метки дистиллированной водой, количественно переносят в пустую перегонную колбу, добавляют 100 см³ дистиллированной воды и вновь отгоняют на установке. Операцию повторяют 5 раз. После последней перегонки дистиллят, доведен-

Рис. 32. Установка для отгонки этилового спирта:
 1 — перегонная колба; 2 — ректификационная колонка;
 3 — каплеуловитель; 4 — холодильник; 5 — подставка; 6 —
 мерная колба; 7 — нагревающее устройство; 8 — треножник;
 9 — асбестовая сетка



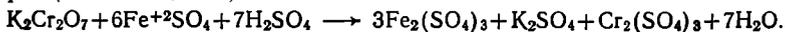
ный водой до метки, должен содержать не менее 14,9% этилового спирта. Иными словами, потери спирта на используемой установке для перегонки не должны превышать 0,02% абс.

Приступая к перегонке этилового спирта, берут навеску продукта с таким расчетом, чтобы масса этилового спирта в дистилляте не превышала 1 г. Необходимо при определении массы пробы продукта учитывать, как нормируется показатель этилового спирта в нем: если нормируется массовая доля спирта, то берут навеску от 10 до 30 г; если массовая концентрация — от 10 до 30 см³. Пробу количественно переносят в перегонную колбу с помощью 200 см³ дистиллированной воды. Содержимое перегонной колбы подщелачивают раствором гидроксида кальция до pH 8 по индикаторной бумаге. Чтобы обеспечить равномерность кипения, в перегонную колбу добавляют несколько кусочков фарфора или стеклянных шариков.

Дистиллят собирают в мерную колбу вместимостью 100 см³. Чтобы обеспечить полноту сбора отгоняемого спирта, в приемную колбу до начала отгонки рекомендуют прилить 10 см³ дистиллированной воды и опустить в нее конец алонжа, который надевают на холодильник. Температура дистиллята должна быть около 20 °С. Отгонку прекращают, когда в приемной колбе будет собрано около 85 см³ дистиллята. Тогда конец алонжа ополаскивают дистиллированной водой, соединяя ее с содержимым приемной колбы и доводя объем до метки.

Для окисления спирта в коническую пробу вместимостью 250 см³ отбирают пипеткой 20 см³ раствора K₂Cr₂O₇ (0,2 моль/дм³) и 20 см³ раствора H₂SO₄ (ρ = 1488 кг/м³) и перемешивают. Только после этого добавляют по каплям 10 см³ отгона. Колбу закрывают пробкой и выдерживают не менее 30 мин, периодически осторожно перемешивая смесь. В процессе окисления спирта содержимое колбы не должно окрашиваться в зеленый цвет, который появляется в случае избыточного количества в реакционной смеси этилового спирта. Если происходит изменение желтого цвета и появление зеленой окраски, анализ следует повторить, взяв меньшее количество отгона. Избыток

$K_2Cr_2O_7$ после окисления спирта оттитровывают раствором соли Мора (0,1 моль/дм³):



Параллельно проводят контрольный опыт, заменяя при окислении отгон таким же количеством дистиллированной воды. На титрование избытка $K_2Cr_2O_7$ должно быть израсходовано не менее $\frac{1}{4}$ объема, пошедшего на контрольное титрование.

При окрашивании раствора в зеленовато-синий цвет, что обусловлено присутствием ионов трехвалентного хрома, добавляют 4 капли раствора ферроортофенантролина или 2 капли дифениламина и продолжают приливать по каплям соль Мора до изменения окраски: в присутствии ферроортофенантролина — из зеленовато-синей в коричневую, а в присутствии дифениламина — из синей в зеленую. Конечная точка титрования заметнее, если концентрированную H_2SO_4 наполовину заменить H_3PO_4 .

Массовую долю этилового спирта $X_{э.с}$ (в %) вычисляют по формуле

$$X_{э.с} = MC \frac{V_2}{V_4} (V_4 - V_3) \frac{V}{V_1} \cdot \frac{100}{m} 10^{-3}, \quad (32)$$

где M — молекулярная масса спирта (эквивалентная), г/моль; C — молярная концентрация раствора $K_2Cr_2O_7$, моль/дм³; V_2 — объем раствора $K_2Cr_2O_7$, взятый для окисления, см³; V_4 — объем раствора соли Мора, израсходованный на контрольное титрование, см³; V_3 — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование избытка $K_2Cr_2O_7$, см³; V — объем отгона, равный 100 см³; V_1 — объем отгона, взятый для окисления, см³; m — масса навески продукта, г.

Массовую концентрацию этилового спирта X (в г/дм³) рассчитывают аналогично, только вместо навески подставляют величину взятого для анализа объема продукта, а также учитывают, что расчет ведется не на 100 г продукта, а на 1000 (на дм³):

$$X = MC \frac{V_2}{V_4} (V - V_3) \frac{V}{V_1} \cdot \frac{1}{V_5}, \quad (33)$$

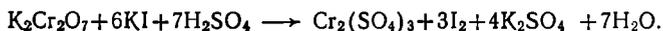
где V_5 — объем пробы продукта, см³.

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений, между которыми расхождение не должно быть более 0,02%, или 0,2 г/дм³.

Широкое распространение нашел бихроматно-иодометрический метод определения этилового спирта в консервированных продуктах. Начальные стадии анализа аналогичны описанному выше, а избыток окислителя определяют иодометрическим методом. Для этого в коническую колбу вместимостью 100 см³ приливают точно отмеренные 10 см³ раствора $K_2Cr_2O_7$ (0,2 моль/дм³) и 5 см³ концентрированной серной кислоты и лишь после этого медленно, по каплям 10 см³ отгона при не-

прерывном перемешивании содержимого колбы круговыми движениями. Затем колбу неплотно закрывают часовым стеклом, ставят на электроплитку, доводят до кипения и выдерживают 10 мин, строго следя, чтобы смесь в колбе не бурлила. Также необходимо следить за тем, чтобы при окислении спирта оставался избыток окислителя — $K_2Cr_2O_7$, что можно контролировать по цвету смеси. Она должна оставаться оранжевой на всем протяжении окисления.

В растворе после окисления спирта определяют избыток $K_2Cr_2O_7$ иодометрическим методом:



Для этого жидкость переносят в коническую колбу вместимостью 500 см³, ополаскивая маленькую колбу и часовое стекло 300 см³ дистиллированной воды. В колбу добавляют 1 г KI, закрывают пробкой со шлифом и оставляют на 2 мин. Выделившийся иод титруют раствором $Na_2S_2O_3$ (0,1 моль/дм³) вначале без индикатора и лишь после появления соломенно-желтой окраски добавляют 1 см³ раствора крахмала. Титрование заканчивают, когда содержимое колбы приобретет светло-синезеленую окраску, обусловленную присутствием ионов трехвалентного хрома.

Расчет массовой доли спирта (в %) проводят по общепринятым правилам аналитических расчетов, учитывая, что молярные концентрации бихромата и тиосульфата отличаются вдвое.

В справочной литературе описаны колориметрические методы определения спирта в консервированных продуктах, разработанные в МолдНИИПП [31] и УкрНИИКП [35]. Достоинством этих методов является использование объективных способов определения избытка окислителя — бихромата калия — по интенсивности окраски раствора до и после окисления спирта. Они обладают достаточной степенью точности и воспроизводимости результатов.

В продуктах с содержанием спирта более 5% количество последнего может быть определено по плотности отгона с использованием соответствующих таблиц.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БУФЕРНОСТИ РАСТВОРОВ

Буферными называются растворы с определенной концентрацией водородных ионов, которая почти не зависит от разведения и мало изменяется даже при прибавлении некоторого количества свободной кислоты или щелочи.

Буферные растворы представляют собой смеси слабой кислоты и ее соли или слабого основания и его соли.

Отечественными стандартами предусмотрено определение буферности ряда продуктов, главным образом рыбных. При этом оценивается степень созревания рыбы. Буферную емкость

пищевых продуктов обуславливают продукты расщепления белка, растворимые в воде и слабых солевых растворах.

Стандартный метод установления буферности основан на измерении объема раствора NaOH (0,1 моль/дм³), который потребуется для изменения значения pH от 8,2 до 9,8 при соотношении рыбы и воды 1 : 10.

Для определения буферности используют мясо рыб, отделенное от тузлука, специй, без кожи и костей. Рыбу измельчают, отвешивают на теххимических весах 10 г фарша и растирают в фарфоровой чашке с холодной дистиллированной водой (5—10 см³). Полученную кашницу переносят количественно кипящей дистиллированной водой в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают горячей водой до $\frac{2}{3}$ объема. Колбу с содержимым выдерживают 5 мин на кипящей водяной бане, после чего охлаждают под краном до комнатной температуры и доливают до метки. Смесь фильтруют через складчатый фильтр.

Далее в две конические колбы вместимостью 50 см³ отбирают по 10 см³ фильтрата. Затем в одну колбу прибавляют 3 капли 1%-ного раствора фенолфталеина и титруют раствором NaOH до слабо-розовой окраски. Так достигается значение pH 8,2. В другую колбу вносят 10 капель 1%-ного раствора тимолфталеина и титруют тем же раствором NaOH до ярко-голубой окраски, что соответствует значению pH 9,8.

Расчет величины буферности X (в градусах) проводят по формуле

$$X = 100(V_2 - V_1)K, \quad (34)$$

где 100 — условный коэффициент, принятый для пересчета в градусы буферности; V_1 , V_2 — объем раствора NaOH, израсходованного на нейтрализацию соответственно по фенолфталеину и тимолфталеину, см³; K — поправочный коэффициент NaOH.

Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 10°. За окончательный результат принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений.

Вопросы для самоконтроля

1. Какова роль органических кислот в создании гармоничного вкуса продукта?
2. Какие существуют методы определения титруемой кислотности? В чем их сущность?
3. Что подразумевается под термином «летучие кислоты»? Каковы источники их накопления в пищевых продуктах и как их определяют?
4. Какими методами определяют винную кислоту и ее соли?
5. Как образуется этиловый спирт в консервированных продуктах? Каковы допустимые нормы содержания этилового спирта в них?
6. В чем сущность методов определения этилового спирта? Приведите химические реакции, сопровождающие это определение.
7. Как определяют буферность растворов?

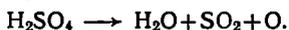
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО АЗОТА

В характеристике пищевой ценности растительных и животных продуктов особое место занимают азотистые органические соединения. При этом часто ограничиваются определением общего количества азота, которое затем пересчитывают на белок, имея в виду, что в доброкачественных продуктах среди азотистых веществ преобладают белки.

Сложность химической структуры белка и отсутствие в настоящее время сведений о формуле индивидуальных белков живых организмов вынуждают пользоваться косвенными методами определения их массовой доли. Общепринятым является метод минерализации исследуемого продукта и определение количества выделившегося при этом азота. Модификацией его является метод Кьельдаля.

Сущность метода Кьельдаля заключается в том, что навеска продукта в специальной тугоплавкой колбе Кьельдаля кипятится с концентрированной H_2SO_4 (температура ее кипения 330°C) до полного окисления органических веществ. Серная кислота при этом непрерывно выделяет кислород:



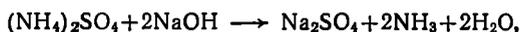
Белки и другие органические соединения окисляются до конечных продуктов распада CO_2 и H_2O . Весь азот белков и азотсодержащих соединений отщепляется в виде аммиака, который сразу связывается серной кислотой и образует сульфат аммония:



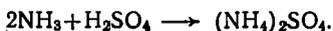
Для ускорения минерализации к сжигаемой навеске добавляют ускорители: медь металлическую или в виде CuSO_4 , KMnO_4 , ртуть, селен в отдельности или в смеси. Повышают точку кипения H_2SO_4 добавлением 5—6 г сульфата (или хлорида) натрия (или калия).

По окончании процесса сжигания весь азот в форме $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при помощи избытка щелочи разрушают и отгоняют NH_3 через холодильник в приемную колбу с точным объемом титрованного раствора кислоты. Необходимо соблюдать условия, предупреждающие улетучивание части аммиака. По окончании дистилляции избыток кислоты оттитровывают щелочью и по разности рассчитывают количество азота. В ходе анализа протекают следующие реакции:

в перегонной колбе



в приемной колбе



Масса навески продукта, предназначенного для сжигания, устанавливается с таким расчетом, чтобы в ней содержалось 20—60 мг азота. Для воздушно-сухого образца, богатого белками, масса навески не должна превышать 0,5 г и соответственно быть больше для продуктов, содержащих меньше белка. При анализе жидких продуктов (бульоны, заливка и др.) точно отмеренный объем пипеткой вносится в колбу Кьельдаля. Туда же заливают 10—20 см³ концентрированной H_2SO_4 ($\rho = 1840 \text{ кг/м}^3$) и прибавляют 1 г ускорителя.

Для уменьшения пенообразования целесообразно до сжигания оставить колбу Кьельдаля с содержимым на 5—7 ч. При сильном пенообразовании можно добавить несколько капель этанола.

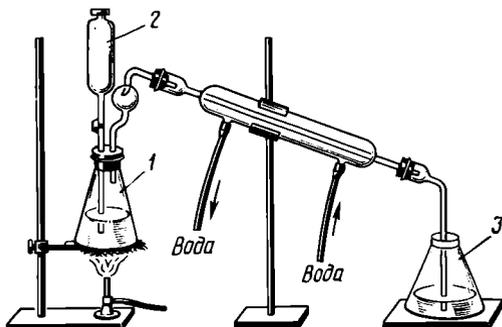
Перед началом нагревания содержимое колбы осторожно круговыми движениями перемешивают, затем колбу прикрепляют к штативу и устанавливают в вытяжном шкафу на асбестовой сетке в наклонном положении, чтобы открытое горло было направлено вглубь шкафа. Отверстие колбы прикрывают свободно лежащей стеклянной пробкой. При анализе жидких продуктов для испарения всей воды закрывать колбу не следует. Весь процесс должен происходить под неослабным наблюдением: сжигание начинают с осторожного подогревания колбы. Усиливают нагревание после появления бурой окраски. Сильного кипения нельзя допускать, чтобы не было потерь аммиака. Необходимо следить, чтобы к концу озоления на горлышке и свободной поверхности колбы не было остатков обугленного продукта.

После полного просветления жидкости в колбе Кьельдаля необходимо продолжить нагревание еще в течение 1—2 ч для полного окисления всех органических соединений. Весь процесс озоления длится не менее 3—4 ч.

После охлаждения до комнатной температуры содержимое колбы Кьельдаля разбавляют дистиллированной водой, прили-

Рис. 33. Установка для перегонки аммиака:

1 — перегонная колба; 2 — воронка; 3 — приемная колба



вая ее небольшими порциями по стенкам колбы. Вся жидкость переносят в перегонную колбу вместимостью 500—800 см³, а колбу Кьельдаля 4—5 раз промывают небольшими порциями дистиллированной воды, которую вливают тоже в перегонную колбу. Общий объем добавленной воды составляет около 150 см³.

Для ослабления толчков при кипении можно в колбу бросить несколько кусочков предварительно прокаленной пемзы, стеклянных капилляров или кусочков фарфора.

Готовая установка для перегонки аммиака изображена на рис. 33. В приемную колбу приливают 20—25 см³ раствора H₂SO₄ (0,1 моль/дм³) и несколько капель индикатора метилрот или метилоранж. Конец алонжа должен быть опущен в этот раствор. Затем в перегонную колбу через воронку приливают 33%-ный раствор NaOH до образования бурого осадка.

Далее перегонную колбу нагревают, следя за равномерностью кипения. Малейшее ослабление нагрева может привести к всасыванию титрованной кислоты из приемника в холодильник, а оттуда — в перегонную колбу. Если засасывание началось и кислота поднялась к холодильнику, необходимо сразу вынуть алонж из приемной колбы и выравнять давление.

Отгнав примерно ²/₃ объема жидкости, проверяют завершение процесса дистилляции аммиака. Для этого смоченную дистиллированной водой лакмусовую бумажку подставляют под капли, стекающие из холодильника.

Нагревание прекращают после того, как вынут алонж из приемной колбы. Остаток не связанной с аммиаком H₂SO₄ титруют раствором NaOH (0,1 моль/дм³). По разности между первоначальным и оставшимся объемами H₂SO₄ находят количество H₂SO₄, связавшей отогнанный NH₃.

Расчет массовой доли азота X_{N₂} (в %) производят по формуле

$$X_{N_2} = 100(V_1K_1 - V_2K_2)CM / (1000m), \quad (35)$$

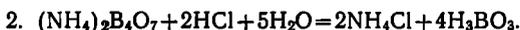
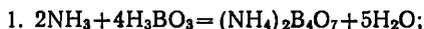
где V₁ — объем раствора H₂SO₄ в приемной колбе, см³; K₁, K₂ — поправочные коэффициенты соответственно растворов H₂SO₄ и NaOH; V₂ — объем раствора NaOH, пошедший на титрование не связанной с азотом H₂SO₄, см³; C — молярные концентрации растворов H₂SO₄ и NaOH, моль/дм³; M — мо-

лярная эквивалентная масса азота, равная 14 г/моль; m — масса навески продукта, г.

Для перевода полученных данных на содержание в продукте белка умножают найденное количество азота на коэффициент 6,25*.

Существует микрометод Кьельдаля, отличающийся ускоренной минерализацией благодаря использованию меньших навесок (до 1 г) и дистилляцией NH_3 с водяным паром [25].

Метод Кьельдаля модифицировал Ганнинг. По Ганнингу при дистилляции NH_3 в приемную колбу вносят 2%-ный раствор борной кислоты H_3BO_3 :



Свободная H_3BO_3 как слабая кислота не влияет на концентрацию водородных ионов, что дает возможность оттитровать $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7$ растворами H_2SO_4 или HCl концентрацией 0,1 моль/дм³.

Титрование проводят в присутствии индикатора, состоящего из 0,2 г метилрот и 0,2 г метиленового синего в 100 см³ этанола. Изменение цвета индикатора происходит при рН 5,4; в кислой среде он фиолетовый, в щелочной — зеленый.

Заслуживает внимания быстрый метод, пригодный для проведения макро- и микроанализа, когда в одном приборе (прибор Сереньева) осуществляется процесс отгонки аммиака и его титрование кислотой (рис. 34). Сущность метода определения аммонийного азота в аппарате Сереньева заключается в титровании раствора кислоты точной концентрации аммиаком анализируемой пробы с дотитровыванием избытка аммиака тем же раствором кислоты.

Прибор Сереньева состоит из реактора и барботажного титратора.

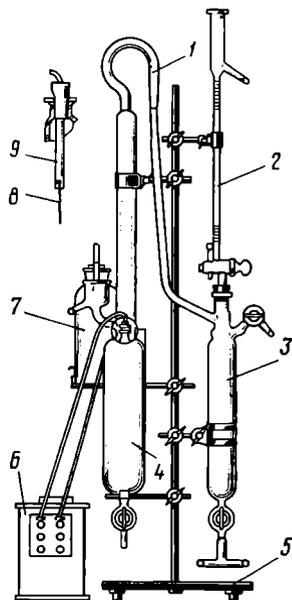
Сосуд реакционный представляет собой стеклянный цилиндр с воронкой и барботажной трубкой, которая доходит до дна сосуда.

Барботажный титратор снабжен внизу краном для опорожнения сосуда и краном сверху для присоединения водоструйного вакуум-насоса. В верхнюю часть барботажного титратора входит бюретка. Боковой отвод барботажного сосуда соединен с реакционным сосудом гибким шлангом. Снаружи барботажный титратор снабжен водяным холодильником.

* Содержание азота в белках колеблется от 14 до 18%, но в среднем считается 16%. Поэтому коэффициент пересчета азота на белок будет $100 : 16 = 6,25$. При общепринятом коэффициенте погрешность связана, с одной стороны, с количеством азотистых небелковых соединений, а с другой — с истинным содержанием азота в исследуемом белке.

Рис. 34. Прибор Сереньева для определения общего азота:

1 — гибкий шланг; 2 — бюретка; 3 — барботажный титратор; 4 — реакционный сосуд; 5 — лабораторный штатив; 6 — автотрансформатор; 7 — сосуд, заполняемый NaOH; 8 — фторопластовый наконечник; 9 — титановый электрод



Реакционный сосуд, барботажный титратор и бюретка прикреплены к стойке лабораторного штатива зажимами.

В нижней части реакционного сосуда находится термостатирующая рубашка, заполненная электролитом (раствором лимонной кислоты); для обогрева служат титановые электроды. Для обеспечения равномерного кипения нижняя часть электродов снабжена фторопластовым наконечником в виде гофрированной пластины. Электроды подключаются к сети через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР).

Над собранным прибором должна находиться бутылка с раствором H_2SO_4 ($0,1$ моль/ $дм^3$), из которой кислота подается в бюретку.

Перед проведением анализа прибор тщательно промывают и заполняют термостатирующую рубашку реактора на $\frac{3}{4}$ объема 1%-ным раствором лимонной кислоты, подают воду к холодильнику барботера и к водоструйному насосу. Заполняют бюретку раствором кислоты до нулевой отметки. Сосуд заполняют 33%-ным раствором NaOH. После этого подключают электроды через ЛАТР к сети, установив напряжение 200—220 В, чтобы раствор закипел. Затем для ослабления кипения снижают напряжение до 80—160 В.

В реактор переносят содержимое колбы Кьельдаля и затем тонкой струей 33%-ный раствор щелочи до образования коричнево-бурого осадка.

Увлекаемый потоком воздуха аммиак попадает в барботажный титратор, куда заранее из бюретки налито 2—4 $см^3$ титрованной H_2SO_4 ($0,1$ моль/ $дм^3$) с добавлением смешанного индикатора (к одной части смеси одинаковых объемов 0,1%-ного спиртового раствора метилрот и 0,1%-ного спиртового раствора метилового синего добавляют одну часть спирта и две части воды и хорошо перемешивают). По мере отгонки NH_3 в титратор вносят раствор кислоты из бюретки по каплям до перехода окраски раствора из зеленой в сиреневую. Концом титрования считается момент, когда раствор не меняет сиреневого цвета в течение 30 с.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕЛКОВОГО АЗОТА

Помимо общего азота, определяют также белковый азот, переводя все белки в осадок, отделяя его и минерализуя по методу Кьельдаля.

Осаждение белка осуществляют разными реагентами. Осаждающими свойствами обладают соли и гидроксиды тяжелых металлов (Cu, Pb, Hg и др.), танин, трихлоруксусная (CCl_3COOH) и вольфрамовая (HVO_3) кислоты и др. Указанные реактивы могут осаждать, кроме белков, также некоторые другие соединения — аминокислоты, меланоидины, алкалоиды и др., а первичные продукты гидролиза белка (пептоны) не осаждают. В зависимости от применяемого реагента и состава анализируемого продукта эти погрешности в разной степени компенсируются.

В практике для этой цели чаще всего используют $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Навеску анализируемого продукта помещают в химический стакан вместимостью 200—250 см³ и приливают 50 см³ горячей дистиллированной воды, после чего нагревают до кипения. Если продукт содержит много крахмала, то нагревание проводят на водяной бане при 40—50 °С в течение 10 мин, так как крахмал в клейстеризованном виде сильно затрудняет последующую фильтрацию анализируемого субстрата. Затем прибавляют 25 см³ 6%-ного раствора CuSO_4 и при помешивании еще 25 см³ 1,25%-ного раствора NaOH . Смесь хорошо перемешивают и оставляют на 1—2 ч (можно на ночь). В отстоявшейся жидкости обязательно должен быть избыток CuSO_4 , а не щелочи, которая может растворить часть белка.

После отстаивания осадка жидкость осторожно декантируют через фильтр, а осадок также декантацией промывают неоднократно горячей дистиллированной водой. Во время этой операции осадок несколько раз перемешивают, после чего переносят на фильтр, а стакан и фильтр вновь промывают горячей водой до полного исчезновения в промывных водах реакции на H_2SO_4 с BaCl_2 и на Cu с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (бурое окрашивание).

Подсушенный на воронке осадок вместе с фильтром помещают в колбу Кьельдаля и определяют массовую долю азота. После отделения белка в фильтрате можно определить азот небелковых соединений, а затем по разнице между общим азотом и небелковым рассчитать белковый азот.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕЛКА ПО ЛОУРИ

В последние годы в лабораторной практике все более широкое распространение получают физико-химические методы.

Среди колориметрических методов, основанных на известных цветных реакциях на белок, широкое распространение по-

лучил метод Лоури [17], в котором сочетаются биуретовая реакция с реакцией Фолина, протекающие с образованием веществ синего цвета. Интенсивность окраски измеряется на фотоэлектроколориметре, а расчет ведется по калибровочному графику, построенному по навескам белка. Определение ведут при $\lambda = 750$ нм.

Для исследований готовят водную вытяжку продукта: к $0,1$ см³ водной вытяжки приливают $0,9$ см³ раствора А. В течение 10 мин смесь нагревают, затем охлаждают до комнатной температуры и добавляют $0,1$ см³ раствора Б и выдерживают при комнатной температуре 10 мин. После этого сразу добавляют 3 см³ раствора В и 10 мин инкубируют при 50°C . Затем, охладив до комнатной температуры, фотометрируют. Линейная зависимость между количеством белка в растворе и коэффициентом светопоглощения соблюдается в интервале от 15 до 110 мкг белка.

Приготовление реактивов. 1. Раствор А — 2 г сегнетовой соли и 100 г Na_2CO_3 растворяют в 500 см³ раствора NaOH (1 моль/дм³) и доводят дистиллированной водой до 1 дм³.

2. Раствор Б — 2 г сегнетовой соли и 1 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 90 см³ дистиллированной воды и смешивают с 10 см³ раствора NaOH (1 моль/дм³).

3. Реактив Фолина — в круглодонную колбу вносят 100 г $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 25 г $\text{MgMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и растворяют их в 700 см³ дистиллированной воды. К раствору добавляют 50 см³ 85%-ной H_3PO_4 и 100 см³ концентрированной HCl . Затем смесь кипятят с обратным холодильником в течение 10 ч. Далее в колбу вносят 150 г LiSO_4 , 50 см³ дистиллированной воды и 15—20 капель бромной воды. Смесь кипятят 30 мин без холодильника, под тягой. Раствор охлаждают, доводят до 1 дм³ и фильтруют, после чего определяют кислотность и разбавляют водой так, чтобы молярная концентрация его была 1 моль/дм³. Раствор может храниться в темной склянке длительное время.

4. Раствор В — соединяют 1 см³ реактива Фолина и 15 см³ H_2O .

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ

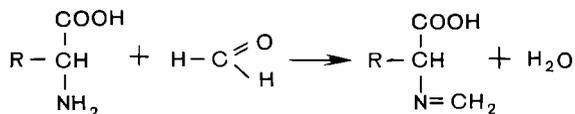
Суждение о полноценности белков основывается на их аминокислотном составе. В продуктах всегда находятся свободные аминокислоты, состав которых, как правило, соответствует аминокислотному составу белков.

Объемное определение аминокислот связано с трудностями, обусловленными их амфотерностью. Титрование аминокислот щелочью становится возможным, если химически связать аминогруппы, оставив свободными карбоксильные, или вместо водной среды использовать водно-спиртовой раствор аминокислот,

почти полностью угнетающий аминогруппы. На этом основан **метод формольного титрования аминокислот.**

Формалин обладает свойством реагировать с аминокислотами, превращая их в метиленаминокислоты, не дающие гидроксильных ионов и обладающие свойствами кислот.

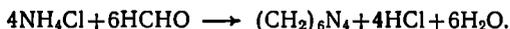
Реакция связывания аминогрупп протекает по следующему уравнению:



Метиленаминокислоты реагируют с щелочами:



Метод дает хорошие результаты только для смеси моноаминомонокарбоновых кислот. Аргинин, например, остается амфотерным и после добавления формольной смеси. Тирозин дает завышенные результаты, ибо, кроме карбоксильной группы, щелочь частично реагирует с водородом фенольных групп. Заниженные результаты дает пролин. С формальдегидом реагируют также аммонийные соли, образуя при этом свободные кислоты:



Анализируемую вытяжку обрабатывают для удаления белков и пигментов. Для этого к 20 см³ анализируемого раствора и к 20 см³ кипяченой охлажденной дистиллированной воды (контроль) прибавляют по 3 капли индикатора нейтральрот. Оба раствора титруют NaOH (0,2 моль/дм³) до нейтральной реакции (оранжевая окраска). К нейтральным растворам приливают по 10 см³ свежеприготовленной формольной смеси, титруют NaOH (0,2 моль/дм³) до малиновой окраски по фенолфталеину (рН 10). Процесс титрования следует проводить как можно быстрее.

Расчет массовой доли аминного азота производят по формуле

$$X = 100(V_1 - V_2)CMV / (1000mV_3), \quad (36)$$

где V_1 , V_2 — объемы NaOH, соответственно пошедшего на рабочее и контрольное титрование, см³; C — молярная концентрация раствора NaOH, моль/дм³; M — молекулярная масса азота, равная 28 г/моль; V — общий объем вытяжки, см³; m — масса навески, г; V_3 — объем вытяжки, взятый для анализа, см³.

Приготовление реактивов. Формольная смесь — к 50 см³ 40%-ного формалина добавляют 1 см³ 0,5%-ного раствора фе-

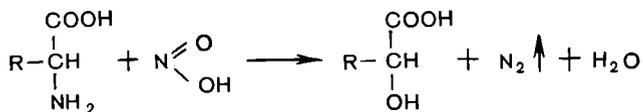
нолфталеина и раствор NaOH (0,2 моль/дм³) до образования слаборозовой окраски. Раствор применяется только свежеприготовленным.

Амфотерные свойства аминокислот в большей степени подавляются в водно-спиртовых растворах. Появляется возможность титрования карбоксильных групп аминокислот и полипептидов растворами щелочей в водно-спиртовых растворах. Однако карбоксильные группы аминокислот и пептидов по-разному реагируют на содержание спирта в растворе; на результаты титрования влияет также индикатор. Так, полипептиды титруются по фенолфталеину в 50%-ном спирте, а по тимолфталеину — в 40%-ном спирте. В то же время для аминокислот при фенолфталеине нужен 97%-ный спиртовый раствор, а при использовании тимолфталеина достаточно 90%-ного водно-спиртового раствора. Таким образом, дифференцируя концентрации спирта в растворах и комбинируя индикаторы, можно определить отдельно аминокислоты и полипептиды.

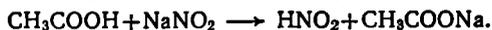
Для анализа берут 5 см³ подготовленного раствора и вводят в него 50 см³ этанола. К полученной смеси прибавляют 4—5 капель спиртового раствора тимолфталеина и титруют раствором KOH (0,2 моль/дм³) в этаноле до появления четкого голубого окрашивания. Параллельно проводят контрольный опыт. Разность объемов щелочи, пошедшей на титрование исследуемого и контрольного растворов, эквивалентна количеству щелочи, израсходованной на нейтрализацию карбоксильных групп в 5 см³ раствора. Это количество пересчитывают на азот с учетом титра щелочи по азоту.

О количестве аминокислот можно судить по объему азота, выделившегося при их деструкции, — метод Ван-Слайка.

Аминокислоты, реагируя своими аминными группами с азотистой кислотой, не дают диазосоединений, а выделяют газообразный азот:



Азотистую кислоту получают по ходу анализа:



Полученная азотистая кислота — нестойкое соединение и частично разлагается

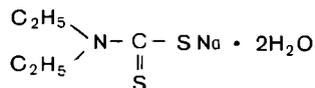


Образовавшиеся оксиды азота поглощаются щелочным раствором KMnO₄. В результате реакции замеряется только газообразный азот.

Указанные реакции с выделением азота быстро проходят только с α -аминогруппами. Другие аминогруппы, например, ϵ -аминогруппа лизина, требуют значительно большего времени, а такие азотистые группировки, как пролин, оксипролин, неаминный азот триптофана, вообще не реагируют с азотистой кислотой. Глицин и цистин дают несколько завышенные результаты.

Недостатками газометрических методов определения азота аминокислот являются длительность и недостаточная воспроизводимость.

Разработан **объемный метод** определения азота аминокислот и пептидов, основанный на их способности образовывать растворимые медные соединения с суспензией $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ в боратном буферном растворе. Медь, вступившую во взаимодействие с аминокислотами, можно определить одним из следующих способов: объемным иодометрическим или колориметрическим — после взаимодействия меди с диэтилдитиокарбаматом натрия:



В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ водной вытяжки и в присутствии тимолфталейна нейтрализуют раствором NaOH до слабосиней окраски. Затем туда же приливают 20 см³ суспензии фосфата меди и доводят до метки дистиллированной водой. Избыток суспензии необходимо тщательно отделить от раствора, так как ионы меди, находящиеся в растворе, приведут к неточности результатов анализа. Фильтрование рекомендуется проводить через плотный беззольный фильтр или повторять фильтрование до тех пор, пока раствор не станет бесцветным.

Полученный прозрачный фильтрат в количестве 5 см³ переносят в меньшую коническую колбу и подкисляют 0,5 см³ 80%-ного раствора CH_3COOH . Затем добавляют 0,4 г KI и раствор крахмала, после чего оттитровывают выделившийся иод раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,01 моль/дм³) до обесцвечивания.

Массовую долю аминного азота вычисляют в процентах или в миллиграммах на 100 г продукта, учитывая, что 1 см³ раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эквивалентен 0,14 мг азота.

Приготовление реактивов. 1. Боратный буферный раствор — 57,21 г буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ растворяют в 1,5 дм³ дистиллированной воды, добавляют 100 см³ HCl (1 моль/дм³) и доводят водой до 2 дм³.

2. Раствор CuCl_2 — 27,3 г реактива растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды.

3. Раствор Na_3PO_4 — 64,5 г реактива растворяют в 500 см^3 кипяченой дистиллированной воды, добавляют 7,2 г NaOH , после чего доводят водой до 1 дм^3 .

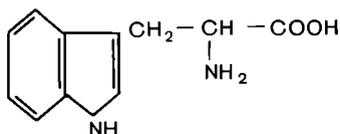
4. Суспензия $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ — один объем раствора CuCl_2 смешивают с двумя объемами раствора Na_3PO_4 и перемешивают, после чего добавляют два объема буферного раствора и снова перемешивают. Суспензия может храниться 2—3 дня.

Колориметрический метод определения количества меди в составе комплекса с аминокислотами отличается от описанного тем, что к аликвотной части прозрачного бесцветного раствора приливают 2%-ный раствор диэтилдитиокарбамата натрия, после чего окрашенный комплекс извлекают органическим растворителем. Для колориметрирования используют ФЭК, светофильтр синий ($\lambda = 420\text{—}480 \text{ нм}$). Расчет ведут по калибровочному графику, построенному по одной из индивидуальных аминокислот, количество азота в которой может быть рассчитано по молекулярной массе.

Химические методы, разработанные для определения индивидуальных аминокислот, в большинстве своем довольно сложны.

Рассмотрим в качестве примера наиболее простые методы определения незаменимых аминокислот — триптофана и метионина.

Триптофан — β -индол- α -аминопропионовая кислота: имеет следующую структурную формулу:



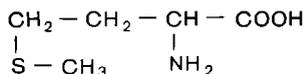
Предлагаемый метод определения триптофана основан на свойстве производных индола образовывать соединения интенсивно фиолетового цвета при взаимодействии с нитритом, концентрированной HCl и альдегидами. Такой раствор можно подвергнуть колориметрированию.

В пробирку берут навеску продукта, содержащую 80—100 мг белка, приливают 2 см^3 20%-ного раствора NaOH и смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 1 ч, т. е. пока белок и продукты его распада полностью не перейдут в раствор. Полученный раствор переводят в мерную пробирку вместимостью 10 см^3 и дистиллированной водой доводят до метки. Затем отбирают точно 3 см^3 , переливают их в мерную колбу вместимостью 25 см^3 , сюда же добавляют одну каплю 2,5%-ного раствора формалина и через 4 мин приливают 13 см^3 концентрированной HCl . Смесь оставляют при комнатной температуре на 10 мин.

Затем в колбу приливают 0,5 см³ свежеприготовленного 0,05%-ного раствора NaNO₂ (его перед анализом готовят из более концентрированного). Через 6 мин в колбу добавляют еще 3 см³ концентрированной HCl и одну каплю 0,05%-ного NaNO₂. Если при этом окраска раствора становится более интенсивной, то прибавляют еще 5 капель 0,05%-ного раствора NaNO₂. Далее раствор доводят до метки концентрированной HCl и колориметрируют при λ = 520 ÷ 550 нм.

Стандартный раствор триптофана готовят из расчета 1 мг в 1 см³ раствора. Расчет производят по калибровочному графику.

Метионин — γ-тиометил-α-аминомасляная кислота; имеет следующую структурную формулу:



Он дает с нитропруссидом натрия [Fe(CN)₅NO]NO₂·2H₂O пигмент красного цвета. Из аминокислот только триптофан дает аналогичную окраску с этим реагентом, но в условиях кислотного гидролиза триптофан разрушается.

В процессе анализа проводят гидролиз белка, прибавив к навеске 2 см³ 20%-ного раствора HCl и нагревая на масляной бане при 125 °С в течение 12—24 ч. Полученный гидролизат разбавляют водой и обесцвечивают 50 мг активированного угля или небольшим количеством каолина. Обработанную жидкость фильтруют, уголь на фильтре промывают сначала 5 см³ горячей, затем таким же количеством холодной HCl (1 моль/дм³). Фильтрат с промывными водами доводят до pH 3,5 прибавлением NaOH (5 моль/дм³) и разбавляют раствором HCl (0,1 моль/дм³) до 50 см³.

В пробирку отбирают 5 см³ анализируемого раствора и при помешивании вводят туда же 1 см³ раствора NaOH (14,3 моль/дм³), 1 см³ 1%-ного раствора глицина и 0,3 см³ свежеприготовленного раствора нитропруссиды натрия. Пробирку с реакционной смесью помещают в водяную баню при 35—40 °С на 5—10 мин, затем охлаждают в ледяной воде в течение 2 мин и при помешивании прибавляют к содержимому 5 см³ смеси HCl и H₃PO₄. Содержимое пробирки энергично взбалтывают и оставляют при комнатной температуре на 10 мин.

Колориметрирование проводят с зеленым светофильтром (λ = 460 ÷ 500 нм). По стандартным растворам метионина, подготовленным, как анализируемый, строят калибровочный график.

Приготовление реактивов. 1. Смесь HCl и H₃PO₄ — смешивают девять объемов концентрированной HCl с одним объемом 85%-ной H₃PO₄.

2. Раствор NaOH (14,3 моль/дм³) — растворяют 57,2 г NaOH в дистиллированной воде и разбавляют до 100 см³.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА БЕЛКА

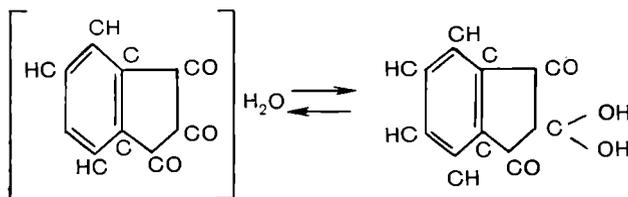
Формула сбалансированного питания человека предусматривает в числе незаменимых компонентов суточного рациона определенный аминокислотный состав пищевых белков. Нормируется содержание 8 незаменимых и 10 заменимых аминокислот. Поэтому в контроле белкового питания определение содержания отдельных аминокислот бывает весьма важным.

Гидролиз белка чаще проводят кислотой, взятой в 5—20-кратном объеме к массе белка. Об окончании гидролиза судят по отрицательной биуретовой реакции. Излишний нагрев может быть источником погрешности при определении аминокислот. Избыток оставшегося гидролизующего реагента также надо удалить. Полученный раствор доводят до метки, и необходимый объем берут для анализа.

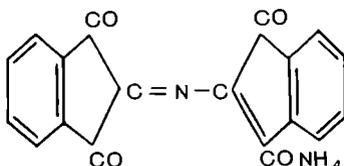
Иногда применяют щелочной гидролиз.

Аминокислотный состав белковых гидролизатов чаще всего исследуется хроматографическими методами. В настоящее время для этого широко применяются автоматические аминоканализаторы, конструкции которых постоянно совершенствуются.

Распространенным реагентом на α -аминокислоты, применяемым в хроматографическом анализе, является нингидрин:



Реагируя с α -аминокислотами, восстанавливая их и дезаминируя с выделением NH_3 , производное нингидрина с аммиаком и второй молекулой дает интенсивно окрашенный продукт синефиолетового цвета:



Начиная работу с аминоканализатором, наносят на колонку, заполненную ионообменником, точный объем анализируемой смеси аминокислот. Отдельные аминокислоты обладают неоди-

наковой степенью сродства к выбранной смоле, поэтому при постоянной скорости элюирующего раствора отдельные аминокислоты выделяются из колонки в разное время. Элюат всегда должен быть прозрачен и после цветной реакции с нингидрином подвергается колориметрированию.

Автомат снабжен необходимыми аналитическими насосами и автоматическими кранами для нагнетания и перекачивания реагирующих растворов. На приборах обычно имеются две колонки для анализа разных групп аминокислот. На приборе установлен самописец, вычерчивающий кривые. Пики на кривых соответствуют отдельным аминокислотам.

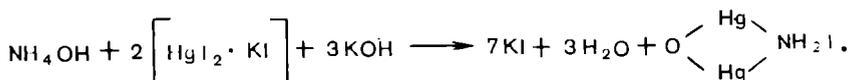
6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ СВЕЖЕСТЬ МЯСА И РЫБЫ

В живых организмах промежуточным продуктом белкового обмена является аммиак. В свежем мясе теплокровных животных *содержание аммиака* не превышает 20 мг на 100 г. Сомнительная степень свежести рыбы отмечается при наличии 30 мг аммиака на 100 г мяса.

Качественная, а особенно количественная проба на аммиак может быть одним из показателей, характеризующих степень свежести мясного и рыбного сырья.

В консервах из мяса, рыбы содержание аммиака выше, чем в сырье.

Чувствительная качественная реакция на аммиак проводится с реактивом Несслера. Этот реактив представляет собой двойную соль HgI_2 и KI , растворенную в растворе KOH . Она реагирует с аммиаком или солью аммония и образует иодид меркураммония желто-бурого цвета:



Для качественного исследования мяса и рыбы на содержание аммиака иногда применяют пробу Эбера, основанную на быстрой реакции NH_3 с HCl и образовании белого облачка NH_4Cl .

Для ускорения образования паробразного NH_4Cl готовят леглетучую смесь путем смешивания одной части 25%-ной HCl с тремя частями 15%-ного этилового спирта и одной частью диэтилового эфира.

При проведении пробы в широкую пробирку или цилиндр осторожно, не смачивая стенок, наливают 2—3 см³ приготовленной смеси, закрывают пробкой и легко 2—3 раза встряхивают. Одновременно эту пробку снимают и быстро закрывают пробирку другой заранее подобранной пробкой, через которую

продета тонкая стеклянная палочка с загнутым концом. На загнутом конце должен быть прикреплен кусочек анализируемого мяса. Проба должна находиться на 1—2 см над уровнем реактива. Образование через несколько секунд белого облачка свидетельствует о наличии аммиака.

Облачко удобно наблюдать под темным абажуром перед электрической лампой. При большом содержании влаги в пробе (76—80%) и температуре мяса 19—20 °С облачко наиболее отчетливо видно.

Однако надо иметь в виду, что большое содержание влаги в мясе может быть причиной ошибочного заключения. Туман может появиться и при отсутствии аммиака, так как испаряющиеся частицы кислоты, спирта и эфира могут быть центрами конденсации влаги.

Приготовление реактива Несслера. 10 г KI растворяют в 10 см³ горячей дистиллированной воды и прибавляют горячий насыщенный раствор хлорида ртути (сулемы) до появления красного осадка HgI₂, не исчезающего при взбалтывании. Раствор фильтруют и к фильтрату добавляют 30 г КОН, растворенных в 80 см³ воды. Затем добавляют 3—5 см³ горячего насыщенного раствора сулемы. После охлаждения раствор доводят до 200 см³. Далее в прохладном месте раствор сливают с осадка сифонированием или фильтруют через асбестовый фильтр. Готовый реактив хранят в темной склянке с притертой пробкой в прохладном месте и используют только пока он бесцветен. При малейших количествах аммиака в воздухе в реактиве Несслера образуется осадок.

На качественной реакции с реактивом Несслера основан также колориметрический метод количественного определения аммиака в белковых пищевых продуктах.

Когда образование аммиака из других азотистых соединений практически исключено, пользуются методами, основанными на его освобождении и перегонке.

Рассмотрим один из таких методов, разработанный Ивановым (рис. 35).

В перегонную колбу наливают 20—30 см³ нейтрализованной анализируемой вытяжки, туда же бросают лакмусовую бумажку и немного пемзы для ослабления толчков при кипении. Перегонную колбу сразу плотно закрывают пробкой с делительной воронкой и перед соединением приемной колбы с отводной трубкой вливают в нее точно отмеренные 20—30 см³ H₂SO₄ (0,1 моль/дм³). Содержимое перегонной колбы подщелачивают раствором слабой щелочи (карбонаты, бикарбонаты) до посинения лакмусовой бумажки. Затем включают вакуумный насос, соединенный с отводной трубкой колбы-приемника, и по достижении давления 15—20 мм рт. ст. начинают дистилляцию. Для этого перегонную колбу помещают на водяную баню, темпера-

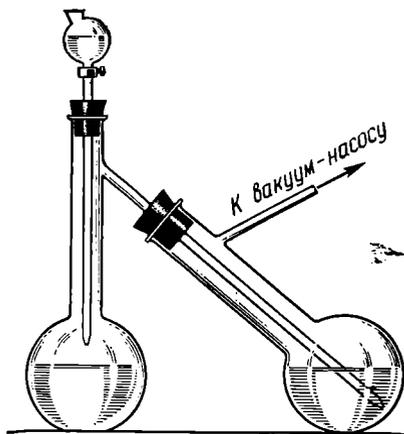


Рис. 35. Прибор Иванова для определения аммиака

тура которой поддерживается на уровне 40 °С. Приемную колбу при дистиллировании охлаждают льдом или холодной водой.

Для уменьшения вспенивания жидкости при перегонке и ускорения процесса перегонки аммиака рекомендуется несколько раз по каплям через делительную воронку до-

бавлять в перегонную колбу по 3—4 см³ этилового спирта.

Перегонку аммиака проводят почти до полного выпаривания жидкости в перегонной колбе, на что затрачивается около 30—40 мин.

По окончании дистилляции отключают водоструйный насос и осторожно открывают кран делительной воронки для доступа воздуха. Когда давление выравняется, прибор демонтируют.

Для установления избытка H₂SO₄ прибавляют индикатор конго, розоловую кислоту или метиловый оранжевый и титруют раствором NaOH (0,1 моль/дм³). По разности между взятым количеством и избытком определяют объем H₂SO₄, связанной аммиак.

Вообще уже на первых стадиях гнилостного распада мясного и рыбного сырья при ферментативных и неферментативных реакциях образуются комплекс летучих и нелетучих соединений, летучие органические кислоты, различные карбонильные соединения (резко пахучие), индол, иногда скатол, меркаптаны, летучие азотистые основания и др. При дальнейших превращениях могут образовываться токсичные диамины; при декарбоксилации лизина и орнитина образуется кадаверин (пентаметилендиамин) и путресцин (тетраметилендиамин).

Химические изменения сказываются также на реакции среды — концентрация водородных ионов чаще сдвигается в щелочную сторону.

Мясо считают свежим при значении рН ниже 6,4 (охлажденное). При рН от 6,4 до 6,6 мясо не безупречной свежести, а при рН выше 6,6 принято считать, что протекает процесс гниения.

Рассмотрим один из методов определения содержания второго конечного продукта распада белка — сероводорода. Качественная проба на сероводород иногда используется для оценки свежести мяса рыбы.

Основной реагент — 4%-ный раствор $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$. К нему добавляют 30%-ный раствор NaOH до растворения осадка гидроксида свинца (II). При этом необходимо избегать большого избытка щелочи. Полученный раствор фильтруют через бумажный фильтр.

15—25 г исследуемого фарша рыхлым слоем помещают в бюксу вместимостью 40—50 см³. Там же на расстоянии 1 см над фаршем подвешивают горизонтально полоску плотной фильтровальной бумаги, на нижней стороне которой нанесены несколько капель раствора свинцовой соли. Бюксу сверху закрывают крышкой, зажимая бумагу, и оставляют при комнатной температуре. Через 15 мин сравнивают окраску бумаги над фаршем с контрольной полоской бумаги. При наличии в фарше H_2S бумажка, бывшая над ним, потемнеет от образовавшегося сульфида свинца PbS .

Положительная реакция на H_2S является одним из важных критериев непригодности в пищу мяса. В то же время необходимо иметь в виду, что после тепловой обработки, например в консервах, из свежего мяса может выделяться небольшое количество H_2S .

При оценке свежести мяса различных видов животных (говядина, баранина и др.) определяют три стандартных показателя — два химических и один микробиологический.

К химическим показателям относится определение количества *летучих жирных кислот*, накопившихся в мясе при его хранении. Для этого пользуются методом, аналогичным описанному в главе VI для растительных пищевых продуктов, с отгонкой летучих кислот из 25 г мяса при помощи водяного пара и последующим титрованием 200 см³ дистиллята раствором NaOH (0,1 моль/дм³).

Основными летучими жирными кислотами являются первые пять жирных кислот гомологического ряда, начиная от муравьиной и кончая валериановой. Муравьиная кислота, например, может образоваться при декарбоксилировании и дегидрировании аминокислот:



Летучие кислоты образуются также при дезаминировании аминокислот.

Смесь летучих жирных кислот рассчитывают условно в миллиграммах КОН на 100 г мяса. В свежем мясе содержание жирных летучих кислот должно быть не выше 4 мг; 4—9 мг КОН свидетельствуют о сомнительной свежести, а выше 9 мг — мясо несвежее.

Второй химический показатель характеризуется *продуктами первичного распада белков в бульоне*.

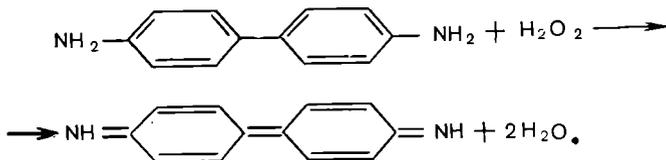
Этот метод основан на осаждении белков мяса при нагревании и образовании в фильтрате комплексов сульфата меди с продуктами первичного распада белков.

К 20 г мяса добавляют 60 см³ воды и на кипящей водяной бане выдерживают 10 мин. Горячий мясной бульон фильтруют через плотный слой ваты и охлаждают. В пробирку отбирают 2 см³ бульона и добавляют 3 капли 5%-ного раствора CuSO₄; через 15 мин отмечают результаты. Если бульон остается прозрачным, мясо считается свежим.

Третий показатель свежести мяса основан на *установлении степени деформации волокон мышечной ткани* микроскопированием срезов.

При необходимости по действующим правилам проводится обязательное бактериологическое исследование мяса для выявления в них аэробов и анаэробов, патогенных и токсигенных клостридий.

При определении свежести мяса птицы важной биохимической пробой является реакция на *активность пероксидазы*. Пероксидаза в присутствии H₂O₂ окисляет бензидин (диаминодифенил) в парахинондиимид:



При развитии гнилостной микрофлоры нередко наблюдается постепенное инактивирование окислительных ферментов, в том числе пероксидазы. Эта проба показывает также, от здорового или больного животного получено мясо. Свежее и доброкачественное мясо с бензидином и пероксидом водорода сразу или через 1—2 мин дает сине-зеленую окраску, переходящую в бурокоричневый цвет. Вытяжка несвежего мяса сине-зеленой окраски не приобретает.

Фарш для вытяжки готовят из мяса тушки массой 70 г, вырезанной на всю глубину грудной мышцы.

Навеску массой 5 г, помещенную в коническую колбу, настаивают с 20 см³ дважды прокипяченной охлажденной дистиллированной воды при трехкратном взбалтывании в течение 15 мин. Вытяжку фильтруют.

В пробирку вливают 2 см³ вытяжки, добавляют 5 капель 0,2%-ного раствора бензидина и содержимое пробирки взбалтывают. После этого в пробирку вносят 2 капли свежеприготовленного 1%-ного раствора H₂O₂ и наблюдают окрашивание.

Настойку бензидина в 96%-ном этиловом спирте (0,1 г на 50 см³ спирта) можно применять только в течение 8 дней, храня в склянке из темного стекла.

О свежести мяса птицы можно судить также по значениям *кислотного и перекисного чисел*. Методы определения этих показателей описаны в главе VIII, поэтому отметим только характерные особенности для жира птицы.

Жир (20 г) берут из внутренней жировой ткани, вытапливают, фильтруют через марлю и охлаждают. К навеске жира массой 1 г добавляют 20 см³ нейтральной смеси этилового эфира и этилового спирта (2:1) и взбалтывают до растворения жира. При необходимости помешивая, слегка нагревают на водяной бане. Далее раствор охлаждают быстро и при взбалтывании в присутствии индикатора фенолфталеина (5 капель 1%-ного спиртового раствора) титруют водным раствором КОН (0,1 моль/дм³) до появления малиновой окраски, не исчезающей 1 мин. В случае помутнения раствора вновь добавляют 10 см³ смеси, взбалтывают, слегка подогревают, охлаждают и продолжают титрование.

Расчет производят в миллиграммах КОН на 1 г жира.

Свежим для всех видов птицы считается мясо с кислотным числом до 1 мг КОН.

При определении перекисного числа навеску жира массой 0,5 г, находящуюся в конической колбе, растворяют в 10 см³ свежеприготовленной смеси ледяной СН₃СООН и хлороформа (1:1). К этому раствору добавляют 1 см³ свежеприготовленного насыщенного раствора KI. После 5-минутной выдержки в темном месте к раствору добавляют 30 см³ дистиллированной воды. Выделившийся иод оттитровывают раствором Na₂S₂O₃ (0,002 моль/дм³) в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски.

Перекисное число выражают в процентах I.

Жир охлажденных и мороженых тушек птицы считают свежим, если перекисное число не выше 0,01% I.

Для определения свежести мяса используется также люминесцентный метод, основанный на способности мышечной ткани и экстракта из ткани под действием ультрафиолетовых лучей с максимумом излучения 360—365 нм приобретать собственную видимую люминесценцию. Интенсивность люминесценции зависит от степени свежести мяса.

Для исследования мяса применяют малогабаритный прибор, представленный на рис. 36. На этом приборе измеряют визуально не только изменения цвета, но также проводят количественное измерение люминесцентного излучения.

Прибор включают в сеть и после 15-минутного прогрева лампы ПРК-4 включают микроамперметр и сигнальную лампу. Стрелку микроамперметра устанавливают на нуле по влитой в

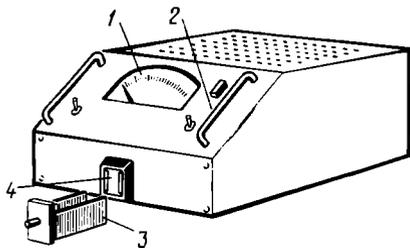


Рис. 36. Прибор для определения свежести мяса и рыбы методом люминесценции:

1 — микроамперметр; 2 — сигнальная лампа; 3 — кассета; 4 — желоб прибора

кювету дважды прокипяченной охлажденной дистиллированной воде. Кювета вставлена в кассету, находящуюся в специальном желобе прибора. Установив прибор, в кювету наливают анализируемый раствор, вставляют в кассету и по микроамперметру отсчитывают показания прибора.

Экстракт свежего мяса люминесцирует желто-зеленым, сомнительной свежести — зелено-голубым, а экстракт несвежего мяса — голубым светом.

Количественное выражение люминесценции экстрактов мяса также связано со степенью его свежести. Свежее парное мясо показывает максимум спектра люминесценции — 570,5 нм, а свежее размороженное — 543,6 нм. Ухудшение качества мяса, его порча сопровождаются понижением максимума спектра люминесценции: в начальной стадии порчи составляет 516 и 432,3 нм, а в свежем мясе — 502,4 и 486,2 нм.

Рассмотренные показатели изменений качества разных видов мяса и методы их определения подтверждают исключительную сложность и разнохарактерность главным образом биохимических превращений, взаимосвязанных с характером развившейся микрофлоры. Поэтому заключение о свежести мяса делается на основе комплекса взаимосвязанных показателей: химических, микробиологических и органолептических.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие формы азотистых веществ присутствуют в растительных и животных пищевых продуктах? Чем вызвано изменение состава азотистых веществ в процессах хранения и переработки пищевых продуктов?
2. Опишите метод и приведите химизм определения азота по Кьельдалю.
3. Какова сущность метода определения белкового азота?
4. В чем сущность определения аммонийного азота на приборе Сереньева?
5. В чем состоит метод определения белка по Лоури? Чем он отличается от метода Кьельдаля?
6. Как определить азот свободных аминокислот?
7. Какова сущность хроматографии аминокислот и разновидности этого метода применительно к исследованию аминокислотного состава продуктов?
8. Какие показатели характеризуют свежесть мяса и рыбы? По каким качественным и количественным пробам дают заключение о степени свежести мяса?

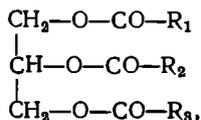
ЖИРЫ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1. ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИРОВ

Нейтральные жиры — триглицериды — наиболее распространенная в природе группа липидов, находящихся в большинстве растительных и животных клеток. Являясь одним из основных источников энергии, жиры широко используются в технологии в качестве компонента рецептур многих пищевых продуктов.

Пищевые жиры, например сливочное масло, говяжий жир, растительное масло и т. д., не являются индивидуальными химическими соединениями, так как состоят из смеси различных триглицеридов, свободных жирных кислот, жирорастворимых пигментов, ароматических соединений.

Под жирами понимают определенные соединения, в частности сложные эфиры высокомолекулярных жирных кислот и трехатомного спирта глицерина с общей формулой



где R_1 , R_2 , R_3 — радикалы жирных кислот.

Физические и химические свойства триглицеридов зависят от природы и структуры высших жирных кислот, входящих в их состав. Наиболее часто в жирах встречается олеиновая кислота, на долю которой в большинстве природных жиров приходится около 30%, затем идет пальмитиновая кислота — от 15 до 50%. Остальные жирные кислоты находятся в жирах растительного и животного происхождения в небольшом количестве — 1—5%.

Животные и растительные жиры отличаются по своему составу. Так, животные жиры более разнообразны по набору жирных кислот, среди которых чаще всего встречаются жирные кислоты с числом углеродных атомов 20—24. В составе же растительных масел довольно высока доля ненасыщенных жирных кислот — до 90%.

При исследовании жиров используют комплекс органолептических (вкус, запах, цвет, прозрачность) и физико-химических

(растворимость, плотность, показатель преломления, содержание влаги, количество отстоя, температура плавления и застывания, фосфорсодержащие соединения) показателей.

Растворимость жира. В пробирку вносят 0,5 см³ растительного масла и 2—3 см³ бензина, перемешивают. Для растворения жира в спирте прибегают к нагреванию. Растворимость жира оценивают визуально.

Плотность масел. Определение проводят весовым способом с использованием пикнометра. При наличии достаточного количества масла определение ведут с помощью ареометра.

Показатель преломления. Определение проводят с помощью рефрактометра при температуре, близкой к 20 °С, которую поддерживают с помощью термостата. На нижнюю призму рефрактометра наносят несколько капель масла и снимают показания. Измерения проводят 3—5 раз, смещая после каждого отсчета линию раздела в окуляре прибора.

Число омыления. Количество миллиграммов КОН, необходимое для нейтрализации всех (как свободных, так и входящих в состав триглицеридов) жирных кислот, содержащихся в 1 г жира, называют числом омыления (ч. о.).

Число омыления является одной из важнейших констант жира. Оно выше у жира, содержащего больше жирных кислот с малой молекулярной массой, и меньше у жиров, в составе которых преобладают высокомолекулярные жирные кислоты.

Число омыления важнейших пищевых жиров

Масло		Жир	
подсолнечное	188—194	говяжий	191—200
хлопковое	191—198	бараний	192—196
соевое	192—194		
оливковое	174—203		
горчичное	172—180		

В колбу вместимостью 100 см³ помещают 1 г жира, отвешенного с точностью до 0,0001 г, вливают 20 см³ спиртового раствора КОН (0,5 моль/дм³). Колбу соединяют с обратным холодильником и ставят на кипящую водяную баню на 20—30 мин. Затем колбу отделяют от холодильника, содержимое охлаждают, добавляют 2 капли фенолфталеина и титруют раствором HCl такой же концентрации до исчезновения окраски индикатора. Параллельно ставят контрольный опыт, где навеска жира отсутствует. По разности титрования контрольной и анализируемой проб рассчитывают число омыления:

$$\text{Ч.о.} = (V_1 - V_2)CM/m, \quad (37)$$

где V_1 , V_2 — количество раствора HCl, пошедшего соответственно на контрольное и рабочее титрование, см³; C — молярная концентрация раствора HCl, моль/дм³; M — молекулярная эквивалентная масса КОН, равная 56,11 г/моль; m — масса навески жира, г.

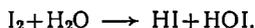
Иодное число. Количество граммов иода, связываемое непредельными жирными кислотами, содержащимися в 100 г жира, называется иодным числом (и. ч.).

Иодное число важнейших жиров

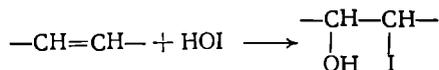
Масло		Жир	
подсолнечное	119—134	бараний	31—46
хлопковое	102—117	говяжий	32—57
соевое	114—134		
оливковое	75—85		
горчичное	102—108		

Иодное число относится к жировым константам, характеризующим степень ненасыщенности жиров. Поскольку непредельные жирные кислоты способны присоединять по месту двойных связей ($-\text{CH}=\text{CH}-$) различные группы (кислород, галогены) и окисляться, то в таких жирах протекают процессы прогоркания и высыхания. Поэтому иодное число указывает на степень стойкости жира при хранении и возможность различных химических превращений в нем при термической обработке.

Иод не способен к количественному насыщению двойных связей жирных кислот, поэтому при определении иодного числа применяют реакции присоединения хлорида иода, бромида иода или иодноватой кислоты. Одним из простых и быстрых методов определения иодного числа является метод, основанный на следующей реакции:



В присутствии триглицеридов протекает количественно реакция



В одну из конических колб вместимостью 100 см³ помещают навеску жира. Масса навески зависит от степени насыщенности жира (г):

высыхающие жиры	0,15—0,18	невысыхающие	0,3—0,4
полувсыхающие	0,2—0,3	твердые	0,5—1,0

Затем в каждую колбу добавляют 10 см³ спирта или хлороформа, 10 см³ спиртового раствора иода, закрывают пробкой, перемешивают и через 10 мин титруют не вошедший в реакцию иод раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,1 моль/дм³) по крахмалу до исчезновения синей окраски. Параллельно ставят контрольный опыт.

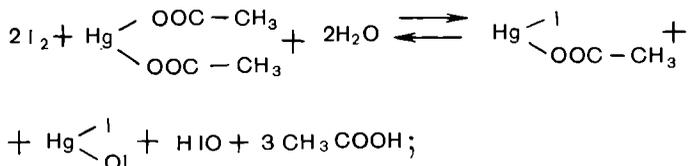
По разности между контрольным и опытным титрованием рассчитывают количество связанного жиром иода:

$$\text{И.ч.} = 100(V_1 - V_2)CM/m, \quad (38)$$

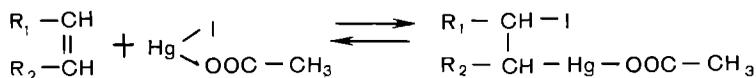
где V_1 и V_2 — объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование соответственно контрольного и опытного образца, см³; C — молярная концентрация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль/дм³; M — молекулярная эквивалентная масса иода, равная 127 г/моль; m — масса навески, г.

Для определения иодного числа применяют также метод Гюбля, основанный на присоединении иода по двойным связям жирных кислот в присутствии ацетата ртути. В основе метода лежат следующие реакции:

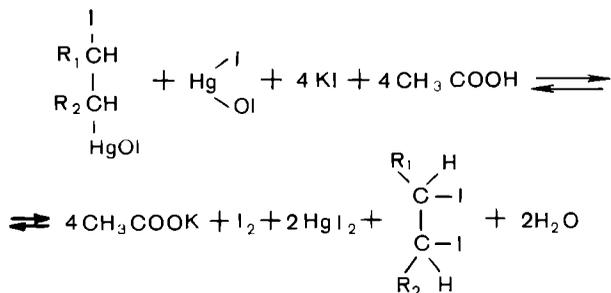
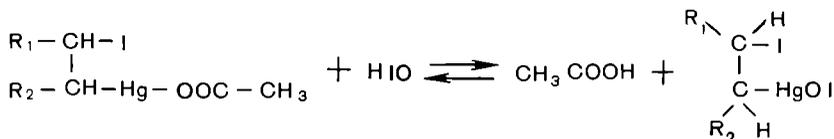
реакция иода с ацетатом ртути в воде



реакция взаимодействия реагента по месту двойных связей в воде



и далее



Кислотное число. Количество миллиграммов КОН, необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г масла, называется кислотным числом (к. ч.). Оно характеризует степень гидролиза жира.

В колбу помещают 3—5 г анализируемого жира, растворяют в 30—50 см³ смеси растворителей этанол — эфир в соотношении 1 : 2. Туда же добавляют 2—3 капли фенолфталеина и титруют раствором КОН (0,1 моль/дм³) до светло-розового окрашива-

ния. Темноокрашенные образцы жира титруют в присутствии флуоресцирующих индикаторов на темном фоне при дневном освещении до появления заметной флуоресценции. Опыт повторяют 2—3 раза и рассчитывают среднее значение кислотного числа по формуле

$$K.ч. = VKCM/m, \quad (39)$$

где V — объем щелочи, пошедшей на титрование, см³; K — поправка к концентрации щелочи; C — молярная концентрация щелочи, моль/дм³; M — молекулярная эквивалентная масса KOH, равная 56,11 г/моль; m — масса навески, г.

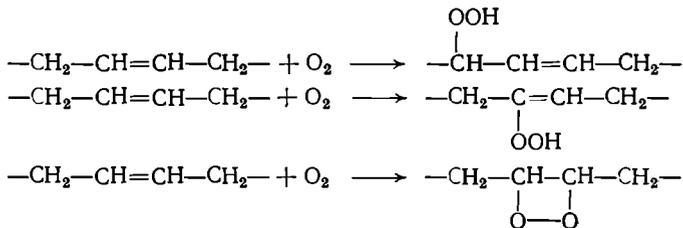
Кислотное число не зависит от природы жира, оно изменяется от продолжительности и условий хранения, температурной обработки. Для растительных масел кислотное число несколько больше, чем для животных.

Кислотность жира иногда выражают в градусах, число которых измеряется объемом (см³) щелочи концентрацией 1 моль/дм³, необходимой для нейтрализации кислот в 100 г жира.

Эфирное число. Количество миллиграммов KOH, необходимое для нейтрализации жирных кислот, образующихся при омылении триглицеридов, содержащихся в 1 г жира, называется эфирным числом (э. ч.). Оно находится как разность между числом омыления данного жира и его кислотным числом.

Прогорклость жира. Хранение жира и жиросодержащих продуктов, а также их технологическая обработка на консервных заводах приводят к сложным и разнообразным процессам порчи. При этом жиры теряют не только вкусовые качества, но и пищевую ценность.

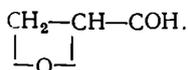
Наиболее распространенными видами порчи пищевых жиров являются перекисное окисление, осаливание и альдегидно-кетонное прогоркание, которые связаны с протеканием сложных автокаталитических окислительных процессов, включающих большое число последовательных и параллельно проходящих цепных свободнорадикальных реакций. Поэтому при окислительной порче протекающие реакции могут быть подразделены на две фазы. В первой фазе происходит взаимодействие окисляющихся веществ с кислородом воздуха и протекают реакции образования первичных продуктов окисления, которые хотя и не ухудшают органолептических свойств жиросодержащих продуктов, но существенно изменяют их состав и, следовательно, пищевую ценность. При этом происходит образование значительного количества пероксидов, играющих роль катализаторов процессов, которые протекают в начальной стадии окисления по одному из типов:



При изомеризации пероксидов образуются эпокисоединения по схеме



и эпигидриновый альдегид, находящийся в связанном состоянии в окисляющемся жире



При дальнейшем протекании окислительного процесса происходят вторичные реакции окислительного распада и синтеза с образованием органических соединений, резко изменяющих органолептические показатели жиров. К числу таких соединений относятся метилалкилкетоны, альдегиды, органические кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, капроновая) и др.

К наиболее важным катализаторам окислительных процессов относятся ионы тяжелых металлов, например меди, железа, проявляющие активность уже в виде следов и всегда присутствующие во всех пищевых продуктах. В то же время многие пищевые продукты растительного и животного происхождения содержат одновременно и ингибиторы — антиоксиданты.

Наряду с антиоксидантами прямого действия выделяются вещества-синергисты, которые сами не обладают выраженными противоокислительными свойствами, но способны усиливать антиоксидантный эффект. Например, так действуют ряд неорганических и органических кислот, которые, являясь донором водорода, восстанавливают окисленную форму антиоксиданта и тем самым замедляют его расхождение. Кроме того, синергисты проявляют свое действие и в присутствии металлов переменной валентности путем связывания ионов металлов в неактивные комплексы, т. е. устраняя или уменьшая их каталитическое действие.

В жирах также присутствуют и природные антиоксиданты [витамины Е (токоферол), А, К, убихинон] и синергисты (витамины С, В₆, РР, а также биогенные амины — серотонин и др.).

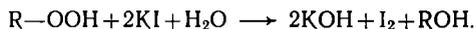
Содержание естественных антиоксидантов в жирах растительного происхождения гораздо выше, чем в жирах животного происхождения. Существует мнение, что при работе с жирами растительного происхождения не требуется дополнительных антиоксидантов. Однако надо иметь в виду, что их содержание может резко снижаться в процессе рафинирования. Поэтому целесообразно все же добавлять антиоксиданты как в животные, так и в растительные жиры, а также жиросодержащие продукты.

При выборе антиоксидантов решающую роль должна играть не только его антиокислительная активность, но и его термостойкость, которая важна при технологической обработке жиров в консервном производстве.

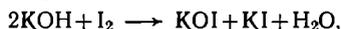
Синтетические антиоксиданты описаны в главе XII.

Основными объективными показателями прогоркания жиров являются перекисное число, количественная и качественная проба на эпигидринальдегид, содержание альдегидов и кетонов.

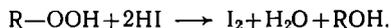
Количество пероксидов в жире выражается перекисным числом (п. ч.), т. е. количеством граммов иода, выделяемого в кислой среде из KI под действием пероксидов, находящихся в 100 г жира:



Поскольку может протекать реакция



то определение проводят в кислой среде, где с пероксидами реагирует иодоводородистая кислота:



Навеску жира массой 1 г (взвешивание проводят с точностью до 0,0001 г) растворяют в смеси 10 см³ хлороформа и 10 см³ ледяной уксусной кислоты, добавляют 1 см³ насыщенного раствора KI и оставляют в темном месте на 15 мин. Затем разбавляют 50 см³ дистиллированной воды и в присутствии крахмала выделившийся иод титруют раствором Na₂S₂O₃ (0,01 моль/дм³). Параллельно ставят контрольный опыт.

Расчет перекисного числа ведут по следующей формуле:

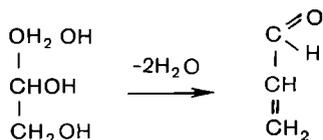
$$\text{П.ч.} = 100(V_1 - V_2)CM / (1000m), \quad (40)$$

где V_1 , V_2 — объем раствора Na₂S₂O₃, пошедшего соответственно на рабочее и контрольное титрование, см³; C — молярная концентрация Na₂S₂O₃, моль/дм³; M — молекулярная масса иода; m — масса навески, г.

При определении содержания альдегидов в колбу вместимостью 50 см³ помещают 5 г прогорклого жира и 20 см³ насыщенного раствора NaCl, бросают небольшой кусочек пемзы и отгоняют с прямым холодильником 10 см³ жидкости. К дис-

тиллату добавляют 2 см³ раствора фуксинсернистой кислоты, при этом наблюдается красноватое окрашивание. При внесении в колбу 2 см³ хлороформа и встряхивании низшие альдегиды (до валерианового) переходят в водный слой, а высшие (начиная с капронового) — в слой хлороформа. Анализ является качественным.

Акролеиновый альдегид образуется из глицерина при тепловой обработке жира.



Две — три капли исследуемого вещества (масло, экстракт продукта) нагревают в пробирке с 1—2 частями безводного Na₂SO₄ в пламени спиртовки. Появление на стенках пробирки белого налета и резкого запаха указывает на наличие в пробе акролеина.

Исследования, проведенные в Институте питания АМН СССР, доказали необходимость регламентации количества вторичных продуктов окисления в жирах, используемых для обжаривания пищевых продуктов. Дело в том, что жиры, содержащие 10 и более продуктов вторичного окисления, представляют опасность для здоровья человека, т. к. являются канцерогенными.

Окислительные процессы с накоплением вторичных термостабильных продуктов окисления протекают во всех жирах (в том числе и гидрированных) при нагревании до температуры, при которой производят обжарку. Скорость же этих процессов у различных жиров неодинакова, и потому каждый жир, используемый для обжарки, нуждается в контроле за степенью окисления. Разница заключается лишь в частоте отбора проб для анализа: растительные масла должны анализироваться чаще, чем гидрированные жиры.

Качественная проба степени термического окисления жира проводится следующим образом. В стеклянную пробирку вносят 3 см³ исследуемого масла, 7 см³ спиртового раствора КОН (20 г/дм³) и встряхивают 30 с. Слой жидкости дают отделиться, после чего через маленький бумажный фильтр отделяют верхний слой в коническую колбочку вместимостью 50 см³. В пробирку помещают 1 см³ фильтрата, добавляют 5 капель 0,01%-ного водного раствора метиленового голубого и после перемешивания оставляют на 5 мин.

При наличии в пробе продуктов окисления менее 1% окраска становится розовой с сиреневым или малиновым оттенком.

В противном случае окраска жидкости в пробирке будет желто-коричневой. При добавлении двух капель раствора 2,6-дихлорфенолиндофенола ($0,2 \text{ г/дм}^3$) раствор приобретает синюю окраску, что указывает на содержание продуктов вторичного окисления менее 1%; зеленая окраска свидетельствует о концентрации более 1%.

В инструкции о порядке санитарно-технического контроля консервов приводится методика количественного определения суммы продуктов окисления жира, нерастворимых в петролейном эфире. Метод позволяет получить данные о количестве в маслах диоксикислот, продуктов конденсации diketонов и продуктов омыления сополимерных веществ, а также продуктов конденсации некоторых карбонильных производных жирных кислот. Однако установить количество ненасыщенных и насыщенных монооксикислот в исследуемых маслах этим методом нельзя.

Вторичные продукты окисления и полимеризации могут быть определены весовым и колориметрическим методами.

Весовой метод более длительный, однако дает наиболее точные результаты. Он состоит в следующем. В коническую колбу вместимостью 250 см^3 помещают 5 г профильтрованного масла, взвешенного с точностью до $0,005 \text{ г}$. К навеске прибавляют 50 см^3 спиртового раствора KOH ($0,2 \text{ моль/дм}^3$) и омыляют на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 1 ч. Затем отсоединяют холодильник и нагревают содержимое колбы на водяной бане до полного исчезновения запаха спирта, после чего добавляют 50 см^3 горячей дистиллированной воды и мыльный раствор переносят в делительную воронку, тщательно ополаскивая колбу небольшими порциями горячей дистиллированной воды и присоединяя промывные воды к содержимому делительной воронки. К жидкости приливают 2—3 капли метилрот и разлагают мыло при сильном встряхивании горячим раствором соляной кислоты (100 г/дм^3), которая должна быть в некотором избытке. После охлаждения в воронку приливают медленной струей 100 см^3 петролейного эфира (температура кипения до 60°C) и содержимое воронки перемешивают круговыми движениями, чтобы предотвратить возможное образование сгустков продуктов окисления. Затем содержимое воронки встряхивают несколько раз и оставляют на 12—14 ч. Во время отстаивания из раствора в виде хлопьев выпадают нерастворимые в петролейном эфире продукты окисления жирных кислот, которые скапливаются на границе раздела эфирного и водного слоев. Кислотный водный слой сливают из делительной воронки, а эфирную фракцию фильтруют через бумажный фильтр. Делительную воронку и фильтр тщательно ополаскивают небольшими порциями петролейного эфира для полного удаления неокисленных жирных кислот.

Нерастворимые в петролейном эфире продукты окисления остаются на стенках делительной воронки и на фильтре. Их растворяют горячим этиловым спиртом. Полученный спиртовый раствор продуктов окисления в химическом стакане концентрируют на кипящей водяной бане до объема 3—4 см³. Полученный экстракт количественно переносят в предварительно прокаленный и взвешенный тигель с помощью небольшого количества диэтилового эфира. Растворитель выпаривают, после чего тигель высушивают в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре не выше 100 °С и производят взвешивание. Чтобы учесть долю минеральных веществ, находящихся в осадке одновременно с продуктами окисления жира, тигель после взвешивания прокаливают в муфельной печи при 500 °С в течение 1 ч, охлаждают и еще раз взвешивают. Все взвешивания производят на аналитических весах с точностью до 0,001 г.

Массовую долю продуктов окисления X (в %), освобожденных от минеральных веществ, рассчитывают по формуле

$$X = 100(m_1 - m_2)/m,$$

где m_1 , m_2 — масса продуктов в тигле соответственно до и после озоления, г; m — масса навески исследуемого жира, г.

Колориметрический метод определения окисленности жиров основан на реакции образования темноокрашенных хиноидных производных дикарбонильных соединений при действии на них спиртовыми растворами едких щелочей с последующим измерением оптической плотности раствора на фотоэлектроколориметре. Для этого в мерный цилиндр вместимостью 25 см³ помещают 1 г исследуемого жира, добавляют 15 см³ свежеприготовленного спиртового раствора КОН (1 моль/дм³). Смесь перемешивают и выдерживают на кипящей водяной бане 5 мин. Затем быстро охлаждают в холодной воде и доводят этанолом до метки. Этанол не должен содержать карбонильных соединений. Далее раствор фильтруют через маленький бумажный фильтр в кювету ФЭКа и во избежание помутнения немедленно измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda = 420 \div 430$ нм (синий светофильтр). Показания прибора снимают по красной шкале.

Расчет массовой доли вторичных продуктов окисления X (в %) проводят по формуле, содержащей эмпирические коэффициенты,

$$X = 0,02 + 3,44D/m,$$

где D — оптическая плотность спиртово-щелочного раствора жира; m — масса навески жира, г.

Для определения карбонильных соединений в жирах может быть использован колориметрический метод, основанный на образовании 1,4-динитрофенилгидразонов карбонильных соединений в присутствии трихлоруксусной кислоты в качестве катали-

затора. Этим методом в отличие от приведенного выше можно определять одновременно насыщенные и ненасыщенные карбонильные соединения.

Приступая к анализу, навеску исследуемого жира растворяют в бензоле в мерной колбе вместимостью 50 см³. Навеска жира должна быть подобрана опытным путем с таким расчетом, чтобы в растворе не было более $25 \cdot 10^{-5}$ молей карбонильных соединений. В другую мерную колбу такой же вместимостью отмеривают пипеткой 3 см³ раствора трихлоруксусной кислоты, 5 см³ 1%-ного раствора 2,4-динитрофенилгидразина и 5 см³ раствора бензола, содержащего жир. Колбу неплотно закрывают пробкой и ставят на водяную баню при температуре 60 °С на 30 мин, после чего охлаждают до комнатной температуры. К содержимому колбы приливают 10 см³ спиртового раствора КОН (1 моль/дм³) и доводят до метки абсолютным этиловым спиртом. Содержимое колбы перемешивают и оставляют на 10 мин. Коэффициент светопоглощения измеряют на спектрофотометре при длинах волн 430 и 460 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм против контрольного раствора, содержащего все вещества, за исключением жира.

Этот метод может быть рекомендован для контроля за накоплением карбонильных соединений в жирах по изменению величины оптической плотности исследуемых проб. Абсолютные значения могут быть найдены общепринятыми в колориметрических анализах методами по калибровочным графикам, построенным по конкретным карбонильным соединениям.

Следует остановиться еще на одном методе определения продуктов окисления жира. Он основан на образовании окрашенных соединений при взаимодействии продуктов окисления жира с 2-тиобарбитуровой кислотой с последующим измерением окраски на спектрофотометре при $\lambda = 530$ нм. Результаты анализа выражают в единицах оптической плотности.

Исследуемый жир растворяют в петролейном эфире. Если анализируется продукт, содержащий жир, то его обрабатывают петролейным эфиром в присутствии безводного сульфата натрия. Экстракт отделяют фильтрованием и растворитель отгоняют в токе диоксида углерода или азота.

В пробирку с притертой пробкой отбирают 3 г жира или его раствора, добавляя 10 см³ бензола или четыреххлористого углерода. Сюда же пипеткой вносят 10 см³ 0,5%-ного раствора тиобарбитуровой кислоты и встряхивают в течение 4 мин на механической качалке в горизонтальном положении. Содержимое пробирки переносят в делительную воронку и сливают нижний водный слой в сухую и чистую пробирку, которую затем нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 мин. В присутствии продуктов окислительной порчи жиров (чаще всего карбонильных соединений) происходит образование соединения

розового цвета, которое подвергают колориметрированию. Контролем служит смесь, в которой отсутствует исследуемый жир.

Химическая реакция между карбонильными соединениями жира и 2-тиобарбитуровой кислотой аналогична приведенной в главе XII (определение сорбиновой кислоты).

Приготовление реактива. Раствор 2-тиобарбитуровой кислоты — навеску х. ч. кислоты массой 0,67 г растворяют в 100 см³ дистиллированной воды при нагревании на водяной бане. Перед анализом один объем этого раствора смешивают с таким же объемом ледяной уксусной кислоты. Раствор пригоден в течение 24 ч.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ЖИРА

Для овощных закусочных и мясных консервов массовая доля жира является нормируемым показателем качества. Методы определения жира в консервах, как правило, основаны на его способности растворяться в органических растворителях. Извлеченный жир чаще всего учитывают весовым методом либо определяют рефрактометром.

Экстрагирование чаще всего осуществляют в аппарате Сокслета диэтиловым или петролейным эфиром. Масса навески анализируемого продукта зависит от содержания жира и составляет 5 г для мясных и 10 г для овощных консервов.

Исследуемую пробу обезвоживают высушиванием или растирают в ступке с безводным Na₂SO₄ или CaSO₄ из расчета 5 г соли на 1 г продукта с массовой долей влаги 75%.

Подготовленную таким образом пробу помещают в специальную гильзу из фильтровальной бумаги и прикрывают слоем обезжиренной ваты для того, чтобы частички пробы не уносились растворителем из гильзы. Необходимо помнить, что высота гильзы должна быть на несколько миллиметров меньше высоты сифонной трубки аппарата Сокслета.

Аппарат Сокслета (рис. 37) состоит из шарикового или спирального обратного холодильника, экстрактора и колбы. Колба сообщается с экстрактором трубками. Все части соединяются между собой шлифами.

Экстрагент, находящийся в колбе, нагревают на воздушной или водяной бане. Образующиеся в результате кипения пары растворителя поднимаются по трубочке экстрактора в холодильник и, сконденсировавшись, стекают в виде жидкости в экстрактор, где находится гильза с анализируемым образцом. Нагрев регулируют по скорости наполнения экстрактора растворителем. Как только уровень растворителя в экстракторе поднимается выше верхнего колена сифонной трубки, раствор с экстрагированным маслом стекает в колбу. После этого процесс экстракции повторяется. Таким образом, одним и тем же

Рис. 37. Аппарат Соклета:

1 — холодильник; 2 — экстрактор; 3 — колба с экстрагентом



небольшим количеством растворителя можно перевести в колбу весь жир из взятой навески.

Перед началом экстракции следует проверить герметичность аппарата.

Процесс экстракции продолжается 6—8 ч при 5—8 переливаниях экстрагента в час. Экстрагирование заканчивают, когда после выпаривания на часовом предметном стекле последних капель экстракта или после смачивания полоски фильтровальной бумаги не остается жирного следа.

По окончании экстракции аппарат разбирают, сливают остаток раствора из экстрактора в колбу, откуда отгоняют растворитель на установке для перегонки.

Затем колбу с жиром сушат при 100—105 °С до постоянной массы. По разности между массой колбы с жиром и пустой находят массу жира, который был извлечен из навески.

Массовую долю жира по массе экстрагированного жира $X_{\text{ж}}$ (в %) вычисляют по формуле

$$X_{\text{ж}} = 100(m_1 - m_2)/m, \quad (41)$$

где m_1 — масса колбы с жиром, г; m_2 — масса колбы, г; m — масса навески, г.

Массовую долю жира можно рассчитать по обезжиренному остатку, т. е. по разности масс гильзы до экстракции и после:

$$X_{\text{ж}} = 100(m_3 - m_4)/m, \quad (42)$$

где m_3, m_4 — масса гильзы перед и после экстракции, г.

В молоке и молочных продуктах определение жира осуществляют центрифугированием. Метод основан на том, что исследуемый продукт после соответствующей обработки подвергается центрифугированию в специальных стеклянных сосудах — жиромерах (рис. 38). Под влиянием центробежных сил жир собирается сплошным слоем в верхней части жиромера, имеющей деления, и количество жира в продукте определяется путем отсчета.

В качестве химического реагента, с которым до центрифугирования смешивают анализируемый продукт, используют серную кислоту плотностью 1840 кг/м³. В серной кислоте раство-



ряются белки, а изоамиловый спирт способствует слипанию жировых шариков. Нагревание ускоряет расслоение продукта.

В жиросмер вносят 10 см³ H₂SO₄, 11 см³ хорошо размешанной анализируемой пробы и 1 см³ изоамилового спирта. Закрывают жиросмер резиновой пробкой, 2—3 мин сильно и быстро взбалтывают и ставят на 5 мин на водяную баню температурой 60—65 °С. После этого проводят центрифугирование и снова помещают жиросмер на 5 мин на водяную баню, вынимают и отсчитывают число делений на шкале жиросмера. Каждое деление соответствует 0,1% жира при массе навески 11,33 г (масса 11 см³ молока при плотности 1030 кг/м³).

Массовую долю жира $X_{ж}$ (в %) находят по формуле

$$X_{ж} = 0,1 \cdot 11,33A/m, \quad (43)$$

где A — показания жиросмера; 0,1 — цена одного деления жиросмера, %; m — масса навески, г.

Для определения жира в овощных консервах и для контроля обжарки овощей используется рефрактометрический метод. В основе метода лежит экстракция жира α -монобромнафталином с последующей рефрактометрией экстракта. Поскольку при растворении жира в α -монобромнафталеине его показатель преломления понижается на величину, пропорциональную количеству жира, то содержание жира $X_{ж}$ в анализируемой пробе можно рассчитать по специальным таблицам или по следующей формуле:

$$X_{ж} = Vd/m - (n_c - n_e)/(n_e - n_m) \cdot 100, \quad (44)$$

где V — объем α -монобромнафталина, см³; d — плотность жира, кг/м³; m — масса навески, г; n_c — показатель преломления α -монобромнафталина; n_e — показатель преломления экстракта; n_m — показатель преломления жира.

При проведении анализа 5 г измельченной средней пробы помещают в фарфоровую ступку, добавляют 5 г безводного Na₂SO₄, 3 г прокаленного песка и 3 г α -монобромнафталина. После тщательного растирания смесь переносят на бумажный фильтр. Первые 2—3 капли фильтрата отбрасывают, а последующие 2—3 капли наносят на призму рефрактометра и определяют коэффициент преломления экстракта, отмечая значение температуры, при которой проводится измерение. При этой же температуре по таблице определяют показатель преломления α -монобромнафталина.

Определение повторяют не менее 3 раз, нанося каждый раз новые порции экстракта на призму.

Для определения массовой доли жира может быть использован метод, основанный на весовом определении жира, извлеченного из исследуемого продукта с помощью дихлорэтана (метод УкрНИИКП). Этот метод не является стандартным, однако может быть рекомендован для ускоренного анализа [35].

Для этого отбирают навеску средней пробы исследуемого продукта массой 10 г, взвешенную с точностью до 0,01 г, и помещают в стакан измельчителя для тканей. Сюда же добавляют 40—50 см³ дихлорэтана и измельчают в течение 2 мин. Раствор декантируют в мерную колбу вместимостью 100 см³, а остаток в стакане повторно обрабатывают новой порцией дихлорэтана. После повторной декантации остаток в стакане промывают несколько раз небольшими порциями экстрагента, доводя содержимое мерной колбы до метки. Для весового определения жира в полученном экстракте используют полоски фильтровальной бумаги размером 4×7 см. Их подсушивают одним из методов и взвешивают с точностью до 0,01 г. Поместив высушенную и взвешенную полоску бумаги под лампу аппарата САЛ или на поверхность электроплитки с закрытой спиралью, на нее небольшими порциями наносят 5 см³ исследуемой смеси жира с дихлорэтаном. **Все работы должны проводиться в вытяжном шкафу!** После испарения экстрагента полоску бумаги с оставшимся жиром сушат до постоянной массы и взвешивают. При расчете учитывают массу навески, общий объем и количество экстракта, нанесенного на полоску фильтровальной бумаги.

Вопросы для самоконтроля

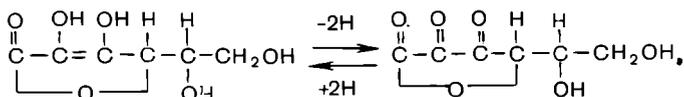
1. Какие существуют методы для определения общего количества жира в консервах?
2. С какой целью обезвоживается навеска перед определением общего количества жира? Как проводится обезвоживание?
3. Какие показатели характеризуют вид и природу жира?
4. Какие процессы приводят к увеличению кислотного числа жира?
5. Какова сущность метода определения кислотного числа жира?
6. Как оценивается степень окислительной порчи жира?
7. Какова сущность метода определения перекисного числа жира? Приведите химические реакции.
8. Какими способами можно замедлить или предотвратить окислительную порчу жира?

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИТАМИНОВ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИТАМИНА С

Содержание витаминов в консервах не нормируется, за исключением соков и пюре из черной смородины для детского питания, где стандартом определено минимальное содержание аскорбиновой кислоты.

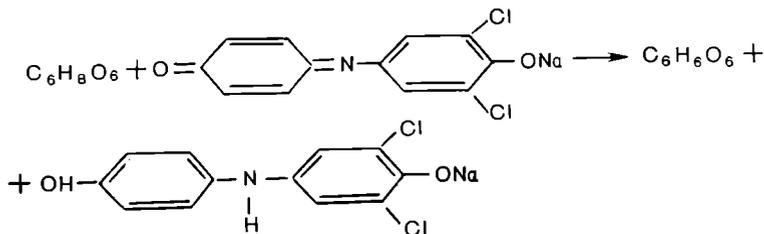
Свободная аскорбиновая кислота существует в виде восстановленной — гидроформы и окисленной — дегидроформы, причем обе формы витамина С биологически активны. Предполагают, что именно дегидроаскорбиновая кислота в организме человека выполняет важнейшие биологические функции:



Дегидроаскорбиновая кислота подвергается дальнейшей окислительной деструкции с полной потерей биологической активности.

При хранении и переработке плодов и овощей наблюдается окисление гидроаскорбиновой кислоты. Катализаторами этого процесса являются ферменты, ионы тяжелых металлов. Способствуют окислению наличие кислорода и высокая температура.

В основу методов определения количества аскорбиновой кислоты положены ее восстановительные свойства. Наиболее приемлемой оказалась реакция восстановления натриевой соли 2,6-дихлорфенолиндифенола (краски Тильманса):



Этот метод дает возможность определить лишь гидроформу витамина С. Что касается его окисленной формы, то количественному ее определению предшествует восстановление с помощью сероводорода или других восстановителей (цистеина).

Извлечение витамина С из продукта проводят с помощью слабых растворов кислот: 2%-ного раствора HCl, 5%-ного раствора уксусной, метафосфорной кислот. Использование кислот способствует лучшему сохранению витамина С при анализе, а также обеспечивает более полное его извлечение из продукта.

Упрощенный метод основан на извлечении витамина С из навески исследуемого продукта 2%-ным раствором HCl и последующем титровании полученной вытяжки раствором 2,6-дихлорфенолиндофенолята натрия. В данном случае отпадает необходимость в использовании индикатора, поскольку краска Тильманса одновременно выполняет функции ацидиметрического индикатора — она имеет розовый цвет при pH 3 и синий при pH 8. В ходе анализа при взаимодействии аскорбиновой кислоты с краской Тильманса протекает окислительно-восстановительная реакция. Это приводит к образованию лейкоформы краски, т. е. каждая вновь добавленная капля реактива обесцвечивается. Но как только вся гидроформа витамина израсходуется, краска Тильманса останется в окисленной, окрашенной форме и, находясь в кислой среде с pH 3, приобретает розовый цвет. Это и будет сигналом об окончании титрования.

Рассмотренный метод непригоден для продуктов с интенсивной природной окраской.

Для проведения анализа навеску средней пробы массой 5—50 г (в зависимости от ожидаемого содержания витамина С), взвешенную на теххимических весах с точностью до 0,01 г, помещают в фарфоровую ступку с 5—10 г кварцевого песка и растирают с 2%-ной HCl, прибавленной в количестве 3 см³ на 1 г навески. Можно готовить гомогенат продукта с помощью измельчителя тканей МРТ-1. При определении витамина С очень важно приготовить экстракт быстро, чтобы уменьшить его окисление.

Содержимое ступки переносят в мерную колбу вместимостью 50—100 см³, доливают до метки раствором HCl, перемешивают и фильтруют через складчатый фильтр, дав предварительно экстракту настояться в течение 10 мин. При исследовании жидких продуктов вместо взвешивания навески можно ограничиться отбором определенного объема пипеткой.

Затем экстракт подвергают дальнейшему испытанию. Для этого в коническую колбу вместимостью 50 см³ помещают от 1 до 10 см³ экстракта (в зависимости от предполагаемого содержания витамина С), добавляют дистиллированной воды до объема 15 см³ и титруют из микробюретки раствором краски Тильманса до слабозименой окраски, не исчезающей в течение 0,5—

1 мин. Продолжительность титрования не должна превышать 2 мин. Объем экстракта берут с таким расчетом, чтобы расход краски Тильманса на титрование не превышал 2 см³. Если приготовленный фильтрат оказался мутным, то объем добавляемой перед титрованием дистиллированной воды следует увеличить до 30 см³.

Одновременно проводят контрольный опыт для определения поправки на реактивы. Для этого в коническую колбу наливают 1 см³ раствора HCl, дистиллированную воду в количестве, равном испытуемому объему, и по каплям титруют 2,6-дихлорфенолиндофенолом до появления слабозименовой окраски. Количество израсходованного реактива вычитается из объема, пошедшего на титрование экстракта. Концентрация краски Тильманса — 0,001 моль/дм³.

Содержание гидроаскорбиновой кислоты $X_{г.к}$ (в мг на 100 г продукта) вычисляют по формуле

$$X_{г.к} = 100VkCMV_n/1000(V_2m), \quad (45)$$

где V — количество краски, пошедшей на титрование, см³; k — поправочный коэффициент; C — молярная концентрация краски, моль/дм³; M — молекулярная (эквивалентная) масса аскорбиновой кислоты, равная 88 г/моль; V_1 — объем экстракта, см³; V_2 — объем экстракта, взятый для титрования, см³; m — масса навески, г.

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое двух определений, допускаемые расхождения между которыми не превышают $\pm 5\%$ относительно среднего. Вычисления производят до одной значащей цифры после запятой.

Окисленную форму аскорбиновой кислоты (дегидроформу) определяют после восстановления. Наиболее часто в качестве восстановителя используют H₂S. Одновременно с восстановлением дегидроаскорбиновой кислоты H₂S осаждает тяжелые металлы, которые могут оказаться в исследуемой пробе консервов. Для удаления излишка H₂S из исследуемого экстракта используют CO₂, который может быть получен в аппарате Киппа аналогично сероводороду либо из баллона со сжатым диоксидом углерода.

Полученный экстракт помещают в коническую колбу и пропускают через него в течение 5 мин H₂S из аппарата Киппа. Затем к трубке, доходящей до дна колбы, присоединяют источник получения CO₂. Полноту удаления кислоты контролируют по бумажке, смоченной насыщенным раствором уксуснокислого свинца.

После удаления H₂S экстракт фильтруют (если в этом есть необходимость), отбирают в коническую колбу аликвотную часть, разбавляют 15 см³ дистиллированной воды и титруют раствором 2,6-дихлорфенолиндофенола.

Массовую долю дегидроаскорбиновой кислоты вычисляют по разности между количеством аскорбиновой кислоты после и до восстановления.

Определение аскорбиновой кислоты в окрашенных вытяжках проводится по методу И. К. Мурри. Сущность метода заключается в следующем: к исследуемому экстракту добавляют избыток раствора 2,6-дихлорфенолиндофенола. Часть раствора вступает в реакцию с аскорбиновой кислотой, а оставшаяся часть окрашенного реактива извлекается органическим растворителем, не смешивающимся с водой, и определяется колориметрическим методом. Для полной экстракции витамина С из продукта используют 1%-ный раствор шавелевой или 2%-ный раствор метафосфорной кислот. Экстракт готовят так же, как в упрощенном методе.

Определенный объем экстракта (10—20 см³) отбирают в мерный цилиндр, туда же приливают точно отмеренное количество раствора 2,6-дихлорфенолиндофенола (чтобы был его избыток) и перемешивают. Через 2 мин туда же вносят 10 см³ смеси толуола и изобутанола (1:1), цилиндр закрывают, перемешивают содержимое и дают слоям разделиться. Затем отбирают часть окрашенного органического растворителя и колориметрируют, измеряя коэффициент светопоглощения раствора при $\lambda = 460 \div 500$ нм (зеленый светофильтр).

Одновременно готовят контрольный раствор, в котором вся добавленная краска Тильманса сохраняется.

Массовая доля аскорбиновой кислоты $X_{a.k}$ (в мг на 100 г продукта) вычисляется по формуле

$$X_{a.k} = 100(D - D_1)V_1 / (V_2m), \quad (46)$$

где D , D_1 — оптическая плотность соответственно контрольного и рабочего растворов.

Для определения аскорбиновой кислоты в продуктах с интенсивной окраской применяется потенциометрический метод. Он основан на извлечении витамина С из навески исследуемого продукта раствором метафосфорной кислоты и последующем потенциометрическом титровании аскорбиновой кислоты и всех редуцирующих веществ раствором краски Тильманса. Параллельно устанавливают количество редуцирующих веществ при рН 3,5 в присутствии формальдегида.

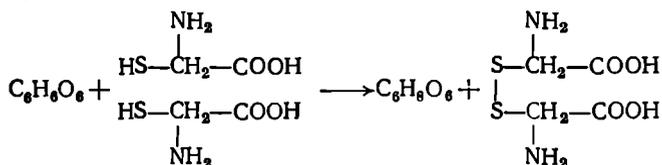
Экстракцию проводят последовательно 6%-ным и 3%-ным растворами метафосфорной кислоты. Сначала навеску обрабатывают 30 см³ 6%-ного раствора, затем 3%-ным, доводя объем экстракта до 100 см³. Далее определяют сумму аскорбиновой кислоты и редуктонов, используя метод потенциометрического титрования.

Объем экстракта для титрования берут таким, чтобы примерное содержание аскорбиновой кислоты составляло 0,1—

тят в течение 5—10 мин, промывают дистиллированной водой и оставляют в воде 2—3 сут. Затем измерительный и вспомогательный электроды опускают в стакан вместимостью 100 см³ с раствором хлорной кислоты HClO₄ (0,1 моль/дм³) и замыкают клеммы прибора между собой. Через 2 ч электроды вынимают (не размыкая), промывают дистиллированной водой и помещают измерительный электрод в стакан вместимостью 50 см³ с 1 %-ным раствором KI в 3 %-ном растворе CH₃COOH, а вспомогательный — с дистиллированной водой. Через 15 мин электроды размыкают. Измерительный электрод промывают дистиллированной водой и в дальнейшем хранят в дистиллированной воде.

Если предполагается наличие значительных количеств дегидроаскорбиновой кислоты (при длительном хранении консервов, при повторных либо продолжительных тепловых обработках, при изучении новых технологических приемов или новых видов консервов) применяется **арбитражный метод**.

Он позволяет определить сумму аскорбиновой и дегидроаскорбиновой кислот. Метод основан на извлечении витамина С из исследуемой навески раствором HPO₃, восстановлении дегидроаскорбиновой кислоты с помощью цистеина солянокислого при pH 7,0—7,5 и потенциометрическом титровании раствором 2,6-дихлорфенолиндофенолята натрия при pH 0 в присутствии формальдегида (для учета влияния редукторов). Химизм восстановления витамина С с помощью цистеина может быть представлен реакцией



Приготовление экстракта аналогично тому, как готовят его для потенциометрического определения гидроформы витамина С.

Для проведения анализа берут 10—20 см³ готового экстракта, вливают в коническую колбу вместимостью 100 см³ с пришлифованной пробкой. Туда же вносят 100—120 мг цистеина солянокислого, взвешенного на аналитических весах с точностью до 0,001 г и 45 %-ный раствор K₂HPO₄ (на 10 см³ экстракта — 8,5 см³, на 15 см³ — 12,7 см³, на 20 см³ — 17 см³). pH полученного раствора должен быть 7,0—7,5. Затем колбу закрывают пробкой и ставят на водяную баню при температуре 37 °C на 30 мин.

После выдержки раствор быстро охлаждают, переливают в цилиндр с пришлифованной пробкой вместимостью 50 см³, куда предварительно было налито 5—7 см³ 50 %-ной H₂SO₄.

Стенки колбы смывают 2—3 раза дистиллированной водой по 3—5 см³, сливая воду в тот же цилиндр. Объем при этом должен быть доведен до 50 см³. Проверка рН раствора должна давать результат, приближающийся к 0.

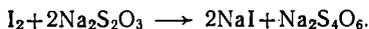
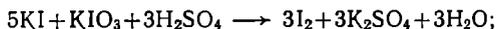
Для титрования витамина С пипеткой с грушей отбирают 5—10 см³ полученного раствора и помещают в стакан вместимостью 50 см³. Туда же добавляют 2—3 см³ 40%-ного раствора формальдегида, перемешивают, закрывают крышкой и оставляют на 8 мин. Затем 3%-ным раствором НРО₃ доводят до объема 25—30 см³ и титруют потенциметрически.

Приготовление реактивов. 1. Краска Тильманса (0,001 моль/дм³) — 0,2 г 2,6-дихлорфенолиндофенолята натрия растворяют в 500 см³ свежeproкипяченной дистиллированной воды и фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 дм³. После охлаждения раствор доводят до метки. Срок годности раствора при хранении в темном месте — 7 дней, причем титр необходимо проверять ежедневно.

2. Краска концентрацией 0,002 моль/дм³ отличается от описанной выше лишь величиной отвешиваемой навески краски — 0,4 г на 1 дм³ раствора.

3. Растворы КЮ₃ могут быть приготовлены из фиксанала или из кристаллической соли. Для получения раствора концентрацией 0,1 моль/дм³ берут 3,567 г КЮ₃, взвешенного с точностью до 0,001 г, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³. Раствор $C=0,01$ моль/дм³ готовят разбавлением 10 см³ раствора $C=0,1$ моль/дм³ в мерной колбе вместимостью 100 см³, а $C=0,001$ моль/дм³ — таким же образом, разводя в 10 раз раствор концентрацией 0,01 моль/дм³.

Установка титра КЮ₃ производится по раствору Na₂S₂O₃. Для этого в коническую колбу вместимостью 250 см³ вносят пипеткой 20 см³ раствора КЮ₃ (0,001 моль/дм³), 2 г KI, 13 см³ раствора H₂SO₄ (1 : 4) и медленно титруют из бюретки раствором Na₂S₂O₃ такой же концентрации в присутствии крахмала. При этом протекают следующие химические реакции:



Поправочный коэффициент K раствора КЮ₃ вычисляют по формуле

$$K = V/20, \quad (47)$$

где V — объем раствора Na₂S₂O₃, пошедший на титрование, см³;

4. Раствор соли Мора (0,01 моль/дм³) — 3,92 г соли Мора, взвешенной с точностью до 0,01 г, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³, в которую предварительно было добавлено 0,5 см³ концентрированной H₂SO₄. Срок годности раствора

при хранении в темной склянке в темном и прохладном месте — до 2 мес.

Поправочный коэффициент раствора соли Мора устанавливают по раствору $KMnO_4$. Для этого в коническую колбу вместимостью 250 см^3 приливают пипеткой 20 см^3 соли Мора, 3 см^3 раствора H_2SO_4 (1 : 4) и по каплям титруют из бюретки раствором $KMnO_4$ ($0,01\text{ моль/дм}^3$) до появления розовой окраски, исчезающей в течение $0,5\text{ мин}$.

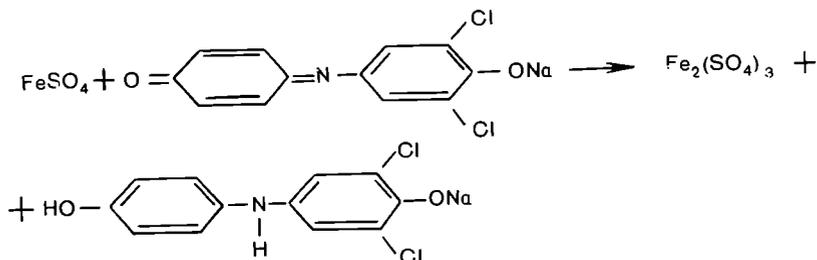
В ходе титрования протекает следующая реакция:



Раствор соли Мора проверяют каждые 3 недели.

Поправочный коэффициент раствора соли Мора рассчитывают по формуле (47), где V — объем раствора соли Мора, пошедший на титрование, см^3 .

Поправочный коэффициент краски Тильманса устанавливают по соли Мора. Для этого в коническую колбу вместимостью 100 см^3 отмеряют пипеткой 10 см^3 раствора краски, добавляют 5 см^3 насыщенного раствора щавелевокислого натрия (чтобы в ходе титрования сохранилась щелочная реакция среды) и титруют раствором соли Мора ($0,01\text{ моль/дм}^3$) из микробюретки вместимостью 2 см^3 до исчезновения синего и появления желтого цвета раствора. В ходе титрования происходит окислительно-восстановительная реакция, при которой восстанавливается краска и окисляется железо, входящее в состав соли Мора:



Образующееся лейкосоединение краски дает возможность увидеть желтый цвет раствора, обусловленный трехвалентным железом.

Поправочный коэффициент раствора краски $K_{кр}$ вычисляют по формуле

$$K_{кр} = 10VK/V_{кр}, \quad (48)$$

где V — объем раствора соли Мора, см^3 , K — поправочный коэффициент соли Мора; $V_{кр}$ — объем раствора краски, пошедшей на титрование, см^3 .

Титр краски Тильманса можно установить по KIO_3 . Для этого несколько кристалликов аскорбиновой кислоты растворяют в 50 см^3 2% -ного раствора H_2SO_4 . В две конические колбы ме-

стимостью по 100 см³ одной пипеткой вносят по 5 см³ приготовленного раствора аскорбиновой кислоты и титруют из микробюретки: в одном случае раствором 2,6-дихлорфенолиндофенолята натрия до бледнорозовой окраски, а во втором — раствором КЮ₃ установленной концентрации в присутствии 1—2 мг KI и 2—3 капель 1%-ного раствора крахмала до появления голубого окрашивания.

Титр краски вычисляют по формуле

$$T_{кр} = 0,088 V_1 K / V_2, \quad (49)$$

где 0,088 — количество аскорбиновой кислоты, эквивалентное 1 см³ точно приготовленного раствора краски (0,001 моль/дм³), мг/см³; V₁ — объем соответственного раствора КЮ₃ и краски Тильманса, израсходованные на титрование, см³; K — поправочный коэффициент раствора КЮ₃ (0,001 моль/дм³).

Разработан **флуорометрический метод** определения витамина С. Он основан на экстракции витамина С из исследуемой навески смесью уксусной и метафосфорной кислот, окислении гидроформы с помощью активированного угля и последующем взаимодействии дегидроаскорбиновой кислоты с *o*-фенилендиаминном с образованием флуоресцирующего соединения. Образование этого соединения позволяет измерить интенсивность флуоресценции при λ=350 нм для возбуждающего и λ=430 нм для излучаемого света. Фоновую флуоресценцию измеряют после связывания дегидроаскорбиновой кислоты в комплексное соединение с борной кислотой.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ КАРОТИНОИДОВ

В растениях витамин А в готовом виде отсутствует, поэтому в сырье и готовой продукции определяют сумму каротиноидов. Детальные исследования проводятся с целью разделения их на отдельные фракции и идентификации либо количественного определения их индивидуальных представителей.

В настоящее время разработаны методы определения суммарного количества каротиноидов и отдельных фракций с использованием колориметрии, спектрофотометрии и хроматографии [21].

Для исследования консервированных продуктов, в которых нормируется содержание каротина, применяют **стандартный метод** его определения. Сущность метода состоит в том, что красящие вещества извлекают из исследуемого продукта органическим растворителем (ацетоном) и разделяют методом адсорбционной хроматографии. При исследовании продуктов из моркови очистку экстракта хроматографией не проводят. В продуктах с большим количеством жира предварительно проводят омыление спиртовым раствором щелочи.

Массовую долю каротина определяют **фотометрическим методом**. Техника анализа состоит в следующем. Навеску исследу-

дуемого продукта массой 5—10 г, отвешенную с точностью до 0,01 г, растирают в ступке с равным количеством кварцевого песка и 5—7 см³ ацетона.

Ацетоновый экстракт декантируют в делительную воронку через асбестовый фильтр. Экстракцию проводят до обесцвечивания последней порции ацетона.

В делительной воронке ацетоновый экстракт встряхивают с небольшим количеством специфического экстрагента для каротинов: петролейным эфиром, бензином или гексаном. Для более четкого разделения слоев добавляют несколько капель дистиллированной воды. Нижний слой (водно-ацетоновый) отбрасывают, а верхний промывают 2—3 раза водой и пропускают через хроматографическую колонку. В качестве адсорбента используется MgO или Al₂O₃. Обезвоживающим веществом служит Na₂SO₄; высота слоя должна быть около 1 см. Далее экстракт каротина фильтруют через колонку при небольшом разрежении до тех пор, пока из нее не начнет выходить бесцветный раствор. Адсорбент удерживает все красящие вещества, адсорбционная способность которых выше, чем у каротина. Экстракт каротина собирают в мерную колбу вместимостью 50 или 100 см³, доводят до метки тем же растворителем и определяют в нем концентрацию каротина на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при $\lambda = 450$ нм.

Массовую долю каротина определяют по заранее построенному калибровочному графику. Учитывая крайнюю лабильность чистого каротина, для построения калибровочного графика используют азобензол (C₆H₅—NH—H₅C₆), дающий в растворе окраску, подобную окраске каротина.

Для приготовления стандартного раствора берут 14,5 мг препарата азобензола, очищенного перекристаллизацией из спиртового раствора, растворяют в 50 см³ 96%-ного этилового спирта и доводят объем до 100 см³ этим же спиртом. 1 см³ приготовленного таким образом раствора по окраске соответствует 2,35 мкг каротина.

Массовая доля каротина X_k (в мг на 100 г продукта) рассчитывается по формуле

$$X_k = 100CV / (1000m), \quad (50)$$

где C — массовая доля каротина, определенная по калибровочному графику, мкг/см³; V — общий объем экстракта, см³; m — масса навески, г.

При проведении исследовательских работ рекомендуется пользоваться методом тонкослойной хроматографии. Сорбентами, наносимыми на пластинки, могут быть CaCO₃, MgO, Ca(OH)₂, высушенные до постоянной массы и просеянные через сито с ячейками 0,12 мм (150 меш). Берут 7—8 г смеси сорбентов в соотношении (по массе) 30:6:5, размешивают с 7—12,5 см³ 2,5%-ного раствора КОН и наносят на хроматографиче-

ские пластинки. Затем сушат пластины на воздухе и активируют при 110 °С.

Для разделения применяют следующие смеси:

бензин — ацетон — хлороформ (50:50:40);

бензин — ацетон — бензол (50:50:30),

бензин — хлороформ (100:3);

бензин — бензол — ацетон (100:10:1).

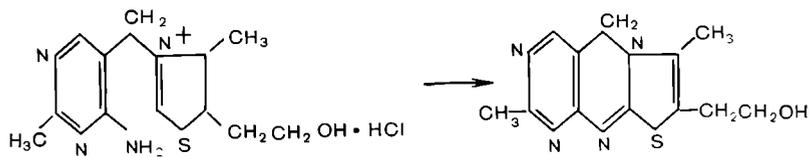
Оптимальная температура для хроматографирования установлена 5—8 °С во избежание сильного испарения растворителя и обеспечения насыщения камеры.

Хлорофилл и каротиноидные пигменты обнаруживаются по их характерной окраске без специального проявления. Для элюции пигментов используют ацетон или смесь ацетона с этанолом (3:1). Элюат колориметрируют.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИТАМИНА В₁ (АНЕВРИНА, ТИАМИНА)

Роль водорастворимого витамина В₁ (аневрина, тиамина) в питании человека исключительно велика.

Тиамин содержится в зеленых растениях, картофеле, моркови, в пивных дрожжах, печени, почках, неполированном рисе, зародышах злаковых, пшеничных и рисовых отрубях. Витамин В₁ чувствителен к нагреванию в нейтральных и щелочных растворах; в кислых растворах весьма стоек, что должно учитываться при консервировании. Тиамин очень чувствителен к окислению, при этом он превращается в тиохром:



Сущность метода основана на кислотном и ферментативном гидролизе связанных (коферментных) форм витамина, очистке гидролизата на колонке с катионитом, окислении тиамина в тиохром и измерении интенсивности флуоресценции при $\lambda = 320 \div 390$ нм возбуждающего и $\lambda = 400 \div 580$ нм излучаемого света. Предел обнаружения массовой доли витамина В₁ — $0,008 \cdot 10^{-3} \%$.

Для проведения кислотного гидролиза берут навеску массой 50 г для консервированного продукта без добавления витамина В₁ и 20 г для обогащенных витаминами продуктов и помещают ее в мерную колбу вместимостью 250 см³. Туда же добавляют 150 см³ НСl (0,1 моль/дм³), после чего нагревают на кипящей водяной бане 40 мин. При этом происходит кислотный гидролиз связанных форм витамина В₁. Однако он не обеспечивает полного расщепления связанных форм тиамина, поэтому допол-

нительно проводят ферментативный гидролиз. Для этой цели используют готовые ферментные препараты направленного действия или с широким комплексом различных ферментов.

Выбор ферментного препарата и оптимальных условий для его действия обусловлен видом анализируемого продукта. При наличии в продукте крахмала применяют препарат Амилоризин П10х, и лишь для продуктов с повышенным содержанием пектина используют наряду с Амилоризином также и пектинрасщепляющие ферментные препараты. Оптимальным значением рН для гидролиза является 4,2—4,5, для достижения этих значений используют насыщенный раствор CH_3COONa .

Ферментативный гидролиз проводят в тех же мерных колбах вместимостью 250 см³ с добавлением 0,1 г Амилоризина или по 0,1 г пектолитического ферментного препарата и Амилоризина, которые ставят в термостат. Температура в термостате должна поддерживаться 37 °С. Экспозиция длится 12—14 ч. Затем гидролизат охлаждают до комнатной температуры и доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и фильтруют.

Несколько по-другому проводится ферментативная обработка овощных консервов с мясом. Для расщепления белков используется протеолитический препарат пепсин (0,1 г), который помещают в колбу с содержимым после кислотного гидролиза на 4 ч при температуре 37 °С. Вслед за гидролизом белков доводят рН до 4,2—4,5, прибавляют 0,1 г Амилоризина и проводят гидролиз при 37 °С в течение 12—16 ч. Затем гидролизат очищают на колонке с катионитом КРС-1п, КРС-3пТ40 или КРС-8п (фракция 0,5—1,0 мм).

Перед анализом катионит переводят в водородную форму. Для этого через колонку с катионитом пропускают 20 см³ 3%-ной CH_3COOH , нагретой до температуры 60—70 °С. Затем в одну колонку вносят 20 см³ гидролизата, а во вторую — 20 см³ стандартного раствора тиамин (0,0001 г/дм³). Скорость пропускания через колонку — не менее 15 капель в минуту.

После прохождения раствора катионит на колонке трижды промывают дистиллированной водой (по 10 см³), затем вносят 20 см³ нагретого до 60—70 °С 25%-ного раствора КОН в растворе HCl (0,1 моль/дм³). Собирают 20 см³ элюата в градуированные пробирки или цилиндры вместимостью до 50 см³ и проводят окисление тиамин в тиохром. Окислительная смесь получается при соединении 1%-ного раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 30%-ного раствора NaOH в соотношении 1 : 5.

Окисление тиамин проводят следующим образом. В две делительные воронки помещают по 5 см³ элюата, прошедшего через колонку с катионитом, в две другие — по 5 см³ элюата, полученного после пропускания через катионит стандартного раствора тиамин. Затем в две воронки — с элюатом пробы и стандартного раствора — прибавляют по 1,2 см³ окислительной сме-

си, а в две другие — по 1,2 см³ раствора NaOH без K₃[Fe(CN)₆]. Содержимое воронок перемешивают, прибавляют по 10 см³ изобутилового спирта и встряхивают в течение 1 мин. Затем для ускорения расслаивания в каждую воронку приливают по 0,5 см³ этанола. Нижний (водный) слой из делительной воронки удаляют, а верхний (спиртовый) помещают в кювету флуорометра. Сначала анализируют стандартные растворы (окисленная и неокисленная формы), а затем анализируемые пробы.

Массовую долю тиаминa X_T (в %) вычисляют по формуле

$$X_T = \frac{100(C - C_1) m_T K V_1}{(D - D_1) \cdot V m} \quad (51)$$

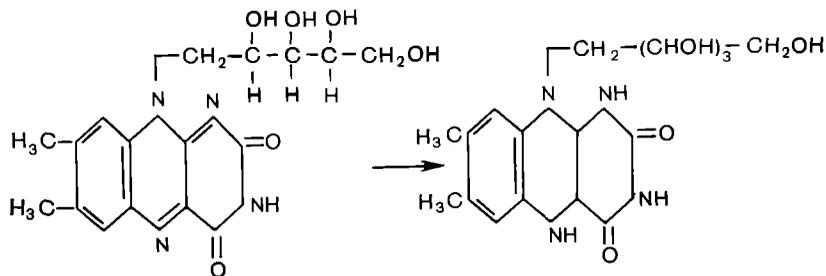
где C, C_1 — интенсивность флуоресценции соответственно окисленной и неокисленной форм анализируемого раствора; m_T — масса тиаминa в 5 см³ стандартного раствора, взятая для окисления, г; K — коэффициент пересчета тиаминa бромидa на тиамин хлорид, равный 1,17; V_1 — общий объем гидролизата, см³; D, D_1 — интенсивность флуоресценции соответственно окисленной и неокисленной форм анализируемого раствора; V — объем гидролизата, взятый для окисления, см³; m — масса навески, г.

Приготовление реактивов. Стандартный раствор тиаминa — тиамин высушивают в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течение 2 ч. Раствор массовой долей 0,1 г/дм³ готовят, растворяя 100 мг тиаминa в мерной колбе вместимостью 1 дм³, куда добавляют 10 капель концентрированной HCl. Хранить такой раствор следует в холодильнике. Срок хранения 1 мес.

Растворы массовой концентрацией 0,001 и 0,0001 г/дм³ готовят в день проведения анализа. Для приготовления первого рабочего раствора исходный раствор разбавляют дистиллированной водой в 100 раз, а для получения второго — соответственно в 10 раз.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИТАМИНА В₂ (РИБОФЛАВИНА)

Рибофлавин представляет собой метилированный изоаллоксазин, соединенный с 5-атомным спиртом рибитом. При восстановлении желтая форма рибофлавинa переходит в бесцветную лейкоформу:



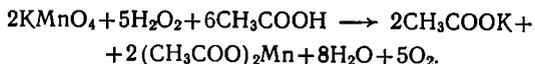
В большом количестве витамин В₂ содержится в дрожжах, ростках злаков, плесневых грибах, картофеле, пшенице и в других растительных продуктах. Рибофлавин устойчив в кислой среде, но быстро разлагается в щелочной; термостоек, светочувствителен.

Метод количественного определения витамина В₂ стандартизирован. Он сводится к кислотному и ферментативному гидролизу связанных форм витамина, окислению сопутствующих пигментов КМпО₄, восстановлению рибофлавина NaHSO₃ и измерению интенсивности флуоресценции до и после восстановления при $\lambda = 360 \div 480$ нм возбуждающего и $\lambda = 510 \div 650$ нм излучаемого света. Метод предназначен для анализа слабоокрашенных овощных, фруктовых и ягодных консервированных продуктов. Предел обнаружения массовой доли витамина В₂ — $0,005 \cdot 10^{-3} \%$.

Техника анализа в начальной своей части аналогична описанному в параграфе «Определение витамина В₁». Однако возможно присутствие витамина В₂ в готовых ферментных препаратах, поэтому необходимо определить поправку, учитывающую это наличие. С этой целью проводят контрольный опыт: в мерную колбу вместимостью 250 см³ помещают 150 см³ раствора HCl (0,1 моль/дм³), затем с помощью насыщенного раствора СН₃COONa достигают значения pH 4,2—4,5; туда же вливают ферментные препараты в количестве, равном использованному в опыте, и выдерживают в термостате при 37 °С в течение 12—16 ч. При использовании пепсина и Амилоризина П10х в колбе с раствором HCl соблюдают ту же последовательность обработки, что и при проведении анализа.

Контрольный опыт проводят один раз для каждой вновь полученной партии ферментных препаратов.

По истечении указанного срока гидролизаты охлаждают, доводят до 250 см³ дистиллированной водой и фильтруют. В две конические колбы вместимостью по 50 см³ помещают по 10 см³ гидролизата пробы, в третью колбу — 10 см³ гидролизата контрольного опыта. В одну колбу с анализируемым гидролизатом вливают 1 см³ стандартного раствора рибофлавина (0,001 г/дм³), в две другие — по 1 см³ дистиллированной воды. Во все колбы добавляют по 1 см³ ледяной уксусной кислоты и по 0,5 см³ 3%-ного раствора КМпО₄. Содержимое колб перемешивают и выдерживают 2 мин, затем прибавляют 0,5 см³ 3%-ного раствора Н₂О₂ и вновь перемешивают. Наличие Н₂О₂ дает возможность избавиться от избытка КМпО₄:



Спустя 5 мин измеряют интенсивность флуоресценции сначала раствора, куда был добавлен рибофлавин, а затем без

него и контрольного опыта. Измерение интенсивности флуоресценции производят сначала без раствора NaHSO_3 , а затем в его присутствии. Раствор NaHSO_3 вносят порциями по 0,02—0,05 г, быстро перемешивают и производят измерение. Эту операцию повторяют до установления наименьшей интенсивности флуоресценции вследствие восстановления рибофлавина.

Массовую долю витамина B_2 X_{B_2} (в %) рассчитывают по формуле

$$X_{\text{B}_2} = \frac{100 [(A_a - A'_a) - (A_k - A'_k)] m_p V}{[(D - D_1) - (A_a - A'_a)] \cdot V_1 m}, \quad (52)$$

где A_a , A'_a — интенсивность флуоресценции раствора анализируемой пробы соответственно до и после прибавления NaHSO_3 ; A_k , A'_k — интенсивность флуоресценции раствора контрольного опыта соответственно до и после прибавления NaHSO_3 ; m_p — масса рибофлавина в стандартном растворе, добавленная в гидролизат анализируемой пробы, г; V — общий объем гидролизата, см^3 ; D , D_1 — интенсивность флуоресценции раствора анализируемой пробы с добавкой рибофлавина соответственно до и после добавления NaHSO_3 ; V_1 — объем гидролизата, взятый для окисления, см^3 ; m — масса навески, г.

Приготовление реактивов. Стандартный раствор — готовят из рибофлавина, высушенного в вакуум-эксикаторе над концентрированной H_2SO_4 . Навеску массой 0,02 г, взвешенную с точностью до 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 , прибавляют 750 см^3 дистиллированной воды, 1 см^3 ледяной CH_3COOH и слегка нагревают при помешивании до полного растворения навески. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры, доводят до метки дистиллированной водой и снова перемешивают. Концентрация полученного раствора 0,02 $\text{мг}/\text{см}^3$. Срок хранения данного раствора в холодильнике 1 мес.

Рабочий раствор рибофлавина с массовой концентрацией 0,001 $\text{мг}/\text{см}^3$ готовят в день проведения анализа. Для этого отбирают пипеткой 5 см^3 готового раствора рибофлавина, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой, после чего тщательно перемешивают.

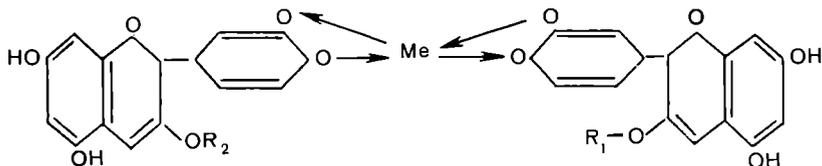
5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИТАМИНОВ ГРУППЫ Р (БИОФЛАВНОИДОВ)

Вещества, обладающие Р-витаминной активностью, относятся к группе фенольных соединений. Эта группа включает в себя разнообразные вещества, имеющие общую группировку — ароматическое кольцо с одной или более фенольными оксигруппами (—ОН). В зависимости от числа фенольных групп, их взаимного расположения, степени окисленности ароматического кольца и других группировок в боковых цепях свойства фенольных веществ могут сильно различаться.

Содержание полифенолов в растениях колеблется в больших пределах, и даже распространение их в одном растении и в одном плоде неравномерное. Основным физиологическим действием полифенольных веществ считают их капилляроукрепляющие свойства.

Основными поставщиками биофлавоноидов в пищевом рационе человека являются плоды и ягоды. При консервировании происходит потеря фенольных веществ прежде всего из-за их окисления или полимеризации. Зачастую осветление, фильтрование, отделение кожицы и мякоти при изготовлении консервов также приводит к потерям фенольных веществ.

Фенольные вещества определяют в значительной степени цвет продукта, придавая ему естественную красную (антоциановую) окраску или нежелательную буро-коричневую, обусловленную конденсацией, окислением фенольных веществ, и в первую очередь катехинов, образованием хинонов и хелатов с ионами металлов:



Полимерные фенольные вещества практически лишены биологических свойств витамина Р. Они придают терпкий вкус продуктам, и часто их называют дубильными веществами.

Для количественной характеристики содержания полифенольных веществ используют следующие показатели: общее количество полифенолов и количество отдельных групп — катехинов, антоцианов, лейкоантоцианов (проантоцианов) и флавонолов. Распространение получили объемные и фотометрические методы определения полифенольных веществ, основанные на измерении интенсивности их окраски или окраски продуктов их взаимодействия с реагентами.

Идентификацию отдельных представителей биофлавоноидов проводят хроматографическими методами [34].

Количественное определение включает экстракцию, обработку экстракта и измерение количества определяемых веществ. Для извлечения различных групп полифенольных веществ используют разные растворители: воду, спирты (этиловый, метиловый), эфиры (диэтиловый, этилацетат), ацетон. Так как каждый растворитель извлекает определенную группу полифенольных веществ, то для извлечения всех исследуемых соединений используют их смесь. Чаще всего это 50%-ный водный раствор этанола.

Для приготовления экстракта берут навеску массой 10—50 г, помещают ее в мерную колбу вместимостью 50—100 см³ и заливают 50%-ным этанолом, нагретым до 60 °С. Если исследуется сырье или предполагается длительное хранение экстракта, то колбы с содержимым выдерживают в течение 30 мин с обратными холодильниками на водяной бане при 70 °С для полной инактивации ферментов. Экстракт в колбе доводят до метки 50%-ным этанолом, перемешивают и фильтруют. Рекомендуется дать возможность экстракту настояться 2—3 ч.

Спектрофотометрический метод (метод МолдНИИПП) определения суммы фенольных веществ основан на измерении поглощения света в ультрафиолетовой части спектра ($\lambda = 280$ нм) [31]. Оптическая плотность разбавленных водой соков в этой области спектра пропорциональна массовой доле фенольных веществ. Установлено, что при содержании биофлавонолов в исследуемых образцах до 3 г/дм³ разбавление пробы должно быть примерно в 50—100 раз.

Измерение оптической плотности проводят на спектрофотометрах. Расчет ведут по калибровочным графикам, построенным по комплексам катехинов чайного растения, растворам танина или другим фенольным веществам. При построении калибровочного графика для растворения фенольных веществ используют этиловый спирт особой очистки концентрацией 20 г/дм³ (20°). При фотометрировании пробы ее анализируют против дистиллированной воды, а при построении калибровочного графика — против этилового спирта концентрацией 20 г/дм³.

Широко используется **колориметрический метод**, основанный на образовании окрашенного в зеленый цвет комплекса фенольных веществ с реактивом Фолина—Дениса (по Хиллису и Свайну). Образующееся окрашенное соединение имеет максимум поглощения при $\lambda = 725 \div 730$ нм.

Для определения массовой доли фенольных веществ в градуированную пробирку вместимостью 10 см³ помещают 1 см³ исследуемого раствора, 6 см³ дистиллированной воды и 0,5 см³ реактива Фолина—Дениса. Содержимое пробирки перемешивают и точно через 3 мин добавляют 1 см³ насыщенного раствора Na₂CO₃, после чего объем доводят до 10 см³ дистиллированной водой. Окраска развивается в течение 1 ч. При появлении муты или осадка раствор центрифугируют или фильтруют.

Расчет ведут по калибровочному графику, построенному по одному из преобладающих в продукте фенольных соединений либо по предварительно выделенному из того же продукта суммарному препарату фенольных соединений.

Приготовление реактивов. Реактив Фолина—Дениса — 10 г соли вольфрамовой кислоты Na₂WO₄·2H₂O, 2 г фосфорномо-

либденовой кислоты $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$, 5 г 85%-ного раствора H_3PO_4 и 75 см³ дистиллированной воды смешивают и кипятят в течение 2 ч. Затем смесь фильтруют и доводят водой до 100 см³.

Объемный метод Левенталя основан на окислении всех фенольных веществ исследуемого продукта раствором $KMnO_4$ в присутствии индикатора индигокармина. Окончание титрования устанавливают по появлению в растворе золотисто-желтой окраски.

Для анализа может быть использован спиртовой экстракт, а также приготовленная водная вытяжка. Для этого навеску массой 1—3 г (сухого материала) или 10 г (свежего) нагревают с 40 см³ дистиллированной воды в течение 15 мин на кипящей водяной бане при интенсивном помешивании. Затем экстракт охлаждают, доводят объем до 50—100 см³ и фильтруют. Аликвотную часть помещают в колбу вместимостью 800—1000 см³, добавляют 700 см³ дистиллированной воды и 25 см³ раствора индигокармина.

Сложность расчета заключается в том, что на окисление разных фенольных соединений требуется различное количество $KMnO_4$ и поэтому титр для них будет разным: для галлокатехина — 4,16 мг, для эпикатехина — 5,50, для эпикатехингаллата — 3,50, для рутина — 9,8, для кверцетина — 31,8 мг. Для получения наиболее правильных результатов рекомендуется сначала выделить из растения препарат фенольных соединений и определить для него значение титра. Количество фенольных веществ может быть выражено через какое-либо одно преобладающее вещество.

Раствор индигокармина представляет собой растворенный 1 г индигокармина в 50 см³ концентрированной H_2SO_4 и доведенный дистиллированной водой до 1 дм³.

Содержание антоцианов, катехинов и лейкоантоцианов определяют в продуктах, окрашенных в розовые и красные цвета, а катехинов, лейкоантоцианов и флавонолов — в бесцветных и желтых продуктах.

Определение антоцианов сводится к измерению оптической плотности водно-спиртовой вытяжки, подкисленной HCl . Для этого 5 см³ экстракта помещают в пробирку, прибавляют 2,5 см³ 96%-ного этанола и 0,2 см³ HCl (в соотношении 1:1). Светопоглощение определяют на фотоэлектроколориметре при $\lambda = 460 \div 500$ нм. Контролем служит 70%-ный этанол.

Массовую долю антоцианов находят по калибровочному графику, построенному по антоцианидину.

Расчет массовой концентрации антоцианов C_a (в миллиграммах на 100 г продукта) ведут по формуле

$$C_a = 7,5 \cdot 100 V X_a / (5m), \quad (53)$$

где X_a — содержание антоцианов, найденное по калибровочному графику, мг/см³; V — общий объем экстракта, см³; 7,5 — объем раствора, направленный непосредственно для колориметрирования, см³; m — масса навески, г; 5 — объем экстракта, использованный для анализа, см³.

Определение лейкоантоцианов основано на окислении их в соответствующие антоцианы при нагревании в кислых неводных растворах и измерении оптической плотности полученного окрашенного раствора. Для этого в две пробирки наливают по 1 см³ экстракта, прибавляют по 9 см³ кислого бутанола (5 см³ концентрированной HCl и 95 см³ бутилового спирта). Одну пробирку помещают на 30 мин в кипящую водяную баню, другую выдерживают это же время в темноте при комнатной температуре (этот раствор в дальнейшем будет служить контролем при колориметрировании). Появление красного цвета в нагретой пробирке свидетельствует о наличии лейкоантоцианов.

Далее содержимое пробирки охлаждают и измеряют оптическую плотность на ФЭКе при светофильтре для антоцианов. Количественные вычисления осуществляют с помощью калибровочного графика для определения антоцианов.

Массовую концентрацию лейкоантоцианов C_L (в мг/100 г) рассчитывают по формуле

$$C_L = 10 \cdot 100 \cdot C'_L V / (m \cdot 1), \quad (54)$$

где 10 — объем раствора, подвергнутого колориметрированию, см³; C'_L — концентрация цианидинхлорида, найденная по калибровочному графику, мг/см³; 1 — объем экстракта, взятый для окисления лейкоантоцианов, см³.

В основу определения катехинов положена их способность образовывать окрашенные в красный цвет соединения с ванилиновым реактивом (25 мг ванилина в 10 см³ концентрированной HCl), после чего измеряется оптическая плотность полученного раствора.

В одну пробирку вливают 2 см³ исследуемого экстракта, во вторую — 4 см³. В первую пробирку прибавляют 6 см³ свежеприготовленного ванилинового реактива, во вторую — 12 см³ концентрированной HCl. Точно через 3 мин после добавления ванилинового реактива замеряют оптическую плотность раствора при $\lambda = 460 \div 500$ нм. Контролем служит раствор без ванилинового реактива. Концентрацию катехинов находят по калибровочному графику, построенному по чистым препаратам отдельных катехинов или их смеси, выделенной из чая.

Массовую концентрацию катехинов в исследуемом объекте C_K (мг/100 г) находят по формуле

$$C_K = 100 C'_K V \cdot 8 / (2m), \quad (55)$$

где C'_K — концентрация катехинов, найденная по калибровочному графику, мг/см³; 8 — объем раствора, подвергнутого колориметрированию, см³; 2 — объем экстракта, взятый для анализа, см³.

Определение флавонолов основано на способности флавонолов образовывать с алюминием окрашенные в желтый цвет комплексы и измерении оптической плотности полученного раствора.

В сухую пробирку помещают 3 см³ экстракта, добавляют 2 см³ раствора AlCl₃ массовой концентрацией 2% на 50%-ном этаноле, а через 2 мин вносят 1 см³ раствора CH₃COONa массовой концентрацией 10% на 50%-ном этаноле. Появление желтой окраски свидетельствует о присутствии флавонолов.

Точно через 1 мин после прибавления последнего реактива измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda = 420 \div 450$ нм.

Контролем служит раствор, полученный смешиванием 4 см³ экстракта с 8 см³ 50%-ного этанола.

Массовую концентрацию флавонолов находят по калибровочному графику, построенному по чистому кверцетину. Расчет массовой доли флавонолов $X_{\text{ф}}$ в исследуемом продукте производят по формуле (мг/100 г)

$$X_{\text{ф}} = 6 \cdot 100 C_{\text{ф}} V / (3m). \quad (56)$$

Хроматография фенольных веществ имеет множество разновидностей: используется бумажная хроматография в восходящем и нисходящем вариантах (растворителем служит смесь бутанола, уксусной кислоты и воды в соотношении 4 1 3), часто используется двухмерная хроматография [в качестве второго растворителя применяют 2%-ный (реже 15%-ный) раствор CH₃COOH]. Рекомендуется предварительный щелочной или кислотный гидролиз с последующим хроматографическим разделением фенольных веществ. В последние годы применяют для идентификации биофлавоноидов метод хроматографии в тонком слое [16].

Вопросы для самоконтроля

1. Какова роль витаминов в питании человека?
2. Дайте общую характеристику методов определения витамина С.
3. Как проводят восстановление дегидроаскорбиновой кислоты?
4. Какие методы определения витамина С в окрашенных вытяжках Вы знаете?
5. Опишите метод определения витамина В₁.
6. Опишите метод определения витамина В₂.
7. В чем состоит необходимость обработки исследуемых вытяжек ферментными препаратами при определении массовой доли витаминов В₁ и В₂?
8. Какие Вы знаете методы определения каротиноидов и их отдельных представителей?
9. В чем сущность адсорбционной хроматографии? Ее использование в анализе каротиноидов?
10. Какие методы определения суммарного количества биофлавоноидов (Р-витаминных веществ) Вы знаете?
11. Как определяют индивидуальные группы Р-витаминных веществ?

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ ФЕРМЕНТОВ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ГИДРОЛИТИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ

Ферментативная активность препарата и сырья выражается в произвольно выбранных единицах, определяемых количеством превращенного субстрата (продукта, на который действует фермент) за единицу времени при оптимальных условиях для действия фермента (времени, температуры и активной кислотности), стандартизованных для каждого фермента. В ряде случаев ферментативную активность определяют по скорости образования продукта реакции. Для точного определения ферментативной активности во всех методиках должны быть учтены продолжительность ферментативной реакции, концентрация субстрата и способы его приготовления, а также приготовления ферментного раствора.

Рассмотрим принятые в науке способы выражения активности гидролитических ферментов.

Пектолитическая активность (ПкС) — характеризует способность ферментов катализировать расщепление пектина.

Одна единица ПкС — количество фермента, которое способно катализировать расщепление 1 мг пектина за 1 ч при температуре 37—38 °С.

Методика определения пектолитической активности основана на гидролизе пектина исследуемым раствором ферментного материала. В качестве субстрата берется 1%-ный раствор промышленного пектина — яблочного или свекловичного.

Протеолитическая активность (ПС) — характеризует способность ферментов катализировать реакцию гидролиза белка до пептидов и аминокислот (на 1 г или 1 см³ ферментного материала).

За единицу ПС принимается такое количество фермента, которое образует 1 мг аминного азота за 1 ч при температуре 40 °С и рН 7,0—7,3.

Суть метода сводится к определению свободных карбоксильных групп в спиртовых растворах аминокислот и полипептидов, образующихся при гидролизе белка. Чаще всего в качестве субстрата используют 5%-ный раствор желатина.

Протеолитическая активность рассчитывается по формуле

$$ПС = (V_0 - V_k) \cdot VeCM / (tV_\phi), \quad (57)$$

где V_0 , V_k — количество раствора NaOH, пошедшее на титрование 1 см³ соответственно опытной и контрольной проб, см³; V — общий объем реакционной смеси, см³; e — фактор разведения, для вытяжки из растительных объектов $e=10$, для растворов ферментных препаратов $e=1000$; C — молярная концентрация NaOH (0,1 моль/дм³); M — молекулярная эквивалентная масса азота (14 г/моль); t — время протеолиза, ч; V_ϕ — количество ферментного раствора в реакционной смеси, см³.

Инвертазная активность (ИС) — характеризует способность фермента катализировать расщепление сахарозы.

Продукты, содержащие инвертазу (сахаразу, β -фруктозидазу), характеризуются количеством единиц ИС, содержащихся в 1 г или 1 см³ ферментного материала.

Одной единице ИС соответствует такое количество инвертазы, которое вызывает 50%-ное расщепление сахарозы за 1 мин, причем массовая доля сахарозы должна составлять 2,375 г в 50 см³ раствора. рН раствора должен соответствовать 4,62, температура при инверсии 30 °С.

В результате действия инвертазы образуется инвертный сахар (смесь равных количеств глюкозы и фруктозы), количество которого может быть определено одним из методов, приведенных в главе V.

Амилолитическая активность (АС) — характеризует способность ферментов катализировать расщепление крахмала.

Одна единица АС соответствует такому количеству фермента, которое способно катализировать гидролиз 1 г растворимого крахмала до продуктов, не дающих окраски с иодом, за 1 ч при температуре 30 °С. Субстратом является растворимый крахмал.

Величина амилолитической активности рассчитывается по формуле

$$АС = 0,25 \cdot 60 / (m_\phi t), \quad (58)$$

где 0,25 — количество крахмала, которое находится в 25 см³ его 1%-ного раствора, г; m_ϕ — масса навески ферментного препарата, взятого на анализ, г; t — время, за которое произошло расщепление крахмала до продуктов, не дающих окраски с иодом, мин.

Осахаривающая активность (ОС) — способность амилолитических ферментов катализировать гидролиз крахмала до мальтозы.

За единицу ОС принято такое количество фермента, которое за 1 ч при температуре 30 °С и рН 4,7 катализирует расщепление 1 г растворимого крахмала до мальтозы.

Для определения ОС проводят гидролиз 0,25 г растворимого крахмала 37 см³ исследуемой ферментной вытяжки в течение 10 мин. Дальнейшее действие фермента приостанавливают добавлением HCl. После этого определяют количество образо-

вавшейся мальтозы иодометрическим или иным методом (см. главу V).

Декстринирующая активность (ДС) — характеризует способность ферментов катализировать расщепление декстринов (продуктов расщепления крахмала) до мальтозы.

Для получения конечных декстринов крахмал осахаривают смесью α - и β -амилаз при непрерывном удалении образующего сахара. В этом случае степень гидролиза крахмала достигает 92—95%. Оставшиеся неосахаренные частицы крахмала осаждают спиртом, это и есть декстрины.

За единицу ДС принимается количество фермента, которое в течение 1 ч катализирует расщепление до конечных декстринов 1 мг мальтозы при 50 °С и рН 4,5—5,0.

Мальтазная активность (МС) — характеризует способность ферментов катализировать расщепление мальтозы до глюкозы.

Единица МС соответствует такому количеству фермента, которое способно катализировать расщепление мальтозы с образованием 1 мг глюкозы за 1 ч при температуре 30 °С.

В качестве субстрата используют 1%-ный раствор мальтозы. Навески ферментного материала берут в следующих количествах (в граммах на 100 см³ дистиллированной воды): очищенного ферментного препарата — 0,1, сырого продукта — 6, сухого продукта — 3.

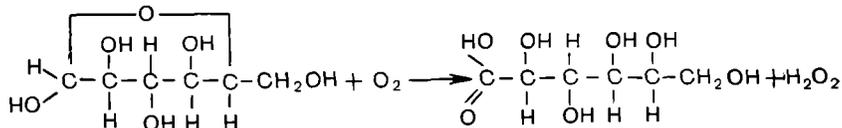
Определение редуцирующих сахаров, в частности глюкозы, может быть проведено любым из методов, приведенных в главе V. При этом необходимо помнить, что мальтоза, как и глюкоза, обладает редуцирующими свойствами, поэтому следует выбирать такой метод определения образующейся глюкозы, который учитывал бы именно ее количество.

Величина мальтазной активности определяется по формуле

$$MS = m_r \cdot 25 / (5m), \quad (59)$$

где m_r — количество глюкозы, найденное при проведении исследования, мг; 25 — общий объем смеси, см³; 5 — количество реакционной смеси, отбираемое для определения редуцирующих сахаров, см³; m — количество ферментного препарата, взятого для анализа, мг.

Глюкооксидазная активность — характеризует способность ферментов катализировать реакцию окисления глюкозы при участии молекулярного кислорода с образованием глюконовой кислоты и H₂O₂:



Единицей глюкооксидазной активности считается количество фермента, обеспечивающее потребление 22,4 мкл кислоро-

да за 1 мин при температуре 30 °С и рН 5,8 при избытке кислорода и глюкозы.

Цитолитическая активность (ЦС) — характеризует способность комплекса ферментов катализировать расщепление целлюлозы, целлобиозы и гуминовых веществ. Продукты ферментного производства чаще всего характеризуют как по общей цитолитической активности, так и по активности отдельных ферментов, входящих в данный комплекс.

В качестве субстрата для оценки общей цитолитической активности используют ячмень, освобожденный от крахмала и редуцирующих веществ. Гемицеллюлазную активность препарата устанавливают на гемицеллюлозе из ячменя, целлюлазную — на рисовой шелухе, освобожденной от крахмала и редуцирующих веществ, целлобиазную — на целлобиозе, а активность фермента, расщепляющего гуминовые вещества, — на гуммиарабике.

Определение общей цитолитической активности и активности отдельных ферментов, за исключением расщепляющих гуминовые вещества, проводят в течение 2 ч при 40 °С и рН 4,6. Активность ферментов, расщепляющих гуминовые вещества, определяют при тех же условиях, но экспозиция увеличивается до 5 ч.

За единицу цитолитической активности принимают такое количество фермента, которое при действии на выбранный субстрат и в определенных условиях образует 10 мг редуцирующих веществ.

Сычужная активность (СС) — характеризует способность ферментов катализировать реакцию свертывания молока. Сычужную активность препаратов определяют по времени, протекающему с момента внесения ферментного препарата в молоко до появления творожистого осадка при температуре 40 °С.

За единицу сычужной активности принимается такое количество фермента, которое катализирует расщепление 1 г субстрата за 1 ч в условиях температуры и рН среды, наиболее приемлемых для образования творожного сгустка. Наилучшие условия проведения ферментативной реакции достигаются при следующем соотношении: количество субстрата в реакционной смеси — 2 части, а исследуемого ферментного раствора — 1 часть.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ФЕРМЕНТОВ

Активность окислительно-восстановительных ферментов выражают в зависимости от характера катализируемой каждым ферментом реакции.

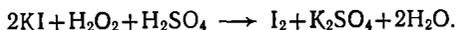
Активность фермента каталазы выражают микромолями H_2O_2 , разлагаемой 1 г исследуемого вещества при 20°C в течение 1 мин.

Оптимальное значение рН действия каталазы равно 7; при рН ниже 3 она разрушается.

По мере возрастания температуры выше 10°C усиливается разрушительное действие H_2O_2 на каталазу.

Неустойчивость каталазы диктует следующее правило: подготовленные для анализа измельченные пробы следует хранить в холодильнике при температуре ниже 10°C не более 1 ч.

Навеску исследуемого продукта массой 1—2 г растирают с 2 см^3 фосфатного буферного раствора, имеющего рН 7. Вместо буферного раствора можно использовать 2 г CaCO_3 . Измельченную навеску переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Содержимое колбы перемешивают и, не давая осадку опуститься на дно, отбирают 10 см^3 суспензии и помещают в стеклянную пробирку высотой 20 см и диаметром 3 см. В пробирке смесь разбавляют в 2 раза дистиллированной водой. Штатив с пробиркой помещают в водяную баню при температуре 20°C и добавляют по каплям 1 см^3 раствора H_2O_2 ($0,1\text{ моль/дм}^3$), постоянно помешивая, после чего сразу включают секундомер. Время отсчитывают с момента внесения первой капли H_2O_2 . Точно через 5 мин вливают 5 см^3 раствора H_2SO_4 (1:9), 1 см^3 раствора KI (200 г/дм^3), 3 капли $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (100 г/дм^3) и 1 см^3 раствора крахмала. Протекающая при этом реакция сопровождается выделением свободного иода в результате окислительно-восстановительного взаимодействия неразрушенной H_2O_2 и KI в кислой среде:



Выделившийся свободный иод титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($0,02\text{ моль/дм}^3$).

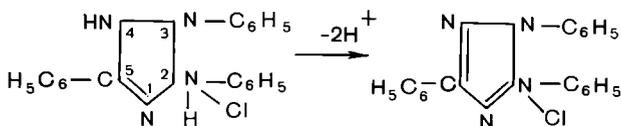
Контролем служит смесь, состоящая из 10 см^3 гомогената, 5 см^3 раствора H_2O_2 , 5 см^3 раствора H_2SO_4 , 1 см^3 KI и 3 капель $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Смесь оставляют на 5 мин и титруют выделившийся иод. Нужно подбирать величину навески исследуемого продукта с таким расчетом, чтобы на титрование контрольного опыта расходовалось не более 25 см^3 раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Расчет активности каталазы производят по формуле

$$A = \frac{100 \cdot 293 \left[0,01/V_{\text{к}} - V_{\text{р}} + \lg \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{р}}} \right]}{10 \cdot m \cdot 5} = \frac{586 \left[0,01/V_{\text{к}} - V_{\text{р}} + \lg \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{р}}} \right]}{m}, \quad (60)$$

где V_k , V_p — объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный соответственно на контрольное и рабочее титрование, см^3 ; 100 — общий объем приготовленной смеси, см^3 ; 293 — коэффициент пересчета разрушенной H_2O_2 , микромоль; 10 — объем смеси, взятый для анализа, см^3 ; m — масса навески исследуемого продукта, г; 5 — время действия фермента, мин.

Определение активности дегидрогеназ основано на способности 2,3,5-трифенилтетразолия хлористого при восстановлении переходить в окрашенный формазан:



Донатором водорода являются органические кислоты — яблочная, лимонная, янтарная и др. Активность фермента выражают либо в единицах экстинкции, либо в микрограммах восстановленного тетразолия, для чего строят калибровочный график.

Навеску исследуемого продукта массой 1 г растирают в охлажденной ступке с 0,1 г толченого стекла, 5 см^3 фосфатного буферного раствора, имеющего рН 7,8, до получения однородной кашицы. Полученную смесь переносят в пробирку, помещенную в стакан со льдом.

Далее в две пробирки — рабочую и контрольную — помещают по 1 см^3 приготовленной смеси. В рабочую пробирку прибавляют 0,2 см^3 субстратной смеси, содержащей донатор и акцептор водорода (далее описано приготовление этой смеси), а в контрольную пробирку — бессубстратную смесь. Содержимое пробирок перемешивают осторожным вращением и, укрепив на штативе, помещают в вакуумный эксикатор. Отводное отверстие вакуум-эксикатора закрывают пробкой, в которую вставлена трубка, соединяющая внутреннее пространство эксикатора с вакуумным насосом. Включив насос, создают разрежение 10—12 мм рт. ст. (нужно предусмотреть возможность контроля степени разрежения в эксикаторе). Затем накрывают эксикатор светонепроницаемым чехлом и оставляют на 1,5 ч при температуре 20—21 °С. В случае низкой активности фермента время инкубации следует увеличить. По истечении времени инкубации к содержимому пробирок добавляют по 5 см^3 растворителя для формазана, смесь взбалтывают и фильтруют, после чего измеряют экстинкцию при $\lambda = 460 \div 500$ нм в кювете толщиной 10 мм.

При расчете активности дегидрогеназы из показаний оптической плотности рабочей смеси вычитают оптическую плотность контрольного раствора.

Для построения калибровочного графика берут 5 пробирок и вносят в каждую по 1 см^3 раствора аскорбиновой кислоты

(50 г/дм³), приготовленного на буферном растворе рН 7,8. Вслед за этим добавляют в каждую пробирку по 0,2 см³ раствора тетразолия возрастающих концентраций: в первую — 0,2 мг/см³, во вторую — 0,4, в третью — 0,6 мг/см³ и т. д. Для этого из исходного раствора тетразолия (10 г/дм³) готовят растворы концентрацией от 1 до 5 г/дм³.

Содержимое всех пробирок нагревают до кипения и оставляют в темном месте на 20 мин. Затем в каждую пробирку добавляют по 5 см³ растворителя для формазана, перемешивают, фильтруют и колориметрируют.

Приготовление реактивов. 1. Фосфатный буферный раствор рН 7,8 — готовят из раствора К₂НРО₄ (20 г/дм³), содержащего 0,1% желатина и 0,2% MgCl₂. Проверяют полученный раствор с помощью рН-метра, в случае необходимости доводя его до необходимого значения рН раствором К₂НРО₄ или MgCl₂:

2. Раствор 2,3,5-трифенилтетразолия (10 г/дм³) — 1 г растворяют в 100 см³ дистиллированной воды;

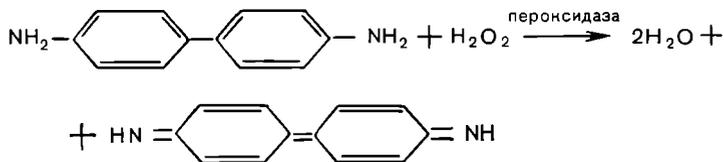
3. Субстратный раствор — раствор одной из органических кислот (яблочная, янтарная, лимонная) концентрацией 0,2 моль/дм³, нейтрализованный раствором КОН по фенолфталеину. Перед определением смешивают равные объемы тетразолия и субстратного раствора.

4. Бессубстратный раствор — смесь равных объемов раствора тетразолия и фосфатного буферного раствора.

5. Растворитель для формазана — к 95 см³ этилового спирта приливают 5 см³ концентрированной СН₃СООН.

Метод *определения активности пероксидазы* основан на определении скорости реакции окисления бензидина пероксидом водорода при участии пероксидазы до образования п-хинондиимида, имеющего синюю окраску.

Окисление бензидина пероксидазой происходит по следующей реакции:



Концентрацию продукта окисления бензидина устанавливают с помощью фотоэлектроколориметра.

Навеску исследуемого продукта массой 200—500 мг растирают в фарфоровой ступке с водой или ацетатным буферным раствором и всю смесь переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Вытяжку настаивают 10 мин, после чего твердую фазу отделяют центрифугированием (при 4000 об/мин). Дальнейшие измерения проводят на ФЭКе. Для этого в две

кюветы колориметра наливают по 2 см³ дистиллированной воды и при λ=590 нм проводят измерения в следующем порядке:

1. Устанавливают нулевую точку прибора.

2. На правом измерительном барабане устанавливают величину коэффициента светопоглощения, равную 0,125.

3. В левую кювету наливают 2 см³ дистиллированной воды, а в правую — 2 см³ раствора Н₂О₂ (30 г/дм³).

В момент внесения Н₂О₂ в кювету с исследуемой смесью включают секундомер и измеряют время, в течение которого стрелка гальванометра вернется к нулю. Это означает, что в результате реакции окисления бензидина в кювете с исследуемой смесью образовалось такое количество п-хинондиимида, которое обуславливает заданный коэффициент светопоглощения, т. е. 0,125.

По установленной скорости реакции окисления бензидина рассчитывают активность фермента *A* пероксидазы в условных безразмерных единицах:

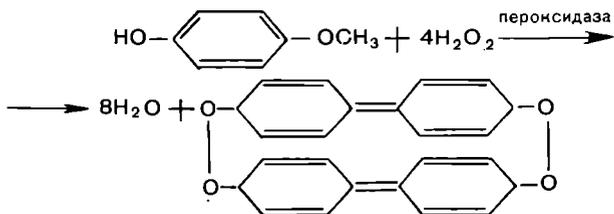
$$A = E b_{\text{н}} b_{\text{ц}} b / (l \tau), \quad (61)$$

где *E* — коэффициент светопоглощения, равный 0,125; *b*_н — степень разведения исследуемого продукта; *b*_ц — разведение центрифугата, если оно имело место в ходе анализа; *b* — степень дополнительного разведения жидкости после центрифугирования; *l* — толщина слоя жидкости при колориметрировании, равная 2 см; *τ* — скорость реакции, с.

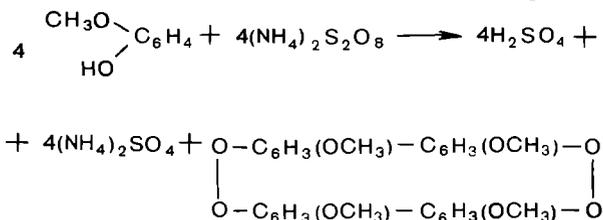
Приготовление реактивов. 1. Раствор бензидина на ацетатном буферном растворе — мерную колбу вместимостью 200 см³ заполняют примерно наполовину дистиллированной водой. Прибавляют туда 2,3 см³ концентрированного раствора СН₃СООН и 184 мг бензидина. Содержимое колбы нагревают на водяной бане при 60 °С, постоянно помешивая. После растворения бензидина добавляют 5,45 г СН₃СООНа, смесь охлаждают и доводят дистиллированной водой до метки;

2. Ацетатный буферный раствор рН 4,7 — готовят смешиванием 2,3 см³ концентрированной СН₃СООН и 5,45 г СН₃СООНа в мерной колбе вместимостью 200 см³. Полученный буферный раствор проверяют на рН-метре.

Можно использовать и другой метод, основанный на окислении гваякола пероксидазой при участии пероксида водорода до тетрагваяколхинона (продукт красного цвета):



Подобное окисление гваякола осуществляют неорганические окислители — персульфат аммония, серебра и др.:



Метод основан на измерении количества образовавшегося за 15 мин тетрагваяколхинона. Для определения количества продукта окисления гваякола служит калибровочный график, построенный по приведенной ниже методике. В качестве окислителя гваякола используют раствор персульфата аммония в присутствии AgNO_3 . Берут несколько пробирок и наливают в каждую 1, 2, 3, 4 и т. д. см^3 раствора AgNO_3 , дистиллированной водой доводят объем до 8 см^3 , затем добавляют по 1 см^3 раствора гваякола и содержимое пробирок перемешивают. Все пробирки, укрепленные на штативе, помещают в водяную баню с температурой 20 °С, после чего в каждую приливают с промежутками в 1 мин по 1 см^3 раствора персульфата аммония. Смесь в пробирках вновь перемешивают и оставляют на 15 мин, после чего измеряют коэффициент светопоглощения каждого из окрашенных растворов в кювете толщиной 10 мм при $\lambda=440$ нм. График строят, откладывая по оси X концентрацию серебра в пробирке, а по оси Y — величину коэффициента светопоглощения.

Приступая к анализу, навеску средней пробы массой 0,5 г растирают в ступке с 2 см^3 раствора CaCl_2 или $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 0,05 г $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в течение 3 мин. После этого приливают еще 5 см^3 раствора соли кальция и опять растирают в ступке в течение 1 мин. Полученную суспензию переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 , смывая поверхность ступки и пестика раствором соли кальция и им же доводя объем до метки. Готовую смесь настаивают 20—30 мин, затем центрифугируют или фильтруют в сухую колбу.

В зависимости от предполагаемой активности фермента отбирают от 1 до 8 см^3 полученной вытяжки в сухую пробирку и доводят дистиллированной водой до 8 см^3 , затем добавляют 1 см^3 раствора гваякола и перемешивают. Пробирку помещают в ванну с водой, имеющей температуру 20 °С, и выдерживают до тех пор, пока содержимое пробирки приобретет такую же температуру. Вслед за этим в пробирку вносят 1 см^3 раствора H_2O_2 , содержимое перемешивают и оставляют в водяной бане на 15 мин. По истечении указанного времени можно произво-

дить измерения окраски на фотоэлектроколориметре при $\lambda = 460 \div 500$ нм.

Раствором сравнения служит смесь, содержащая такое же количество исследуемого раствора, что и рабочий, доведенная до 10 см³ дистиллированной водой.

Активность пероксидазы *A* выражают в микромолях гваякола, окисленных в течение 1 мин под действием фермента, содержащегося в 1 г исследуемого продукта. Расчетная формула имеет вид:

$$A = 50 \cdot 10 \cdot 2,53 \cdot C / (15Vm) = 84,3 \cdot C / (Vm), \quad (62)$$

где 50 — вместимость мерной колбы, см³; 10 — объем раствора, подвергнутого колориметрированию, см³; 2,53 — количество микромолей гваякола, окисляемого за 15 мин в присутствии 1 мг серебра при 20°C; *C* — концентрация серебра, найденная по калибровочному графику и соответствующая экстинкции исследуемого раствора, мг/см³; 15 — время действия фермента, мин; *V* — объем исследуемого раствора, взятый для реакции с гваяколом, см³; *m* — масса навески исследуемого продукта, г.

Приготовление реактивов. 1. Стандартный раствор AgNO₃ — содержащий 0,5 мг серебра в 1 см³. Взвешенные на аналитических весах 0,1968 г AgNO₃ растворяют в мерной колбе вместимостью 250 см³;

2. H₂O₂ (0,05 моль/дм³) — отбирают пипеткой 0,5 см³ пергидроля (300 г/дм³) и растворяют в 150 см³ дистиллированной воды. Приготовленный раствор проверяют, титруя 5 см³ раствора KMnO₄ (0,05 моль/дм³) в присутствии 5 см³ раствора H₂SO₄ (4 моль/дм³). На титрование должно уходить точно 5 см³ раствора KMnO₄. Если раствор H₂O₂ не соответствует заданной концентрации, то следует добиться ее, добавляя пергидроль или дистиллированную воду. Срок хранения приготовленного раствора 2—3 дня;

3. Раствор гваякола (3 г/дм³) — в мерной колбе вместимостью 200 см³ растворяют в воде 0,6 см³ гваякола и хранят в темной склянке. Если гваякол затвердел, то банку с содержимым помещают в водяную баню;

4. Раствор персульфата аммония (30 г/дм³) — 3 г соли растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Раствор используется только свежеприготовленным;

5. Раствор CaCl₂ [или Ca(NO₃)₂] (500 г/дм³) — 250 г соли растворяют в 500 см³ дистиллированной воды. Раствор необходимой для работы концентрации получают, разбавляя исходный раствор в 10 раз водой.

Метод определения активности полифенолоксидазы основан на измерении скорости образования диметил-*p*-фенилендиамина, окрашенного в сине-фиолетовый цвет, при каталитическом действии полифенолоксидазы.

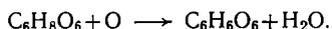
Навеску продукта массой 0,5—1 г растирают с фосфатным буферным раствором pH 7,4, переносят в мерную колбу вме-

стимостью 50 см³ и доводят до метки этим же раствором. Полученную смесь центрифугируют или фильтруют. Затем в две кюветы фотоколориметра приливают по 2 см³ приготовленного раствора, дистиллированной воды и субстрата действия полифенолоксидазы — диметил-п-фенилендиамина (0,2 г/дм³)*. Кюветы устанавливают в гнезда фотоэлектроколориметра и приводят стрелку гальванометра в нулевое положение. После этого устанавливают на правом отсчетном барабане прибора значение коэффициента светопоглощения 0,125. В левую (контрольную) кювету приливают 2 см³ раствора щавелевой кислоты, а в правую (рабочую) — 2 см³ раствора пирокатехина (10 г/дм³) в щавелевой кислоте (0,01 моль/дм³). В этот момент включают секундомер и, когда стрелка гальванометра ФЭКа достигнет нуля; секундомер останавливают. Используется светофильтр с $\lambda = 520 \div 550$ нм.

Активность полифенолоксидазы выражают в микромолях диметил-п-фенилендиамина, окисленного ферментом, содержащимся в 1 г исследуемого продукта в течение 1 мин.

Расчет производят по формуле, аналогичной формуле (62).

Метод *определения активности аскорбиноксидазы* (в модификации Л. К. Островской) основан на окислении гидроаскорбиновой кислоты при участии аскорбиноксидазы и определении оставшейся восстановленной формы витамина С:



Определение количества оставшейся в растворе гидроаскорбиновой кислоты проводят методом Тильманса с 2,6-дихлорфенолиндофенолятом натрия (см. главу IX).

Для проведения анализа навеску исследуемого продукта массой 1—2 г растирают в ступке с буферным раствором рН 6, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки буферным раствором. Содержимое колбы перемешивают и фильтруют. Затем в коническую колбу вместимостью 50 см³ помещают 2 см³ приготовленной вытяжки и 2 см³ раствора аскорбиновой кислоты. Колбу оставляют на 1 ч при температуре 25—30 °С, после чего приливают 2 см³ раствора НРО₃ (50 г/дм³). Одновременно готовят контрольную колбу, содержащую все те же реактивы, что и рабочая, с той лишь разницей, что раствор фосфорной кислоты приливают раньше, чем аскорбиновую кислоту.

Смеси рабочей и контрольной проб титруют раствором краски Тильманса до розовой окраски.

* Раствор диметил-п-фенилендиамина может быть заменен раствором такой же концентрации п-фенилендиамина на щавелевой кислоте (0,01 моль/дм³).

Активность фермента A рассчитывают в миллиграммах аскорбиновой кислоты, окисленной ферментом, содержащимся в 1 г продукта за 1 ч по формуле

$$A = (v - v_1)CM/m, \quad (63)$$

где v , v_1 — объемы раствора краски Тильманса, израсходованные соответственно на контрольное и рабочее титрование, см³; C — молярная концентрация раствора краски Тильманса, моль/дм³; M — эквивалентная молекулярная масса аскорбиновой кислоты, г/моль; m — масса навески продукта, г.

Приготовление реактивов. 1. Раствор аскорбиновой кислоты — 0,1 г растворяют в 100 см³ дистиллированной воды;

2. Раствор KIO_3 (0,001 моль/дм³) — 0,3568 г подсушенного в течение 2 ч при 105 °С кристаллического KIO_3 растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³. Полученный раствор имеет концентрацию 0,01 моль/дм³. Для приготовления раствора концентрацией 0,001 моль/дм³ исходный раствор разбавляют в 10 раз;

3. Раствор 2,6-дихлорфенолиндофенола (0,001 моль/дм³) — навеску краски массой 0,06 г переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³, которую затем наполовину заполняют дистиллированной водой, и добавляют 4—5 капель раствора $NaOH$ (0,01 моль/дм³). Содержимое колбы тщательно взбалтывают в течение 10 мин, доводят до метки дистиллированной водой и фильтруют;

4. Буферный раствор рН 6 — смешивают 126,3 см³ раствора Na_2HPO_4 (0,2 моль/дм³) и 73,7 см³ раствора лимонной кислоты (0,1 моль/дм³) (растворы молярные). При этом получается 200 см³ буферного раствора.

Активность аскорбиноксидазы можно определить также спектрофотометрическим методом. В нем использовано свойство аскорбиновой кислоты поглощать световые лучи с $\lambda = 265$ нм. Об активности аскорбиноксидазы судят по уменьшению оптической плотности раствора, допуская, что степень окисления аскорбиновой кислоты пропорциональна активности фермента. Последняя выражается в единицах оптической плотности на 1 г исследуемого продукта.

Метод заключается в следующем. Навеску массой 1 г измельчают в ступке с буферным раствором рН 7,3—7,4, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки буферным раствором, а в случае необходимости фильтруют. Для измерений берут две кварцевые кюветы спектрофотометра. В первую (рабочую) кювету вносят 0,1 см³ приготовленного фильтрата, 0,1 см³ раствора KCl , 0,1 см³ раствора $MgSO_4$, 0,7 см³ раствора аскорбиновой кислоты и 2 см³ фосфатного буферного раствора. Во вторую (контрольную) вливают 2,3 см³ буферного раствора и 0,7 см³ раствора аскорбиновой кислоты. Сразу после внесения всех реактивов измеряют оптическую

плотность рабочего раствора против контрольного. Измерения повторяют через определенные промежутки времени, например через 1 мин, в течение 5—6 мин. В расчетную формулу подставляют среднее значение уменьшения экстинкции по сравнению с первоначальным. Убыль оптической активности A исследуемого раствора за 1 мин на 1 г продукта рассчитывают по формуле

$$A = (D - D_1) \cdot V_1 / (m \tau V_2), \quad (64)$$

где D, D_1 — оптическая плотность смеси соответственно в начале определения (первоначальная, исходная оптическая плотность смеси) и через определенный промежуток времени; V_1, V_2 — объемы приготовленной смеси соответственно общий и взятый для анализа, см³; m — масса навески продукта, г; τ — время реакции окисления аскорбиновой кислоты в условиях опыта, мин.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ПЕКТОЛИТИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ

Исследование растительного сырья на наличие комплекса пектолитических ферментов удобнее всего проводить на ацетоновом препарате ферментов, т.е. сухом порошкообразном белковом комплексе, лишенном фенольных веществ — ингибиторов ферментов.

Для получения ацетонового препарата навеску исследуемого материала массой 100 г помещают в ступку, наполненную сухим льдом (диоксид углерода). Ступку с содержимым плотно заворачивают в ткань, обеспечивая быстрое замораживание навески, которое обычно длится 25—30 мин. Замороженную твердую ткань растительного продукта быстро измельчают на мельнице или кофемолке. Полученный порошок переносят на воронку Бюхнера и приливают ацетон, предварительно охлажденный в сосуде Дюара. Ацетон должен быть полностью очищен от примесей (метанола, уксусной кислоты и др.). Для этого его нагревают в течение 1 ч в колбе с обратным холодильником с добавлением 4—5 г $KMnO_4$ и 6 г $NaHCO_3$ на 1 л ацетона. Затем ацетон отгоняют. Для получения сухого ацетона его помещают в колбу с обратным холодильником, прибавляя безводный $CaCl_2$ из расчета 120 г на 1 дм³ ацетона и кипятят в течение 2—3 ч, дважды заменяя за это время $CaCl_2$. Собирают сухой ацетон в колбу, снабженную трубкой с $CaCl_2$ для сохранения ацетона в сухом виде. Нужно иметь в виду, что ацетон энергично поглощает влагу, поэтому все переливания должны проводиться как можно быстрее. Хранят ацетон в склянке с той же трубкой.

Порошок растительного продукта, помещенный в воронку Бюхнера, заливают 2—3 раза охлажденным ацетоном, а в последний раз — сухим ацетоном до получения рыхлого осадка. Затем порошок окончательно высушивают в вакуум-эксикаторе

над концентрированной H_2SO_4 и хранят над CaCl_2 в холодильнике. На получение ацетонового препарата из 100 г растительного материала расходуется около 800 см³ ацетона.

Определение активности пектинэстеразы проводят потенциометрическим методом, основанным на титровании щелочью освобождающихся в результате ферментативного гидролиза карбоксильных групп галактуроновой кислоты.

Учет активности фермента пектинэстеразы проводят по суммарному количеству NaOH (0,02 моль/дм³), затраченному на титрование карбоксильных групп под контролем изменения рН раствора до 6,5.

Навеску ацетонового препарата массой 0,20—0,25 г, взвешенную с точностью до 0,001 г, помещают в реакционную смесь. Реакционная смесь состоит из 15 см³ буферного раствора рН 6,5 (фосфатный буферный раствор концентрацией 0,05 моль/дм³), 1 см³ 10%-ного раствора NaCl , 5 см³ 0,5%-ного яблочного или цитрусового пектина, доведенного до рН 6,5 с помощью раствора NaOH концентрацией 0,05 моль/дм³.

Смесь инкубируют при 30 °С в течение 1 ч в термостате, постоянно помешивая. При этом все время фиксируют значение рН. По мере уменьшения значения рН в связи с освобождением кислотных групп пектиновой кислоты смесь титруют раствором NaOH до рН 6,5. Объем щелочи измеряют.

Расчет активности фермента проводят по формуле

$$\epsilon = 25\,000V/m, \quad (65)$$

где ϵ — количество миллиэквивалентов сложноэфирных групп, расщепленных за 1 ч 1 мг ацетонового препарата или 1 мг белка; V — количество щелочи, израсходованной на титрование, см³; m — масса навески препарата, мг; 25 000 — постоянная величина, связанная с пересчетом величин и эквимолекулярного соотношения исходных и конечных продуктов гидролиза при титровании их раствором щелочи концентрацией 0,02 моль/дм³.

Определение активности полигалактуроназы проводят по количеству разрушенного пектина за время ферментативного гидролиза или по продуктам гидролиза. Субстратом служит раствор пектина или пектиновой кислоты рН 4,7.

Раствор субстрата готовят в день анализа. Для этого навеску пектина (яблочного, свекловичного, цитрусового) массой 0,4 г растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Чтобы при смешивании порошка с водой не образовались комки, рекомендуется смочить готовую навеску несколькими каплями спирта и с небольшим количеством воды растереть в ступке. Облегчает растворение пектина использование подогретой до 50 °С дистиллированной воды с последующим взбалтыванием на механической качалке в течение 1 ч. После растворения пектина раствор фильтруют, доводят рН до 4,7 с помощью раствора щелочи концентрацией 0,05 моль/дм³, откуда на анализ берут 10 см³.

Ингибирующее действие фенольных веществ устраняется при использовании описанной ниже методики проведения анализа.

Навеску массой 25 г измельчают в гомогенизаторе или ступке с 50 см³ охлажденного буферного раствора рН 7,4, в который предварительно было добавлено 20 мг аскорбата натрия, 0,2 г альбумина и 1 г полиамида на 100 см³ буфера. Смесь выдерживают в течение 30 мин, после чего жидкость отделяют. Остаток же на фильтре заливают вновь 30 см³ буфера и настаивают в холодильнике 15 мин, снова отделяют экстракт и промывают осадок небольшой порцией охлажденной дистиллированной воды. Смесь экстракта и промывные воды собирают в мерную колбу вместимостью 100 см³, с помощью раствора HCl (0,1 моль/дм³) доводят до рН 4,7, затем водой до метки. Из мерной колбы помещают по 20 см³ экстракта в две конические колбы, куда добавляют также по 10 см³ субстрата. В одну (контрольную) колбу приливают 50 см³ этанола и кипятят на водяной бане с обратным холодильником в течение 10 мин — при этом происходит инактивация фермента. Контрольную и испытываемую колбы помещают в термостат на 3 ч при температуре 20 °С. По истечении времени инкубации опытную пробу кипятят так же, как и контрольную, с 50 см³ этанола на водяной бане в течение 10 мин. В каждой из колб определяют массовую долю пектина одним из выбранных методов (см. главу V).

Приготовление реактива. Аскорбат натрия — навеску аскорбиновой кислоты массой 17,6 г помещают в химический стакан вместимостью 100 см³ и приливают 40 см³ охлажденной дистиллированной воды. Затем в течение 30—40 мин небольшими порциями добавляют 8,4 г NaHCO₃ и опускают в воду со льдом. Образовавшийся аскорбат натрия осаждают небольшими порциями охлажденного спирта, который приливают сначала по 10 см³ в 2—3 приема, а затем увеличивая порции до 25 см³. Внесение спирта сопровождается энергичным размешиванием смеси до ее помутнения. Следует избегать избытка спирта, так как это приводит к выпадению не кристаллов, а вязкого аморфного осадка аскорбата натрия. Полное выпадение кристаллического осадка достигается только тогда, когда стакан с содержимым находится на холоде в течение 10—12 ч. Осадок отделяют на воронке Бюхнера и сушат между листами фильтровальной бумаги на воздухе.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ФЕРМЕНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ

Научные исследования в области получения ферментов из плесневых грибов в СССР были начаты в 1942 г. под руководством Р. В. Фениксовой. На основе этих работ были разработа-

ны первые рекомендации по промышленному получению амилазы из гриба *asp. Oryzae*, из штаммов — продуцентов пектолитических ферментов *asp. Niger*, *asp. Awamori*, *asp. Foetidum*, *botr. Cingea*.

Получаемые из перечисленных микроорганизмов препараты носят промышленные названия: Пектонигрин, Пектоцинерин, Пектоаваморин, Пектофозетидин и др. Они разрешены для использования в соковой и винодельческой промышленности в количествах, не превышающих 0,03—0,05 % массы обрабатываемого продукта.

В соковом производстве широко используют пектолитические ферментные препараты, т. е. препараты, гидролизующие пектины. Применение пектолитических ферментов в соковом производстве обусловлено следующим. Основным фактором, препятствующим отделению сока от плодов и ягод и его осветлению, является наличие пектиновых веществ. Под действием пектин-расщепляющих ферментов происходит гидролиз пектинов до низкомолекулярных соединений, благодаря чему понижается вязкость сока и он легко отделяется от твердых частей плодовой мякоти.

Активность пектолитических ферментов определяют интерферометрическим методом. Сущность метода, являющегося стандартным для определения суммарного действия пектолитических ферментов — пектинэстеразы и полигалактуроназ, заключается в установлении зависимости между количеством продуктов гидролиза пектина, не осаждающихся $ZnSO_4$, и числом условных единиц активности фермента.

За единицу пектолитической активности в данном случае принимается такое количество фермента, которое катализирует гидролиз 1 г пектина за 1 ч при температуре 30 °С, pH 3,5—4,5 и соотношении фермента, обеспечивающего гидролиз 30% взятого на реакцию пектина. Пектолитическая активность выражается числом указанных единиц в 1 г анализируемого препарата.

Количество продуктов гидролиза пектина, не осаждающихся $ZnSO_4$, определяют на интерферометре. Интерферометр предварительно проверяют:

1. Нижняя и верхняя интерференционные картины должны совпадать между собой при пустой термокамере (при некотором отсчете по барабану, близкому к шкальному нулю);

2. То же самое условие, но с водой в термокамере (или другой жидкостью, применяемой для термостатирования).

Показатель преломления термостатирующей жидкости не должен отличаться от показателя преломления растворителя более чем на 0,1, в противном случае нельзя получить достаточно четкую интерференционную картину. Проверить температуру

воды в термокамере. Желательно проводить все измерения при температуре, близкой к комнатной;

3. Вставить кюветы, обе камеры которой заполнены растворителем, в интерферометр и определить так называемый нуль кюветы, т. е. тот отсчет по барабану, при котором интерференционные картины совпадают. В дальнейшем все отсчеты следует относить к нулю кюветы. Например, если нуль кюветы 32 деления, то при отсчете 64 считают величиной смещения $64 - 32 = 32$, и отклонение показателя преломления испытуемой жидкости от стандартной определится 32 делениями;

4. В одну из камер кюветы при помощи тонкой пипетки, снабженной маленькой резиновой грушей, наливается растворитель. Это отделение закрывается крышкой, которая прижимается к кювете специальными упругими держателями. В другое отделение кюветы наливается раствор и также закрывается крышкой. Кюветы следует заполнять на $\frac{3}{4}$ их высоты во избежание попадания жидкости из одного отделения кюветы в другое. После проверки температуры термокамеры туда вставляют кювету. При этом вследствие градиента температур интерференционные картины искажаются, поэтому воду в термокамере следует перемешивать с целью выравнивания температуры.

По истечении 3—5 мин картина примет нормальный четкий вид. Лучи в этом случае проходят через среды с различными показателями преломления, благодаря чему приобретают добавочную разность хода, и интерференционные картины смещаются. Вращением барабана эта разность хода выравнивается;

5. Наблюдая в окуляр прибора, добиваются совмещения обеих интерференционных картин по нулевой полосе. Совмещение следует производить несколько раз, до получения устойчивого отсчета в пределах 1 деления по барабану.

Нулевую полосу обозначают по отсутствию хроматизма (цветных каемок). Соседние полосы имеют цветные каемки, которые увеличиваются по мере возрастания номера полосы, отсчитываемого от нулевой. Полученный отсчет по шкале прибора записывается;

6. При смене растворов соответствующее отделение кюветы предварительно ополаскивается 2—3 раза новым раствором. Все операции по наполнению и смене растворов необходимо проводить при помощи пипетки с резиновой грушей.

При работе с жидкостями необходимо следить за чистотой кюветы и закрывать ее, чтобы исключить попадание пыли.

Не допускается оставлять в кювете измеряемые жидкости, особенно дающие осадки.

Самым важным правилом работы с прибором является соблюдение чистоты: в содержании прибора, приготовлении жидкости и пользовании кюветами. Лишь в этом случае можно ожидать достаточно надежных результатов.

6. Количество раствора, необходимого для анализа, в зависимости от активности препарата

Активность препарата, ед./г	Количество раствора, необходимое для разбавления, см ³	Объем после разбавления отобранного количества раствора, см ³	Количество препарата, содержащегося в 10 см ³ ферментного раствора, взятого для анализа, г
2—5		Без разведения	0,02
5—10	20	50	0,008
10—20	10	50	0,004
20—40	5	50	0,002
40—100	2,5	50	0,001
100—200	2,5	100	0,0005
200—500	2,5	250	0,0002

Проверку интерферометра проводят с применением 0,25% -ного раствора сахарозы. В правую секцию кюветы интерферометра с длиной грани 4 см наливают дистиллированную воду, в левую — раствор сахарозы. Показания прибора (X) должно быть равно 780. В случае отклонения (X_1) следует подсчитать коэффициент с точностью до третьего знака после запятой:

$$K = X/X_1. \quad (66)$$

K учитывается в расчетной формуле.

Навеску исследуемого препарата массой 0,1 г берут из средней пробы и помещают в стакан вместимостью 25—30 см³. Затем растирают с небольшим количеством дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят до объема водой и перемешивают. Раствор фильтруют через бумажный фильтр.

Из полученного объема отбирают определенное количество раствора в зависимости от ожидаемой активности препарата (табл. 6).

Массовую долю пектина в покупном пектине, который берется в качестве субстрата, определяют Са-пектатным методом. Субстратом служит 1%-ный раствор пектина. Он готовится за 2—3 ч до проведения анализа — в течение этого времени пектин набухает и приобретает однородность.

Для приготовления 250 см³ субстрата в колбу вместимостью 300 см³ с широким горлом наливают 100—120 см³ дистиллированной воды. Навеску пектина массой 2,5 г осторожно тонкой струей ссыпают в колбу, постоянно помешивая во избежание образования комков.

Раствор подщелачивают 10%-ным раствором NH_3 до рН 3,5—4,5, также помешивая, и доводят дистиллированной водой до 250 см³.

Если одновременно производится определение пектолитичес-

кой активности нескольких препаратов, то соответственно готовится большее количество субстрата.

Раствор пектина можно использовать в течение 4 дней при условии, что препарат хранится в холодильнике.

Для определения пектолитической активности в пробирку наливают 20 см³ субстрата, ставят в ультратермостат или водяную баню при температуре 30° и выдерживают 10 мин для того, чтобы растворы приняли постоянную температуру. Затем в пробирку наливают 10 см³ анализируемого ферментного раствора, содержимое перемешивают и оставляют в термостате при той же температуре на 1 ч для проведения пектолиза.

По истечении 1 ч пробирку вынимают из термостата, добавляют 2 см³ 15%-ного раствора ZnSO₄ для инактивации фермента и осаждения продуктов гидролиза пектина. Содержимое пробирки перемешивают и фильтруют через бумажный фильтр. Если фильтрат будет мутным, то фильтрование повторяют через тот же фильтр до получения прозрачного раствора.

Одновременно готовят контрольный раствор. Для этого в пробирку вливают 2 см³ 15%-ного раствора ZnSO₄, 10 см³ анализируемого ферментного раствора и 20 см³ субстрата. Содержимое пробирки перемешивают в течение 2—3 мин и фильтруют.

Исследуемый раствор наливают в левое отделение кюветы интерферометра с длиной грани 4 см, а контрольный раствор — в правое отделение и измеряют величину смещения интерференционных полос, возникшего вследствие различия показателей преломления контрольного и исследуемого растворов. Отсчет ведется по шкале барабана прибора (*n*).

Для обеспечения точности анализа необходимо разведение фермента подбирать таким образом, чтобы получить значения *n* от 400 до 1250.

Пектолитическую активность ПкС (в ед/г) рассчитывают по формуле

$$\text{ПкС} = (0,06425 \cdot Kn + 19,62) / (1000m), \quad (67)$$

где *K* — установленная опытным путем поправка к прибору; *m* — масса препарата, содержащегося в 10 см³ ферментного раствора, взятого на определение, г; 0,06425; 19,62; 1000 — постоянные коэффициенты, полученные при математической обработке экспериментальных данных по изучению зависимости между количеством образующихся продуктов гидролиза пектина в условиях метода и количеством единиц активности фермента, взятого на анализ.

Вопросы для самоконтроля

1. Охарактеризуйте методологический подход к оценке активности отдельных гидролитических ферментов.

2. Какова сущность определения активности пектолитических ферментов сырьём?

3. В чем состоит сущность методов определения активности окислительных ферментов — каталазы, пероксидазы, дегидрогеназ?

4. Как определить активность аскорбиноксидазы?

5. Что лежит в основе определения активности пектолитических ферментных препаратов интерферометрическим методом?

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ, ОТДЕЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ и NaCl

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛЫ И ЕЕ ЩЕЛОЧНОСТИ

Минеральные вещества являются естественной составной частью структурных элементов всех клеток и тканей. Кроме макроэлементов — кальция, натрия, калия, магния, фосфора, хлора и серы, в них содержатся микроэлементы — свинец, медь, железо, иод, кобальт, цинк, никель, ванадий и др. Их содержание в пищевых продуктах растительного и животного происхождения зависит от ряда факторов: вида, сорта, агротехники, климатических условий, а также технологии переработки.

Общее представление о содержании минеральных веществ дает массовая доля золы. Зольность для многих пищевых продуктов является нормируемым показателем.

Навеску анализируемого продукта массой 5—25 г помещают в прокаленный до постоянной массы тигель (прокаливание проводят при 500 °С), выпаривают на водяной бане до сухого остатка, подсушивают в сушильном шкафу при температуре 100—105 °С, осторожно обугливают на электрической плитке или под инфракрасной лампой и прокаливают в муфельной печи при температуре 500—550 °С. При работе с образцом нельзя допускать его воспламенения или разбрызгивания. Для ускорения озоления можно в тигель после охлаждения добавить несколько капель H_2O_2 (50 г/дм³), которую затем необходимо удалить в сушильном шкафу при температуре 90—100 °С, а сухой остаток снова прокалить в муфельной печи до полного озоления пробы.

Полученная зола должна быть рыхлой, белого или светло-серого цвета, без обугленных частиц.

Массовую долю золы X_3 (в %) вычисляют по формуле

$$X = 100(m_1 - m)/m_2, \quad (68)$$

где m_1 — масса тигля с золой, г; m — масса тигля, г; m_2 — масса навески продукта, г.

Расхождение между результатами нескольких опытов не должно превышать 5%.

Для определения щелочности золы к ней приливают 25 см³ раствора HCl (0,1 моль/дм³) и кипятят 1 мин, накрыв тигель часовым стеклом. Полученный раствор переносят в коническую колбу вместимостью 300 см³ с помощью дистиллированной воды, после чего титруют раствором NaOH (0,1 моль/дм³) по фенофталеину.

Щелочность золы X_1 (в см³) раствора HCl (1 моль/дм³), израсходованной на титрование 100 г пробы, вычисляют по формуле

$$X_1 = 100(V_1 - V_2)/(10m), \quad (69)$$

где V_1 — объем раствора HCl, см³; V_2 — объем раствора NaOH, см³; m — масса навески, г.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В число обязательно контролируемых минеральных компонентов пищевых продуктов включены восемь наиболее опасных токсичных элементов — ртуть, кадмий, свинец, мышьяк, медь, олово, цинк и железо. Помимо указанных элементов предусмотрен контроль содержания сурьмы, никеля, селена, хрома, алюминия, фтора и иода.

Для определения содержания металлов используют мокрую кислотную минерализацию (мокрое озоление) либо сухое озоление. Обычно выбирают такой метод, который для анализируемых металлов обеспечивает необходимую надежность и точность.

Процесс мокрого озоления осуществляют в колбах Кьельдаля при относительно невысоких температурах (от 120 до 340 °С). В качестве окислителей используется азотная, серная, хлорная кислоты и пероксид водорода (часто в виде смесей).

Пробу массой 5 г помещают в колбу Кьельдаля, добавляют туда же 10 см³ концентрированной HNO₃ и 10 см³ дистиллированной воды. Колбу осторожно нагревают до кипения и продолжают кипятить до уменьшения объема в 2 раза. Затем смесь охлаждают и постепенно приливают 10 см³ концентрированной H₂SO₄, после чего снова нагревают и добавляют небольшими порциями концентрированную HNO₃ до почернения содержимого колбы. Нагревать следует осторожно, чтобы избежать сильно го обугливания. Озоление продолжают до тех пор, пока раствор в колбе не посветлеет и не начнут выделяться пары SO₂. После этого раствору дают остыть, добавляют 5 см³ дистиллированной воды и смесь вновь нагревают до выделения SO₂. После охлаждения доводят анализируемую пробу дистиллированной водой до метки и анализируют выбранным аналитическим методом.

В случае если при длительном нагревании раствор в колбе не темнеет, рекомендуется добавлять немного хлорной кислоты

или H_2O_2 , что ускоряет окисление и уменьшает расход азотной кислоты.

Преимущество мокрого озоления заключается в том, что при его использовании сведены к минимуму потери легколетучих веществ и достигается высокая скорость процесса окисления. Отрицательным моментом является возможность сжигания сравнительно малых количеств продуктов, а также большой расход химических реактивов.

Сухое озоление применимо для всех видов пищевых продуктов и практически для определения всех металлов, кроме ртути и мышьяка. При этом исключено внесение в пробу мешающих реактивов.

Сухой минерализацией называют озоление в муфельных печах при $400\text{--}600^\circ\text{C}$, причем время обработки пробы зависит от вида анализируемого продукта и может колебаться от 4 до 16 ч. Озоление проводят в тигле, который может быть из кварца, платины или фарфора.

Для ускорения разложения органических веществ в пробе рекомендуется использовать разрыхлители — $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, NH_4HCO_3 , NaHCO_3 , а также катализаторы. В качестве катализаторов обычно используются некоторые минеральные кислоты или соли металлов, добавляемые либо в начале сжигания, либо когда разложение уже частично прошло.

Разновидностью данного способа является сухое сжигание в кислородной бомбе, которое удобно использовать при анализе малых проб. Для этого пробу в платиновом держателе помещают в бомбу, заполненную кислородом, и закрывают. На дне бомбы находится жидкость для поглощения продуктов сжигания. Зажигание осуществляют электрическим разрядом. Процесс сжигания занимает от 3 до 5 мин. Полученную золу, в которой металлы находятся в виде оксидов, обрабатывают раствором HCl (1 : 1) для получения растворимых хлоридов металлов.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОЭЛЕМЕНТОВ

Калий. Для определения калия используется как сухое, так и мокрое озоление. Сухое озоление проводят при температуре не выше 450°C . Проба предварительно смачивается разбавленной H_2SO_4 , иногда добавляют $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Мокрое озоление осуществляют в среде серной и хлорной или азотной и хлорной кислот.

Полученную золу растворяют в разбавленной HCl (1 : 1) и анализируют фотометрированием линий при $\lambda = 776,5\div 769$ нм.

Определение проводят сравнением с серией стандартных растворов, которые готовят в тот же день в мерных колбах вместимостью 250 см^3 из исходного, содержащего $0,1913\text{ г}$ высушенного KCl в 100 см^3 .

При атомно-абсорбционном методе используют воздушно-ацетиленовое пламя, безэлектродную газоразрядную лампу и линию резонансного дублета 766,5 нм, что обеспечивает большую чувствительность и точность (0,002 мкг/см³).

Весьма удобным и экспрессным методом определения калия в консервированных продуктах и соках является потенциометрический способ с использованием калий-селективных стеклянных и мембранных электродов. Электрод позволяет установить концентрацию ионов калия в диапазоне от 10⁻⁶ до 1,0 моль/дм³ при температуре от 0 до 40 °С. Содержание калия в анализируемых средах рассчитывают по калибровочному графику.

Натрий. Определяется атомно-абсорбционной спектроскопией. Для анализа используют окислительное воздушно-ацетиленовое пламя, безэлектродную газоразрядную лампу и линию резонансного дублета 583 нм.

В продуктах, богатых кальцием, возможны помехи, поэтому применяют реагенты для предварительного осаждения кальция в виде оксалатов, тартратов и др. Ионы кальция осаждают добавлением 2,5 см³ 10%-ного раствора (NH₄)₂C₂O₄ в присутствии NH₃, прибавляя его до появления запаха.

Натрий определяют также фотометрированием линий Na 589,6 нм в растворе, полученном из зола и HCl (1:1). Фильтрат фотометрируют, сравнивая его со стандартными растворами, содержащими, кроме солей Na, еще (NH₄)₂C₂H₂ и NH₃.

Стандартный раствор NaCl, содержащий 1 мг/см³ Na, готовят растворением в воде 0,2543 г высушенного NaCl в мерной колбе вместимостью 100 см³.

Кальций. Наиболее точным методом является атомно-абсорбционная спектроскопия. Так как определению мешают натрий, калий, а также фосфаты, то для устранения их влияния в пробу добавляют трилон Б, соли лантана и др. Для анализа используют газовую смесь ацетилензакись азота. При резонансной линии 422,7 нм и спектральной ширине щели 0,7 нм предел обнаружения кальция составляет 0,0005 мкг/см³.

Объемные комплексонометрические методы основаны на титровании пробы трилоном Б в щелочной среде в присутствии индикатора мурексида или эриохромового черного Т. Индикатор образует с ионами кальция комплексное соединение красного цвета. В точке эквивалентности при титровании трилоном Б окраска раствора приобретает цвет, характерный для свободного индикатора. Поскольку устойчивость внутримолекулярной соли кальция с трилоном Б зависит от pH среды, то для обеспечения оптимальных условий титрование проводят в сильнощелочной среде, при значениях pH выше 12.

Для проведения анализа в мерной колбе вместимостью 250 см³ растворяют хлориды анализируемой пробы пищевого продукта и доводят объем до метки. Затем отбирают пипеткой

25 см³ приготовленного раствора, добавляют 50 см³ дистиллированной воды, 25 см³ 20%-ного раствора NaOH, 2—3 капли индикатора и титруют при непрерывном помешивании раствором трилона Б (0,1 моль/дм³) до перехода красной окраски в фиолетовую или синюю. Вблизи точки эквивалентности титрование ведут очень медленно.

Во многих жидких пищевых продуктах содержание солей кальция можно определить без минерализации пробы с помощью кальций-селективных электродов. Выпускаемые отечественной промышленностью кальций-селективные электроды обычно обладают линейной электродной функцией в диапазоне концентраций 10—400 мг/дм³ кальция.

Измерения выполняются в следующей последовательности:

1. Перед использованием кальций-селективный электрод вымачивают в стандартном растворе CaCl₂ (40 мг/дм³) в течение 30 мин, после чего промывают дистиллированной водой.

2. Погружают селективный электрод и стандартный электрод сравнения (хлор-серебряный) в измеряемый раствор, помешивая на магнитной мешалке со средней интенсивностью.

3. Когда на потенциометре (рН-метре) будет достигнуто устойчивое показание (примерно через 2—3 мин), записывают величину ЭДС.

4. По калибровочному графику, построенному для используемого кальциевого электрода и потенциометра, находят концентрацию кальция в анализируемой пробе.

Железо. При определении железа в пищевых продуктах используют сухое и мокрое озоление. Если продукт содержит много хлоридов, то при сухом озолении в пробу добавляют Mg(NO₃)₂ или разбавленную HNO₃. При этом пользуются колориметрическими, спектрофотометрическими и другими инструментальными методами.

Используют также атомно-абсорбционную спектроскопию в воздушно-ацетиленовом пламени при резонансной линии 248,3 нм. Применяют и колориметрический метод с ортофенантролином или 2,2-дипиридиллом. Эти индикаторы содержат специфические для железа (II) группировки атомов и образуют в широкой области рН (2—9) с ионами Fe²⁺ комплекс оранжево-красного или розового цвета. Чувствительность методов с ортофенантролином и 2,2-дипиридиллом одинакова. Молярный коэффициент погашения раствора комплекса железа (II) с ортофенантролином равен 1,1·10⁴ при λ=512 нм, с дипиридиллом — 8,7·10³ при λ=522 нм.

Приступая к анализу, слабокислый раствор, содержащий не более 150 мкг железа двух- или трехвалентного, соединяют с 2 см³ раствора гидроксилamina и раствором цитрата до рН 3—4. Затем переносят смесь в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 5 см³ раствора ортофенантролина, доводят

дистиллированной водой до метки и перемешивают. Через 5 мин фотометрируют окрашенный раствор при $\lambda=512$ нм (зеленый светофильтр), используя дистиллированную воду в качестве раствора сравнения.

Фосфор. Для определения фосфора используют весовые и колориметрические методы. Растительные продукты лучше подвергать сухому озолению с добавлением $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ или CaO . Для продуктов животного происхождения рекомендуется мокрое озоление.

Наиболее точным является весовой хинолин-молибдатный метод, когда 50 см³ минерализованной пробы помещают в стакан, добавляют 50 см³ осадителя, кипятят 1 мин, охлаждают, фильтруют под вакуумом через предварительно прокаленный при 260—280 °С и взвешенный стеклянный фильтр № 3 или № 4. Осадок промывают 5 раз порциями воды по 25 см³. Затем фильтр сушат при температуре 260—280 °С в течение 1 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Параллельно проводят контрольное определение, используя ту же методику, но без исследуемой пробы.

При выполнении расчетов полученную массу осадка умножают на коэффициент 0,014.

Приготовление реактива. Хинолин-молибдат — 150 см³ 32%-ного раствора молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ смешивают с 235 см³ раствора, содержащего 60 г лимонной кислоты, 150 см³ дистиллированной воды и 85 см³ азотной кислоты. Полученную смесь, постепенно помешивая, соединяют с раствором хинолина и оставляют на сутки. Затем содержимое колбы фильтруют, добавляют 280 см³ уксусной и разбавляют дистиллированной водой до 1000 см³. Полученный раствор осадителя хранят в посуде из полимерных материалов в темном месте.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Медь в микродозах присутствует во всех пищевых продуктах. Ионы меди могут играть роль катализаторов при окислении пищевых жиров и витаминов.

Повышенное содержание меди в пищевых продуктах может привести к возникновению токсических эффектов, поэтому Министерством здравоохранения СССР установлены пределы массовой концентрации меди в консервах (мг/100 г):

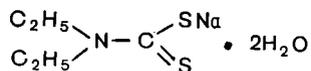
Томат-паста (30% сухих веществ)	80
Томат-пюре (20% сухих веществ)	20
Томат-пюре (15% сухих веществ)	15
Томатный сок	5
Овощные консервы	10
Фруктовые компоты и пюре	5
Варенье и повидло	10
Острый томатный соус	35
Рыбные консервы с томатной заливкой	8

Пробы пищевых продуктов для контроля на медь готовят сухим и мокрым озолоением.

Можно применять атомно-абсорбционный метод с использованием окислительного воздушно-ацетиленового пламени и резонансной линии 324,8 нм при спектральной ширине щели 0,7 нм. Чувствительность метода 0,09 мкг/см³. При этом никакие другие элементы почти не мешают определению. Этот метод можно использовать без предварительного озолоения практически для всех жидких пищевых продуктов — молока, соков, вина, коньяков и др.

Для исследований содержания меди в пищевых продуктах используют фотометрические и электрохимические методы.

Фотометрический метод основан на добавлении к медьсодержащему раствору при pH 4—11 водного раствора диэтилдитиокарбамата натрия:



Вследствие образования коллоидного раствора труднорастворимого комплекса меди(II) раствор окрашивается в желто-коричневый цвет. Экстрагируя комплекс одним из органических растворителей, например изоамиловым спиртом, хлороформом или четыреххлористым углеродом, получают устойчивые неводные растворы с высокими молярными коэффициентами поглощения при $\lambda = 436$ нм ($1,4 \cdot 10^4$ для CCl_4).

Влияние некоторых металлов, например железа, цинка, на результаты анализа устраняется путем использования вместо диэтилдитиокарбамата натрия карбамата свинца. Дибензилдитиокарбамат цинка менее селективен, чем диэтилдитиокарбамат свинца, но зато более устойчив в сильноокислой среде.

При проведении анализа к анализируемому медьсодержащему раствору прибавляют 1—5 см³ 20%-ной сегнетовой соли, 1—5 см³ трилона Б (0,1 моль/дм³) и нейтрализуют раствором NH_3 до pH 8,5. Затем туда же приливают 5 см³ 0,1%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия. Полученный раствор экстрагируют двумя порциями органического растворителя в делительной воронке, встряхивая каждый раз в течение 1—3 мин. Полученные экстракты помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки растворителем, перемешивают и фотометрируют при $\lambda = 436$ нм (синий светофильтр), используя в качестве раствора сравнения контрольный раствор. По калибровочному графику находят содержание меди в анализируемой пробе.

При полярографическом определении меди используют режим переменного тока с ртутно-капельным электродом в электролизере вместимостью 5 см³. Полярограмму записывают при напряжении от —0,1 до —0,5 В относительно донной ртути.

В процессе анализа в две конические колбы вместимостью 50 см³ помещают по 4 см³ анализируемого раствора золы, полученной сухим озонением. В первую колбу добавляют 1 см³ фонового электролита [смешанный раствор, содержащий Н₃Р₀ (1,3 моль/дм³), хлорную кислоту НСlО₄ (0,7 моль/дм³) и дистиллированную воду в объемном соотношении 3:2:5]. Затем в течение 10 мин пропускают через раствор азот или другой инертный газ, после чего переносят в электролизер, предварительно промытый дистиллированной водой, фоновым электролитом и анализируемым раствором. И, наконец, снимают полярограмму и измеряют высоту пика меди.

Во вторую колбу вносят добавку — стандартный раствор — СuSO₄ (1 мг/см³) в таком количестве, чтобы высота пика меди удвоилась по сравнению с первоначальной. Добавка вносится в объеме не более 1 см³, чтобы не происходило заметного изменения концентрации фонового электролита. Далее в течение 10 мин через раствор пропускают азот или другой инертный газ и полярографируют.

Массовую долю меди X_{Cu} (в мг/100 г) или массовую концентрацию C_{Cu} (в мг/дм³) вычисляют по высоте пиков на полярограммах, измеренных с помощью линейки, по формулам

$$X_{Cu} = \left[\frac{m_1 H_1 V_0 B}{(H_2 - H_1) \cdot V_1} - m_k \right] / m, \quad (70)$$

$$C_{Cu} = \left[\frac{m_1 H_1 V_0 B}{(H_2 - H_1) \cdot V_1} - m_k \right] / V, \quad (71)$$

где m_1 — масса меди в стандартном растворе, мкг; m — масса навески продукта, взятой для озонения, г; m_k — масса меди в контрольном растворе, мкг; H_1 , H_2 — высота пика меди на полярограмме соответственно для первой и для второй колб, нм; V_0 — общий объем раствора, приготовленного из озоненной навески, см³; V — объем продукта, взятый для озонения, см³; V_1 — объем анализируемого раствора, взятого для полярографирования, см³; B — кратность дополнительного разведения при большой массовой доле меди в анализируемом растворе.

Цинк. В продуктах питания основная часть этого элемента представлена металлом естественного происхождения. Цинк участвует в ряде важных биологических процессов, особенно ферментативных, так как цинксодержащие ферменты встречаются во всех группах ферментов. Повышенные дозы цинка оказывают вредное воздействие на деятельность желудочно-кишечного тракта, поэтому его содержание в различных пищевых продуктах и сырье контролируется.

При определении цинка в продуктах используют сухое и мокрое озонение. Сухое озонение проводят при температуре не выше 450 °С.

Наиболее точным методом является атомно-абсорбционная спектроскопия в окислительном воздушно-ацетиленовом пламе-

ни с безэлектродной лампой. По резонансной линии 213,8 нм при спектральной ширине щели от 0,7 до 2 нм предел обнаружения цинка составляет 0,001 мкг/см³.

Для исследований содержания цинка в пищевых продуктах используется фотометрический метод с дитизоном. Он относится к наиболее чувствительным фотометрическим методам. Молярный коэффициент погашения дитизоната цинка в CCl₄ при $\lambda = 538$ нм равен $9,26 \cdot 10^4$.

При проведении анализа 25 см³ слабокислого анализируемого раствора (рН 2—3), содержащего не более 20 мкг цинка, вносят в делительную воронку, туда же добавляют 5 см³ ацетатного буферного раствора (рН 4,7), 5 см³ 10%-ного раствора Na₂S₂O₃. Полученную смесь встряхивают с несколькими порциями 0,002%-ного раствора дитизона в CCl₄ до тех пор, пока зеленый слой CCl₄ не перестанет изменять свою окраску. Каждое встряхивание с дитизоном должно продолжаться не менее 2 мин. Далее объединенные экстракты промывают двумя порциями смеси по 5 см³ (10 см³ ацетатного буфера и 10 см³ раствора Na₂S₂O₃) доводят дистиллированной водой до 100 см³.

Слой экстракта отмывают от свободного дитизона разбавленным раствором аммиака. Розовый экстракт дитизоната цинка доводят в мерной колбе вместимостью 50 см³ до метки органическим растворителем, перемешивают и фотометрируют при $\lambda = 538$ нм (зеленый светофильтр). В качестве раствора сравнения используется растворитель.

Содержание цинка в анализируемой пробе определяют по калибровочному графику.

В продуктах для детского питания и сырье цинк определяют полярографическим методом. Для этого пробу анализируемого продукта подвергают озолению, растворяют в тигле в 10 см³ разбавленной HCl (1 л) при нагревании на водяной бане и нейтрализуют раствором NH₃. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, смывая тигель бидистиллированной водой и доводя до метки. Концентрация цинка в приготовленном анализируемом растворе должна быть от 0,2 до 10 мкг/см³. В случае более высокой концентрации цинка раствор необходимо разбавить фоновым электролитом. В качестве фонового электролита используют растворы NH₄Cl (1 моль/дм³) и NH₃ (1 моль/дм³).

Полярографирование ведут при напряжении от —1,0 до —1,4 В относительно донной ртути в режиме переменного тока.

Для проведения анализа в две конические колбы вместимостью 10 или 25 см³ помещают по 8 см³ анализируемого и контрольного растворов и по 1 см³ раствора Na₂SO₃ (201,6 г/дм³). Во вторую колбу, кроме того, добавляют 1 см³ бидистиллированной воды, а в первую — стандартный раствор цинка

(1 мг/см³) в таком количестве, чтобы высота пика цинка на полярограмме удвоилась по сравнению с первоначальной.

Массовую долю цинка (млн⁻¹) или массовую концентрацию (в мг/дм³) вычисляют по формулам (70) и (71).

Кадмий. Относится к наиболее опасным элементам из-за высокой токсичности. Для определения кадмия требуется предварительное концентрирование, так как его содержание в пищевых продуктах и напитках обычно мало. Рекомендуется проводить мокрое озоление с H₂SO₄ и H₂O₂.

Наиболее точным методом определения кадмия является атомно-абсорбционная спектроскопия с использованием воздушно-ацетиленового пламени и высокочастотной газоразрядной лампы. Чувствительность определения по резонансной линии 228,8 нм достигает 0,001 мкг/см³ кадмия.

Из применяемых методов анализа наиболее чувствителен фотометрический способ с использованием дитизона. При реакции ионов кадмия с дитизоном в растворе (рН 6—12) образуется розовый первичный дитизонат кадмия, который плохо растворим в CCl₄, но хорошо — в хлороформе. Устойчивость дитизоната кадмия в сильнощелочной среде позволяет экстракционным методом отделять кадмий от свинца, олова и цинка.

Молярный коэффициент погашения экстрактов при λ = 520 нм равен 8,8 · 10⁴.

После мокрого озоления анализируемую пробу подкисляют до рН 2 и встряхивают с несколькими порциями раствора дитизона в CCl₄ (0,002%) до тех пор, пока окраска слоя растворителя перестанет изменяться. После этого органический слой сливают, а к водному раствору добавляют 20%-ный раствор тартрата, 0,5 см³ 1%-ного раствора диметилглиоксима в этаноле и NH₃ до нейтральной реакции. Через 1 мин приливают еще 1 см³ 20%-ного раствора гидроксилamina и 40%-ный раствор NaOH. Количество раствора NaOH должно быть таким, чтобы концентрация его в анализируемом растворе была не ниже 5%.

Затем экстрагируют кадмий несколькими порциями раствора дитизона в CCl₄. Объединенные экстракты промывают 0,5%-ным раствором NaOH и дистиллированной водой. Розовый раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки растворителем и фотометрируют при λ = 520 нм (зеленый светофильтр). В качестве раствора сравнения используется CCl₄.

Содержание кадмия в анализируемом продукте находят по калибровочному графику, принимая во внимание, что 1 см³ 0,002%-ного раствора дитизона соответствует 4,4 мкг кадмия.

Для определения кадмия в пищевых продуктах используется полярографический метод в режиме переменного тока.

В случае значительного содержания кадмия в анализируемой пробе проводят прямое полярографирование в режиме от —0,6

до $-1,0$ В. В качестве фонового электролита применяют электролит, содержащий H_3PO_4 ($1,3$ моль/ дм^3), HClO_4 ($0,7$ моль/ дм^3) и бидистиллированную воду в соотношении $3:2:5$.

Методика полярографирования и расчет содержания кадмия в пробе аналогичны методике и расчету при полярографическом определении меди в пищевых продуктах.

Свинец. Его токсическое действие связано в первую очередь с тем, что ионы свинца (II) образуют с сульфгидрильными группами SH-содержащих ферментов устойчивые меркаптиды и таким образом приводят к блокированию ферментных систем.

Наряду с нарушением электролитического равновесия свинец влияет на биосинтез гемоглобина, нуклеиновых кислот, протеинов и различных гормонов. Способность свинца к кумуляции в организме человека приводит к хронической интоксикации. В связи с этим Министерство здравоохранения СССР категорически запрещает выпуск пищевых продуктов с наличием в них свинца.

При исследовании продуктов на содержание свинца используют сухое и мокрое озоление. Сухое озоление рекомендуется проводить только с добавкой $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ или со смесью $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, а мокрое озоление — в среде HNO_3 и HClO_4 .

Можно использовать атомно-абсорбционную спектроскопию в окислительном воздушно-ацетиленовом пламени. При резонансной линии $349,9$ нм и спектральной ширине щели $0,2$ нм предел обнаружения свинца составляет $0,07$ мкг/ см^3 .

Для исследований пищевых продуктов используют фотометрический метод. При этом золу растворяют в HCl ($1:1$), фильтруют в делительную воронку, доводя объем жидкости до 50 см. Для отделения меди прибавляют 2 см³ 20%-ного раствора гидроксилamina, 2 капли фенолрот и нейтрализуют раствором NH_3 до pH $1,5-2$. Затем туда же вносят 5 см³ 0,0125%-ного раствора дитизона и энергично взбалтывают в течение 2 мин. После разделения слоев органический слой, содержащий медь, отделяют и повторяют экстракцию до тех пор, пока последний не станет зеленого цвета. Следы дитизона удаляют 2—3 порциями хлороформа по $1-2$ см³.

Далее в делительную воронку к водному слою приливают 5 см³ 50%-ного раствора тартрата для установления возможного выпадения свинца в осадок и 2 капли фенолфталеина, все это перемешивают, нейтрализуют раствором NH_3 до pH $8,5-9,0$ и экстрагируют сумму свинца и цинка при встряхивании в течение 2 мин с 5 см³ такого же раствора дитизона. После разделения слоев окрашенный в фиолетовый или красный цвет экстракт переносят в другую делительную воронку, дважды промывают хлороформом до удаления окрашенного органического слоя и повторяют экстракцию уже меньшим объемом дитизона ($2-3$ см³). Экстракция считается полной, если последняя порция

органического растворителя окрашена в зеленый цвет, свойственный дитизону.

Все экстракты, содержащие свинец и цинк, соединяют в одной делительной воронке и промывают 3 раза дистиллированной водой по 5 см³.

Для выделения свинца к экстракту прибавляют 5 см³ 10%-ного раствора Na₂S₂O₃ (рН 5,5—6,0) и взбалтывают 2 мин. Водный слой, содержащий свинец, сливают в цилиндр с притертой пробкой вместимостью 20—25 см³ и используют для колориметрического титрования дитизона по смешанной окраске.

Для этого в цилиндр прибавляют одну каплю фенолрот и нейтрализуют раствором аммиака до рН 8,5—9,0. Затем из микробюретки туда же вносят 2—6 см³ раствора дитизона (20 мг/дм³) и взбалтывают 1 мин. Объем дитизона должен быть таким, чтобы после расслаивания хлороформный слой был окрашен в фиолетовый цвет, т. е. должен создаться некоторый избыток дитизона.

Для приготовления контрольной пробы в другой такой же цилиндр помещают 10%-ный раствор Na₂S₂O₃, нейтрализуют по фенолрот до рН 8,5—9,0, прибавляя столько же раствора дитизона, и титруют из микробюретки стандартным раствором свинца концентрацией 1 или 10 мкг/см³ (в зависимости от ожидаемого содержания свинца). После прибавления каждой порции раствора свинца содержимое цилиндра взбалтывают и сравнивают окраску хлороформных слоев контрольной и анализируемой проб. Титрование считают законченным, если в обоих цилиндрах органический слой окрашен одинаково.

Содержание свинца X_{Pb} (мг/100 г) рассчитывают по формуле

$$X_{Pb} = VC100/(1000m), \quad (72)$$

где V — объем стандартного раствора свинца, затраченный на титрование, см³; C — концентрация стандартного раствора, мкг/см³; m — масса навески продукта, г.

При определении свинца в пищевых продуктах и сырье пользуются также вольтамперометрией с анодным растворением и стандартным полярографическим методом.

Полярографирование проводят в режиме переменного тока в области напряжения от —0,4 до —0,8 В. Методика анализа не отличается от описанной для определения меди. В зависимости от содержания свинца в пробе применяют либо прямое полярографирование, либо с предварительным внесением свинца в анализируемый раствор (усиление).

Олово. Считается естественным компонентом пищевых продуктов с низкой токсичностью. Исключение составляют органические соединения олова, многие из которых являются токсичными и применяются в сельском хозяйстве, например фунгициды.

Главным источником загрязнения пищевых продуктов оловом являются луженые консервные банки из белой жести.

В соответствии с действующими стандартами в консервах содержание олова регламентировано — 100—200 млн⁻¹.

Для определения олова в пищевых продуктах используют сухое и мокрое озоление. Сухое озоление может привести к потерям олова, поэтому рекомендуется его проводить только с добавлением $Mg(NO_3)_2$, NaH_2PO_4 и H_2O_2 .

Наиболее точные результаты дает **атомно-абсорбционный метод** определения олова, которое имеет ряд особенностей, связанных с малой летучестью и высокой энергией диссоциации его оксидов и карбидов. Для селективного определения олова в сложных средах рекомендуется применять высокотемпературное окисление в пламени $C_2H_2-N_2O$, высокочастотную газоразрядную лампу и резонансные линии 235,4 или 283,6 нм. Это позволяет вывести предел обнаружения элемента до 0,07 мкг/см³.

Из **фотометрических методов** определения олова наибольшей чувствительностью обладает метод с фенолфлуороном и дитиолом. С фенолфлуороном олово (IV) образует в кислой среде труднорастворимый комплекс, который при низком содержании олова и в присутствии защитного коллоида остается в устойчивом дисперсном состоянии как золь, благодаря чему олово можно определить фотометрически. Комплекс с оловом имеет оранжево-красный цвет. Молярный коэффициент погашения при $\lambda=510$ нм равен $7,7 \cdot 10^4$.

По ходу определения к анализируемому раствору, подготовленному после озоления, добавляют 2 см³ цитратного раствора (147 г тринатрийцитрата и 105 г лимонной кислоты растворены в 1 дм³ воды), 1 см³ 3%-ного раствора H_2O_2 , 2 см³ 1%-ного раствора гуммиарабика, 10 см³ 0,01%-ного раствора фенолфлуорона и 5 см³ ацетатного буферного раствора. Полученную смесь хорошо размешивают и проверяют pH раствора, который должен составлять $1,1 \pm 0,1$. Затем содержимое доводят водой до метки (50 см³), перемешивают и спустя 10 мин измеряют поглощение при $\lambda=510$ нм (желто-зеленый светофильтр). В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта.

Содержание олова в анализируемой пробе находят по калибровочному графику.

Наиболее распространен в промышленности **колориметрический метод** определения олова с кверцетином.

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 5 см³ анализируемого раствора, подготовленного после мокрого озоления, и нейтрализуют его раствором NaOH или водным раствором NH_3 . Затем в колбу добавляют 10 см³ дистиллированной воды, 5 см³ раствора HCl (83 г/дм³) и 10 см³ раствора тиомочевины (100 г/дм³). Содержимое колбы перемешивают и вводят 5 см³ кверцетина (раствор в этаноле массовой концентрацией

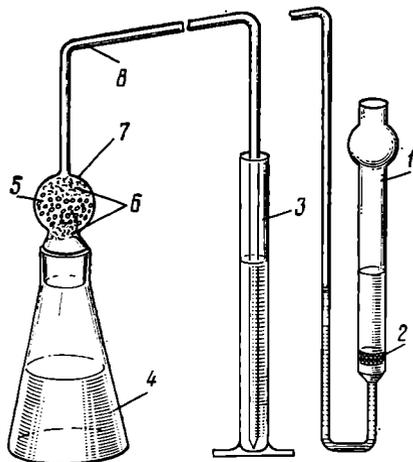


Рис. 39. Прибор для отгонки и поглощения мышьяка:

1 — поглотительный прибор; 2 — пористая стеклянная пластинка; 3 — цилиндр с поглощающим раствором; 4 — реакционная колба; 5 — гранулы KOH ; 6 — вата, пропитанная $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; 7 — расширение для ваты; 8 — соединительная трубка со шлифом

$2,0 \text{ г/дм}^3$). Затем доводят объем раствора до метки этанолом, снова перемешивают и выдерживают на водяной бане при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение $25 \pm 5 \text{ мин.}$

Аналогично готовят раствор контрольного опыта, в котором отсутствует исследуемый продукт.

Оптическую плотность анализируемого раствора измеряют относительно раствора контрольного опыта при $\lambda = 440 \pm 5 \text{ нм.}$ Расчет производят по калибровочному графику.

Мышьяк. Соединения мышьяка отличаются значительной токсичностью. Они содержатся в почве, растениях, продуктах питания, особенно в морских моллюсках, дрожжах.

Для определения содержания мышьяка используют нейтронно-активационный анализ. Весьма удобным методом является и атомно-абсорбционный, в котором для пламени применяется газовая смесь: закись азота — ацетилен. Его чувствительность составляет $0,001 \text{ мг/дм}^3$.

В качестве стандартного метода контроля мышьяка в пищевых продуктах и сырье применяют фотометрический способ с диэтилкарбаматом серебра.

Пробу готовят методом сухого либо мокрого озоления.

Для проведения анализа используют прибор для отгонки и поглощения мышьяка (рис. 39), который включает реакционную колбу вместимостью 250 см^3 , соединительную трубку со шлифом и капилляром, а также устройство с поглощающим раствором.

В процессе анализа в реакционную колбу вносят $30\text{—}50 \text{ см}^3$ раствора минерализата, $25 \text{ см}^3 \text{ HCl}$ (1190 кг/дм^3), $2,5 \text{ см}^3$ раствора KI , $1,5 \text{ см}^3$ раствора SnCl_2 и доводят дистиллированной водой до 100 см^3 . Далее добавляют еще $1 \text{ см}^3 1\%$ -ного раствора CuSO_4 , перемешивают и выдерживают $10\text{—}15 \text{ мин.}$ После выдержки в колбу вносят 5 г гранулированного цинка, быстро надевают на колбу соединительную трубку с капилляром, конец которого погружен в цилиндр с поглощающим раствором. Образовавшийся гидрид мышьяка отгоняют в течение 1 ч.

В случае помутнения поглощающего раствора его фильтруют через ватный тампон.

В качестве поглощающего раствора используют раствор, состоящий из 0,2 г диэтилдитиокарбамата серебра и 100 см³ хлороформа, в который предварительно добавлен 1 г уротропина.

Для того чтобы исключить влияние H₂S, в трубку с расширением помещают слой ваты, пропитанный 15%-ным раствором (CH₃COO)₂Pb, 5—6 гранул КОН и закрывают отверстие еще одним слоем ваты, пропитанной уксуснокислым свинцом.

Фотометрирование проводят на фотоэлектроколориметре при $\lambda = 520 \pm 10$ нм. Оптическую плотность измеряют относительно контрольного раствора. Пробу контрольного опыта подготавливают аналогично контрольному, но без мышьяка.

Ртуть. Может присутствовать в пищевом сырье и консервированных продуктах в виде металлической ртути, в виде ионов и в виде органических соединений — алкилртути. Источником заражения пищевых продуктов ртутью прежде всего являются пестициды, неочищенные стоки целлюлозной, бумажной и химической промышленности.

Содержание ртути в пищевых продуктах определяют колориметрическим, атомно-абсорбционным, спектрометрическим и нейтроно-активационными методами анализа.

Для перевода ионов ртути в молекулярную форму применяют хлорид олова. Анализируемый продукт обычно подвергается минерализации окислителями или сжиганием в кислороде. Следует отметить, что надежность результатов зависит во многом от тщательности подготовки, хранения проб и техники подготовительных операций.

Алкилртутные соединения в пищевых продуктах могут быть идентифицированы качественно и количественно путем проведения тонкослойной или газожидкостной хроматографии.

Колориметрический метод, рекомендуемый стандартом, основан на переводе ртути в комплекс с дитизоном, который экстрагируется органическим растворителем и колориметрируется. Для определения требуется навеска продукта массой не менее 5 г. Предел обнаружения составляет 0,05 мг/кг.

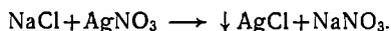
В настоящее время для определения ртути широко используется **атомно-абсорбционный метод** спектроскопии. Он рекомендован стандартом для исследования рыбы, морских моллюсков, морских беспозвоночных и продуктов их переработки. При этом используется циркуляционный и нециркуляционный методы техники испарения ртути.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ

Среди веществ, специально добавляемых к пищевым продуктам для повышения вкусовых качеств, особое место занимает

NaCl (поваренная соль). Содержание ее в различных продуктах регламентируется стандартами.

Для определения содержания хлоридов используют несколько аналитических методов. Два из них стандартизованы — это аргентометрические методы по Фольгарду и по Мору, основанные на осаждении хлоридов титрованным раствором AgNO_3 :



По методу Фольгарда избыток добавленного AgNO_3 оттитровывается роданидом калия или аммония в присутствии насыщенного раствора железоаммонийных квасцов.

Навеску продукта массой 20 г переносят через воронку в мерную колбу вместимостью 250 см³ с помощью 100 см³ горячей дистиллированной воды (80 °С), хорошо взбалтывают и выдерживают 15 мин на водяной бане температурой 80 °С. В охлажденный до комнатной температуры раствор для осаждения белков добавляют 2 см³ реактива Карреза I (раствор $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, массовой концентрацией 106 г/дм³), 2 см³ реактива Карреза II [220 г $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ растворяют в 30 см³ CH_3COOH и доводят дистиллированной водой до объема 1000 см³] и доводят дистиллированной водой до метки. Затем содержимое колбы фильтруют через сухой бумажный фильтр в сухую колбу.

Далее 20 см³ фильтрата вносят в коническую колбу, добавляют 5 см³ раствора HNO_3 (252 г/дм³) и 5 см³ насыщенного раствора железоаммонийных квасцов. В полученный раствор из бюретки вносят 20 см³ раствора AgNO_3 (0,1 моль/дм³) и 3 см³ нитробензола, после чего взбалтывают.

Обратное титрование избытка AgNO_3 осуществляют раствором KCNS или NH_4CNS (0,1 моль/дм³) до появления устойчивой красной окраски.

Массовую долю хлоридов X_x в пересчете на NaCl (в %) вычисляют по формуле

$$X_x = 100 \cdot (V_1 - V_2)CMV_0 / (1000mV_3), \quad (73)$$

где V_1 — объем раствора AgNO_3 , см³; V_2 — объем роданида, израсходованный на обратное титрование, см³; C — молярные концентрации титрованных растворов AgNO_3 и роданида, моль/дм³; M — молярная масса хлорида натрия, равная 58,45 г/моль; V_0 — общий объем вытяжки, см³; m — масса навески, г; V_3 — объем фильтрата, взятый для титрования, см³.

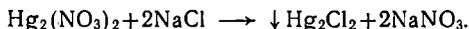
При определении хлоридов по методу Мора готовят водную вытяжку без осаждения белков. Для этого 20 см³ фильтрата нейтрализуют в конической колбе раствором NaOH по фенолфталеину. Допускается использование водной вытяжки, полученной при определении титруемой кислотности. К нейтрлизованному фильтрату добавляют 1 см³ 10%-ного раствора K_2CrO_4 и титруют AgNO_3 (0,1 моль/дм³) до появления кирпично-красного осадка.

Расчет массовой доли хлоридов X'_x (в %) производят по формуле

$$X'_x = 100VMV_0 / (1000mV_3). \quad (74)$$

Для определения содержания хлоридов в пищевых продуктах используется также **меркурометрический метод**, основанный на титровании получаемых растворов $Hg_2(NO_3)_2$ в присутствии бромфенолового синего или дифенилкарбазона.

Сущность метода заключается в том, что растворы хлорид-ионов, реагируя с раствором нитрата ртути (I), дают светло-серый нерастворимый осадок хлорида ртути (I):

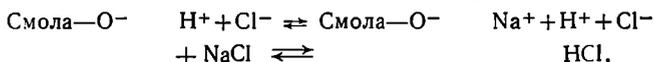


В присутствии индикатора бромфенолового синего в точке эквивалентности происходит изменение цвета осадка со светло-серого на сиреневый или сине-фиолетовый в случае использования индикатора дифенилкарбазона.

При проведении анализа берут 10 см³ водного экстракта, приготовленного без осаждения белков, помещают в коническую колбу вместимостью 100—150 см³, добавляют 1 см³ раствора $Pb(NO_3)_2$ (100 г/дм³) и после взбалтывания — 6—8 капель индикатора и титруют раствором $Hg_2(NO_3)_2$ (0,1 моль/дм³). При титровании зеленовато-синия или зеленоватая окраска изменяется от светло-серой до сиреневой.

Содержание хлоридов находят по формуле (74).

Для определения содержания хлоридов в пищевых продуктах можно использовать и **метод ионообменной хроматографии**, который основан на пропускании анализируемого раствора через катионообменную смолу в H^+ -форме. При этом выделяется кислота в количестве, эквивалентном содержанию $NaCl$:



Количество выделившейся кислоты определяют титрованием щелочью по метилоранжу.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие существуют способы минерализации пищевых продуктов?
2. Дайте характеристику метода определения золы и ее щелочности.
3. Какие токсические элементы подлежат контролю в пищевых продуктах? Дайте общую характеристику применяемым методам.
4. Какие применяются методы определения калия и натрия в консервах?
5. Какие методы определения меди в консервах?
6. Какие методы определения олова в консервах Вы знаете?
7. Дайте характеристику метода определения хлористого натрия в консервах. Приведите химические реакции.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСТОРОННИХ ВЕЩЕСТВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

Механические примеси, как правило, попадают в продукты из сырья, тары или в результате обработки. К ним относится в первую очередь песок. В соответствии с действующими стандартами на некоторые консервы (томат-пюре, фруктовое пюре и др.) содержание механических примесей не должно превышать 0,05—0,01%.

Для определения песка используют методы, основанные на озолении и определении количества золы, нерастворимой в разбавленной HCl , и на отстаивании в жидкости с плотностью, отличающейся от плотности песка.

Сущность методов, основанных на озолении, заключается в растворении всех оксидов золы (за исключением SiO_2) и последующем взвешивании. Результаты определений часто получаются завышенными, так как в сырье наряду с песком содержится и естественная кремневая кислота.

Озоленную навеску продукта помещают в тигель и обрабатывают 5—10-кратным количеством раствора HCl (100 г/дм^3) на кипящей водяной бане в течение 30 мин. Затем содержимое тигля фильтруют через беззольный плотный бумажный фильтр, промывают несколько раз горячей дистиллированной водой до исчезновения качественной реакции на $\text{Cl}^- (\text{AgNO}_3)$, сушат и прокаливают до постоянной массы.

В методах, включающих в себя отстаивание, используется значительная плотность механических примесей, превышающая плотность воды и других растворителей. В этом случае навеску пищевого продукта смешивают в специальных сосудах с жидкостями, плотность которых меньше плотности механических примесей, но выше, чем плотность основной органической составляющей продукта. В результате песок падает на дно, а органические вещества всплывают на поверхность. Осевшие на дне минеральные вещества промывают, сушат, прокаливают и взвешивают.

Для проведения анализа в высокий стакан вместимостью 500—750 см³ вносят 50—100 г томат-пюре или томат-пасты. Стакан наполняют водопроводной водой почти доверху, размешивают пробу палочкой и оставляют отстаиваться. После этого проводят отмучивание водой из водопроводного крана при помощи специальной стеклянной трубки, имеющей шарообразное расширение в центре, в которое закладывают вату в качестве фильтра от случайных загрязнений. Ток воды устанавливают такой силы, чтобы сосуд вместимостью 1 дм³ наполнялся в течение 3—5 мин.

Через 20—30 мин процесс отмучивания заканчивают — на дне стакана остаются осевший песок и другие механические примеси. Жидкость над осадком должна быть прозрачной — ее осторожно сливают, не взмучивая осадок, который количественно переносят на беззольный фильтр, прокаливают и взвешивают.

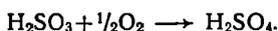
2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСЕРВАНТОВ

Среди специально добавляемых веществ для консервирования особое значение имеют химические соединения, получившие название консервантов. К ним относятся сернистый ангидрид и его производные, бензойная кислота и ее производные, сорбиновая кислота и ее соли и т. д. Количество консервирующих средств регулируется стандартами и документами Министерства здравоохранения СССР.

Сернистый ангидрид. Антимикробная активность SO₂ и сульфитов заключается в их восстанавливающем действии на дитиогруппы микробных апоферментов, что обуславливает их высокую активность по отношению к плесневым грибам, дрожжам и аэробным бактериям. Наибольшую активность SO₂ проявляет в кислой среде.

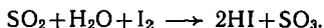
Консервированные диоксидом серы продукты перед употреблением необходимо десульфитировать, т. е. освобождать от основной массы консерванта. Однако полностью удалить SO₂ нельзя, поэтому нужен постоянный контроль за его остаточным количеством в пищевых продуктах. Действующими стандартами допускается содержание SO₂ в сушеных фруктах не более 50 мг/кг, в плодово-ягодных консервах — не более 0,01%.

Большая часть методов количественного определения SO₂ основана на способности сернистой кислоты легко окисляться в серную:



При этом учитывают количество образовавшейся H₂SO₄ (весовой метод) и пересчитывают ее на H₂SO₃. В другом слу-

чае учитывают количество затраченного окислителя — обычно иода (объемный метод):



Наиболее простым и быстрым является **объемный метод** определения SO_2 , но его недостаток заключается в том, что окислитель расходуется не только на окисление SO_2 , но и на окисление других соединений, например углеводов, полифенолов и т. д., что сказывается на точности результатов. Чтобы учесть отклонения, вводят экспериментально установленную поправку, но это не всегда возможно сделать из-за отсутствия свежего несультитированного образца анализируемого продукта.

Можно также определять SO_2 полярнографическим методом. Удовлетворительным по точности является **иодометрический метод** с использованием формалина, связывающего сернистую кислоту. Этот метод не требует введения поправки.

Для проведения анализа берут навеску анализируемого продукта массой 25—30 г, переносят в ступку, предварительно смешав с 90—100 см³ 20%-ного NaCl , и добавляют 5 см³ буферного раствора pH 4,2—4,6, тщательно перемешивая. Затем содержимое ступки помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доводят до метки раствором NaCl (200 г/дм³). Полученный раствор перемешивают и фильтруют. Использование NaCl позволяет избежать улетучивания SO_2 , так как образуется соль Na_2SO_3 .

Далее берут две конические колбы и приливают в них по 50 см³ фильтрата и по 2 см³ раствора NaOH (40 г/дм³) для разрушения связанных форм SO_2 , закрывают пробками и оставляют на 1—2 мин. После этого в каждую колбу добавляют по 2 см³ раствора HCl (223 г/дм³) для нейтрализации щелочи. Содержимое одной колбы сразу же титруют раствором иода (0,02 моль/дм³), а в другую колбу добавляют 1 см³ раствора формалина (400 г/дм³) и оставляют на 10 мин для полного связывания сернистой кислоты. Затем содержимое второй колбы титруют раствором иода; при этом окисляются органические вещества, содержащиеся в продукте.

Массовую долю X_{SO_2} (в %) находят по формуле

$$X_{\text{SO}_2} = 100AbKCM / (1000m), \quad (75)$$

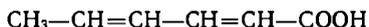
где A — разность между объемами раствора иода при первом и втором титровании, см³; b — фактор разведения; K — поправочный коэффициент к концентрации раствора иода; C — молярная концентрация раствора иода, моль/дм³; M — молекулярная эквивалентная масса SO_2 , равная 32 г/моль; m — масса навески продукта, г.

При исследовании жидких пищевых продуктов в конические колбы вносят 50 см³ анализируемого образца, добавляют в каждую по 2 см³ раствора NaOH (40 г/дм³) и далее анализ выполняют так же, как указано выше.

Весовые методы определения SO_2 основаны на осаждении H_2SO_4 , образующейся при окислении хлоридом бария, с последующим подсушиванием и взвешиванием осадка BaSO_4 .

Массовую долю сернистой кислоты рассчитывают обычным путем принимая коэффициент пересчета BaSO_4 на SO_2 равным 0,274.

Сорбиновая кислота и ее соли. В качестве консервантов применяют сорбиновую кислоту



или ее натриевые, калиевые и кальциевые соли. Они обладают фунгистатическим и бактериостатическим действием, а в более высоких концентрациях могут проявлять и фунгицидные свойства.

Метод контроля содержания сорбиновой кислоты и ее солей в пищевых продуктах основан на химической реакции присоединения брома по двойным связям ее молекулы. По разности между количеством добавленного к анализируемой пробе брома и оставшегося после реакции с сорбиновой кислотой рассчитывают ее содержание в продукте.

Бром в анализируемом растворе получается по реакции

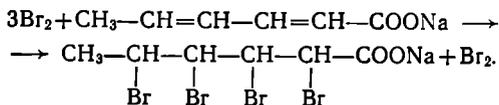


По ходу исследования в делительную воронку помещают 10 см³ сока, подкисляют 1 см³ 25%-ной H_2SO_4 и добавляют 5 см³ H_2O_2 (30 г/дм³) для удаления веществ, способных присоединять бром. Затем приливают 10 см³ диэтилового эфира и смесь взбалтывают 5 мин. После этого водный раствор отделяют в другую делительную воронку и снова взбалтывают с 10 см³ эфира. Эфирные экстракты соединяют, добавляют к ним 10 см³ NaOH (0,5 моль/дм³), чтобы перевести сорбиновую кислоту в натриевую соль, и взбалтывают в течение 5 мин. Щелочной раствор сливают в стакан, а эфирный экстракт повторно взбалтывают с 10 см³ NaOH .

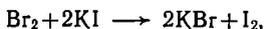
Щелочные экстракты соединяют и нагревают около 20 мин на кипящей водяной бане для удаления остатков эфира и H_2O_2 . После охлаждения содержимое стакана переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят дистиллированной водой до метки.

Затем 20 см³ щелочного раствора помещают в колбу с притертой пробкой и доливают до 100 см³ дистиллированной водой. Из бюретки добавляют 10 см³ раствора KBrO_3 (0,02 моль/дм³), 0,3 г кристаллического KBr и 12 см³ разбавленной (1:1) H_2SO_4 . Колбу плотно закрывают и оставляют на 15 мин в темном месте. По истечении указанного времени в колбу добав-

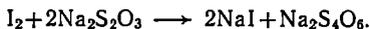
ляют 0,3 г кристаллического KI. При этом происходит указанная выше реакция, а также



Оставшийся избыток брома вытесняет иод из KI:



который оттитровывается раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по крахмалу:



Расчет массовой доли сорбиновой кислоты $X_{\text{с.к}}$ (в %) приводят по формуле

$$X_{\text{с.к}} = \frac{0,7 \cdot 100 (V_1 K_1 - V_2 K_2) \cdot 100}{20 \cdot 1000 \cdot m}, \quad (76)$$

где V_1, V_2 — соответственно объемы растворов KBrO_3 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, см^3 ; K_1, K_2 — поправочные коэффициенты соответственно к растворам KBrO_3 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 0,7 — массовое содержание сорбиновой кислоты, мг/см^3 раствора KBrO_3 (эмпирический титр); 100 — общий объем экстракта; m — масса навески продукта, г; 20 — объем экстракта, взятый для анализа, см^3 .

Наиболее точные результаты (1—2%) получаются при содержании сорбиновой кислоты 2—10 мг в 100 г сока или водной вытяжки другого пищевого продукта.

Спектрофотометрический метод определения сорбиновой кислоты основан на отгонке ее из пробы водяным паром с последующим фотометрированием при $\lambda = 256 \text{ нм}$.

Для отгонки используют прибор, показанный на рис. 40. Перед работой его проверяют на герметичность. Затем в сосуд для перегонки помещают навеску продукта массой 5—10 г, добавляют 10 см^3 раствора H_2SO_4 (1 моль/ дм^3) и 10 г MgSO_4 . Двугорлую колбу наполняют на $\frac{3}{4}$ объема раствором NaCl (250 г/ дм^3) для достижения температуры кипения 105°C и ведут перегонку, которую заканчивают после получения 100 см^3 дистиллята.

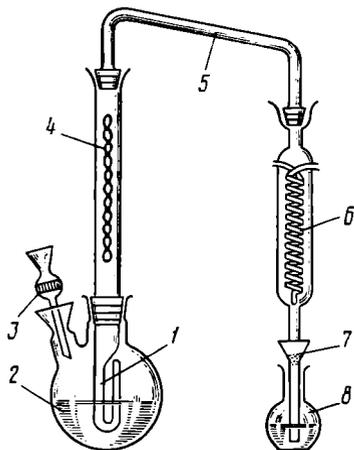
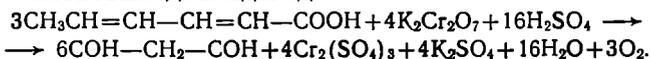


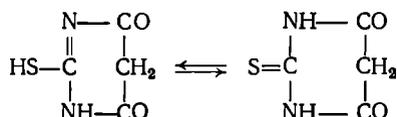
Рис. 40. Установка для определения сорбиновой кислоты:

1 — сосуд для перегонки; 2 — колба двугорлая; 3 — воронка с краном; 4 — дефлегматор; 5 — соединительная трубка; 6 — холодильник; 7 — воронка стеклянная; 8 — мерная колба

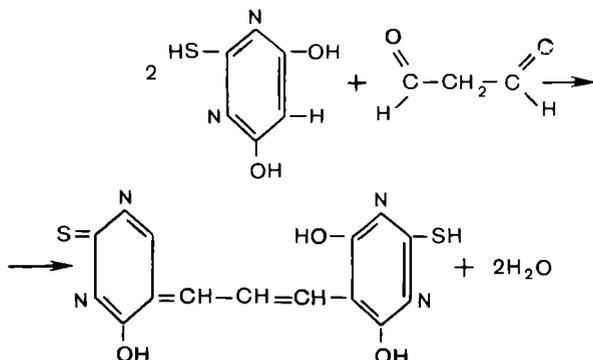
Далее отбирают 10 см³ отгона и проводят окисление сорбиновой кислоты в кислой среде 10 см³ раствора K₂Cr₂O₇ (0,01 моль/дм³) и 10 см³ раствора H₂SO₄ (0,3 моль/дм³) при кипячении в течение 5 мин. При этом сорбиновая кислота окисляется в малоновый диальдегид:



Для образования окрашенного комплекса прибавляют 2 см³ 0,2%-ного раствора 2-тиобарбитуровой кислоты и нагревают 10 мин при 100°C. Вначале идет таутомерная перегруппировка 2-тиобарбитуровой кислоты в кислой среде:



а затем взаимодействие с малоновым диальдегидом. При этом образуется соединение красного цвета, имеющее максимум поглощения при $\lambda = 532$ нм:



Затем полученный раствор наливают в кювету толщиной 10 мм и определяют его оптическую плотность при $\lambda = 256$ нм против контрольного раствора.

Массовую долю сорбиновой кислоты $X_{с.к}$ (в %) вычисляют по формуле

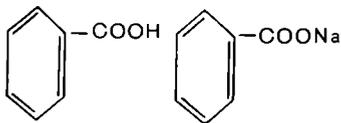
$$X_{с.к} = \frac{C}{m} V_1 \frac{V_3}{V_2} 10^{-4}, \quad (77)$$

где C — массовая концентрация сорбиновой кислоты, найденная по градуировочному графику, мг/дм³; m — масса пробы продукта, г; V_1 — объем, до которого доведен отгон, см³; V_2 — объем отгона, взятый для определения, см³; V_3 — объем разбавленного отгона, взятый для определения, равный 10 см³.

Калибровочный график в системе координат «оптическая плотность раствора — концентрация сорбиновой кислоты (мг/дм³)» строят следующим образом: 0,1 г сорбиновой кисло-

ты растворяют в 10—12 см³ раствора NaOH, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки. Затем 50 см³ полученного раствора пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят дистиллированной водой до метки. В 6 конических колб вносят соответственно 0, 1, 2, 3, 5 и 10 см³ полученного стандартного раствора, доводят объем раствора в каждой колбе до 10 см³, добавляя пипеткой соответственно 10, 9, 8, 7, 5 и 0 см³ воды. При этом получаются растворы с концентрацией сорбиновой кислоты соответственно 0, 1, 2, 3, 5 и 10 мг в 1 дм³. Далее операции проводят так же, как описано выше.

Бензойная кислота и ее натриевая соль. Используется в концентрациях до 0,1% для консервирования различных пищевых продуктов. Несмотря на низкий консервирующий эффект, бензоат натрия применяют чаще, чем кислоту, из-за лучшей растворимости его в воде. Эффективность консерванта повышается в кислой среде (рН менее 5). Активность против дрожжей.



выше, чем против плесеней. По данным ФАО/ВОЗ максимально допустимая доза бензойной кислоты для человека в сутки на 1 кг массы тела достигает 5—10 мг.

Сущность метода определения бензойной кислоты и бензоата натрия сводится к приготовлению водной вытяжки из исследуемого продукта, осаждению (в случае надобности) из небелковых веществ растворами ZnSO₄ и K₄[Fe(CN)₆] (см. главу VII), экстракции бензойной кислоты из водной вытяжки хлороформом с последующим титрованием NaOH.

Для проведения анализа готовят водную вытяжку в мерной колбе вместимостью 250 см³ из навески продукта массой 20—50 г. При значительном содержании белков (в продуктах из мяса, рыбы), а также в окрашенных вытяжках осветление проводят в этой же мерной колбе после подщелачивания содержимого NaOH до щелочной реакции по лакмусу. Осветляют раствор 5—10 см³ 15%-ного раствора K₄[Fe(CN)₆] и с добавлением такого же количества 30%-ного раствора ZnSO₄. Содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и фильтруют. Затем 100 см³ фильтрата помещают в делительную воронку, нейтрализуют 10%-ным раствором HCl до нейтральной реакции по лакмусу, после чего добавляют еще 5 см³ этой же кислоты. Бензойную кислоту экстрагируют четырежды хлороформом по 40—50 см³; продолжительность каждой экстракции 15—20 мин. Хлороформные вытяжки объединяют и отгоняют ³/₄ объема хлороформа на водяной бане при 65°C, после чего остаток в фарфоровой чашке выпаривают досуха при температуре 40—50°C.

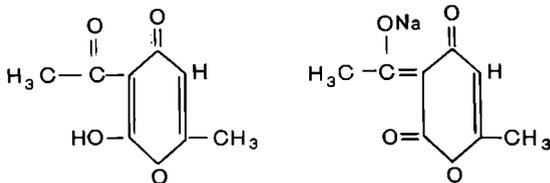
Остаток бензойной кислоты в чашке растворяют в 30—50 см³ 95%-ного нейтрального по фенолфталеину этанола, прибавляют 1/4 часть (по объему) дистиллированной воды, 2—3 капли фенолфталеина и титруют 0,05 моль/дм³ раствором NaOH. 1 см³ раствора NaOH соответствует 0,0061 г бензойной кислоты или 0,0071 г бензоата натрия. Поскольку титрование слабой бензойной кислоты проводят сильной щелочью, то для установки точной концентрации NaOH следует использовать х. ч. бензойную кислоту.

Массовую долю бензойной кислоты $X_{б.к}$ (в %) рассчитывают по формуле

$$X = 100VMV / (1000V_2m),$$

где V — количество раствора NaOH, израсходованное на титрование, см³, C — молярная концентрация раствора NaOH, моль/дм³; M — молекулярная эквивалентная масса бензойной кислоты, равная 122 г/моль; V — общий объем приготовленного раствора, см³; V_2 — объем фильтрата, взятый для приготовления хлороформного экстракта, см³; m — масса навески продукта, г.

Дегидрацетовая кислота и ее натриевая соль. Оказывают консервирующее действие в дозировке 0,003% (особенно сильное на плесневые грибы). Этот консервант используют для горячего розлива плодово-ягодной продукции при 85 °С без последующей стерилизации. Он



разрешен Министерством здравоохранения СССР для использования в производстве плодово-ягодной продукции: джема, варенья, сиропов, коктейлей, соков (кроме виноградного), напитков (на основе цитрусовых). Определяют его методом газожидкостной хроматографии.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ

Интенсификация производства овощей приводит к применению больших количеств азотных удобрений. Это влечет за собой повышение содержания в сырье и, следовательно, в продуктах нитратов, которые могут восстанавливаться в нитриты в верхних отделах пищеварительного тракта и оказывать вредное влияние на организм человека. Наблюдаются случаи отравления нитритами через питьевую воду.

Министерство здравоохранения СССР обращает внимание на то, что нарушение научно обоснованных рекомендаций по применению азотных минеральных удобрений может привести к ухудшению пищевой ценности сельскохозяйственных расти-

тельных продуктов за счет значительного содержания в них нитратов.

Приведем допустимое содержание нитратов в продуктах растениеводства открытого грунта (в мг/кг по нитрату-иону):

Картофель	80	Свекла	1400
Капуста белокочанная	300	Лук репчатый	60
Морковь	300	Лук-перо	400
Томаты	60	Дыни	45
Огурцы	150	Арбузы	45

Для овощей с коротким вегетационным периодом и выращенных в условиях защищенного грунта указанные нормативы увеличиваются в 2 раза.

Растительные продукты, содержание нитратов в которых превышает допустимые количества, но не более чем в два раза, считаются условно-годными. Их реализация допускается через систему предприятий общественного питания в условиях их максимального рассредоточения, за исключением предприятий, обслуживающих детские дошкольные и лечебные заведения, а также диетические столовые.

Условно-годные сельскохозяйственные продукты не следует использовать для получения соков, сушеных овощей и картофеля; из свежих овощей не следует готовить салаты и первые обеденные блюда. Однако после варки из них можно приготовить салаты, винегреты, гарниры. Огурцы можно употреблять после тщательной мойки и удаления наружных слоев. Овощи и картофель пригодны для производства консервов при условии недопустимости их реализации ранее чем через 10 дней после изготовления. Консервы для детского питания из условно-годного сырья не производят.

При исследовании продуктов на содержание нитратов выборка анализируемого сырья должна быть достаточно представительной, чтобы надежно гарантировать правильность полученных результатов анализа. Выборка картофеля, например, должна составлять не менее 3 кг (около 50 клубней). Корнеплоды отбирают, отделяя ботву, в количестве не менее 1 кг для мелких и 3 кг для крупных, а ранние корнеплоды (столовая свекла, петрушка), которые используют в пищу с ботвой, — в количестве 0,25—0,5 кг. Выборка капусты должна содержать не менее 10 типичных кочанов общей массой не менее 4 кг. Зеленые овощи (салат, шпинат, шавель) отбирают не менее чем от 10 растений массой более 0,5 кг. Выборка лука-пера должна составлять 0,5—1 кг. Лук-репку, чеснок отбирают только в виде луковиц массой 0,5 кг для чеснока и 1 кг для лука. Томаты, огурцы не менее чем 10 плодами массой до 3 кг.

Из выборки выделяют пробы для проведения анализа:

картофель — клубни моют водой, обсушивают фильтровальной бумагой, после чего от каждого клубня берут четвертую

часть. Отобранную пробу перемешивают и отделяют для анализа не менее 0,25 кг;

свекла и другие корнеплоды — образцы моют водой, вытирают досуха, срезают шейку и тонкий конец корня. От крупных корнеплодов отрезают вдоль вертикальной оси четвертую часть. Проба для анализа должна составлять 0,25—0,5 кг;

капуста — каждый кочан разрезают на четыре части по вертикальной оси и одну четверть используют для составления пробы. При этом отбрасывают верхние несъедобные листья и кочерыжку. Масса пробы должна быть до 0,5 кг;

зеленые овощи — образцы освобождают от несъедобных частей и составляют пробу массой до 0,25 кг;

луковичные овощи — после отделения несъедобных частей, верхней чешуи, основания корня и сухой шейки луковицу делят на две части по вертикали и в пробу берут только одну половину. Общая масса пробы — до 0,25 кг;

томаты и огурцы — после подсушивания фильтровальной бумагой и удаления плодоножки крупные плоды разрезают на две — четыре части вдоль оси. Для составления пробы берут половину или четвертую часть. Масса пробы должна быть 0,5 кг.

бахчевые культуры — пробу массой 0,5 кг составляют из съедобной части плодов. Плоды разрезают на две части по линии места прикрепления стебля до следа цветка таким образом, чтобы в каждую половину попали затемненные и освещенные солнцем части. Очень крупные плоды разрезают по сегментам в 6—8 см по окружности и берут 2—4 сегмента с противоположных сторон каждого плода.

Пробы для определения нитратов в сырье отбирают за 5—10 дней до начала массового сбора урожая и за 2—3 дня — для культур в защищенном грунте. Отбор проб оформляется актом по утвержденной форме в 2 экземплярах, один из которых хранится в хозяйстве, другой с пробами направляется в лабораторию. По результатам анализа лаборатория выдает хозяйствам сертификат или заключение отдельно на продукцию каждого поля.

Поступившие в лабораторию пробы регистрируются в специальном журнале по установленной форме.

Качественная оценка наличия нитратов в продукции растениеводства может проводиться с помощью индикаторной бумаги «Индам» с нанесенным реагентом, чувствительным по отношению к нитратам. Сущность метода состоит в визуальной оценке окрашенных соединений, образующихся при воздействии нитратов на нанесенный на бумагу реагент. Этот метод непригоден для красной свеклы и моркови. Получаемые результаты следует рассматривать как ориентировочные, они не могут служить основанием для отбраковки продуктов.

Анализ проводят следующим образом. Отобранные для исследования пробы дробят на измельчителе тканей, после чего отжимают сок и используют его для анализа. Капли сока анализируемых продуктов наносят на активную часть индикаторной бумаги. На другой лист индикаторной бумаги наносят последовательно капли растворов сравнения. Растворы сравнения готовят так: растворяют 4,89 г KNO_3 или 4,11 г NaNO_3 , высушенных при температуре 100°C до постоянной массы, в мерной колбе на 1 дм^3 . Концентрация такого раствора по нитрат-иону — 3000 мг/дм^3 . Последовательным разбавлением полученного раствора готовят серию растворов сравнения, наименьшая из которых — 50 мг/дм^3 .

Наличие нитратов может быть обнаружено и приближенно количественно оценено с помощью дифениламина. Но, как и в предыдущем методе, результаты анализа с дифениламином не могут служить основанием для отбраковки продуктов. Для проведения испытаний используются те же растворы сравнения, что и в методе с использованием индикаторной бумаги.

На лист белой бумаги помещают предметное стекло, на которое на расстоянии 15 мм друг от друга наносят капли растворов сравнения, а также сок исследуемых образцов продуктов. Ко всем находящимся на предметном стекле каплям прибавляют по одной капле раствора дифениламина концентрацией 10 г/дм^3 в концентрированной серной кислоте. Окраска развивается в течение 20—30 с. В зависимости от концентрации нитратов интенсивность окраски меняется от бледно-голубой до интенсивно-синей.

Количественное определение нитратов с помощью дифениламина проводится при наличии в лаборатории фотоэлектроколориметра. К навеске исследуемого продукта массой до 50 г, отвешенной с точностью 0,01 г и помещенной в мерную колбу вместимостью 500 см^3 , добавляют $200\text{—}300\text{ см}^3$ дистиллированной воды и настаивают в течение 1 ч, постоянно помешивая. Затем доводят содержимое до метки, перемешивают и фильтруют. Далее отбирают $25\text{—}50\text{ см}^3$ в фарфоровую чашку, подкисляют $2\text{—}4\text{ см}^3$ 5%-ного раствора уксусной кислоты и выпаривают на водяной бане досуха. Остаток обрабатывают водой и фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 см^3 . Туда же добавляют 5 см^3 насыщенного раствора NaCl и доводят водой до метки. После этого отбирают 1 см^3 раствора в стеклянную пробирку и добавляют 4 см^3 раствора дифениламина в серной кислоте. Окрашенный в синий цвет раствор, максимальная окраска которого развивается через 1 ч, колориметрируют на ФЭКе при $\lambda = 590\text{ нм}$. Расчет ведут по калибровочному графику, построенному по х. ч. NaNO_3 .

Приготовление реактивов. 1. Раствор дифениламина — растворяют 0,085 г дифениламина в мерной колбе на 500 см^3 в

142 см³ дистиллированной воды. К содержимому небольшими порциями приливают концентрированную серную кислоту, растворяют дифениламин и охлаждают. Содержимое колбы доводят до метки серной кислотой. Раствор может храниться длительное время;

2. Стандартный раствор KNO_3 — растворяют 0,15 г х. ч. соли в мерной колбе вместимостью 1 дм³. Концентрация полученного раствора — 0,15 мг соли в 1 см³.

Ионометрический экспресс-метод определения нитратов основан на измерении концентрации нитрат-иона ионоселективным электродом в солевой суспензии 1%-ного раствора алюмокалиевых квасцов при соотношении 1:4 для сырого растительного материала. При анализе растений из семейства крестоцветных примеси, мешающие определению, разрушают окислением их перманганатом калия. Метод непригоден для исследования продуктов, в которых массовая доля хлоридов превышает содержание нитратов более чем в 50 раз, поэтому его можно использовать только для анализа сырья.

Исследование готовой продукции, содержащей хлориды, следует проводить **колориметрическим методом Грисса**.

Методика анализа состоит в следующем. Пробы для анализа измельчают с помощью терки или измельчителя. Зеленые культуры разрезают ножницами или ножом до размера частиц 0,5—1,0 см. 10 г измельченного материала взвешивают с точностью 0,01 г, помещают в стакан гомогенизатора и туда же вносят 50 см³ 1%-ного раствора алюмокалиевых квасцов, после чего гомогенизируют в течение 1 мин при 6000 об/мин. При отсутствии гомогенизатора можно воспользоваться аппаратом для встряхивания или мешалкой лабораторного типа. Продолжительность встряхивания — 3 мин. Продукты, содержащие твердые ткани, растирают в ступке с битым стеклом или прокаленным песком до однородной массы, переносят с помощью 50 см³ раствора алюмокалиевых квасцов в колбу и встряхивают на лабораторном аппарате в течение 3 мин. Для анализа проб лука-репки, капусты и других растений семейства крестоцветных используют экстрагирующий раствор, содержащий 10 г/дм³ алюмокалиевых квасцов и 1 г/дм³ KMnO_4 . Этим раствором заливают навеску продукта и по ходу экстрагирования по каплям добавляют 30%-ный раствор H_2O_2 до обесцвечивания раствора.

Измерения концентрации нитрат-иона проводят на ионометре И-120 или И-115М с использованием ионоселективного нитратного электрода ЭМ- NO_3 -01. Электродом сравнения служит хлорсеребряный насыщенный электрод типа ЭВЛ-1МЗ. Ионоселективный электрод перед началом работы заполняют приэлектродным раствором. Новый электрод в течение суток вы-

держивают в растворе KNO_3 концентрацией $0,1$ моль/дм³ ($10, 11$ г/дм³).

Прежде чем приступить к измерению, электрод помещают на 10 мин в дистиллированную воду, затем обсушивают его фильтровальной бумагой и измеряют потенциал в трех растворах сравнения KNO_3 концентрацией $0,0001$, $0,001$ и $0,01$ моль/дм³. Если характеристика электрода отличается от заданной, то это свидетельствует о том, то электрод находится в нерабочем состоянии. В промежутках между работой нитратный ионоселективный электрод ЭМ- NO_3 -01 хранят в растворе KNO_3 концентрацией $0,1$ моль/дм³, а если перерыв в работе составляет более двух дней, то на воздухе. Если нитратный ионоселективный электрод находится в растворе сравнения, то ежедневно перед началом работы его следует помещать на 6 — 10 мин в дистиллированную воду, если на воздухе — то на 30 мин в раствор сравнения KNO_3 концентрации $0,1$ моль/дм³. Затем электрод тщательно ополаскивают дистиллированной водой и промывают фильтровальной бумагой.

Хлорсеребряный электрод сравнения в промежутке между работой хранят в дистиллированной воде.

Для проведения исследований могут быть использованы, кроме ионоселективного марки ЭМ- NO_3 -01, также мембранные электроды и других марок ЭИМ-1, ЭИМ-11 или вновь вводимые электроды с аналогичными метрологическими характеристиками.

Измерение концентрации нитрат-иона начинают с градуировки прибора по приготовленным растворам сравнения. Градуировочный график строят по результатам измерений ЭДС электродной пары в мВ. Построение градуировочного графика (измерение ЭДС электродной пары) начинают с наиболее низкой концентрации раствора сравнения $p_{\text{CNO}_3}=4$. Следует помнить, что электрод имеет линейную функцию в диапазоне от 1 до 4 единиц p_{CNO_3} со значениями 56 ± 3 мВ на единицу p_{CNO_3} . Предел измерений от 2 до 5 рН.

Поскольку большинство приборов рассчитано на измерение концентрации водородного иона (H^+), а мы предполагаем измерять концентрацию нитрат-иона, необходимо включить измерительный электрод в гнездо «ВСП», а вспомогательный — в гнездо «ИЗМ». На стекле шкалы делают переоцифровку: пишут слева направо цифры $4, 3, 2, 1$ соответственно цифрам $3, 2, 1, 0$.

Подготовленные к работе электроды ополаскивают дистиллированной водой, промокают фильтровальной бумагой и помещают в раствор сравнения $p_{\text{CNO}_3}=4$ и с помощью ручек «ЕИ-ГРУБО» и «ЕИ-ТОЧНО» устанавливают стрелку прибора по верхней шкале на значение 4 . То же самое делают и с рас-

вором $pC_{NO_3} = 2$. Окончательную градуировку прибора проводят по раствору сравнения с $pC_{NO_3} = 3$. Отклонения от контрольного значения раствора не должны превышать $\pm 0,04$.

Закончив градуировку прибора в растворах сравнения, электроды ополаскивают дистиллированной водой, высушивают фильтровальной бумагой и опускают в испытуемый раствор, который предварительно взбалтывают. Снимают показания прибора и по графику находят значения pC_{NO_3} . Расчет массовой доли нитрат-иона X_{NO_3} (в мг/100 г) находят по формуле

$$X_{NO_3} = 10^{-pNO_3} \cdot 10^3 \cdot 14V/m,$$

где $-pNO_3$ — отрицательный логарифм концентрации нитрат-иона; 14 — атомная масса азота, г; V — общий объем экстракта, см³; m — масса навески исследуемого продукта, г.

Отрицательный логарифм концентрации нитрат-иона находят по формуле

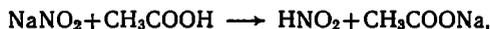
$$-(-\log C_{N-NO_3}), \text{ т. е. } C_{N-NO_3} = 10^{-pNO_3}.$$

Приготовление реактивов. 1. Экстрагирующий раствор алюмокалиевых квасцов — 10,0 г квасцов $AlK(SO_4)_2$ взвешивают с точностью до 0,01 г и растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды. Для экстракции нитратов из лука и других крестоцветных — 10,0 г квасцов и 1 г $KMnO_4$ растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды;

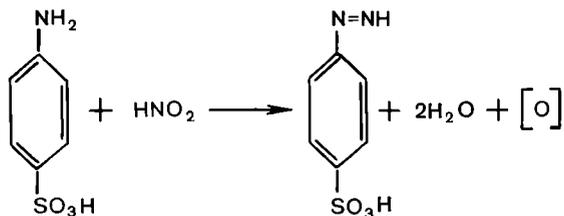
2. Растворы сравнения — взвешивают 10—11 г KNO_3 , высушенного при 100—105 °С до постоянной массы, после чего растворяют в 1%-ном растворе квасцов в мерной колбе вместимостью 1 дм³. Концентрация полученного раствора $pC_{NO_3} = 1$. Из этого раствора последовательным разбавлением готовят растворы с $pC_{NO_3} = 2, 3, 4$. (Молярная концентрация исходного раствора сравнения — 0,1 моль/дм³, а разбавленных соответственно 0,01, 0,001 и 0,0001 моль/дм³.) Раствор с $pC_{NO_3} = 1$ хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года. При появлении мути или осадка раствор заменяют свежеприготовленным. Разбавление исходного раствора сравнения проводят в день анализа с помощью 1%-ного раствора алюмокалиевых квасцов;

3. Призлектродный раствор — 10, 11 г KNO_3 и 0,37 г KCl растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды.

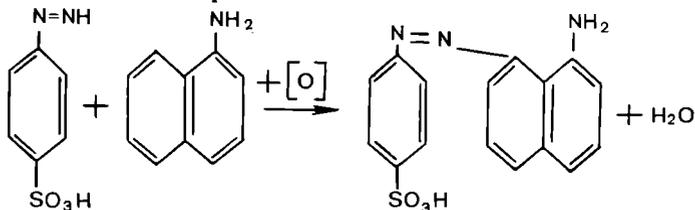
Наличие нитратов и нитритов в пищевых продуктах и воде определяют **колориметрическим методом**. Нитраты восстанавливают с помощью металлического кадмия с последующим определением их массовой доли в виде нитритов. Метод основан на образовании окрашенного комплекса $NaNO_2$ с реактивом Грисса (смесь α -нафтиламина и сульфаниловой кислоты) с предварительным превращением нитрита в HNO_2 . Реакция идет в три стадии:



диазотирование сульфаниловой кислоты:



и азосочетание с α -нафтиламином:



Окраска развивается в течение 15 мин. Колориметрируют полученный раствор при $\lambda = 460 \div 500$ нм (зеленый светофильтр) против контрольного раствора. Расчет ведут по калибровочному графику, построенному по NaNO_2 (х. ч.).

Для проведения исследований готовят водную вытяжку продукта. При наличии белков их осаждают, затем к прозрачному раствору добавляют реактив Грисса и через 15 мин колориметрируют.

Приготовление реактивов. 1. 0,5 г дигидрат *n*-аминобензолсульфонокислоты растворяют в 150 см³ 12%-ного раствора CH_3COOH ;

2. 0,2 г α -нафтиламина кипятят с 20 см³ дистиллированной воды, фильтруют и добавляют 180 см³ 12%-ного раствора CH_3COOH .

Перед исследованием оба раствора смешивают в равных количествах и получают реактив Грисса.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕСТИЦИДОВ

В настоящее время в сельском хозяйстве широко используются различные пестициды, которые, загрязняя окружающую среду, накапливаются в растительном сырье, жировой и мышечной тканях сельскохозяйственных животных, попадают в пищевые продукты и могут служить причиной хронических отравлений.

В нашей стране разрешено применение более 200 ядохимикатов (фунгициды, гербициды, инсектициды и др.), для которых Министерством здравоохранения СССР утверждены допустимые

в пищевых продуктах остаточные количества и методы определения. Нормы учитывают кумулятивные свойства этих веществ, т. е. способность накапливаться в организме человека и по достижении определенного количества оказывать токсическое действие.

Каждая партия сельскохозяйственного сырья, сдаваемая колхозами и совхозами на переработку, должна сопровождаться сертификатом установленной формы с указанием вида пестицида, которым обрабатывалась культура, и даты последней обработки. Без сертификата сырье не подлежит приемке. Контроль сельскохозяйственного сырья на остаточные количества пестицидов должен проводиться периодически в зависимости от продолжительности сезона переработки плодовоовощного сырья: от 5 до 15 дней — не менее одного раза; от 15 до 30 дней — не менее двух раз; свыше 30 дней — не менее трех раз, а в сырье, идущем на изготовление продуктов для детского питания, — не менее одного раза в неделю для каждого вида сырья и поставщика.

Контроль готовой продукции на остаточные количества пестицидов осуществляется выборочно один раз в сутки для каждого наименования консервов детского питания, а для остальных консервов — не менее двух раз за сезон. При использовании отходов консервного производства на корм скоту необходимо проверять остаточные количества тех пестицидов, которыми обрабатывалось сырье при выращивании.

Результаты анализов фиксируются в журнале (форма К-19), который хранится в лаборатории не менее одного года, а затем сдается в архив.

Проба для анализа должна быть подготовлена из «преднамеренной» выборки (см. главу II). Если сырье доставлено без тары, навалом в одной транспортной единице (автомашина, железнодорожный вагон, баржа), то выборки отбирают от каждой транспортной единицы «методом конверта» из 4 угловых точек и центра площади насыпного слоя.

Количество слоев, из которых отбираются отдельные выборки, зависит от вида транспорта и его вместимости: из автомашин из одного слоя отбирают 5 выборок, из железнодорожного вагона с массой сырья до 20 т — из двух слоев, а свыше 20 т — из трех; из баржи — из четырех слоев.

Если сырье доставлено на переработку в таре (ящики, корзины, контейнеры), то выборки берут из разных мест партии: при наличии в партии 20 упаковок 3 единицы; от 20 до 50 штук — 5 единиц; свыше 50 штук — 5 единиц и дополнительно по 1 единице на каждые последующие 50 упаковок в партии.

Из отобранных единиц составляют объединенные выборки, различные по массе: корнеплоды (картофель, свекла, морковь и др.) — 20—30 кг; баклажаны, перец, томаты, огурцы — 15—

20; семечковые плоды — 10—15; косточковые плоды и виноград — 5—8; ягоды — 4—5 кг.

Объединенная выборка рассыпается тонким слоем на ровной поверхности и методом «конверта» отбирается проба для испытаний. При этом масса пробы должна составить 20—25% массы объединенной выборки. Вошедшие в состав проб корнеплоды, баклажаны, лук и другие овощи, загрязненные землей, подвергают мойке, перед которой удаляют несъедобные части растений. Плоды и ягоды мойке не подвергают. Чистые овощи, плоды и ягоды перебирают: у капусты удаляют загрязненные верхние листья, у косточковых плодов — косточки, у семечковых — семенную камеру с семенами, у ягод — чашелистики, а у плодов — плодоножки, у винограда — гребни, а у стручковых овощей — стручки.

Подготовленные таким образом плоды и овощи измельчают с помощью гомогенизатора, терки, мясорубки, ступки или ножиц.

Как правило, к исследованию поступивших в лабораторию образцов приступают немедленно. До получения результатов часть образца помещают в холодильник, но не более чем на 3 сут со времени отбора. Время хранения зависит от природы пестицида: хлорорганические пестициды более стойки, чем фосфорорганические.

Из отобранных проб приготавливают экстракты, которые могут храниться в холодильнике при температуре $+2 \div +4$ °C 5 сут при наличии фосфорсодержащих пестицидов и 10 сут при содержании хлорорганических пестицидов.

При поступлении на предприятие сырья, содержащего повышенные по сравнению с допустимыми количества пестицидов, прием сырья из данного хозяйства должен быть прекращен. Следует помнить, что после приемки сырья ответственность за безвредность выпускаемой продукции несут руководитель предприятия и заведующий производственной лабораторией.

Результаты испытаний готовой продукции, за исключением консервов для детского питания, считают удовлетворительными, если содержание пестицидов не превышает допустимых остаточных количеств (ДОК) для сырья, из которого изготовлен продукт. В противном случае контролю должен быть подвергнут весь вспомогательный материал (сахар, масло, соль, молоко, мука и др.) на содержание обнаруженных пестицидов.

Консервы для детского питания, содержащие остаточные количества пестицидов, реализации не подлежат.

При обнаружении в поступившей партии плодоовощного сырья остаточных количеств в пределах ДОК рекомендуется проводить дополнительную специальную обработку с целью удаления или снижения дозы остатков ядохимикатов, а именно: мойку сырья раствором HCl (1 г/дм³) с последующим тща-

тельным душеванием в случае загрязненности сырья дитиокарбаматом, кельтаном, трихлорметафосом, сайфосом, рогором; мойку сырья раствором NaOH (5 г/дм³) с последующим тщательным душеванием в случае загрязненности сырья антио, гардоной, фталофосом, севином, ДДВФ;

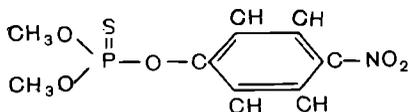
очистку от кожеры при изготовлении консервов, если это не противоречит технологической инструкции;

при загрязнении сырья другими группами ядохимикатов производится тщательная мойка водой, нагретой до 40—50 °С.

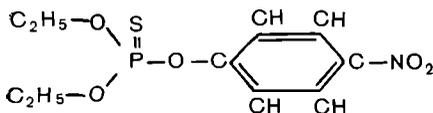
При определении пестицидов применяются фотометрические, полярографические и хроматографические методы. Определение состоит из нескольких операций: извлечение пестицидов из анализируемой пробы, очистка экстракта, качественное обнаружение и количественное определение.

Подробно методы определения различных пестицидов даны в специальных руководствах. В данном разделе книги рассмотрены методы анализа фосфорорганических (метафос, тиофос и др.) и хлорорганических (ДДТ, гексахлоран и др.) пестицидов.

Метафос и тиофос. Оба пестицида являются производными нитрофенилтиофосфата и различаются лишь радикалами в сложноэфирной группе:



диметилнитрофенилтиофосфат (метафос)



диэтилнитрофенилтиофосфат (тиофос)

Их определение основано на экстракции диэтиловым эфиром с последующим щелочным гидролизом и фотометрическим определением в виде *n*-нитрофенолята.

Для анализа берут 150—200 г измельченного пищевого продукта или сырья, экстрагируют в делительной воронке эфиром в течение 1 ч, а затем приливают 25 см³ 0,5%-ного NaOH и в течение 3—5 мин энергично взбалтывают. После разделения жидкостей водный слой сливают, а эфирный экстракт повторно промывают 0,5%-ным раствором NaOH до его полного обесцвечивания.

К оставшемуся в делительной воронке эфирному экстракту для обесцвечивания добавляют 7—10 г безводного Na₂SO₄, несколько раз взбалтывают и оставляют на 5—10 мин, после

чего количественно переносят в колбу для гидролиза и осторожно выпаривают на водяной бане эфир досуха. К сухому остатку прибавляют 4—5 см³ раствора Н₂О₂ (300 г/дм³) и кипятят с обратным холодильником до обесцвечивания жидкости. После охлаждения к содержимому колбы по каплям приливают 2 см³ раствора NaOH (200 г/дм³) и вновь осторожно нагревают в течение 20 мин с обратным холодильником. В присутствии тиофоса или метафоса раствор окрашивается в желтый цвет.

После очередного охлаждения в жидкость для осветления вносят частями солевую кристаллическую смесь (45 г NaCl + 5 г Na₂CO₃) до момента выпадения ее в осадок. После этого жидкость взбалтывают и фильтруют через стеклянный фильтр № 1. Фильтрат промывают дистиллированной водой, доводят объем до 10 см³ и фотометрируют в кювете толщиной 10 мм при λ = 400 нм (синий светофильтр).

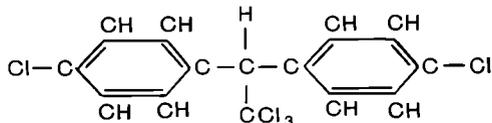
По калибровочному графику, построенному для стандартного раствора *n*-нитрофенола, находят содержание пестицида X_п (в мг/100 г) по формуле

$$X_{п} = 1000GV_1/mV_2, \quad (78)$$

где *G* — масса вещества в анализируемом объеме экстракта пробы, мг; *V*₁ — объем экстракта всей пробы, см³; *V*₂ — объем экстракта для анализа, см³; *m* — масса пробы продукта, г.

Коэффициент пересчета *n*-нитрофенола на метафос — 1,89, на тиофос — 2,80.

ДДТ. Этот пестицид является хлорпроизводным бензола и имеет следующую структурную формулу:



Определение ДДТ можно производить фотометрическим и хроматографическим методами.

Фотометрический метод основан на получении тетранитропроизводного, которое окрашивается при добавлении спиртового раствора щелочи в синий цвет, и последующем фотометрировании.

В процессе анализа 20—30 г измельченного сырья помещают в коническую колбу, заливают петролейным эфиром (можно *n*-гексаном или четыреххлористым углеродом) и оставляют на 18—20 ч. По истечении указанного срока содержимое колбы фильтруют через слой безводного Na₂SO₄. Затем раствор переносят в делительную воронку, добавляют 5 см³ раствора

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в H_2SO_4 (10 г безводного Na_2SO_4 растворяют в $100 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $d=1840 \text{ кг/м}^3$) и в течение 5 мин осторожно взбалтывают. Такую очистку повторяют несколько раз — до получения бесцветного раствора.

Экстракты ягод, перцев, баклажанов, томатов и других овощей можно очищать концентрированной H_2SO_4 .

Очищенный экстракт переносят в перегонную колбу и отгоняют растворитель, после чего вносят 1—2 фарфоровых камешка и удаляют последние капли растворителя потоком воздуха. После охлаждения колбы добавляют еще 4 см^3 нитрующей смеси, предварительно охлажденной, так как при окислении остатков органических веществ может повыситься температура и начаться распад ДДТ, что обнаруживается лишь на последнем этапе анализа по появлению нехарактерной оранжевой окраски.

Нитрование проводят на кипящей водяной бане в течение 45 мин, если используется нитрующая смесь из азотной ($d=1430\div 1510 \text{ кг/м}^3$) и серной ($d=1840 \text{ кг/м}^3$) кислот в соотношении 1:1. Если же используется смесь, состоящая из раствора нитрата калия в концентрированной серной кислоте (2 г KNO_3 в $20\text{—}30 \text{ см}^3$ концентрированной H_2SO_4), то процесс занимает 20 мин.

По окончании нитрования раствор переносят в делительную воронку, в которой находится 25 см^3 охлажденной воды. Такой же водой трижды ополаскивают колбу, в которой шло нитрование, сливая воду в делительную воронку. После этого проводят экстрагирование нитропродуктов тремя порциями диэтилового эфира по 10 см^3 . Первый раз экстрагируют 10 мин, последующие — по 3 мин. Экстракт взбалтывают несколько раз с 5 см^3 раствора NaOH (50 г/дм^3) до получения бесцветного водного слоя. Быстро отделив водный слой, экстракт фильтруют через слой безводного Na_2SO_4 и переносят в коническую колбу вместимостью $50\text{—}100 \text{ см}^3$. Туда же сливают эфир, которым 2—3 раза ополаскивают делительную воронку. Затем эфир отгоняют, а сухой остаток сушат при $80\text{—}100^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу в течение 30 мин. После этого сухой остаток растворяют в 5 см^3 бензола и добавляют 2 см^3 спиртового раствора KOH (5 г KOH на 100 см^3 абсолютированного этилового спирта). Точно через 5 мин раствор фотометрируют в кювете толщиной 10 мм при $\lambda=520\div 550 \text{ нм}$ (желтый светофильтр). Голубая окраска раствора устойчива в течение 10—15 мин.

Содержание ДДТ в анализируемой пробе находят по калибровочному графику, который строят, используя стандартные растворы ДДТ в точном соответствии с ходом описанных выше стадий определения. Расчет проводят по формуле (78). В качестве стандартного берут раствор 10 мг ДДТ в 100 см^3 четыреххлористого углерода.

При определении пестицидов хроматографические методы,

особенно газовая хроматография, обладают рядом преимуществ перед фотометрическими способами. Хроматографическая методика является универсальной, поскольку на колонках за один опыт можно разделить большое количество соединений, причем каждое соединение дает пик с характерным для него расположением, позволяющим получить информацию о природе пестицида и его количестве в продукте.

При хроматографическом анализе используется та же методика экстрагирования остатков пестицидов из сырья и продуктов, что и при фотометрическом анализе.

Разделение пестицидов проводят на газовом хроматографе с помощью стеклянной колонки длиной 150 см и диаметром 2 мм, заполненной неподвижной фазой 5%-ного SE-30, нанесенной на хромосорб W=AM (80—100 меш). Температура инжектора 250 °С, детектора — 250 °С, колонки — 185 °С. При определении в качестве газа-носителя используется азот особой чистоты, скорость его должна быть 35—37 см³/с.

Количественное определение пестицидов проводят путем сопоставления площади пиков, полученных при исследовании анализируемого продукта и рабочего стандартного раствора. Массовую долю пестицида в исследуемом продукте $X_{\text{пес}}$ (в мг/100 г) рассчитывают по формуле

$$X_{\text{пес}} = CS_2 V_2 / (S_1 V_1 m),$$

где C — массовая концентрация рабочего стандартного раствора пестицида, мкг/мм³; S_2 — площадь пика в анализируемой пробе, мм²; S_1 — площадь пика стандартного рабочего раствора пестицида с концентрацией, близкой к анализируемой пробе, мм²; V_1 — объем анализируемого экстракта пестицида, внесенный в колонку, мм³; V_2 — объем рабочего стандартного раствора пестицида, внесенного в колонку газового хроматографа, мм³; m — масса навески продукта, г.

Широко используется тонкослойная хроматография, когда на хроматографическую пластину «Silufol» в нескольких точках наносят микропипеткой по 0,01 см³ экстракта анализируемого продукта. Рядом наносят 0,2—0,4 см³ пестицидного препарата в виде стандартного раствора. Пятна подсушивают на воздухе и пластины помещают в хроматографическую камеру с растворителем н-гексаном. Растворитель (50—80 см³) заливают в камеру за 1—2 ч до анализа. Край пластинок должен быть погружен в растворитель не более чем на 0,5 см. После того как фронт растворителя продвинется на 10 см (примерно через 40—50 мин), пластину вынимают из камеры и подсушивают в вытяжном шкафу для испарения растворителя. Затем пластину опрыскивают проявляющим раствором и облучают ультрафиолетовым светом в течение 10—15 мин. При наличии хлорорганических пестицидов на пластине появляются пятна серо-черного цвета. Идентификацию пестицидов проводят по величине R_f и путем сравнения с пятнами стандартных растворов.

Приведем величины R_f хлорорганических пестицидов.

Гексахлорбензол	0,90	α -ГХЦГ	0,43
Альдрин	0,83	p -ГХЦГ	0,34
ДДЭ	0,78	ДДТ	0,30
Гептахлор	0,76	Дильдрин	0,17
2,4-ДДТ	0,67	Метоксихлор	0,15
4,4-ДДТ	0,61	Кельтан	0,05
Пертон	0,53	Тедиан	0,03

Количественное определение проводят путем сравнения размера пятна пробы с размером пятна стандартного раствора при этом на хроматографические пластины наносят строго определенные количества стандартного раствора. Содержание пестицида X_n рассчитывают по формуле

$$X_n = 1000m_n \cdot V_1 / (1000m \cdot V_2), \quad (79)$$

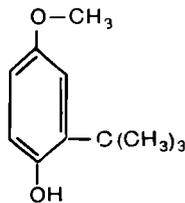
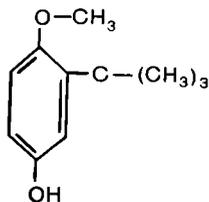
где m_n — масса определяемого пестицида, найденного путем визуального сравнения со стандартным раствором, мкг; V_1 — объем полученного экстракта пестицида из продукта, см³; m — масса навески продукта, г; V_2 — объем нанесенного на пластину экстракта, см³.

Приготовление реактива. Проявляющий реактив — 0,5 г $AgNO_3$ растворяют в 5 см³ дистиллированной воды, прибавляют 5 см³ аммиака ($d=900$ кг/м³) и ацетоном доводят объем раствора до 100 см³. Реактив готовят в день употребления. Ионы серебра проявляющего раствора в присутствии пестицидов и под действием ультрафиолетового света восстанавливаются до металлического серебра серо-черного цвета.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНТИОКСИДАНТОВ

В СССР разрешены для употребления в технологии хранения и переработки растительного и животного сырья всего несколько синтетических антиоксидантов.

Бутилгидрооксианизол (БОА). Товарный препарат БОА состоит из смеси двух изомеров: 2-трет-бутил-4-метоксифенола (*a*) и 3-трет-бутил-4-метоксифенола (*b*), которые растворимы в жирах и нерастворимы в воде:



БОА стоек к действию высоких температур, не придает постороннего вкуса и запаха, а также не меняет цвета пищевых продуктов. Антиокислительное действие этого препарата про-

является в количестве 20—200 мг/кг. Эффективность действия БОА усиливают лимонная кислота, метионин, лецитин и другие вещества, действующие как синергисты.

Метод обнаружения этого антиоксиданта в пищевых продуктах основан на экстракции его 72%-ным этиловым спиртом и на последующей цветной реакции с 2,6-дихлорхинонхлоримидом и фотометрировании экстракта.

В ходе анализа навеску жира массой 5 г помещают в делительную воронку вместимостью 250 см³, добавляют 25 см³ петролейного эфира, 15 см³ 72%-ного этилового спирта и проводят экстракцию, интенсивно взбалтывая содержимое в течение 3 мин. После расслаивания эмульсии нижний слой сливают в мерную колбу вместимостью 100 см³. Затем еще дважды повторяют экстракцию этиловым спиртом, после чего все экстракты объединяют в колбе вместимостью 100 см³ и доводят 72%-ным спиртом до метки. Содержимое колбы тщательно перемешивают и фильтруют через плотный двойной фильтр.

Затем берут аликвоту 0,5—12 см³ фильтрата и помещают в мерную колбу вместимостью 25 см³ с притертой пробкой, доводят объем до 12 см³ раствором 72%-ного этилового спирта, добавляют 2 см³ свежеприготовленного 0,01%-ного раствора 2,6-дихлорхинонхлоримида в 96%-ном этиловом спирте и перемешивают. Затем вносят еще 2 см³ 2%-ного водного раствора буры (Na₂B₄O₇·10H₂O), снова перемешивают, доводят до метки спиртом, выдерживают в темноте 15 мин и фотометрируют на спектрофотометре при λ=615 нм в кювете толщиной 1 см относительно 72%-ного раствора этилового спирта.

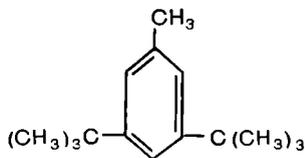
Параллельно проводят контрольный опыт. Оптическую плотность экстракта контрольного опыта вычитают из оптической плотности экстракта основного опыта. Содержание БОА X_{БОА} (в мг/100 г) рассчитывают по формуле

$$X_{\text{БОА}} = 100 \cdot 100C / (5V), \quad (80)$$

где 100 — вместимость мерной колбы, в которой объединяют спиртовые экстракты, см³; C — концентрация БОА в 25 см³ окрашенного раствора, найденная по калибровочному графику, мг; V — количество раствора БОА в 72%-ном этиловом спирте, взятое для проведения цветной реакции, см³; 5 — масса навески жира, г.

Калибровочный график строят следующим образом. Берут навеску кристаллического БОА массой 0,04 г, переносят ее 96%-ным этиловым спиртом в мерную колбу вместимостью 200 см³ и после полного растворения антиоксиданта доводят объем спиртом до метки. Полученный раствор содержит 0,2 мг БОА в 1 см³ спирта и служит исходным для приготовления серии стандартных растворов при построении калибровочного графика. В данном случае рекомендуется использовать колбы вместимостью 25 см³ с притертыми пробками, а кювету — толщиной 1 см.

Бутилокситолуол (БОТ). Препарат, называемый иногда ионолом, динаксом, является производным фенола — 2,6-дитретичный-бутил-р-крезол.



БОТ хорошо растворим в жирах, ограниченно — в метиловом спирте и нерастворим в воде. Имеет слабый характерный аромат. По своим антиокислительным свойствам аналогичен БОА. Максимально разрешенные дозы бутилокситолуола для растительных масел и жиров составляют 0,01—0,02%, а для эфирных масел — 0,1%.

Метод обнаружения бутилокситолуола основан на выделении его из жира отгонкой перегретым паром и последующей цветной реакции дистиллята с FeCl_3 и α, α -дипиридилем. Красная окраска полученного раствора обусловлена образованием иона $[\text{Fe} - (\text{дипиридил})_3]^{2+}$

В ходе анализа берут навеску жира массой 5 г, помещают в дистилляционную колбу и нагревают в присутствии воды, что дает возможность избежать образования акролеина. Последний может мешать реакции с α, α -дипиридилем. Перед дистилляцией в колбу добавляют соль (NaCl или CaCl_2), что способствует повышению температуры отгонки и удержанию в дистилляционной колбе некоторого количества воды, предохраняющей жир от разложения.

В качестве приемника при перегонке используется мерный цилиндр или колба с притертой пробкой вместимостью 250 см³. Скорость дистилляции должна быть такой, чтобы за 30 ± 5 мин отгонялось примерно 125 см³ дистиллята. Отгонку прекращают после того, как в приемнике соберется 125 см³ дистиллята. После этого парообразователь и сосуд для отгонки разъединяют, муфту холодильника освобождают от воды, а холодильник промывают 6 порциями по 10 см³ 96%-ного этилового спирта при температуре 70 °С.

Полученную жидкость охлаждают до комнатной температуры, закрывают пробкой, доводят объем до 250 см³ 96%-ным этиловым спиртом и тщательно перемешивают.

Далее в колбу с притертой пробкой вносят аликвотную часть дистиллята и доводят объем 50%-ным этиловым спиртом до 8 см³. В другую колбу (контрольный опыт) вносят 8 см³ 50%-ного этилового спирта. Затем в обе колбы приливают по 2 см³ раствора α, α -дипиридила, перемешивают и добавляют по 2 см³ раствора FeCl_3 , вновь перемешивают и ставят колбы в тем-

ное место. Через 30 мин в каждую колбу вносят по 5 см³ н-бутилового спирта, перемешивают и ставят колбы снова в темное место.

Спустя 35 мин после добавления FeCl₃ смесь фотометрируют при λ = 515 нм в кювете толщиной 1 см относительно контрольного раствора.

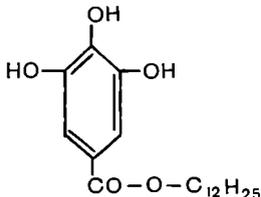
Определив оптическую плотность раствора, по калибровочному графику находят концентрацию антиоксиданта. Содержания БОТ (в мг/100 г) рассчитывают по формуле

$$X_{\text{БОТ}} = 250 \cdot 100C / (5V), \quad (81)$$

где 250 — объем дистиллята со спиртом, использованный для промывки, см³; C — концентрация бутилоксилолула в 17 см³ окрашенного раствора, мг; V — количество раствора антиоксиданта, взятое для проведения цветной реакции, см³; 5 — масса навески жира, г.

Для построения калибровочного графика навеску кристаллического БОТ массой 0,04 г переносят 96%-ным этиловым спиртом в мерную колбу вместимостью 200 см³ и после его растворения доводят спиртом до метки. Полученный раствор служит исходным для приготовления серии стандартных растворов при построении калибровочного графика.

Додецилгаллат (ДДГ). Из синтетических производных галловой кислоты в СССР разрешен к употреблению в пищевой промышленности только нормальный дилауриловый эфир 3,4,5-триоксибензойной кислоты (ДДГ):



Антиоксидант достаточно хорошо растворим в жирах, этиловом спирте и нерастворим в воде. Его применение ограничено из-за горьковатого вкуса, а также из-за того, что он изменяет цвет пищевых продуктов в присутствии ионов железа. Максимальная доза додецилгаллата для жиров и растительных масел 0,01—0,02%, а для эфирных масел — 0,1%.

Метод анализа ДДГ основан на экстракции его метиловым спиртом и последующей цветной реакцией со смешанной солью (NH₄)₂SO₄ и FeSO₄.

В процессе анализа берут навеску жира массой 5 г и переносят в делительную воронку, где его расплавляют в горячей воде. Туда же добавляют 25 см³ 95%-ного метилового спирта и проводят энергичное экстрагирование в течение 1 мин. Затем воронку помещают в водяную баню при температуре 40—45°C

примерно на 15 мин. После расслоения эмульсии верхний слой сливают в мерную колбу вместимостью 50 см³. Жир повторно экстрагируют 20 см³ 95%-ного метилового спирта и вновь сливают верхний слой в мерную колбу. Затем содержимое колбы доводят до метки метиловым спиртом, добавляют 1 г СаСО₃ и взбалтывают в течение 30 с, после чего фильтруют через плотный бумажный фильтр и отбрасывают первые 5 см³ фильтрата. Если фильтрат мутный, можно добавить еще немного СаСО₃.

Далее берут 10 см³ фильтрата, добавляют 1 см³ ацетона, 10 мг соли Мора и все взбалтывают в течение 1 мин. Спустя 30 мин измеряют оптическую плотность окрашенного раствора при длине $\lambda = 580$ нм в кювете толщиной 1 см.

Содержимое ДДГ $X_{\text{ДДГ}}$ (в мг/100 г) рассчитывают по формуле

$$X_{\text{ДДГ}} = 50 \cdot 100DK / (10m), \quad (82)$$

где D — оптическая плотность окрашенного раствора; K — коэффициент пересчета на додецилгаллат, равный 0,952; 50 — объем метанольного экстракта, см³; m — масса навески жира, г; 10 — объем экстракта, взятый для проведения цветной реакции, см³.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Радиоактивные вещества (радионуклиды) могут попасть в пищевые продукты двумя путями: либо во время радиоактивного воздействия и попадания радиоизотопов в продукты, хранящиеся на складах, в магазинах и в личных запасах населения; либо при выращивании и сборе на территории радиоактивного следа (зерно, овощи, фрукты, мясо, молоко). Наиболее интенсивно загрязняются радионуклидами те овощи, которые произрастают над почвой — зелень, огурцы, помидоры, баклажаны, перец, капуста. Корнеплоды, находящиеся в почве, загрязняются меньше. Наибольшую опасность для здоровья представляет молоко от коров, выпасаемых на загрязненных радионуклидами пастбищах. Загрязненное молоко не должно уничтожаться — из него можно готовить продукты длительного хранения: масло, сыр или сгущенное молоко. С поверхности фруктов и овощей радиоактивная пыль удаляется при мойке и очистке (загрязнение уменьшается в 50—100 раз). Употребление мяса животных с наличием в нем радионуклидов, как показали исследования, не может создать опасных дозовых нагрузок у людей, поскольку основные изотопы, поступающие в мясо животных, — это ¹³²Te и ⁹⁹Mo, которые довольно быстро из организма выводятся. При заражении водоемов радиоактивные вещества могут попасть в организм человека по биологической цепочке «вода — водоросли — планктон — рыба — человек» или непосредственно из воды, если водоем служит для питьевого водоснабжения.

Радиометрический анализ пищи состоит из следующих этапов:

отбор проб и доставка их в лабораторию;

приготовление препаратов из проб;

измерение активности препарата и расчет удельной зараженности исследуемых продуктов.

Пробы отбирают в местах наибольшего заражения, которые определяют с помощью приборов ДП-5А, ДП-5Б, ДП-5В и др. Затем пробы нумеруют, указывая вид продукта, место взятия пробы, дату, часы и минуты заражения и взятия пробы, фамилию взявшего пробу. Отобранная проба помещается в стеклянную банку с плотно закрывающейся крышкой. Отбор проб производится следующим образом:

свежих овощей и фруктов — с поверхностного слоя тары поштучно, после чего помещается в полиэтиленовый мешок; масса пробы должна быть 0,3—0,5 кг;

сыпучих материалов, находящихся в мешках, — из поверхностного слоя непосредственно под мешковиной при помощи металлического шупа; масса пробы 0,2—0,3 кг;

сыпучих материалов из открытых буртов, мешков или ящиков — из поверхностного слоя толщиной 10 мм;

мяса, рыбы, твердых жиров и т. д. — срезанием ножом поверхностного слоя толщиной 10 мм. Срезанные слои складывают вместе зараженной стороной друг к другу, помещают в полиэтиленовый мешок или банку и маркируют; масса пробы — 0,3—0,5 кг;

жидких продуктов — при помощи ложки, причем перед отбором содержимое тары перемешивают; масса пробы 0,50 кг;

сушеные овощи, фрукты и т. д. — с поверхностного слоя. Также без предварительного перемешивания отбирают концентрированные консервированные продукты (варенье, джем, повидло, томат-пасту).

В зависимости от толщины слоя отобранного продукта, наносимого на подложку радиометра (см. главу III), различают препараты тонкослойные и толстослойные. Тонкослойный препарат должен иметь как можно меньшую толщину. Пищевые продукты чаще всего используют в качестве толстослойных препаратов. Экспериментально установлено, что для продовольственных товаров и воды толщина препарата не должна превышать 10 мм. Размеры частиц сыпучих продуктов или подлежащих измельчению должны быть как можно меньше.

В основу измерения активности препарата положена пропорциональная зависимость между частотой импульсов напряжения N , снимаемых с выхода детектора излучений, и активностью препарата a :

$$N = \eta a l / c,$$

где η — эффективность счета импульсов.

Выражение для удельной активности препарата A имеет вид

$$A = a/m = a/(Sd) = N/(\eta Sd),$$

где a — активность препарата, мКи; m — масса навески продукта, г; S — площадь слоя препарата, см²; d — толщина слоя препарата, г/см².

В качестве средней лабораторной пробы используют часть каждого из отобранных экземпляров плодов и овощей. Для исследования поверхностного зараженного слоя с них срезают кожицу, которую взвешивают и измеряют площадь. Навеска массой до 100 г высушивается в сушильном шкафу при 105—110 °С, после чего озоляется в муфельной печи при 600—700 °С.

Приступая к измерениям, определяют скорость счета фона $N_{пр}$, в качестве которого используют чистую воду. Фон определяют через каждые 2 ч, а в некоторых случаях и чаще. Затем измеряется скорость счета от исследуемого препарата $N_{пр}$. По разности между $N_{пр}$ и $N_{ф}$ находят скорость счета от препарата N_0 .

Расчет приближенного значения объемной зараженности проб $A_{об}$ (расп/мин·г) производят по формуле

$$A_{об} = K_1 N_0,$$

где K_1 — эмпирический коэффициент, который составляет для воды и других жидкостей, микрочернистых веществ, хлеба, мяса, рыбы, свежих овощей и других проб в виде кусков 60; для сахарного песка, соли крупного помола и других подобной зернистости продуктов — 40; для гороха и других проб подобной зернистости — 25; для сушеных овощей, фасоли и других крупнозернистых продуктов — 15.

Единицы определения активности препаратов часто выражают в единицах кюри (Ки). Для этого пользуются следующей формулой:

$$A = 100N_0/2,2 \cdot 10^{12} K_{эф},$$

где $K_{эф}$ — коэффициент эффективности, %; $2,2 \cdot 10^{12}$ — коэффициент пересчета эффективности, Ки.

При радиометрических измерениях особое внимание должно уделяться условиям работы. По окончании работы в лаборатории убирают рабочие места и дезактивируют приборы, посуду и инструменты. Все работы по дезактивации должны проводиться в резиновых перчатках. Используемые в процессе работы деревянные шпатели, бумажная тара, полиэтиленовые мешки и прочие предметы, не поддающиеся дезактивации, а также дезактивирующие растворы и промывные воды собирают вместе как радиоактивные отходы и захороняют одним из оговоренных способов. После дезактивации необходимо тщательно вымыть перчатки и, не снимая их, вытряхнуть вне помещения халат и головной убор, после чего снова с мылом вымыть перчатки и снять их с рук. Для радиологических работ специально выделяются помещения в лаборатории или в отдельно стоящем

здании вдали от жилых помещений. Основные требования к лабораторным помещениям и специальному оборудованию приведены в литературе [23].

Поэтому работники, осуществляющие контроль за радиоактивным заражением пищевых продуктов и сырья, должны учитывать особенности радиоизотопов: период полураспада, вид излучения, их метаболизм (скорость поглощения и выделения, способность к накоплению в организме).

Эти особенности должны приниматься во внимание и при разработке новых методов стерилизации продуктов с помощью ионизационного излучения разной активности. По мнению специалистов, консервированию этим методом принадлежит будущее.

Вопросы для самоконтроля

1. Какими методами определяют механические примеси в консервированных пищевых продуктах?
2. Какие методы определения сернистого ангидрида (диоксида серы) Вы знаете? Приведите химические реакции, сопровождающие ход анализа.
3. Охарактеризуйте методы определения сорбиновой кислоты в консервах и приведите химические реакции, сопровождающие ход анализа.
4. Какие существуют методы определения нитратов?
5. Дайте характеристику методов определения пестицидов в пищевых продуктах.
6. Как используется метод тонкослойной хроматографии в анализе остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах?
7. Охарактеризуйте методы определения синтетических антиоксидантов.
8. Охарактеризуйте методы определения радиоактивных веществ.

ТАРА И МЕТОДЫ ЕЕ КОНТРОЛЯ

Стабильность качества консервированных продуктов в определенной мере зависит от той тары, в которую они расфасованы. Наиболее распространены для фасовки консервов стеклянные и металлические банки; в последнее время находит применение тара из полимерных материалов. В соответствующих нормативно-технических документах излагаются требования к таре: она должна обеспечить надежность герметизации, не вступать в химическое взаимодействие с содержимым, не нарушать его органолептических и физико-химических показателей и быть дешевой.

Каждый из видов материалов, используемых для изготовления консервной тары, имеет перед другими свои преимущества и недостатки. В данной главе мы остановимся на основных из этих требований.

1. БАНКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ДЛЯ КОНСЕРВОВ

Для фасовки консервов используются банки двух типов: I — сборные, круглые, прямоугольные; II — цельные, круглые, фигурные (прямоугольные, овальные, эллиптические).

Для изготовления банок применяются жести листовая или рулонная холоднокатаная горячего лужения марки ГЖК, жести горячекатаная горячего лужения, жести листовая или рулонная электролитического лужения марок ЭЖК и ЭЖКД лакированная и нелакированная (или импортная), хромированная лакированная лента, алюминиевая лакированная лента.

Алюминий обладает удовлетворительными антикоррозионными свойствами и механически прочен, поэтому он довольно широко используется для производства крышек к стеклянным банкам, штампованных банок, туб и других видов специальной тары.

Качество жестяных консервных банок зависит от качества жести. При оценке качества жести проводят наружный осмотр листов, испытания пластичности, на перегиб и определение количества полуды.

От каждой партии поступающей жести наружному осмотру и обмеру подвергают 1% массы партии. При визуальном осмотре устанавливают наличие дефектов формы листа, неравномерность нанесения полуды и состояние ее поверхности (глянцевитость). Выборочно измеряют толщину листов микрометром с точностью до 0,01 мм — в четырех точках средней части листа. Толщина листов не должна выходить за пределы, оговоренные для жести данного номера. При большей толщине жести изготовленная из нее тара может подвергаться деформации, обусловить негерметичность и пр.

Испытание жести на перегиб проводят на специальном приборе, перегибая полоски под углом 90°. Полоска жести белой электролитического лужения ЭЖК должна выдерживать восьмикратный перегиб без надлома и отслоения олова.

Пластичность жести, т. е. способность ее вытягиваться без разрыва, проверяют по методу Эриксона. Для этого разрезают жечь полосками шириной 70—80 мм, смазывают техническим вазелином и пуансоном радиусом 10 мм выдавливают по три лунки на каждой полоске. Результаты испытаний для листовой жести определяют как среднее арифметическое 9, а для рулонной — 6 определений глубины лунок, при которой образуются трещины.

Глубина лунок жести ЭЖК должна соответствовать следующим нормам: жечь № 20—6,2 мм; № 22—6,5; № 25—6,7; № 28—7,0; № 32—7,5; № 36—8,0 мм.

Допускается не более одной лунки, глубина которой на 0,5 мм ниже нормы.

Содержание полуды устанавливается методом, основанным на иодометрическом определении количества олова. Из каждого контрольного листа жести специальным штампом выделяют по 10 образцов диаметром 20 мм. Затем в колбу вместимостью 100 см³ наливают 10 см³ HCl (1190 кг/м³), доводят до кипения и опускают кусочек мрамора и образцы жести. Слой олова растворяется в течение 5 мин. После того как олово растворится, в полученный раствор добавляют еще кусочек мрамора и 50 см³ охлажденной дистиллированной воды. Раствор титруют KI (0,025 моль/дм³) в присутствии крахмала.

Количество полуды X_n (в г/м²) с двух сторон листа определяют по формуле

$$X_n = 10\,000 \cdot VKCM/S, \quad (83)$$

где V — объем раствора KI, израсходованного на титрование, см³; K — поправочный коэффициент к концентрации раствора; C — молярная концентрация раствора KI, моль/дм³; M — молекулярная эквивалентная масса Sn, г/моль; S — площадь выштампованных образцов, см²; 10 000 — коэффициент перевода см² в м².

7. Классификация жести

Класс	Масса покрытия с двух сторон, г/м ²	Толщина покрытия на каждой стороне, мкм
I	16,8	1,15—1,04
II	11,2	0,77—0,70
III	5,9	0,40—0,32

В зависимости от массы наносимого олова и толщины оловянного покрытия жести электролитического лужения делится на три класса (табл. 7).

Превышение толщины и массы покрытия не является признаком брака.

При изготовлении жести электролитического лужения количество примесей в оловянном покрытии не должно превышать 0,14%, в том числе свинца не более 0,04%. Допускаются отдельные незначительные дефекты, не нарушающие целостности покрытия: матовость поверхности, неоплавленная кромка шириной 3 мм, легкие царапины, скобки, потертость, капли олова диаметром не более 1 мм, одна непролуженная точка диаметром до 1 мм для жести I класса и две непролуженные точки для жести II и III классов покрытия. Допускаются пузырьки диаметром до 1 мм, но не более трех на одном листе или на 1 м полосы, рваные края по кромкам глубиной не более 1,5 мм.

Качество лакированной жести зависит от способа подготовки ее поверхности к нанесению лака, от типа и свойств лака, технологии его нанесения и сушки. Лак должен быть безвредным, не придавать продукту постороннего привкуса, иметь высокую химическую стойкость к пищевым средам и хорошие адгезионные свойства к поверхности металла.

Внутренняя поверхность банок и крышек должна быть покрыта лаком или эмалью, причем покрытие должно быть равномерным, сплошным, без пузырьков и трещин, гладким, иметь цвет, свойственный применяемому покрытию.

На внутренней поверхности лакированных банок не допускается более трех точечных повреждений лакового покрытия, каждое площадью не более 1 мм². Не допускаются также сквозные царапины лакового покрытия, проходящие до слоя олова, алюминия или хрома, а также отслоения лаковой пленки, пятна, пузырьки на ее поверхности и незалакированные участки.

Внутреннее покрытие банок и крышек должно быть стойким при стерилизации в модельных средах (их состав приводится ниже); эти среды после проведения испытаний должны оставаться светлыми, прозрачными, без мути и осадка.

Для проверки банок из белой жести горячего и электролитического лужения, алюминия и его лакированных сплавов используются водные (на дистиллированной воде) растворы

CH_3COOH (массовая доля 3%), винной кислоты (массовая доля 2%), NaCl (массовая доля 3%). Для тары из хромированной лакированной жести применяют растворы винной кислоты и NaCl , массовая доля которых соответственно 2 и 3%.

Для банок из перечисленных материалов, покрытых белковоустойчивыми эмалями и предназначенных для мясных и мясо-растительных консервов, применяется белковая жидкость, состоящая из смеси 0,05%-ной молочной кислоты, 1%-ного NaCl , 3%-ного желатина и 0,1%-ного Na_2S . Для консервов из крабов используется модельная белковая жидкость, в состав которой входит 2%-ный NaCl , 0,0005%-ный Al_2S_3 и 0,02%-ный MgHPO_4 .

Отдельно эти же банки испытывают на стойкость в растворах NaCl : массовой долей 3% — для фасовки мясных и мясо-растительных консервов и 0,5% — для консервов из крабов.

Стойкость лакового покрытия на внутренней поверхности банок устанавливают в лабораторном автоклаве при стерилизации с перечисленными модельными средами при температуре $120 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 50 мин. Банки для фасовки консервов из крабов стерилизуют при температуре $115 \pm 2^\circ\text{C}$, а для мясных консервов — в модельных средах и дистиллированной воде в течение 90 мин при температуре $120 \pm 2^\circ\text{C}$.

Если банки большого размера (свыше 2000 см^3), то испытания стойкости лакового покрытия можно производить на пластинках размером не менее 70×100 мм, вырезанных из корпуса или концов.

При стерилизации в белковой жидкости pH среды должен быть 5,8—6,3. Чтобы добиться необходимого значения pH, производят корректировку его добавлением раствора винной кислоты массовой долей 2% либо NaOH массовой долей 10%. Для тары, предназначенной для консервов из крабов, pH белковой жидкости должен составлять 7—8, что достигается добавлением раствора NaOH массовой долей 10%.

Оценку состояния покрытия внутренней поверхности банок проводят сразу же после стерилизации. Для этого модельные растворы сливают, а банки ополаскивают водой и осматривают. После стерилизации на лаковом покрытии не должно быть видимых изменений по сравнению с контрольными образцами, не подвергавшимися стерилизации. Наличие запаха и привкуса в дистиллированной воде проверяют после стерилизации и ее охлаждения до 25°C путем сравнения с исходной пробой воды.

Стойкость наружного покрытия литографированных или лакированных банок и концов проверяется в лабораторном автоклаве стерилизацией в водопроводной питьевой воде при температуре $120 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 60 мин.

Герметичность швов банок проверяют воздушно-водяным тестером в течение 10 с при различном давлении: для банок

вместимостью свыше 1000 см³ и диаметром от 100 до 153 мм — 85—95 кПа, для банок диаметром более 153 мм — 70—80 кПа. При этом банку зажимают между двумя фланцами прибора. С открытой стороны банки фланец должен иметь уплотнительную резиновую прокладку, которая герметизирует внутреннюю полость банки и штуцер, соединяющий эту полость с ресивером через гибкий шланг. Банку опускают в водяную баню так, чтобы вода полностью покрывала ее, и подают воздух. Банку считают негерметичной, если во время испытаний в воде появятся пузырьки воздуха, выделяющиеся непрерывно.

Испытание пористости лакового покрытия на внутренней стороне алюминиевых банок и крышек проводят в растворе, содержащем 200 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 100 г концентрированной HCl и 700 см³ дистиллированной воды. Банки заполняют этим раствором, а крышки погружают в него и выдерживают 30 с. Если покрытие имеет поры, то на поверхности банок и крышек образуются темные точки. По стандарту наличие темных точек недопустимо. Проверяют пористость не только новой тары, но и банок до и после стерилизации во всех перечисленных выше растворах.

Контроль внешнего вида качества поверхности швов и покрытий осуществляют визуально.

Размеры банок проверяют универсальным измерительным инструментом или специальными шаблонами с погрешностью не более 0,1 мм.

Вместимость банок устанавливают путем заполнения их дистиллированной водой. В крышке (верхней ее части) изнутри просверливают два отверстия диаметром 3—4 мм на расстоянии 5 мм друг от друга. Отверстия располагают как можно ближе к закаточному шву. Одно из отверстий служит для заполнения банки водой, второе — для выхода воздуха. Пустую банку взвешивают на технических весах с погрешностью не более $\pm 0,5$ г, затем закрывают крышкой. Через одно из отверстий в крышке банку заполняют водой температурой $20 \pm 5^\circ\text{C}$. Когда вода выступит через второе отверстие, оба отверстия закрывают пальцами. Чтобы обеспечить наиболее полное заполнение банки водой, ее вначале держат в наклонном положении, а по мере заполнения положение должно приближаться к вертикальному. С поверхности банки воду удаляют фильтровальной бумагой, после чего банку взвешивают. Допустимая погрешность для банок вместимостью до 300 см³ — не более 0,5 г, до 1000 см³ — не более 1,0, а свыше 1000 см³ — не более 2,0 г. Разность между массами наполненной и пустой банки умножают на коэффициент 1,003. Полученный результат выражают в кубических сантиметрах.

2. БАНКИ СТЕКЛЯННЫЕ

Банки стеклянные для фасовки консервированных продуктов изготавливаются следующих типов (в зависимости от способа укупорки): I — обкатной, II — обжимной, III — резьбовой. Номинальная вместимость от 100 до 10 000 см³. Стекло — бесцветное или полубелое. Допускаются слабые цветовые оттенки: зеленоватый, голубоватый, желтоватый, сероватый.

На поверхности стекла банок и в его толще не допускаются следующие пороки стекла:

свиль, осязаемая рукой или сопровождаемая внутренними напряжениями, соответствующими разности хода лучей поляриметра более 115 нм/см;

частицы закристаллизовавшегося стекла и твердые включения, вокруг которых появляются трещины при легком постукивании металлическим стержнем;

открытые и продавливаемые пузыри, а также пузыри сульфатные;

«мошка» (пузыри диаметром до 0,8 мм) в сосредоточенном виде;

непродавливаемые воздушные пузыри и инородные включения: более четырех пузырей и двух инородных включений — для банок вместимостью до 1000 см³ и шести пузырей и двух инородных включений — для банок вместимостью более 1000 см³; щербины и сколы;

сквозные просечки, прилипы стекла, режущие швы и заусенцы, стеклянные стрелки и нити на внутренней поверхности, а также просечки поверхностные и волосяные, сосредоточенные в одном месте в количествах, оговоренных стандартом;

резко выраженные складки, двойные швы, потертость; загрязнения, не удаляемые горячей водой.

Стеклянные банки должны быть устойчивы на горизонтальной поверхности.

На укупорочной поверхности и в толще стекла венчика горловины не допускаются камни, пузырьки, трещины, посечки, резко выраженные складки, наружная и внутренняя подпрессовка или острая горловина, недопрессовка венчика.

На венчике горловины банок типа III допускаются поверхностные посечки до резьбовых выступов, не выходящие на торец горловины. Нормируется отклонение от параллельности торца венчика горловины и плоскости дна в зависимости от вместимости банки. Допустимый сдвиг горловины относительно вертикальной оси корпуса банки различен для разных типов укупорки и размеров банки.

Контроль за перечисленными отклонениями от номинальных размеров обеспечивает надежную герметизацию банок и сохранность фасованных в них консервированных продуктов.

Большое значение имеют механическая прочность и термическая устойчивость стеклянной тары. Механическая прочность обеспечивается соответствующей толщиной стенок и дна. Она составляет для корпуса и плечиков банок от 1,4 до 6,0 мм в зависимости от вместимости тары и для дна — от 2,0 до 10,0 мм. Банки должны быть отожжены. В поле зрения полярископа они должны иметь равномерную окраску — фиолетового цвета или сочетание красного с красно-оранжевым и синим или фиолетовым. Не допускается оранжевая, белая, желтая и зеленая окраски, а также сочетание этих красок с голубой.

Банки должны быть термически устойчивыми в течение 10 с при перепаде температур в 40 °С и выдерживать без разрушения в течение 5 с следующее внутреннее гидростатическое давление в зависимости от вместимости банок: до 1000 см³ — 0,4 МПа, до 5000 см³ — 0,3, свыше 5000 см³ — 0,15 МПа. Они должны выдерживать испытание на сжатие: в направлении вертикальной оси в пределах 300—500 кг, а в направлении, перпендикулярном стенкам корпуса, — не менее 150 кг.

Банки должны обладать кислотостойкостью — после испытаний поверхность стекла не должна иметь признаков разбедания и помутнения. Для проверки на кислотостойкость используется раствор СН₃СООН массовой долей 10%. Его проводят на осколках разбитых банок, которые тщательно промывают водой из крана. Для этого образцы погружают в сосуд с раствором СН₃СООН и выдерживают в термостате при температуре 40 °С в течение 24 ч.

Полная вместимость банок устанавливается при помощи мерных цилиндров или по массе вмещающейся воды температурой 20 °С, принимая, что 1 г воды занимает объем 1 см³.

Контроль за внешним видом, цветом, качеством стекла и выработки банок осуществляют визуально. Цветные оттенки стекла можно сравнивать со специальными эталонами.

Форму и размеры банок проверяют специальными калибрами.

Прочность поверхностных пузырей проверяют надавливанием на них стальным стержнем диаметром 3—4 мм и длиной 300—400 мм, имеющим закругленный конец диаметром 1,0—1,5 мм.

Толщину стенок измеряют индикатором электромагнитным или оптическими стенкомерами.

При испытаниях на механическую прочность используются специальные приспособления, которые обеспечивают давление, достаточное для разрушения образцов, фиксацию показаний усилий при испытании и достаточную стабильность силоизмерительной системы ($\pm 2\%$ от величины измеряемой силы). Банки считают выдержавшими испытание, если они не разрушались при нагрузках, оговоренных правилами испытаний.

Качество отжига банок и количество свиля контролируют поляриметром или полярископом-поляриметром.

Проверку стеклянной тары на термическую устойчивость проводят при перепадах температур, имитирующих условия ее эксплуатации. При этом начальная температура нагрева соответствует 100 °С. Образцы банок выбираются те, которые не подвергались другим испытаниям. Причем их испытывают только один раз.

Банки до начала испытаний выдерживают не менее 30 мин в помещении при температуре не ниже 18 °С, после чего помещают в кассеты так, чтобы они свободно перемещались, и ставят в сушильный шкаф не менее чем на 30 мин. Температурный режим в сушильном шкафу устанавливают в соответствии с техническими требованиями на испытываемую тару. После этого кассеты с образцами помещают в резервуар с водой температурой 20 ± 1 °С, где выдерживают 1 мин.

При испытании на термическую устойчивость образцы не должны растрескиваться, в чем убеждаются визуально.

Количество тары X_T (в %), выдержавшей испытания, подсчитывается по формуле

$$X_T = 100 \cdot A / A_1, \quad (84)$$

где A , A_1 — количество единиц тары, соответственно выдержавшей и подвергшейся испытанию, шт.

3. ПОЛИМЕРНАЯ ТАРА

Широко используемая в настоящее время в консервной промышленности стеклянная и жестяная тара постепенно уступает место более экономичным, легким и удобным прогрессивным материалам на основе полимеров и их сочетаний с алюминиевой фольгой, бумагой, картоном. Однако использование полимерных материалов и тары из них имеет ряд особенностей.

Длительное воздействие высокой температуры, повышенное давление внутри упаковки, ускоренное старение под действием кислорода и агрессивных пищевых сред — все это предъявляет жесткие требования к упаковочному материалу и отдельным элементам упаковки.

Для упаковки стерилизуемых продуктов наиболее часто используют комбинированные пленочные материалы на основе полимерных пленок и алюминиевой фольги. Масса такой упаковки в среднем в 400 раз меньше, чем стеклянной, в 20 раз меньше жестяной и в 6 раз меньше алюминиевой такой же вместимости. Толщина алюминиевой фольги, обеспечивающей полную непроницаемость для газов, паров, влаги, запаха и света, а также сохранность продукта на уровне жестяных банок, должна достигать 20—30 мкм. Однако толстая фольга (более 20 мкм) приводит к разрушению полимерного материала при

транспортировании вследствие ее излома. В состав различных пленок для стерилизуемых продуктов вводят фольгу толщиной от 9 до 25 мкм.

Большое значение имеет режим герметизации пакетов. Чаще всего ее осуществляют путем сваривания специальным ножом. Температура сварки — 170—200 °С, продолжительность 0,5 с. Стабильную прочность сварного шва проверяют путем стерилизации наполненных водой пакетов в автоклаве с водой при избыточном давлении $(0,9 \div 1,5) \cdot 10^5$ н/м² в течение 1 ч. Иногда применяют опрессовывание, т. е. измеряют минимальное давление воздуха, подаваемое внутрь пакета и вызывающее нарушение его герметичности. Для этого в одну из стенок пакета вводят специальный патрубок, который герметично крепится изнутри с помощью шайбы с резиновой прокладкой. Термической сваркой герметизируется открытая сторона пакета и через патрубок внутрь подают воздух, постепенно повышая давление. При этом тщательно следят по манометру и фиксируют давление, при котором произошла разгерметизация швов. Такое испытание может проводиться на воздухе, но для более точного определения момента нарушения герметичности — при погружении пакета в воду. Этот способ дает возможность довольно просто определить и температурную зависимость прочности сварных швов, для чего используют воду, нагретую до 40, 60, 80 °С.

Герметичность пустых пакетов может быть проверена также на специальном воздушном тестере.

Переход к производству ламинированных многослойных материалов на основе алюминиевой фольги дает возможность получить значительный экономический эффект при замене стеклотары.

Ламистер — ламинированный стерилизуемый материал — представляет собой металлополимерную систему, состоящую из алюминиевой фольги толщиной 70—100 мкм, ламинированной с наружной стороны, и полипропилена толщиной 50 мкм, предохраняющего продукт от контакта с металлом. Нейтральность полипропилена к пищевым продуктам гарантирует длительное хранение консервов, особенно рыбных, без существенных изменений их качества.

Ламистер выдерживает штамповку и стерилизацию. По сравнению с выпускаемой ныне алюминиевой лентой на изготовление равного количества консервных банок из ламистера будет расходоваться в 3 раза меньше металла.

4. УПЛОТНЯЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Для достижения герметического соединения корпуса с дном и крышкой жестяной банки применяют уплотняющие материалы — тонкие пленки водно-аммиачной пасты и резиновые кольца. При этом водно-аммиачная паста не должна содержать

вредных примесей. Она представляет собой вязкую жидкость с массовой долей аммиака 1%. Паста должна хорошо растекаться по поверхности жести и прилипать к ней. Вязкость ее по вискозиметру Светлова должна быть не менее 60 с. Консистенция и состав пасты однородные, ярко окрашенные безвредной пищевой краской.

Плотный остаток пасты составляет 40—49%; его количество определяют высушиванием 3—5 г навески при 105 °С до постоянной массы. Высушенная паста на жести должна быть прочно связана с ней и, не изменяясь, должна выдерживать в течение 2 ч температуру 120 °С. Она должна быть стойкой в течение длительного срока хранения консервов.

Резиновые кольца для жестяных консервных банок изготовляют из каучука без вулканизации. В составе материалов, используемых для их изготовления, не допускается вредных примесей. Кольца должны быть эластичными, относительное их удлинение при растяжении должно составлять не менее 40% первоначальной длины. Они должны обладать достаточной пластичностью и не разрываться при сплющивании при температуре 70—100 °С. При нагревании до 120 °С в течение 30 мин с последующим охлаждением на воздухе форма их сечения и другие свойства не должны изменяться. Кольца не должны растворяться в жире; при кипячении в течение 30 мин растворы кислот, сахара или поваренной соли не должны приобретать их запах, вкус или изменять цвет.

Резиновые кольца для крышек изготавливают из викелей (резиновых труб) без вредных примесей.

Кольца должны свободно входить в завиток фланца крышек и располагаться в них без складок и выпучивания. По окончании стерилизации и после выдержки в термостате при температуре 70 °С в течение 3 сут кольца должны оставаться эластичными и упругими. Они должны быть стойкими к воздействию кислот и жиров. Стойкость к воздействию агрессивных сред устанавливают, помещая их на 1 ч в кипящий раствор CH_3COOH массовой долей 60%. Объем раствора определяют из расчета 300 см³ на два кольца. Сопротивление колец на разрыв — не менее 0,1 кгс/мм², остаточное удлинение — не более 3%.

Чтобы предохранить металлическую тару от коррозии, а содержимое банок от солей олова и других продуктов коррозии, ее покрывают пищевыми лаками. Для этой цели используются лаки, разрешенные Министерством здравоохранения СССР.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте характеристику методов оценки качества стеклянной тары.
2. Каковы принципы оценки качества жести и металлической тары?
3. Какие виды полимерной тары используют для упаковки консервов?

ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА КОНСЕРВИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ И ОБЪЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ ЦВЕТА, АРОМАТА, КОНСИСТЕНЦИИ

1. ОРГАНЫ ЧУВСТВ, ПРИНИМАЮЩИЕ УЧАСТИЕ В ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ

Органолептический метод является одним из основных методов определения показателей качества пищевых продуктов, при котором органы чувств человека выдают информацию о получении соответствующих ощущений. Значения показателей качества находят путем анализа полученных ощущений на основе имеющегося опыта и с учетом единых методик. Поэтому точность и достоверность таких показателей в первую очередь зависят от наличия единого методического подхода к анализу, от квалификации, навыков и способностей лиц, проводящих органолептическую оценку.

Органолептическим называют этот метод от сочетания двух греческих слов: «organon» — орган, инструмент и «lambano» — ловить, расценивать, чувствовать.

Из всех методов оценки качества продовольственных товаров органолептический является древнейшим. На раннем этапе развития наших знаний качество разнообразнейших изделий и продуктов оценивалось исключительно органолептическим методом, где вся информация поступает от органов чувств — зрения, вкуса, осязания, обоняния и слуха. По мере развития науки и техники при оценке качества продукции все шире использовались физические, химические и биохимические методы, однако органолептический метод не утратил своего первостепенного значения. Это объясняется тем, что при оценке качества продукции, использование которой связано с эмоциональным воздействием на потребителя, аналитические исследования не могут заменить анализа качественных показателей непосредственно нашими органами чувств.

Для проведения анализа должны быть созданы определенные условия, разработана определенная терминология и систе-

ма выражения возникающих ощущений в виде количественных показателей. Точность органолептической оценки проверяется методами вариационной статистики.

Для правильной оценки качества продуктов питания органолептическим методом каждый участник анализа должен знать рецептуру и технологию приготовления оцениваемого продукта, физиологию органов чувств, принимающих участие в органолептической оценке, и особенности восприятия вкусовых и ароматических веществ, обуславливающих органолептические свойства продукта.

Анализ ощущений начинается в органах чувств и заканчивается в коре больших полушарий головного мозга.

Каждый орган чувств восприимчив только к определенному виду раздражения. Так, орган зрения — к световым волнам, слуха — к звуковым, вкуса и обоняния — к химическим веществам. При этом начальный рецепторный отдел воспринимает определенный вид энергии и преобразует его в нервное возбуждение, которое по соответствующим путям передается нервным центрам. В коре головного мозга возбуждение проявляется в ощущении.

Органы чувств обладают тонкой чувствительностью. Наименьшая ощущаемая концентрация носит название порога ощущения. Различают порог абсолютный и относительный. Абсолютный порог характеризует минимум возбудителя, относительный (или дифференциальный) — изменение ощущения на известную минимальную величину по сравнению с предыдущей. Чем выше порог, тем ниже чувствительность, и наоборот.

Так, абсолютный порог сладости для сахарозы составляет 0,55%, фруктозы — 0,25%. Порог ощущения соленого равен 0,05% поваренной соли; для кислых продуктов — от 0,0072% (молочная кислота) до 0,0026% (соляная кислота). Очень чувствительны органы вкуса к горьким веществам: порог ощущения для теобромина составляет 0,004%, а для хинина (наиболее горькое из известных веществ) — 0,000008%.

Необходимо остановиться на специфических свойствах органов чувств. Так, раздражение одного какого-либо органа чувств может сказаться на чувствительности другого — явление индукции. Повышение чувствительности в этом случае называют сенсibilизацией. Доказано, что некоторые звуки повышают световую и цветовую чувствительность зрения, некоторые цвета — вкусовую. Сенсibilизирует вкусовые ощущения температура. При органолептической оценке это важно иметь в виду и создавать условия, сенсibilизирующие органы чувств.

Органы чувств способны к адаптации, т. е. к изменению своей чувствительности в сторону повышения или понижения. Адаптацию не следует смешивать с явлением утомления органов чувств, теряющих остроту ощущения при длительном их

раздражении. Способность к адаптации различна у разных органов.

Вкус продуктов определяют на основании вкусовых ощущений. Вкусовые возбуждения начинаются во вкусовых почках, заложённых в слизистой оболочке языка и ротовой полости. Основная масса вкусовых почек сосредоточена на кончике языка, на его боковой поверхности и в задней его половине.

Вкусовые ощущения бывают простыми (кислое, сладкое, соленое, горькое) и сложными, получаемыми при сочетании различных комбинаций простых ощущений.

Для появления вкусового ощущения вещество должно находиться в виде истинного раствора. Коллоидные растворы безвкусны. При опробовании большую роль играет слюна, которая способствует растворению твердых составных частей продукта, размягчает и увлажняет его. Степень измельчения продукта также играет немаловажную роль.

Сладким вкусом обладают такие вещества, как сахара, сахарин, глицерин, дульцин и др. За эталон сладости принята сахароза, сладость фруктозы составляет 1,52, глюкозы — 0,69. Существует много теорий вкуса, одна из которых относит ощущение сладкого на счет наличия так называемых глюкофорных групп $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\dots$. Благодаря наличию этих групп спирты сорбит и ксилит обладают сладким вкусом.

Выраженным соленым вкусом обладает поваренная соль, которая и принята в качестве эталона при органолептической оценке. Все остальные соли органических и минеральных кислот чистого соленого вкуса не имеют и дают, кроме соленого, ощущение горького. Горечь возрастает по мере увеличения молекулярной массы одноосновных солей.

Кислый вкус имеют минеральные и органические кислоты. Ощущение кислого обусловлено действием ионов водорода, которые образуются при диссоциации кислот и кислых солей. При органолептической оценке эталоном кислого вкуса принята винная кислота.

Горький вкус присущ почти всем алкалоидам (теобромин, кофеин, хинин, морфий и др.), некоторым гликозидам (амигдалин, нарингин), эфирам, неорганическим солям и др. За эталон горького вкуса принят кофеин и хлористоводородный хинин.

При опробовании продукта, содержащего несколько вкусовых веществ, наблюдается смягчение отдельных элементов вкуса, например, кислотность может ощущаться меньше при высокой концентрации сладкого. Сочетанием различных вкусовых веществ достигается гармоничность вкуса продукта.

Для консервированных пищевых продуктов растительного происхождения характерно понятие «сахаро-кислотный индекс», т. е. отношение массы сахаров к массе органических кислот. Гармоничный вкус продукта достигается сочетанием определен-

ных количеств этих двух преобладающих в растительных продуктах групп органических соединений, и значение сахаро-кислотного индекса иногда нормируется.

Длительность вкусовых ощущений зависит от природы вкусового вещества. Наиболее продолжительно ощущение горечи, затем кислотности, сладости и солености. Некоторые вещества могут вызвать так называемое послевкусие, которое может в одних случаях выражаться в длительном сохранении начального вкусового ощущения (от хинина, например), а в других — в появлении нового вкусового ощущения, резко отличающегося от первоначального (например, хлорид магния дает сначала горький вкус, который затем сменяется ощущением сладости).

Вкусовые ощущения возникают через некоторое время после попадания продукта в рот. Это время зависит от концентрации вещества, места попадания его на язык и индивидуальных особенностей человека. Если продукты имеют хорошо выраженные вкусовые свойства, то сначала ощущается соленый вкус, затем кислый и сладкий и лишь затем горький. Если концентрация веществ в продукте незначительна, то вкусовые ощущения воспринимаются через такие промежутки времени: соленый вкус — через 3—3,5 с, кислый — 4—6, сладкий — 5—6, горький — через 7—12 с.

При одновременном наличии в продукте нескольких вкусовых веществ образуются смешанные вкусовые ощущения: кисло-сладкий (яблоки, крыжовник), сладко-горький (шоколад, кофе с сахаром), кисло-соленый (рассол капустный, огуречный). Те же ощущения, которые называют острыми, вяжущими, металлическими, жгучими, физиологически не могут быть отнесены только к вкусовым. Подобные ощущения возникают как сочетание вкуса с каким-нибудь другим ощущением — тепловым, болевым, осязательным. Так, жгучий вкус горчицы связан с комплексом вкусовых, тепловых и обонятельных ощущений; остроту луку придает сочетание вкусовых и обонятельных ощущений. При сочетании вкусовых ощущений наблюдается явление индукции; в этом случае также меняется пороговая концентрация.

Следовательно, когда мы пробуем продукт на вкус, в коре головного мозга возникает целый комплекс ощущений, которые объединяют одним определением — «вкусность».

Вкусность — комплексное органолептическое определение, характеризующее приятные ощущения при опробовании и не сопровождающиеся неприятными ощущениями вкуса и запаха.

Запах продукта определяют обонянием. Органом обоняния является слизистая оболочка в области верхних носовых ходов, выстланная обонятельным эпителием. При нюхательном движении воздуха пахучие вещества растворяются в жидкости, покрывающей эпителий, и вызывают возбуждение обонятельных

клеток. Пахучие летучие вещества могут попасть на эпителий через нос, рот и носоглотку.

Ароматические вещества, как и вкусовые, имеют свои пороговые концентрации. Так, порог ощущения масляной кислоты равен 1 мг/м^3 воздуха, ванилина — $0,0000002 \text{ мг/м}^3$.

Запахи оказывают различное влияние на сосудистую систему человека. Приятные запахи (эфирные масла, такие, как розовое) вызывают снижение кровяного давления, расширение кровеносных сосудов, замедление пульса, запахи неприятные оказывают обратное действие.

Существует более тридцати различных теорий запаха, но ни одна из них не в состоянии полностью объяснить всех наблюдаемых свойств обоняния. Наиболее верная, на наш взгляд, ферментативная теория, согласно которой ощущение запаха является результатом окисления ароматического вещества молекулярным кислородом на поверхности обонятельного рецептора, катализируемого ферментами.

Для классификации запахов также нет единой и научно обоснованной теории. Это связано с тем, что у людей нет абстрактного представления о том или ином запахе. Запах нельзя охарактеризовать, не называя то вещество или предмет, которому он свойствен.

Чаще всего называют семь основных групп запахов: камфарный (гексахлоран), мускусный (мускус), цветочный (α -амилпиридин), мятный (ментол), эфирный (диэтиловый эфир), острый (муравьиная кислота), гнилостный (сероводород). Все другие запахи считаются сложными, в их основе лежат перечисленные основные запахи.

При характеристике запаха принято его называть свежим, чистым, кислым, затхлым, гнилостным, рыбным, пряным и т. д.

Важную роль в процессах обоняния играют такие физические свойства веществ, как летучесть, растворимость, скорость диффузии, точка кипения и др.

Для усиления запаха при исследовании продуктов рекомендуется увеличивать поверхность испарения ароматических веществ, для чего продукт распределяют тонким слоем по тарелке, иногда подогревают. Запах растительного масла ощущается лучше после растирания его на тыльной стороне ладони или согревания на ладони дыханием. Пряности рекомендуется залить горячей водой и сразу же определять запах. Нужно помнить, что сильные запахи заглушают слабые. Одно и то же ароматическое вещество может менять характер запаха в зависимости от концентрации. Например, скатол в малых концентрациях обладает приятным ароматом, а в больших — отвратителен.

Исследованиями установлено, что на восприятие запахов оказывают влияние различные факторы. Так, в очень чистом

помещении восприимчивость органов обоняния возрастает примерно на 25%. Наилучшее восприятие запахов наблюдается в помещении при температуре от 20 до 24 °С. Лучшему ощущению запахов способствует высокая относительная влажность воздуха в помещении: при влажности ниже 60—70% значительно возрастают пороги восприятия.

Снижение восприятия запахов наблюдается при общем утомлении организма, курении, несоблюдении личной гигиены. Органы обоняния подвержены больше других адаптации при продолжительном и постоянном воздействии на него какого-либо запаха.

Аналогично понятию «вкусность» для характеристики приятных ощущений, связанных с запахом, принято употреблять термин «аромат». Совокупность ощущений запаха и вкуса называют «букетом» продукта.

Цвет продукта зависит от его способности отражать или пропускать световые лучи разной длины. При полном отражении дневного света продукт воспринимается нами как белый — поваренная соль, сахар. При поглощении продуктом всех лучей видимой части спектра он видится нам черным — байховый чай, маслины. Если же продукт отражает часть лучей, а остальные поглощает, то восприятие нами цвета продукта обусловлено теми лучами, которые им отражены.

С помощью органов зрения определяют не только цвет (окраску) продуктов, но и их прозрачность, мутность, блеск, а также внешний вид, форму, характер упаковки.

На остроту зрения влияет ряд факторов, и в первую очередь интенсивность освещения. Рекомендуется освещать рабочие места дегустаторов рассеянным дневным светом или светом люминесцентных ламп с таким расчетом, чтобы освещенность была не менее 500 лк.

Консистенция, структура, температура, степень измельчения — все эти показатели определяются с помощью органов осязания. Рецепторы осязательных (тактильных — от латинского слова «tactilus» — осязательный) ощущений находятся в слизистой оболочке ротовой и носовой полостей, а также на коже ладоней и на концах пальцев.

В ротовой полости находятся рецепторы органов осязания, температуры и боли. С их помощью во время откусывания и разжевывания можно судить о консистенции продукта, его упругости, сочности, хрупкости. Температура продукта воспринимается кончиком языка.

Важную роль при органолептическом анализе пищевых продуктов играют и слуховые ощущения. Они усиливают осязание и даже вкус и обоняние, например, при определении хруста квашеной капусты, огурцов, свежих яблок и др.

2. ОРГАНИЗАЦИЯ ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Оценка качества пищевых продуктов с помощью органов чувств осуществляется при проведении дегустации. Слово это латинского происхождения (*degustatio*) и означает «пробование», «отведывание».

Основная цель дегустации — сопоставление мнения о внешнем виде, цвете, запахе, консистенции, вкусе каждого продукта со словесным описанием, данным в нормативно-техническом документе на продукт. Если в стандарте оговаривается необходимость количественной оценки каждого показателя, то дегустаторы оценивают принятой системой баллов каждый из органолептических показателей и затем выводят суммарную балловую оценку исследуемого продукта.

В дегустационную комиссию, как правило, входят работники лаборатории и производственных цехов; ее возглавляет директор или главный инженер предприятия. Обработку результатов дегустации проводит старший химик, используя математико-статистические методы [28].

Органолептические испытания проводят после получения результатов микробиологического анализа и завершения физико-химических. Все консервы подвергают дегустации не ранее чем через день после их изготовления. Исключением являются компоты, маринады, рыбные консервы и пресервы, для которых необходимо дегустацию проводить после их созревания, т. е. выравнивания концентрации в твердой и жидкой фазах. Так, маринады и компоты дегустируют не ранее чем через 15 дней после их изготовления, рыбные консервы — не ранее чем через 10, а пресервы — через 5 дней после изготовления.

Порядок подачи консервов при органолептических испытаниях оговаривается стандартом: натуральные консервы, затем закусовые, салаты и маринады, первые обеденные блюда, после них вторые обеденные блюда, концентрированные томатопродукты, соусы, овощные соки, плодово-ягодные соки, сладкая продукция.

В каждой группе консервов (кроме сладких) должен соблюдаться следующий порядок подачи образцов на дегустацию: продукты без жира, без пряностей, со слабым ароматом; продукты с небольшим количеством пряностей и средним ароматом; продукты с большим количеством пряностей, с жиром, очень ароматные. Это необходимо для того, чтобы проведение дегустации не нарушалось искажением восприятия вкуса и аромата.

По этой же причине сладкие блюда и соки подают в последовательности возрастания содержания сахара, а рыбные консервы и пресервы — возрастания содержания поваренной соли. На дегустацию должно представляться не более 20 образцов.

Существуют определенные правила подготовки образцов консервов для дегустации. Тара, в которой находятся консервы, должна быть чистая и вскрыта не менее чем за полчаса до органолептических испытаний. Консервы, которые нужно перед дегустацией довести до кулинарной готовности, готовят согласно инструкции на этикетке.

Консервы, содержащие животный жир, подают на дегустацию в разогретом до температуры 50—60 °С виде. Греют их непосредственно в потребительской таре. Те же консервы, которые употребляют в холодном виде, должны иметь комнатную температуру. Мясные консервы, в которых есть желе, направляют на дегустацию охлажденными. Консервы, не требующие приготовления, подают в консервных банках, бутылках и другой таре для определения такого органолептического показателя, как внешний вид, а после осмотра содержимое аккуратно выкладывают на блюдо и отдельные тарелки.

При органолептической оценке образцы лучше всего представлять без их предварительной расшифровки под номерами.

Для получения достоверной информации об органолептических показателях исследуемой продукции каждый дегустатор должен иметь достаточное количество продукта. Стандарт предусматривает подачу на каждого дегустатора по 100 г обеденных консервов, по 50 г мясных, рыбных, закусовых, натуральных консервов и соков, по 20 г джема, повидла, варенья.

После опробования образцов в полости рта дегустатора остается ощущение вкуса и запаха. Для их нейтрализации используют пшеничный хлеб и теплый слабый черный чай с сахаром. Указанный продукт применяют при дегустации закусовых консервов, маринадов, салатов, первых и вторых обеденных блюд, мясных консервов и рыбной продукции.

Органолептические показатели определяют в следующей последовательности: внешний вид, цвет, запах, консистенция, вкус.

При оценке внешнего вида консервов, в зависимости от требования соответствующих стандартов, определяют форму, характер поверхности, однородность размеров плодов, ягод, овощей, равномерность резки, качество укладки, строение разреза или разлома, состояние жидкой части продукта и наличие посторонних примесей.

При определении цвета устанавливают различные отклонения от цвета, присущего данному продукту.

При оценке запаха консервов обращают внимание на типичный вид аромата, его букет, а также констатируют наличие посторонних запахов.

Консистенцию устанавливают, как правило, с приложением усилия — нажатием, надавливанием, прокалыванием, разрезанием, размазыванием. При этом учитывают нежность продук-

та, его волокнистость, грубость, рассыпчатость, однородность, крошливость, присутствие твердых включений.

При оценке вкуса очень важно, типичен ли вкус для данного продукта. Одновременно устанавливаются специфические неблагоприятные вкусовые привкусы.

Дегустатор должен иметь хорошую сенсорную память, которая позволяет сравнивать ощущения данного момента с предшествующими. Именно для развития этого вида памяти дегустаторов необходимо обучать.

В ходе органолептического испытания дегустатор может пользоваться некоторыми техническими средствами, повышающими разрешающую способность органов чувств человека: лупой, слуховой трубкой, микроскопом и др. Исключением являются измерительные или регистрирующие технические средства.

В дегустационной комиссии, как правило, участвует нечетное число дегустаторов. При дегустации не следует вести разговоры, выражать свое мнение жестами, мимикой. Дегустаторы ведут протоколы, которые затем изучаются и обобщаются.

Для проведения дегустаций должны быть выделены специальные помещения. Дегустационная комната должна быть просторной, светлой, стены ее следует окрашивать в светлые мягкие тона. Окна комнаты желательно располагать с северной стороны здания. Температура в помещении должна быть умеренной — от 18 до 22 °С. В дегустационную комнату не должны проникать посторонние запахи, шум; в помещении не должно быть предметов, которые могут отвлекать внимание дегустаторов. По этой причине дегустационная комната не должна превращаться в банкетный зал с витринами для дорогих сервизов и образцов продукции предприятия.

В непосредственной близости от дегустационной комнаты должны находиться кладовая для хранения образцов продукции и подсобное помещение для подготовки образцов к дегустации, их разогрева, для сбора посуды.

Для дегустации должна быть предусмотрена специальная посуда: светлая, без рисунка, с мягкими линиями переходов. Опробование жидких продуктов проводят из бокалов бесцветного высококачественного стекла.

Дегустировать продукцию лучше всего в утренние часы, через час после легкого завтрака, когда дегустатор не утомлен. Дегустатор не должен курить и пользоваться духами, одеколоном. У него не должно быть предубеждения к дегустируемому продукту.

3. СПОСОБ ВЫРАЖЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ

Для числового выражения ощущений обычно пользуются балльной системой, когда продукту присваивается оценка «от-

8. Система баллов для органолептической оценки

Оценка	Количество баллов	
	вариант 1	вариант 2
«Отлично»	5	3
«Хорошо»	4	2
«Удовлетворительно»	3	1
«Плохо»	0	0

лично», «хорошо», «удовлетворительно», «плохо» и определенное количество баллов. Оценке «плохо» всегда должен соответствовать 0 баллов.

Рекомендуются два варианта присвоения баллов каждому из показателей (табл. 8).

При необходимости допускаются промежуточные оценки: 4,5 и 3,5 в первом варианте; 2,5 и 1,5 — во втором варианте. Наиболее привычным является первый вариант.

В консервной промышленности в последние годы получила распространение 30-балльная система оценки органолептических показателей, которая используется во всех случаях аттестации продукции. В ее основе лежит система баллов, где показателю «отлично» присваивается 3 балла, «хорошо» — 2 и «удовлетворительно» — 1 балл. При подсчете баллов учитывают коэффициенты весомости (или значимости) каждого органолептического показателя. Коэффициенты весомости представляют собой количественную характеристику значимости того или иного показателя качества. Так, вкусу и запаху для консервированных продуктов, как правило, присваивается коэффициент 4, внешнему виду и консистенции — 3, цвету — 2, прозрачности — 1. Сумма коэффициентов весомости при использовании данной системы должна быть равна 10.

Распределение коэффициентов весомости зависит от вида консервов. В табл. 9 приведен пример органолептической оценки при использовании коэффициентов весомости для томатной пасты.

4. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Для выяснения, какие вещества обуславливают аромат и в каких количествах эти вещества находятся в консервированном продукте, существует ряд физико-химических методов.

Аромат пищевых продуктов чаще всего зависит от состава легколетучих составных частей — спиртов, альдегидов, эфиров, ароматических масел и др. В природных объектах встречаются спирты одноатомные — метанол, этанол, пропанол, бутанол, пентанол, гексанол; двухатомные — гександиол, декандиол; альдегиды — ацетальдегид; кетоны — ацетон, метилэтилкетон,

9. Пример органолептической оценки томатной пасты

Показатель	Коэффициент ве- сомости	Пределы для оценки качества
Цвет	4	12—10
Вкус и запах	3	9
Внешний вид и консистенция	3	9—8

диэтилкетон; простые эфиры — диэтиловый, дипропильный, сложные эфиры — этилацетат, бутилацетат.

При тепловых обработках происходят изменения составных частей продукта, что ведет к образованию новых летучих компонентов, которые и придают готовым изделиям свойственный им специфический аромат. Такими продуктами могут быть меланоидины, фурфурол, оксиметилфурфурол, неорганические соединения — аммиак, сероводород, четыреххлористый углерод, серосодержащие соединения — меркаптаны, азотистые соединения — амины, пиррол и др.

Наиболее выраженный аромат растительному сырью и продуктам его переработки придают эфирные масла. Вещества, относящиеся к этой группе, в большинстве случаев нерастворимы в воде, но растворяются в органических растворителях. Очень богаты эфирными маслами citrusовые, пряные овощи, лук, чеснок. Петрушка, сельдерей, укроп, эстрагон, базилик, кориандр, майоран содержат до 1% эфирных масел. В кожуре мандарина массовая доля эфирных масел колеблется от 1,8 до 2,5%, в луке — до 0,05%, в чесноке — около 0,01%. У большинства плодов и овощей содержание эфирных масел не превышает 0,001%, но и в таких относительно невысоких концентрациях они оказывают существенное влияние на органолептические показатели сырья, содействуют выделению пищеварительных соков и повышают их усвояемость.

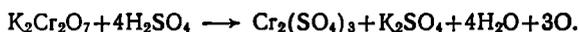
Для некоторых консервированных продуктов — концентрированных плодовых и ягодных соков, варенья — стандартом нормируется массовая доля ароматических веществ. Это условный показатель, так как общее количество ароматических веществ выражается не абсолютным количеством эфирных масел, а количеством бихромата калия, израсходованного на их окисление. Таким образом, это не прямой, а косвенный метод определения суммы ароматических веществ, которые способны отгоняться с водяным паром и окисляться хромовой смесью, состоящей из двуххромового калия и концентрированной серной кислоты. Этот метод является стандартным.

Приступая к определению ароматических веществ (иногда этот показатель называют «числом аромата»), берут навеску с точностью до 0,01 г. Величина навески зависит от ожидаемого количества ароматических веществ и колеблется от 10 до 50 г.

Навеску помещают в перегонную колбу и заливают 100 см³ дистиллированной воды. Напомним, что прибор для перегонки состоит из перегонной колбы, холодильника с прикрепленным на его конце аллонжем и приемной колбы. Для проведения анализа перегонная колба должна быть вместимостью 200—300 см³, а в качестве приемной используется калиброванная пробирка или мерный цилиндр вместимостью 50 см³. Удлиненный конец аллонжа должен доходить до дна приемника. Он закрывается плотно пригнанной пробкой с капиллярным отверстием для выхода воздуха. Во избежание улетучивания эфирных масел пробирку для сбора дистиллята нужно охлаждать в сосуде с холодной водой или льдом.

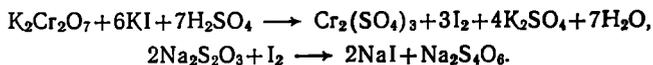
До начала перегонки в приемный сосуд наливают 5 см³ хромовой смеси, приготовленной путем смешивания 50 г кристаллического K₂Cr₂O₇, 500 см³ концентрированной H₂SO₄ и 450 см³ дистиллированной воды. Перегонку проводят при равномерном кипении до тех пор, пока в приемном сосуде не соберется точно 50 см³ дистиллята.

При взаимодействии эфирных масел с хромовой смесью происходит их окисление за счет кислорода, выделенного бихроматом калия:



Полное сгорание эфирных масел достигается при кипячении смеси на водяной бане в течение 1 ч. Предварительно содержимое приемной пробирки переносят в стакан вместимостью 100 см³ и смывают пробирку дистиллированной водой, которую присоединяют к дистилляту. Стакан накрывают часовым стеклом.

Через 1 ч содержимое стакана охлаждают и переносят в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 500—800 см³, смывая стакан и часовое стекло дистиллированной водой (50 см³), затем вносят 25 см³ раствора KI (100 г/дм³), закрывают колбу пробкой и выдерживают в темном месте 3 мин. При этом протекает реакция между бихроматом калия, оставшимся после окисления всех эфирных масел, выделенных из навески исследуемого продукта, и KI. В результате окислительно-восстановительной реакции выделяется свободный иод, который титруют раствором Na₂S₂O₃ (0,2 моль/дм³) в присутствии крахмала:



Синяя окраска раствора, вызванная реакцией между крахмалом и иодом, переходит в бирюзовую, обусловленную ионами Cr³⁺.

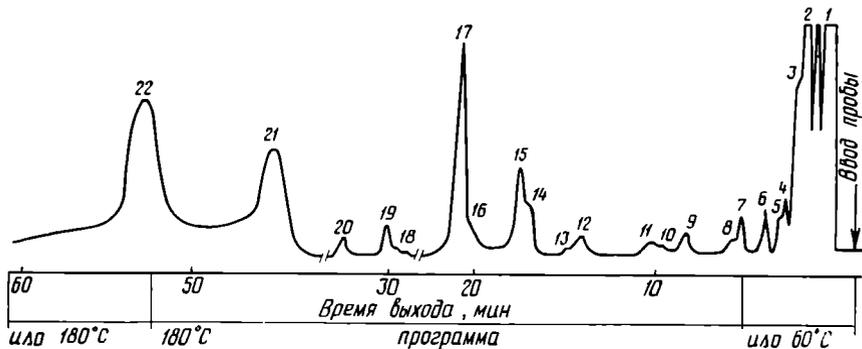


Рис. 41. Газожидкостная хроматограмма

Параллельно проводят контрольное титрование хромовой смеси, куда вместо дистиллята вносят 50 см³ дистиллированной воды.

«Число аромата» X_a (в см³ Na₂S₂O₃ концентрацией 0,2 моль/дм³ на 100 г исследуемого продукта) рассчитывают по формуле

$$X_a = 100(V_1 - V_2)K/m, \quad (85)$$

где V_1 , V_2 — объемы раствора Na₂S₂O₃, израсходованные соответственно на контрольное и рабочее титрование, см³; K — поправочный коэффициент раствора Na₂S₂O₃; m — масса навески продукта, г.

Для идентификации и количественного определения отдельных ароматических соединений используется газовая хроматография [1].

Подготовка пробы к хроматографическому исследованию ароматических веществ обычно заключается в перегонке их с водяным паром.

Расшифровка полученных хроматограмм приведена на рис. 41. Она сводится к измерению площадей, ограниченных определенными участками кривой с выраженными пиками, с последующим сравнением величины этой площади со стандартной кривой, полученной для модельных систем.

5. ИССЛЕДОВАНИЕ ЦВЕТА ПРОДУКТОВ

Цвет пищевых продуктов наряду со вкусом является одним из важных показателей качества. Природными красящими веществами растительного сырья, обуславливающими все многообразие красок и оттенков, могут быть пигменты зеленого (хлорофилл), желтого (каротиноиды и флавонолы) и красного (антоцианы) цветов. При созревании плодов и ягод изменяется

соотношение между ними — так, незрелые плоды содержат больше хлорофилла, а зрелые — каротиноидов и антоцианов. Преобладание одного из природных пигментов является видом и сортовым признаком растительного пищевого сырья.

При термической обработке, длительном хранении консервированных продуктов, при изменении рН среды происходят изменения окраски продуктов. Наблюдается превращение хлорофилла в феофитин, появляются продукты сахаро-аминных (меланоидиновых) реакций — пигменты с коричневым цветом, накапливаются хиноны (продукты окисления полифенолов), хелаты (продукты взаимодействия фенольных веществ с металлами, многие из которых окрашены) и др. Изменение цвета при технологической обработке растительного сырья часто является недостатком, снижающим товарные свойства консервов.

Для определения цвета томатопродуктов существует стандартный метод, основанный на измерении оптической плотности водно-спиртовой вытяжки на фотоэлектроколориметре. Величину оптической плотности можно использовать в качестве критерия цветности. В ряде инструкций рекомендуется выражать цветность в миллиграммах иода на 1 см³ раствора. Для этого необходимо иметь калибровочный график, отражающий зависимость оптической плотности раствора от концентрации иода в нем. Возможность выражения цветности продукта в сравнении с окраской раствора иода обусловлена тем, что при приготовлении водно-спиртовой вытяжки исследуемого продукта в раствор переходят главным образом коричневые пигменты — продукты конденсации фенольных веществ, меланоидины, карамелен, карамелан и др. Таким образом, устанавливаемая рассматриваемым методом цветность отражает не естественную окраску продукта, а наличие нежелательных, отрицательно влияющих на органолептические свойства продукта веществ.

Были проведены исследования по установлению возможности использования данного метода для определения степени потемнения различных продуктов консервного и пищевого производства. Исследована возможность его применения для установления объективных критериев степени обжарки зерен кофе, сушки цикория и др. Во всех случаях отмечена корреляция между визуальным определением степени потемнения исследуемого продукта и величиной оптической плотности водно-спиртовой вытяжки. Исследования подтвердили предположения о возможности использования метода определения цветности, являющегося стандартным для томатопродуктов, для установления степени потемнения консервированных продуктов и продукции пищевого производства. Достоверной характеристикой цветности может служить относительная величина — оптическая плотность водно-спиртовой вытяжки исследуемого продукта.

Приступая к проведению анализа, нужно подготовить водно-спиртовую вытяжку, содержащую 2,5% сухих веществ. Установив содержание сухих веществ по рефрактометру, рассчитывают необходимое количество этилового спирта X_c и дистиллированной воды X_b (в см³):

$$X_1 = 0,975A; \quad X_2 = 1,025A - 5; \quad (86)$$

где A — массовая доля сухих веществ в продукте, %; 5 — масса навески продукта, г.

После проведения необходимых расчетов приступают к анализу. В химический стакан с навеской продукта массой 5 г приливают расчетное количество дистиллированной воды и этилового спирта, тщательно перемешивают палочкой и оставляют на 30 мин. Вытяжку фильтруют через бумажный фильтр. Оптическую плотность измеряют на фотоэлектроколориметре в кювете с длиной рабочей грани 10 или 5 мм при $\lambda = 400$ нм (синий светофильтр).

Контрольным раствором служит смесь спирта с водой в соотношении 1/1. За конечный результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений.

Для калибровки фотоэлектроколориметра по иодной шкале готовят исходный раствор. Для этого в мерную колбу вместимостью 1 дм³, в которой предварительно было растворено 20 г KI в небольшом количестве дистиллированной воды, помещают 10 г возогнанного иода и полностью растворяют его в полученном концентрированном растворе KI, после чего содержимое колбы доливают дистиллированной водой до метки. Приготовленный раствор может храниться в склянке из темного стекла до 3 мес.

В день построения иодной шкалы готовят рабочий раствор путем разведения в мерной колбе вместимостью 100 см³ 10 см³ исходного раствора. В 1 дм³ рабочего раствора содержится 1 мг иода.

Для построения калибровочного графика рабочий раствор разбавляют от 0,05 до 0,12 мг/см³ и колориметрируют против дистиллированной воды. На калибровочном графике по оси абсцисс откладывают содержание иода в 1 см³ раствора, а по оси ординат — величину оптической плотности. Рекомендуется сразу строить два графика — для кюветы с рабочими гранями 10 и 5 мм.

Допускаемые стандартами значения оптической плотности (цветности) томатопродуктов приведены в стандартах для экспортной продукции.

Часто возникает необходимость определения цвета точно в количественном и качественном отношениях. Один из признанных и официально принятых международных методов характеристики цвета — система XYZ, выработанная Международной

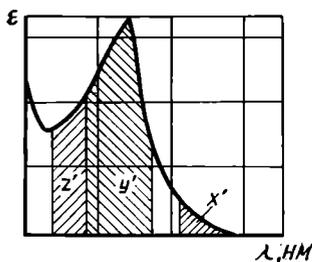


Рис. 42. Спектральная кривая:

x, y, z — ординаты длин волн света, соответствующие областям 605—730, 480—570, 435—480 нм

комиссией освещения (CIE) в 1932 г. Однако широко применяться в последние годы она стала благодаря распространению объективной фотометрической лабораторной техники — фотометров и спектрофотометров.

В основу системы положена трехкомпонентная теория, согласно которой смешением в определенных соотношениях трех основных цветов — синего, зеленого, красного получают все остальные спектральные цвета, а также ахроматический белый световой поток.

Красный цвет соответствует $\lambda = 700$ нм, зеленый — 546,1, синий — 435,8 нм.

С помощью спектрофотометра для каждого окрашенного раствора можно найти значения указанных цветов, но для этого необходимо располагать спектральными кривыми данного раствора в диапазоне длин волн от 400 и 760 нм.

Значения трехцветных коэффициентов X, Y, Z зависят от источника света, а точнее — от температуры накала нити лампы. Обычно работают на источнике света, имеющем температуру накала нити 2854 К, который после фильтрации светового потока соответствует прямому или рассеянному атмосферой солнечному излучению. Трехцветные коэффициенты для этого источника постоянны и составляют:

$$X = 0,31006, \quad Y = 0,31616, \quad Z = 0,37378.$$

Значения XYZ определяются спектрами проходящего или отраженного света. Для консервированных пищевых продуктов чаще всего находят значения коэффициентов светопропускания в интервале от 400 до 760 нм. На рис. 42 приведена спектральная кривая светопропускания клубничного сока. При определенных длинах волн, указанных в табл. 10, по десяти координатам находят значения X, Y, Z .

Все десять значений каждого из цветов складывают и суммы умножают на переводные коэффициенты: 0,0980, 0,1000 и 0,1184.

10. Длины волн (нм), соответствующие десяти выбранным координатам

Цвет	Номер координаты									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
X	435,5	461,2	544,2	564,0	577,3	588,7	599,6	610,9	624,1	645,9
Y	489,4	515,1	529,8	541,3	551,7	561,8	572,5	584,8	600,7	627,2
Z	422,1	431,9	439,5	444,4	450,1	455,9	461,9	468,7	477,7	495,1

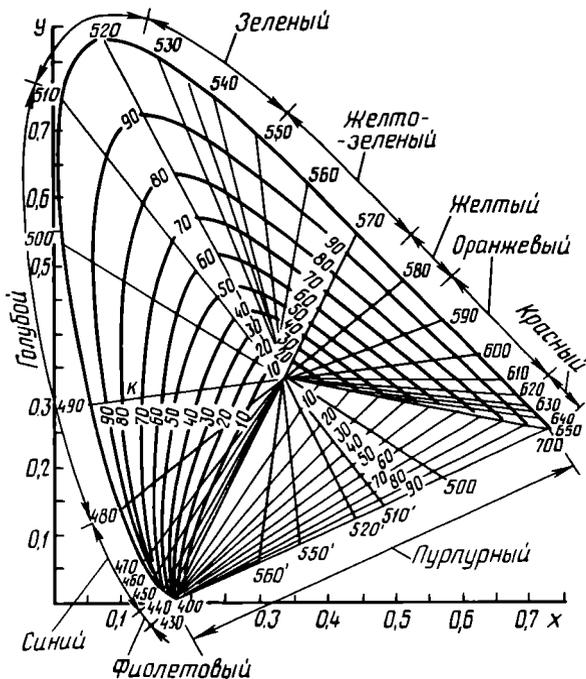


Рис. 43. Цветовой график в Международной колориметрической системе СИЕ
(1 — линия спектрального чистого цвета)

Рассчитанные таким образом данные используются для следующих вычислений:

$$x^1 = X/(X + Y + Z) \text{ и } y^1 = Y/(X + Y + Z). \quad (87)$$

Далее с помощью найденных значений x^1 и y^1 по «цветному телу» (рис. 43) системы СИЕ определяют показатели цвета λ_g . Для этого устанавливают точку, имеющую координаты x^1 и y^1 . Линию, связывающую точку белого цвета F_0 и точку с координатами x^1 и y^1 , продлевают до пересечения с контурной линией «цветного тела» и получают значение доминирующей длины волны λ_g , или «цветовой тон». Цветовой тон характеризует чистоту цвета.

Однако часто одной характеристики недостаточно, и используется еще одна — показатель чистоты цвета, характеризующий долю естественной окраски (основного тона) в общем цвете. Он обозначается P (в %) и изменяется от 0 до 100. P находят также по «цветному телу».

Оценкой цвета служит также яркость, насыщенность, обозначаемая « y ». С допустимой степенью погрешности за яркость

можно принять величину « y », выраженную в единицах оптической плотности. Яркость цвета — очень важная его количественная характеристика, так как при одной и той же длине доминирующей волны λ_g и насыщенности с уменьшением освещенности желтый цвет, например, будет восприниматься как коричневый, а небесно-голубой — как синий. Пользуясь диаграммой цветного тела CIE, можно охарактеризовать цвет по всем трем его характеристикам (λ_g , P , y) для каждого раствора или продукта. Определение цвета с помощью данной системы требует навыка и может проводиться только опытным исследователем.

Кроме описанного метода, измерение цвета консервированных продуктов рекомендуется проводить фотометрическим методом по двум показателям. Один из показателей, обозначаемый индексом I , характеризует изменение интенсивности поглощения света при длинах волн, соответствующих максимумам поглощения естественными пигментами плодов и ягод. Второй — O , характеризует изменение интенсивности поглощения света в области длин волн, характеризующих накопление коричневых пигментов (при $\lambda = 400 \div 460$ нм). Способы выражения этих показателей различны и зависят от задач исследования.

Величины I и O могут быть получены на любой модели фотоэлектроколориметра или спектрофотометра.

Оптическая плотность, определенная при $\lambda = 520$ нм, будет характеризовать интенсивность окраски, которая создается антоцианами. Продукты конденсации и полимеризации фенольных веществ характеризуются максимумом оптической плотности при $\lambda = 420$ нм. Общая интенсивность окраски может быть вычислена как сумма оптических плотностей:

$$I = D_{520} + D_{420}.$$

Показатель O представляет собой отношение D_{420}/D_{520} и используется для определения степени участия в общей окраске продуктов коричневоокрашенных пигментов. Он характеризует качество окраски: чем ближе к единице, тем большая роль в окраске принадлежит коричневым пигментам.

Для определения цвета отбирают навеску массой 25 г. При ярко выраженном цвете продукта можно уменьшить массу до 10 г. Затем навеску фиксируют спиртом и доводят ее объем до 100 см³ (при навеске 10 г — до 50 см³). Полученный экстракт фильтруют и снимают спектральную кривую, т. е. измеряют величины коэффициентов поглощения вытяжки при значениях волн с интервалом 5—10 нм. На графике по оси абсцисс откладывают значения длин волн (λ), а по оси ординат — оптическую плотность (D).

Площадь, ограниченную осями координат и спектральной кривой, разбивают на участки, соответствующие красному ($\lambda =$

=605÷730 нм), зеленому ($\lambda=480\div570$ нм) и синему ($\lambda=435\div480$ нм) цветам. Принимая всю очерченную площадь за 100%, находят с помощью планиметра площади X^1 , Y^1 , Z^1 .

Сопоставление цветовых характеристик по данным λ_g , P и y (в системе СИЕ) и по данным I и O с органолептическими показателями дает корреляцию объективных и субъективных оценок цвета плодов, ягод и консервированных продуктов.

Прозрачность соков и экстрактов делает их привлекательными, что имеет важное значение для усвоения организмом человека всех пищевых и биологически активных веществ. Визуальное определение прозрачности обычно не нуждается в подтверждении инструментальными методами. Глаз человека достаточно точно может отличить прозрачную жидкость от мутной, обнаружить опалесценцию или наличие взвешенных в ней частиц. В тех случаях, когда визуальные наблюдения нуждаются в объективных, числовых характеристиках, прозрачность пищевых продуктов может быть оценена по значениям коэффициента светопропускания, измеряемого на фотоэлектроколориметре. Максимальное значение коэффициента светопропускания, равное 100%, характеризует прозрачность дистиллированной воды.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСИСТЕНЦИИ

Понятие «консистенция» принято применять к сумме свойств пищевого продукта, воспринимаемых глазом, а также кожей и чувствительными мускулами рта. Иногда специалисты пользуются более узким определением консистенции: смешанное ощущение, остающееся во рту после проглатывания.

Консистенция продукта различна для разных состояний пищевых продуктов и обусловлена плотностью, вязкостью, поверхностным натяжением; она включает жесткость, мягкость, зернистость и т. д. Применительно к овощам в понятие «консистенция» включается их сочность, волокнистость, разжевываемость, песчанность. О мясе и продуктах его переработки часто говорят нежное, сочное, тонкое, грубое, шершавое.

По-видимому, более точное понятие «консистенция» может быть охарактеризовано, если дать ее характеристику на основании изучения объективных реологических свойств продукта.

Для жидких продуктов основной реологической характеристикой будет вязкость, для желеобразных — эластичность, для волокнистых — состояние макроскопических волокон, для агломератов клеток — свойства самих клеток.

К физическим свойствам пищевых продуктов, имеющим тесную связь с консистенцией, относятся вязкость, упругость, размеры частиц, шероховатость, липкость.

Вязкость — это свойство системы оказывать сопротивление относительному смещению слоев жидкости, представляющие-

му внутреннее трение жидкости. Измерение вязкости жидких пищевых продуктов основано на определении скорости протекания потока через капиллярную трубку в вискозиметре, скорости падения шарика в жидкости, сопротивления, вызываемого вращением мешалки, погруженной в жидкость, крутящего момента, передаваемого жидкости движением диска или цилиндра.

Время, требующееся для истечения известного количества жидкости, является показателем вязкости или консистенции.

При определении вязкости чаще всего пользуются вискозиметром Оствальда. При этом известный объем жидкости помещают в левую трубку (рис. 1) и всасывают ее в правую до тех пор, пока мениск жидкости не окажется несколько выше верхней метки на шарике. Затем нарушают вакуум и отмечают время, требующееся для прохождения мениска от верхней отметки на шарике до нижней. Прибор заранее калибруют по дистиллированной воде. Относительная вязкость исследуемой жидкости рассчитывается по формуле (2).

Более простой способ вычисления относительной вязкости η состоит в расчете по формуле

$$\eta = \eta_0 d \tau / d_0 \tau_0, \quad (88)$$

где η_0 — вязкость стандартной жидкости, Н·г/м²; d — плотность исследуемой жидкости, определяемая пикнометром, кг/м³; τ , τ_0 — время истечения из прибора соответственно исследуемой и стандартной жидкости, мин; d_0 — плотность стандартной жидкости (воды), кг/м³.

Твердость — важная характеристика структуры пищевых продуктов, представляющая сложное свойство, зависящее от модулей упругости, пределов упругости и т. д. Размеры частиц и их распределение также характеризуют структурные свойства плотных пищевых продуктов.

Результаты химических анализов иногда обнаруживают удовлетворительное совпадение с результатами субъективной органолептической оценки консистенции. Установлено, что содержание нерастворимых в спирте сухих веществ в плодах и овощах может служить показателем степени их зрелости и, следовательно, консистенции. Определение массовой доли клетчатки дает результаты, позволяющие предугадать консистенцию данного продукта.

Содержание влаги также тесно связано с консистенцией. И количественное определение отдельных фракций пектина дает представление о степени зрелости и консистенции плодов. Относительно низкое содержание жира в мясе имеет связь с его нежностью. А вот содержание крахмала и белков не оказывает существенного влияния на консистенцию продуктов, хотя они и являются структурными элементами пищевых продуктов.

Учеными обращено внимание на роль лигнина в огрубении волокнистых элементов растительных тканей. Считается, что лигнин выполняет важную роль в консистенции плодов и овощей. Напомним, что лигнин — это аморфное соединение с высокой молекулярной массой, содержащее фенольные и метоксильные группы. Многие исследователи считают, что лигнин присутствует в виде покрытия или оболочки на волокнах клетчатки и обуславливает жесткость клеточной стенки. Он предотвращает размягчение и распад тканей при варке. Методы определения лигнина, пектина, клетчатки, крахмала приведены в главе IV.

Структурные качества, характеризующие жесткость клеточных стенок, а также внутриклеточную адгезию, лучше всего определяют понятия «твердость» или «плотность». «Хрусткость» же обусловлена сочетанием тургора и твердости.

Приборы для измерения консистенции плотных пищевых продуктов отличаются большим разнообразием [28]. Для испытания прочности студней используется желомер Делавара. Пенетрометры, оборудованные плунжерами различной формы и размеров, применяются для определения комбинации упругости и эластичности. Режущие диски, приводимые в движение приложением стабилизированной силы или скорости, применяются для испытания волокнистости; тестеры растягивательного типа — для исследования отдельных волокон мышечной ткани. Дробилки, смесители и экструдеры, приспособленные для измерения силы, используются для испытания различных видов пищевых продуктов.

Для объективной оценки консистенции зеленого горошка и для его товарной сортировки применяется тендерометр Мартина. В одном из вариантов этого прибора навески горошка продавливаются через неподвижно закрепленную решетку с помощью другого решетчатого устройства, продвигаемого при медленном вращении мотора. Передвижение подвижного режущего устройства через испытуемый образец регистрируется с помощью маятника и указательной стрелки, закрепленной на неподвижной решетке. Показания, получаемые при оценке консистенции сырого горошка на тендерометре, хорошо согласуются с результатами органолептической оценки.

Для этой же цели существует матуromетр — прибор, который измеряет сопротивление, развивающееся при одновременном прокалывании 143 зерен горошка стальными стерженьками. Показатели, полученные с помощью этого прибора и пенетрометра, хорошо согласуются между собой.

Для оценки консистенции кусочков пищевых продуктов и целых плодов и ягод используются приборы для замера силы, требующейся для их сжатия (раздавливания). Иногда применяются приборы, в основу которых положен такой показатель,

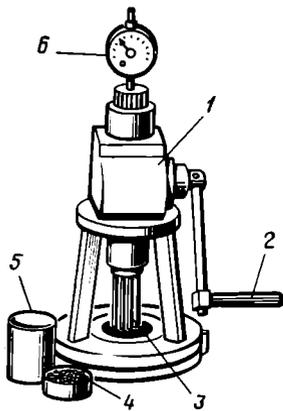


Рис. 44. Финометр:

1 — корпус прибора; 2 — ручка; 3 — стержни; 4 — исследуемый продукт; 5 — стакан для исследуемой пробы; 6 — манометр

как сопротивление прониканию через образец одного или несколько зондов-проботборников.

При всем многообразии конструкций приборов и их оригинальности до настоящего времени ни один не выпускался серийно.

Заслуживает внимания прибор для определения плотности зерен зеленого горошка — финометр, созданный в ВНР

(рис. 44). Принцип действия прибора состоит в следующем: помещенная в измерительный стакан вместимостью 85 г навеска горошка раздавливается стержнями. Сила, затраченная на разрушение образца, пропорциональна степени твердости зерен и отсчитывается индикатором пружинного динамометра. Рекомендуемое время для разрушения образца — около 6 с. В качестве критерия сортности горошка выбраны градусы шкалы финометра. В Венгрии оценка качества в зависимости от товарных сортов производится так: высший сорт — до 40 градусов шкалы, первый сорт — до 55, второй сорт — до 65 и нестандартный — более 65 градусов шкалы финометра.

Консистенция ряда консервированных продуктов нередко связана с количеством мякоти и размером ее частиц.

Существует много способов определения размеров частиц и их распределения по фракциям. Простейшим является пропускание продукта через сита с разными размерами ячеек и определение массы части, прошедшей через каждое из них. Еще один способ — замер под микроскопом. Для определения средних размеров частиц используется также скорость седиментации суспендированных частиц. Наиболее точно размеры частиц и их распределение могут быть измерены с помощью анализатора микрообъектов, представляющего собой систему сканирующего микроскопа и автоматического счетного устройства, выдающего гистограмму распределения частиц по размерам.

Выдаваемая анализатором гистограмма представляет собой график, в котором отражено количество частиц определенных размеров по фракциям (рис. 45).

7. ОПРЕДЕЛЕНИИ МАССОВОЙ ДОЛИ МЯКОТИ

Методы определения содержания мякоти в натуральных и концентрированных соках с мякотью позволяют установить соответствие этих продуктов требованиям стандартов, а также

найти корреляцию между органолептическим и аналитическим методами определения консистенции.

Нормирование массовой доли мякоти в соках обусловлено необходимостью придать им льющуюся консистенцию и обеспечить определенную пищевую ценность благодаря наличию пищевых волокон — гемицеллюлоз, клетчатки, протопектина, нерастворимых в воде и сосредоточенных в частичках плодовой мякоти. Для соков с мякотью по стандарту массовая доля мякоти составляет 30—35%.

Стандартный метод определения мякоти основан на ее отделении от сока в процессе центрифугирования и последующем определении массы мякоти, оставшейся после сепарирования. В процессе анализа в центрифужные взвешенные пробирки помещают по 10 г смеси, состоящей из исследуемого сока и дистиллированной воды в соотношении 1:1. Пробирки с соком помещают в стакан с водой (температура 85—95 °С) и выдерживают до тех пор, пока температура сока в пробирке не достигнет 60 °С. Нагрев уменьшает вязкость сока и облегчает отделение мякоти. Центрифугируют смесь в течение 20 мин при частоте вращения 1500 об/мин. Плавно остановив центрифугу, осторожно извлекают пробирки, сливают сок, стараясь не потревожить мякоть. Пробирки с мякотью, осевшей плотным сгустком на дне, взвешивают с точностью до 0,01 г. Массовую долю мякоти X_m рассчитывают по формуле

$$X_m = 2 \cdot 100m_1/m, \quad (89)$$

где m_1 — масса осадка в пробирках, г; m — масса сока в пробирках, разбавленного в 2 раза водой, г.

Существует также стандартизованный метод определения мякоти в цитрусовых соках, являющихся предметом экспорта — импорта между странами — членами СЭВ. Отличительной особенностью этого метода является то, что доля мякоти определяется объемным методом в градуированных центрифужных пробирках вместимостью 20 см³. Скорость центрифугирования регулируют согласно диаметру вращения (табл. 11).

Диаметр вращения — это расстояние между основаниями противоположных пробирок в момент работы центрифуги. Время центрифугирования — 10 мин. После завершения центрифугирования отмечают высоту осадка в каждой пробирке. Результат анализа вычисляют по формуле

$$X_{ц.м} = 5(I_1 - I_2)/2, \quad (90)$$

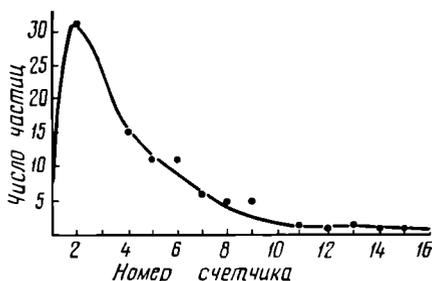


Рис. 45. Гистограмма

где $X_{д.м}$ — массовая доля центрифугированной массы, %; I_1, I_2 — отсчет соответственно пробирки № 1 и № 2.

11. Соотношение между диаметром и частотой вращения центрифуги

Диаметр, см	Частота вращения, об/мин	Диаметр, см	Частота вращения, об/мин
25,4	1609	33,0	1410
26,9	1570	34,3	1384
27,9	1534	35,6	1359
29,2	1500	36,8	1336
30,5	1468	38,1	1313
31,8	1438		

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ОСАДКА

Внешний вид соков без мякоти (осветленных и неосветленных) зачастую обусловлен наличием в них осадка, который оказывает отрицательное эмоциональное воздействие на потребителя. При взбалтывании сока с осадком он теряет свою прозрачность и становится непривлекательным. Часто масса образовавшегося в соке осадка является показателем нарушения технологии.

Метод определения массовой доли осадка является стандартным и основан на его отделении центрифугированием с предварительным нагревом продукта для уменьшения вязкости и гидролиза пектиновых веществ.

Анализ начинают с того, что вымытые и высушенные центрифужные пробирки от лабораторной центрифуги взвешивают с погрешностью не более 0,0001 г. Из средней пробы сока или экстракта после тщательного перемешивания отбирают 150 см³ натурального или около 40 см³ концентрированного сока. Если анализу подвергают концентрированный продукт, то его разбавляют согласно прописи по его употреблению.

Подготовленный к исследованию сок помещают во взвешенные центрифужные пробирки. Каждую пробирку взвешивают, используя приспособления к теххимическим весам для укрепления пробирок в подвешенном состоянии. Если таких приспособлений нет, то пробирки взвешивают в стакане, установленном на чашке весов. Масса стакана должна быть установлена заранее. Для безопасной эксплуатации лабораторной центрифуги необходимо помнить, что все пробирки с содержимым должны иметь строго одинаковую массу и должны быть расположены в гнездах центрифуги симметрично.

Пробирки с соком помещают на водяную баню при 85—90 °С и выдерживают 3 мин, после чего переносят в центрифугу и сепарируют в течение 20 мин при частоте вращения 8000 об/мин.

После плавной остановки центрифуги пробирки вынимают из гнезд, жидкость сливают, затем переворачивают пробирки на фильтровальную бумагу для удаления остатков сока со стенок. Взвешивают пробирки с осадком с точностью до 0,0001 г.

Массовую долю осадка X_o (в %) вычисляют по формуле

$$X_o = 100(m_1 - m_0)/m_2, \quad (91)$$

где m_1 — масса пробирки с соком, г; m_0 — масса пустой пробирки, г; m_2 — масса сока, г.

Результат выражают с погрешностью $\pm 0,01\%$.

Вопросы для самоконтроля

1. Каковы роль и место органолептического метода анализа в общем комплексе методов оценки качества пищевых продуктов?
2. Какие органы чувств принимают участие в органолептической оценке? Дайте их характеристику.
3. Каковы условия и правила проведения дегустации?
4. Какие существуют способы выражения результатов органолептической оценки консервов?
5. Дайте характеристику объективной оценки цвета продуктов.
6. Какие методы определения консистенции сырья и консервов Вы знаете?
7. Какие существуют методы для определения массовой доли осадка и мякоти в консервированных соках?

МАТЕМАТИКО-СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА КОНСЕРВОВ

1. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Использование математико-статистических методов в контроле производства связано с повышением качества продукции.

Несмотря на наличие необходимого оборудования и приборов для аналитического контроля, а также инструкций и методик по выполнению тех или иных анализов, на практике всегда наблюдается разброс результатов, вызванный недостаточной точностью и несовершенством оборудования, субъективным характером оценки и влиянием случайных факторов.

Вследствие этого вместо истинного значения показателя мы получаем лишь приближенное. Необходимо уметь оценивать степень и характер этого приближения. Методы математической статистики позволяют повысить степень объективности оценки результатов анализа.

Разница между результатом анализа и истинным искомым значением, как правило, обусловлена следующими причинами:

- а) ошибки при отборе проб для анализа;
- б) несовершенство измерительных приборов и устройств;
- в) ошибки при выполнении анализов.

Задачей химического анализа при контроле качества пищевых продуктов и сырья является определение содержания исследуемого компонента в небольших пробах, отбираемых из больших партий контролируемого материала. Поэтому причиной систематических ошибок может оказаться неправильный отбор проб. Эти ошибки особенно опасны, поскольку в аналитических методиках не всегда указываются методы отбора проб из того или иного продукта или материала.

Другой причиной ошибок анализа являются случайные ошибки при отборе проб, связанные с неоднородностью продуктов и сырья. Неоднородность материала приводит к тому, что в небольшой пробе могут оказаться комки анализируемого продукта, присутствие которых искажает истинную картину и взятая проба не является характерной для пищевого продукта или сырья.

Чтобы правильно обработать результаты измерений физических или физико-химических величин, записать и объективно оценить достоверность полученного значения, необходимо учесть ограниченную точность измерительных приборов, а также дать оценку случайным и систематическим погрешностям.

Случайные погрешности вызываются неточным контролем изменений условий анализа. Ряд одновременно действующих эффектов может приводить также к небольшим разбросам измеряемых величин. Тщательный учет условий при измерении величин может существенно уменьшить случайные ошибки, но, в отличие от систематических, их устранить нельзя. Для их устранения необходимо проводить статистическую обработку измеряемых величин.

Оценку точности и правильности измерений проводят с помощью следующих критериев.

Среднее (среднее арифметическое) значение \bar{X} случайной величины:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i. \quad (92)$$

Дисперсия, стандартное отклонение, коэффициент вариации. Для n найденных значений X случайной величины выборная дисперсия определяется как

$$S^2 = \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 / (n - 1), \quad (93)$$

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 / (n - 1)}. \quad (94)$$

S называется выборочным квадратным отклонением.

Для оценки воспроизводимости полученных результатов вычисляют также выборочную дисперсию среднего значения:

$$S^2_{\bar{X}} = \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 / [n(n - 1)]. \quad (95)$$

Точностью прямых измерений называют абсолютную величину разности \bar{X} и μ

$$\varepsilon_{\alpha} = |\bar{X} - \mu|; \quad \varepsilon_{\alpha} = t_{\alpha}; \quad KS/X = t_{\alpha}; \quad k = S\sqrt{n}, \quad (96)$$

где α — доверительная вероятность; t_{α} , k — коэффициент нормированных отклонений, а $\mu = \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{X}$.

Коэффициент t_{α} с вероятностью α показывает, во сколько раз разность между истинным и средним результатами больше стандартного отклонения среднего результата:

$$t_{\alpha} = |\mu - \bar{X}| / S_{\bar{X}} = |\mu - \bar{X}| \sqrt{n} / S. \quad (97)$$

12. Значения коэффициента Стьюдента в зависимости от величины доверительной вероятности

k	α					k	α				
	0,8	0,9	0,95	0,99	0,999		0,8	0,9	0,95	0,99	0,999
1	3,078	6,314	12,706	63,657	636,619	13	1,350	1,771	2,260	3,012	4,221
2	1,886	2,920	4,303	9,925	31,598	14	1,345	1,761	2,145	2,997	4,140
3	1,638	2,353	3,182	5,841	12,941	15	1,341	1,753	1,131	2,947	4,073
4	1,533	2,132	2,776	4,604	8,600	16	1,337	1,746	2,120	2,921	4,015
5	1,476	2,015	2,571	4,032	6,859	17	1,333	1,740	2,110	2,898	3,965
6	1,440	1,943	2,447	3,707	5,959	18	1,330	1,734	2,103	2,878	3,922
7	1,415	1,895	2,365	3,499	5,405	19	1,328	1,729	2,093	2,861	3,883
8	1,397	1,860	2,306	3,355	5,041	20	1,325	1,725	2,086	2,845	3,850
9	1,383	1,833	2,262	3,250	4,781	21	1,323	1,721	2,080	2,831	3,819
10	1,372	1,822	2,228	3,169	4,587	22	1,321	1,717	2,074	2,819	3,792
11	1,363	1,796	2,201	3,106	4,477	23	1,319	1,714	2,069	2,807	3,767
12	1,356	1,782	2,179	3,055	4,318	24	1,318	1,711	2,064	2,797	3,745
						25	1,315	1,708	2,060	2,787	3,725
						∞	1,282	1,645	1,960	2,576	3,291

Для характеристики точности метода недостаточно найти только ϵ_α — необходимо рассчитать и вероятную относительную погрешность метода в виде

$$\pm \frac{\epsilon_\alpha}{X} 100. \quad (98)$$

В общем случае интервальное значение измеряемой величины при выбранном коэффициенте надежности определяется выражением

$$\bar{X} - t_\alpha k S_{\bar{X}} < \mu < \bar{X} + t_\alpha k S_{\bar{X}}. \quad (99)$$

Пользуясь соотношениями (96) и (97), можно определить доверительные интервалы при выбранной надежности. Или наоборот, задавшись определенной точностью, можно рассчитать t_α и по табл. 12 оценить надежность выбранных достоверных интервалов. Кроме того, на основании формулы (97) и табл. 12 можно установить число параллельных определений, необходимых для того, чтобы средний результат имел точность не ниже заданной.

Очень часто для калибровки рН-метров, ФЭКов и других аналитических приборов применяют серию стандартных проб. Графическую зависимость отклика прибора на введение пробы строят, проводя линию через калибровочные точки. Построение таких калибровочных прямых может приводить к серьезным ошибкам из-за субъективности построения и малого количества точек. Поэтому чтобы избежать ошибок, лучше всего во всех случаях установить математическое соотношение Y между функ-

цией отклика прибора и измеряемой величиной. Такая зависимость выражается уравнением

$$Y = a + bX, \quad (100)$$

где a и b — коэффициенты регрессии.

Для этой цели анализируют серию эталонов и вычисляют по методу наименьших квадратов:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n X_i \sum_{i=1}^n Y_i - \sum_{i=1}^n X_i \sum_{i=1}^n X_i Y_i}{n \sum_{i=1}^n X_i - \left(\sum_{i=1}^n X_i \right)^2}, \quad (101)$$

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n X_i Y_i - \sum_{i=1}^n X_i \sum_{i=1}^n Y_i}{n \sum_{i=1}^n X_i - \left(\sum_{i=1}^n X_i \right)^2}. \quad (102)$$

Дисперсии S_a^2 и S_b^2 параметров a и b :

$$S_a^2 = S_y^2 \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n \sum_{i=1}^n X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n X_i \right)^2} \quad (103)$$

и

$$S_b^2 = S_y^2 \frac{n}{n \sum_{i=1}^n X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n X_i \right)^2}. \quad (104)$$

Дисперсию S_y^2 , характеризующую рассеянное значение относительно прямой, вычисляют по формуле

$$S = \sum_{i=1}^n (Y_i - I_i)^2 / (n - 2), \quad (105)$$

где Y_i — результат прямых измерений для i -го эталона; I_i — результат для i -го эталона, полученный расчетным путем из уравнения $I_i = a + bX_i$ по известному X_i и значениям a и b , найденным по (101) и (102).

После того как определены параметры a и b и их интервальные значения, проводят расчет неизвестной величины, например концентрации.

Если для расчетов пользуются не уравнением, а построенными калибровочными графиками, то их необходимо вычерчивать с большой точностью и в достаточно большом интервале, а также соблюдать следующее правило — половина точек долж-

на лежать по одну сторону кривой, а вторая половина — по другую.

Приведем примеры статистической обработки экспериментальных данных и формы представления окончательных результатов измерений.

При рефрактометрическом определении жира в консервах «Пюре из шпината» ($\mu=3,15\%$) были получены следующие результаты ($n=13$): 3,05₃; 3,09; 3,12₃; 3,16; 3,18₃; 3,19; 3,25 (индекс внизу цифры означает число опытов, давших указанный результат). Проведем статистическую обработку полученных данных.

1. Находим средний результат по формуле

$$\bar{X} = C + \sum_{i=1}^n (X_i - C)/n,$$

где C — произвольно выбранное число, которое должно быть близким к ожидаемой величине жирности продукта и удобно для вычисления разности $(X_i - C)$. В нашем примере $C=3,15$.

$$\bar{X} = 3,15 + (-3 \cdot 0,10 - 0,06 - 3 \cdot 0,03 + 0,04 + 0,10 + 0,01 + 3 \cdot 0,03)/13 = 3,13.$$

2. Вычисляем дисперсию:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - C) - n(\bar{X} - C)^2}{n - 1} = 10^{-4} \left(\frac{3 \cdot 10^2 + 6^2 + 3 \cdot 3^2 + 1^2 + 3 \cdot 3^2}{12} \right) + \frac{4^2 + 10^2 - 13 \cdot 2^2}{13} = 0,0038.$$

3. Находим стандартное отклонение отдельного результата:

$$S = \sqrt{0,0038} = 0,062$$

и стандартное отклонение среднего результата

$$S_{\bar{X}} = S/\sqrt{n} = 0,062/13 = 0,017.$$

4. По табл. 18 для $(n-1)=12$ и $\alpha=0,95$ находим коэффициент Стьюдента: $t_{0,95;12}=3,179$ и точность определения среднего результата при $\alpha=0,95$:

$$E_{0,95} = t_{0,95;12} = 3,179 \cdot 0,017 = 0,037.$$

5. Устанавливаем с той же надежностью (0,95) интервальные значения среднего результата:

$$\bar{X} \pm E_{0,95} = 3,13 \pm 0,04.$$

6. Метод не содержит систематической ошибки, так как истинное значение содержания жира $\pm 3,12\%$ не выходит за пределы установленного интервала.

7. Относительная погрешность среднего результата с надежностью $\alpha=0,95$ равна

$$E_{0,95} \cdot 100/\mu = 0,04 \cdot 100/3,12 = \pm 1,25\%.$$

Полученные результаты следует представить по форме, приведенной в табл. 13.

13. Пример оформления результатов

Статистическая характеристика	Обозначения	Содержание жира в продукте — 3,15%
Истинное содержание жира	μ	3,12
Количество определений	n	13
Средний результат	\bar{X}	3,13
Стандартное отклонение отдельного результата	S	0,062
Интервал среднего результата	$\bar{X} \pm S_{\alpha}$	3,13 \pm 0,04
Систематическая ошибка	—	Незначительна
Относительная погрешность	$E_{\alpha} \cdot 100/\mu$	$\pm 1,75\%$

Статистическая обработка результатов анализа может быть проведена и с помощью программирующих микрокалькуляторов (ПМК) типа «Электроника БЗ-34», «Электроника МК-54» и др., которые сокращают затраты времени на математические расчеты. Наиболее часто это требуется при вычислении среднего арифметического (\bar{X}) и среднеквадратичного (S) отклонений, ошибки среднего арифметического (m), коэффициента корреляции (r) для двух сопряженных вариационных рядов, коэффициента Стьюдента (t) при сравнении вариационных рядов.

Приведем три программы для выполнения этих вычислений.

Программа 1. Среднее арифметическое, среднеквадратичное отклонение, ошибка среднего арифметического

Код	Клавиши	Шаг	Код	Клавиши	Шаг
41	П 1	00	05	0 5	19
22	F x^2	01	13	\div	20
42	П 2	02	50	С/П	21
01	1	03	22	F x^2	22
44	П 4	04	64	ИП 4	23
50	С/П	05	12	x	24
0E	\uparrow	06	11	—	25
22	F x^2	07	14	\rightarrow	26
62	ИП 2	08	13	\leftarrow	27
10	+	09	21	F $\sqrt{\quad}$	28
42	П 2	10	50	С/П	29
14	\overrightarrow{XU}	11	64	ИП 4	30
61	ИП 1	12	21	F $\sqrt{\quad}$	31
10	+	13	15	\div	32
41	П 1	14	50	С/П	33
Г4	К ИП 4	15	51	БП	34
25	F $\bullet \bullet$	16	00	0 0	35
64	ИП 4	17			
51	БП	18			

Существует определенный порядок работы с ПМК:

1. Включить ПМК, нажать клавиши «F», «ПРТ».
2. Ввести программу 1.
3. Нажать клавиши «F», «АВТ», «В/О».
4. Ввести значения X (вариант). После каждого введенного значения X нажать клавишу «С/П». Следующую варианту ввести после появления на индикаторе номера введенной.
5. Нажать клавиши «БП», «2», «0», «С/П». Прочитать на индикаторе значение среднего арифметического (\bar{X}). Нажать клавишу «С/П», прочесть значение среднеквадратичного отклонения (S). Нажать клавишу «С/П», прочесть значение ошибки среднего арифметического (m).

Обработка следующего вариационного ряда начинается с п. 4 той же инструкции.

Для проверки введенной программы выполнить следующие вычисления: $X_1=5$, $X_2=6$, $X_3=7$, $X_4=8$, $X_5=9$. Если программа

Программа 2

Код	Клавиши	Шаг	Код	Клавиши	Шаг
0E	↑	00	07	7	28
0Г	С _x	01	63	ИП 3	29
43	П 3	02	61	ИП 1	30
44	П 4	03	62	ИП 2	31
45	П 5	04	66	ИП 6	32
46	П 6	05	12	x	33
25	F	06	12	x	34
47	П 7 	07	11	—	35
14	$\overrightarrow{X\bar{Y}}$	08	64	ИП 4	36
48	\overleftarrow{P} 8	09	61	ИП 1	37
12	x	10	22	F x ²	38
63	ИП 3	11	12	x	39
10	+	12	11	—	40
43	П 3	13	66	ИП 6	41
68	ИП 8	14	62	ИП 2	42
22	F x ²	15	22	F x ²	43
64	ИП 4	16	12	x	44
10	+	17	65	ИП 5	45
44	П 4	18	14	$\overleftarrow{X\bar{Y}}$	46
67	ИП 7	19	14	\overleftarrow{P}	47
22	F x ²	20	11	—	48
65	ИП 5	21	12	x	49
10	+	22	21	F $\sqrt{\quad}$	50
45	П 5	23	13	÷	51
Г6	К ИП 6	24	50	С/П	52
66	ИП 6	25	51	БП	53
50	С/П	26	00	0 0	54
51	БП	27			

Код	Клавиши	Шаг	Код	Клавиши	Шаг
63	ИП 3	00	63	ИП 3	19
01	1	01	23	F 1/x	20
11	—	02	66	ИП 6	21
62	ИП 2	03	23	F 1/x	22
22	F x ²	04	10	+	23
12	x	05	12	x	24
66	ИП 6	06	61	ИП 1	25
01	1	07	64	ИП 4	26
11	—	08	11	—	27
65	ИП 5	09	22	F x ²	28
22	F x ²	10	14	\overrightarrow{XY}	29
12	x	11	13	$\overleftarrow{\div}$	30
10	+	12	21	F $\sqrt{\quad}$	31
63	ИП 3	13			
66	ИП 6	14	50	С/П	32
10	+	15	51	БП	33
02	2	16	00	0 0	34
11	—	17			
13	÷	18			

введена правильно, получатся следующие результаты: $n=5$, $\bar{X}=7$, $S=1,5811388$, $m=7,0710679 \cdot 10^{-1}$.

Вычисление коэффициента корреляции. Порядок работы с ПМК:

1. Включить ПМК, нажать клавиши «F», «ПРГ».
2. Ввести программу 2.
3. Нажать клавиши «F», «АВТ», «В/О».
4. Ввести в ПМК исходные данные: набрать значение \bar{X} , нажать «П», «1», набрать значение \bar{Y} , нажать «П», «2».
5. Ввести данные в ПМК: набрать значение X_i , нажать клавишу «↑», набрать значение Y_i , нажать клавишу «С/П». После появления на индикаторе номера введенной пары вариант ввести следующую и т. д.
6. Нажать клавиши «БП», «2», «9», «С/П». На индикаторе появится значение коэффициента корреляции (r).

Для обработки следующих рядов выполнять инструкции, начиная с п. 4.

Для проверки введенной программы произвести следующие вычисления: $\bar{X}=5$, $\bar{Y}=8$, $X_1=1$, $Y_1=9$, $X_2=8$, $Y_2=7$, $X_3=6$, $Y_3=8$. Если программа введена правильно, то $r=-9,7072535 \cdot 10^{-1}$.

Вычисление коэффициента Стьюдента. Порядок работы с ПМК:

1. Включить ПМК, нажать клавиши «Г», «ПРГ».
2. Ввести программу 3.

3. Нажать клавиши «Г», «АВТ», «В/О».

4. Ввести в ПМК исходные данные: набрать клавиши «П», «2»; набрать значение S_x , нажать клавиши «П», «2»; набрать значение n_x , нажать клавиши «П», «3»; набрать значение \bar{Y} , нажать клавиши «П», «4»; набрать значение S_y , нажать клавиши «П», «5»; набрать значение n_y , нажать клавиши «П», «6».

5. Нажать клавишу «С/П», на индикаторе появится значение коэффициента Стьюдента (t).

Для проверки введенной программы произвести следующие вычисления: $\bar{X}=8$, $S_x=1,2$, $n_x=15$; $\bar{Y}=7$, $S_y=0,9$; $n_y=17$. Если программа введена правильно, то $t=2,6866466$. По табл. 18 определяем, что при степени свободы $k=30$ вероятность отличия сравниваемых совокупностей $P<0,02$.

2. СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ

Оценку качества партии следует проводить по каждому показателю в отдельности.

Качество партии может быть признано удовлетворительным, если по каждому из исследуемых альтернативных показателей она отвечает требованиям стандарта. Если хотя бы по одному из показателей продукция не отвечает требованиям стандарта, партия забраковывается.

Забракованная партия не может быть представлена к повторной приемке без ее переработки или разбраковки и не может быть присоединена даже по частям к другой партии.

Определение массы нетто, объема продукта и степени заполнения банки. Проверка массы нетто или объема продукта и степени заполнения банки должна проводиться для каждого отдельного образца в выборке. Если для каждого из испытуемых образцов результат соответствует номинальному значению, то партия принимается по данному показателю без проведения дополнительных расчетов. В противном случае определяется среднее арифметическое значение исследуемой характеристики \bar{X} по формуле (92).

Отклонение измеряемой характеристики (в %) от номинального значения рассчитывают по формуле

$$D = (N - \bar{X})/N, \quad (106)$$

где N — номинальное значение измеряемого показателя; \bar{X} — среднее арифметическое результатов измерений.

Если $D \leq d$ (значения d приведены в табл. 14), то партия принимается по данному показателю. Если $D > d$, то партия забраковывается. Каким из значений — d_1 , d_2 , d_3 или d_4 — следует пользоваться при оценке качества партии, должно быть указано в стандарте на продукцию. Если в стандарте нет спе-

14. Значения контрольного норматива d

Объем партии, шт.	Объем вы- борки, шт.	d_1	d_2	d_3	d_4
26—500	3	2,81	4,13	6,08	8,98
501—800	3	2,72	4,00	5,89	8,70
801—1300	5	2,60	3,83	5,64	8,32
1301—3200	6	2,51	3,70	5,44	8,04
3201—8000	9	2,41	3,55	5,23	7,72
8001—22 000	12	2,36	3,48	5,12	7,56
Более 22 000	15	2,34	3,44	5,07	7,48

15. Значения контрольного норматива K

Объем партии, шт.	Объем вы- борки (или количество точечных проб), шт.	K	Объем партии, шт.	Объем вы- борки (или количество точечных проб), шт.	K
26—50	3	0,401	1201—3200	7	0,336
51—90	3	0,401	3201—10 000	10	0,424
91—150	3	0,401	10 001—35 000	15	0,452
151—280	3	0,401	35 001—150 000	25	0,484
281—500	4	0,364	150 001—500 000	25	0,484
501—1200	5	0,352	Более 500 000	25	0,484

циальных указаний, то при контроле массы нетто или объема продукта применяют значение d_2 , а при контроле степени заполнения банки — d_3 .

Определение других измеряемых (количественных) показателей. Для каждой отдельной единицы упаковки, отобранной согласно табл. 15, проводят определение контролируемого показателя, а результаты записывают в случайный ряд. Затем находят среднее арифметическое значение показателя \bar{X} по формуле (92) и значение среднего размаха \bar{R} . Для определения среднего размаха результаты измерений располагают в порядке их получения, а затем разбивают на подгруппы по 5 измерений в каждой: с 1 по 5, с 6 по 10 и т. д. В каждой подгруппе находят ее размах как разность между максимальным и минимальным значениями контролируемого показателя в подгруппе. Средний размах определяют как среднее арифметическое значение размахов подгрупп рассматриваемой выборки. Выборки 3, 5 или 7 шт. на подгруппы не разбивают, а вычисляют размах между минимальными и максимальными значениями контролируемого показателя.

Если нормируется нижнее предельно допустимое значение контролируемого показателя, то рассчитывают величину Q_n :

$$Q_n = (\bar{X} - H)/R, \quad (107)$$

16. Значения приемочного числа

Объем партии, шт.	Объем вы- борки, шт.	Приемочное число	
		приемочный уро- вень дефектности 0,65%	приемочный уро- вень дефектности 1%
26—90	5	0	0
91—150	8	0	0
151—280	13	0	0
281—500	20	0	0
501—1200	32	0	1
1201—3200	50	1	1
3201—10 000	80	1	2
10 001—35 000	125	2	3
35 001—150 000	200	3	5
Более 150 000	315	5	7

а если верхнее предельно допустимое значение — Q_v :

$$Q_v = (B - \bar{X})/R, \quad (108)$$

где \bar{X} — среднее арифметическое значение контролируемого параметра; H — нижнее предельно допустимое значение; B — верхнее предельно допустимое значение; R — средний размах.

Если полученное значение Q_n или Q_v больше или равно значению контрольного норматива K (см. табл. 21), то партию принимают по данному показателю; если меньше K , то партию забраковывают.

Определение сохраняемости и других показателей качества, подлежащих контролю по альтернативному признаку. При испытаниях определяется число дефектных образцов в выборке. Если оно меньше или равно приемочному числу для заданного приемочного уровня качества (в табл. 16), то партия принимается по данному показателю; если больше — партия забраковывается.

При определении сохраняемости используются числа для приемочного уровня дефектности 0,65%, а при определении остальных показателей качества — для приемочного уровня дефектности 1%.

Примечание. Проверку качества маркировки целесообразно проводить на месте отбора выборок и проб. Результаты испытаний фиксируются в протоколе.

Приведем примеры оценки качества партий.

Оценка массы нетто. Предположим, что номинальная масса нетто томатной пасты в жестяной банке равна 70 г. Исследуемая партия содержит 10 000 банок. На основании табл. 20 отбирают для контроля 12 банок. Масса нетто этих банок оказалась 69, 71, 70, 71, 70, 70, 71, 70, 70, 72, 70 и 70 г. Среднее арифметическое значение массы нетто — 70,3 г. Находим значение контрольного норматива

$$d = (70 - 70,3) 100 / 70 = -0,43.$$

и сравниваем его с приведенным в табл. 20 d_2 .

Найденное значение меньше нормативного, значит, с точки зрения значения массы нетто качество партии удовлетворяет установленным требованиям.

Оценка массовой доли сухих веществ. Нормируемое минимальное значение содержания сухих веществ — 20%, максимальное — 24%. В исследуемой партии 4000 банок компота. На основании табл. 21 размер выборки составляет 10 шт. Результаты измерений массовой доли сухих веществ на рефрактометре составляют:

21,3		22,4	
22,0		19,7	
21,0	$R_1=1,2$	24,0	$R=4,3$
21,2		22,5	$R=(1,2+4,3)/2=2,25,$
22,2		21,8	
$\bar{X}=21,81$			

где R_1 и R_2 — частные размахи для групп из пяти чисел, т. е. разности между максимальными и минимальными значениями в данной группе.

Далее по формулам (107) и (108) находим значение контрольных нормативов Q_n и Q_b :

$$Q_n = (21,81 - 20) / 2,75 = 0,658; \quad Q_b = (24,0 - 21,81) / 2,75 = 0,796.$$

Значение контрольного норматива по табл. 21 равно 0,424, т. е. качество партии может быть признано удовлетворительным.

Оценка сохраняемости. Имеем партию консервов «Паштет печеночный» в количестве 15 000 шт. На основании табл. 22 отбирают выборку в количестве 125 банок и проводят их испытание в термостате. Обнаружен бомбаж двух банок. В табл. 22 допустимое количество дефектных банок равно 2, поэтому качество партии с точки зрения сохраняемости может быть признано удовлетворительным. Однако причину дефектности необходимо установить и устранить.

Уровень качества любого изделия, в том числе консервированных пищевых продуктов, может оцениваться дифференциальным, комплексным или смешанным методами. Использование статистических методов оценки уровней качества дает возможность активно вмешиваться в технологический процесс, двигать его в требуемом направлении для получения высококачественных продуктов питания.

Дифференциальный метод оценки качества продукции основан на сопоставлении единичных показателей качества с аналогичными показателями эталонного образца или с требованиями нормативно-технических документов. Используя дифференциальный метод, устанавливают, достигнут ли необходимый, эталонный уровень качества. При этом находят относительные показатели качества по формулам

$$Q_i = P_i / P_{i6}, \quad (109)$$

$$Q_i = P_{i6} / P_i, \quad (110)$$

где P_i — значение показателя оцениваемого продукта; P_{i6} — значение базового показателя эталонного продукта; i — количество показателей.

На какой из приведенных формул следует остановить свой выбор, зависит от того, при каких условиях увеличение Q_i способствует улучшению качества продукции. Например, относи-

тельные показатели массовой доли витаминов рассчитываются по формуле (109), так как в данном случае это будет свидетельствовать об улучшении качества. По формуле же (110) вычисляют относительный показатель массовой доли консервантов, токсических элементов и других нежелательных составных частей консервов. В этом случае улучшение качества консервов будет связано со снижением числового значения этого показателя.

Уровень качества продукта можно признать удовлетворительным, если относительные показатели будут больше или равны единице: $Q_i \geq 1$.

Используя дифференциальный метод, можно конкретно установить, по каким именно показателям данный продукт достигает качества лучших образцов, а по каким требует улучшения или модернизации.

Комплексный метод применяется при органолептической оценке уровня качества продуктов. Комплексный показатель качества K рассчитывается по формуле

$$K = \sum_{i=1}^n m_i Q_i, \quad (111)$$

где Q_i — относительный показатель качества продукции; $Q_i = T_i/P_{i0}$; m_i — коэффициент весомости для i -го показателя качества.

Смешанный метод оценки уровня качества сочетает использование дифференциального (физико-химические показатели) и комплексного (органолептические) методов. С помощью смешанного метода можно установить, по какой группе показателей качество оцениваемого продукта лучше или хуже эталона.

3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НОВЫХ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

До недавнего времени было принято считать, что научно обоснованные решения могут приниматься только в некоторых сферах человеческой деятельности, как правило, относящихся к точным наукам. Жизнь опровергла это заблуждение. Возникла наука, занимающаяся вопросами принятия решений и вырабатывающая правила поиска наилучших решений в той или иной ситуации. Теперь строго научный, математический подход применяется в широком кругу социологических, экономических, биологических и других задач, давая возможность заменять необоснованные, волюнтаристские решения точными, научно обоснованными.

При разработке новых рецептур пищевых продуктов, при конструировании пищи, разработке рационов питания для различных групп населения от эмпирических методов можно перейти к математическому прогнозированию и моделированию. Использование математического программирования в пищевой

промышленности может ознаменоваться качественно новым подходом к вопросам гигиены и физиологии питания, разработке рецептур и композиций диетического и лечебного рационов и др.

В последние годы в связи с увеличением числа электронно-вычислительных машин и персональных компьютеров все чаще употребляется слово «программирование»*. Поиск оптимальных вариантов и выбор наилучшего комплекса заданных условий с использованием ЭВМ становится доступным и может выполняться за непродолжительное время. Каковы эти условия, которые ставят исследователи, зависит от целей программы. Это может быть разработка рецептур, включающих минимальное количество нежелательных компонентов, или максимальное желательных, или их сбалансированность по какому-либо признаку и т. п. Научно обоснованными в вопросах гигиены питания являются рекомендации Министерства здравоохранения СССР о величинах физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах, которые получили широкое распространение под названием «формула сбалансированного питания». Разработка математических методов расчета сбалансированных продуктов является актуальной.

Решение задач математического программирования в области питания и создания композиций сбалансированных пищевых продуктов может быть реализовано при линейном программировании.

Описание принципа линейного программирования лучше всего проиллюстрировать примером. Представим себе, что к собственному питанию мы решили подойти с научной точки зрения. Тогда вопросы, с которыми мы столкнемся, состоят в следующем: какие продукты и в каких количествах следует включить в суточный рацион? Аналогично решается и вопрос о моделировании состава пищевого продукта: сколько необходимо и в каких соотношениях с другими продуктами данного конкретного вида сырья или ряда видов, чтобы достигнуть оптимального состава.

Для построения абстрактной модели этой ситуации введем ряд обозначений:

n — количество продуктов, употребляемых в пищу;

m — количество питательных веществ, необходимых организму;

b_i — суточная потребность в i -ом питательном веществе;

a_{ij} — количество питательного вещества i в единице j -го продукта;

c_j — стоимость (ценность) единицы j -го продукта;

* Под программированием понимается запись на каком-либо алгоритмическом языке тех операций, которые должна совершать машина — составление программы ее деятельности.

x_y — количество единиц y -го продукта, вводимое в рацион.

Пользуясь этими обозначениями, можно дать формальное описание задачи, т. е. построить модель.

В рацион входит x_j единиц j -го продукта. Каждая единица содержит a_{ij} единиц i -го продукта, значит, мы получим $a_{ij}x_j$ единиц i -го питательного вещества.

Для того чтобы удовлетворить суточную потребность в первом питательном веществе, нужно выбирать величины $x_1, x_2, x_3 \dots x_n$ так, чтобы выполнялось неравенство

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n \geq b_1$$

или, используя сокращенное обозначение для суммы, будем иметь

$$\sum_{j=1}^n a_{1j}x_j \geq b_1. \quad (112)$$

Требую удовлетворения потребностей и по всем остальным питательным веществам, аналогично приходим к системе неравенств

$$\sum_{j=1}^n a_{ij}x_j \geq b_i, \quad (113)$$

где $i=1, 2 \dots m$.

Величины $x_1, x_2, x_3 \dots x_n$ должны удовлетворять неравенствам

$$x_1 \geq 0, \quad x_2 \geq 0, \quad x_3 \geq 0, \quad x_n \geq 0, \quad (114)$$

так как нельзя ввести в рацион отрицательное количество продуктов.

Целевая функция задачи, выражающая суммарные затраты на все виды продуктов, может быть записана в следующем виде:

$$\Phi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{j=1}^n C_j x_j. \quad (115)$$

Так мы подошли к экстремальной задаче — найти минимум функции (115) при ограничениях (113) и (114). В качестве допустимых управлений здесь выступают n -мерные векторы с компонентами $x_1, x_2, x_3 \dots x_n$, удовлетворяющие условиям (113) и (114). Так как каждое из этих неравенств геометрически изображается плоскостью в n -мерном пространстве, то область U есть выпуклый многогранник. На нем ведется поиск минимума линейной функции (115). При этом нужно помнить, что для любого фиксированного числа a уравнение

$$\Phi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{j=1}^n C_j x_j = a \quad (116)$$

геометрически изображается плоскостью в n -мерном пространстве. Если все x_j удовлетворяют условиям (113) и (114), т. е. принадлежат области U , то величина a выражает затраты на данный выбранный рацион. Наша задача состоит в отыскании самого малого из возможных значений a . Этот поиск носит название «минимизации».

По плану поиска математика Л. В. Канторовича следует использовать такие оценки, когда результативная эффективность отвечает критерию оптимальности.

Перебор вариантов и отыскание оптимального при решении задач линейного программирования с сотнями переменных и ограничений решаются на ЭВМ.

Математическое моделирование обладает неоценимым свойством: одна и та же модель может соответствовать совершенно разным на первый взгляд реальным ситуациям. Благодаря этому, научившись принимать решения в одной какой-либо ситуации, мы учимся принимать решения во всех ситуациях, описываемых той же моделью.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Поправки к показаниям рефрактометра в зависимости от содержания сухих веществ в продукте

Температура, °С	Содержание сухих веществ в продукте, %							Температура, °С
	10	15	20	25	30	35	40	

От показания рефрактометра следует отнять

10	0,58	0,61	0,64	0,66	0,68	0,70	0,72	10
11	0,53	0,55	0,58	0,60	0,62	0,64	0,65	11
12	0,48	0,50	0,52	0,54	0,56	0,57	0,58	12
13	0,42	0,44	0,46	0,48	0,49	0,50	0,51	13
14	0,37	0,39	0,40	0,41	0,42	0,43	0,41	14
15	0,31	0,33	0,34	0,34	0,35	0,36	0,37	15
16	0,25	0,26	0,27	0,28	0,28	0,29	0,30	16
17	0,19	0,20	0,21	0,21	0,21	0,22	0,22	17
18	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	18
19	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	19

К показанию рефрактометра следует прибавить

21	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	21
22	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	22
23	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	23
24	0,28	0,29	0,30	0,30	0,31	0,31	0,31	24
25	0,36	0,37	0,38	0,38	0,39	0,40	0,40	25
26	0,43	0,44	0,45	0,46	0,47	0,48	0,48	26
27	0,52	0,53	0,54	0,55	0,55	0,56	0,56	27
28	0,60	0,61	0,62	0,63	0,63	0,64	0,64	28
29	0,68	0,69	0,71	0,72	0,73	0,73	0,73	29
30	0,77	0,78	0,79	0,80	0,80	0,81	0,81	30
31	0,78	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	31
32	0,90	0,88	0,88	0,88	0,88	0,84	0,84	32
33	1,01	0,96	0,96	0,96	0,96	0,91	0,91	33
34	1,12	1,03	1,03	1,03	1,03	0,95	0,95	34
35	1,24	1,10	1,10	1,10	1,10	1,01	1,01	35

Зависимость между плотностью и массовой долей сухих веществ

Плотность		Массовая доля сухих веществ, %	Плотность		Массовая доля сухих веществ, %
при 20°/20°	при 20°/4°		при 20°/20°	при 20°/4°	
1	2	3	4	5	6
1,0121	1,0103	3,1	1,0245	1,0227	6,2
1,0125	1,0107	3,2	1,0249	0,0231	6,3
1,0129	1,0111	3,3	1,0253	1,0235	6,4
1,0133	1,0115	3,4	1,0257	1,0239	6,5
1,0137	1,0119	3,5	1,0261	1,0243	6,6
1,0141	1,0123	3,6	1,0265	1,0247	6,7
1,0145	1,0177	3,7	1,0269	1,0251	6,8

Плотность		Массовая доля су- хих веществ, %	Плотность				Массовая доля су- хих веществ, %
при 20°/20°	при 20°/4°		при 20°/20°	4	5	при 20°/4°	
1	2	3	4	5	6		
1,0149	1,0131	3,8	1,0273	1,0255	6,9		
1,0153	1,0135	3,9	1,0277	1,0259	7,0		
1,0157	1,0139	4,0	1,0281	1,0263	7,1		
1,0161	1,0143	4,1	1,0285	1,0267	7,2		
1,0165	1,0147	4,2	1,0289	1,0271	7,3		
1,0169	1,0151	4,3	1,0294	1,0275	7,4		
1,0173	1,0155	4,4	1,0298	1,0279	7,5		
1,0177	1,0159	4,5	1,0302	1,0283	7,6		
1,0181	1,0163	4,6	1,0306	1,0287	7,7		
1,0185	1,0167	4,7	1,0310	1,0291	7,8		
1,0189	1,0171	4,8	1,0314	1,0295	7,9		
1,0193	1,0173	4,9	1,0318	1,0299	8,0		
1,0197	1,0179	5,0	1,0322	1,0303	8,1		
1,0201	1,0183	5,1	1,0326	1,0308	8,2		
1,0205	1,0187	5,2	1,0330	1,0312	8,3		
1,0209	1,0191	5,3	1,0334	1,0316	8,4		
1,0213	1,0195	5,4	1,0338	1,0320	8,5		
1,0217	1,0199	5,5	1,0343	1,0324	8,6		
1,0221	1,0203	5,6	1,0347	1,0328	8,7		
1,0225	1,0207	5,7	1,0351	1,0332	8,8		
1,0229	1,0211	5,8	1,0355	1,0336	8,9		
1,0233	1,0215	5,9	1,0359	1,0340	9,0		
1,0237	1,0219	6,0	1,0363	1,0344	9,1		
1,0241	1,0223	6,1	1,0367	1,0349	9,2		
1,0371	1,0353	9,3	1,0513	1,0494	12,7		
1,0375	1,0357	9,4	1,0517	1,0498	12,8		
1,0380	1,0361	9,5	1,0522	1,0502	12,9		
1,0384	1,0365	9,6	1,0526	1,0507	13,0		
1,0388	1,0369	9,7	1,0530	1,0511	13,1		
1,0392	1,0373	9,8	1,0534	1,0515	13,2		
1,0396	1,0377	9,9	1,0539	1,0519	13,3		
1,0400	1,0381	10,0	1,0543	1,0524	13,4		
1,0404	1,0386	10,1	1,0547	1,0528	13,5		
1,0409	1,0390	10,2	1,0551	1,0532	13,6		
1,0413	1,0394	10,3	1,0556	1,0536	13,7		
1,0417	1,0398	10,4	1,0560	1,0541	13,8		
1,0421	1,0402	10,5	1,0564	1,0545	13,9		
1,0425	1,0406	10,6	1,0568	1,0549	14,0		
1,0429	1,0410	10,7	1,0573	1,0553	14,1		
1,0433	1,0415	10,8	1,0577	1,0558	14,2		
1,0438	1,0419	10,9	1,0581	1,0562	14,3		
1,0442	1,0423	11,0	1,0585	1,0566	14,4		
1,0446	1,0427	11,1	1,0589	1,0570	14,5		
1,0450	1,0431	11,2	1,0594	1,0575	14,6		
1,0454	1,0435	11,3	1,0598	1,0579	14,7		
1,0459	1,0440	11,4	1,0603	1,0583	14,8		
1,0463	1,0444	11,5	1,0607	1,0587	14,9		
1,0467	1,0448	11,6	1,0611	1,0592	15,0		
1,0471	1,0452	11,7	1,0615	1,0596	15,1		
1,0475	1,0456	11,8	1,0620	1,0600	15,2		
1,0480	1,0460	11,9	1,0624	1,0605	15,3		

Плотность		Массовая доля су- хих веществ, %	Плотность		Массовая доля су- хих веществ, %
при 20°/20°	при 20°/4°		при 20°/20°	при 20°/4°	
1	2	3	4	5	6
1,0484	1,0465	12,0	1,0628	1,0609	15,4
1,0488	1,0469	12,1	1,0633	1,0612	15,5
1,0492	1,0473	12,2	1,0637	1,0617	15,6
1,0496	1,0477	12,3	1,0641	1,0622	15,7
1,0501	1,0481	12,4	1,0646	1,0626	15,8
1,0505	1,0486	12,5	1,0650	1,0630	15,9
1,0509	1,0490	12,6	1,0654	1,0635	16,0
1,0659	1,0639	16,1	1,0803	1,0783	19,4
1,0663	1,0643	16,2	1,0807	1,0787	19,5
1,0667	1,0648	16,3	1,0812	1,0792	19,6
1,0672	1,0652	16,4	1,0816	1,0796	19,7
1,0676	1,0656	16,5	1,0821	1,0801	19,8
1,0680	1,0661	16,6	1,0825	1,0805	19,9
1,0684	1,0665	16,7	1,0830	1,0810	20,0
1,0689	1,0669	16,8	1,0834	1,0814	20,1
1,0693	1,0674	16,9	1,0839	1,0818	20,2
1,0698	1,0678	17,0	1,0843	1,0823	20,3
1,0702	1,0682	17,1	1,0848	1,0827	20,4
1,0706	1,0686	17,2	1,0852	1,0832	20,5
1,0711	1,0691	17,3	1,0856	1,0836	20,6
1,0715	1,0695	17,4	1,0861	1,0841	20,7
1,0719	1,0700	17,5	1,0865	1,0845	20,8
1,0724	1,0704	17,6	1,0870	1,0850	20,9
1,0728	1,0708	17,7	1,0874	1,0854	21,0
1,0733	1,0713	17,8	1,0879	1,0859	21,1
1,0737	1,0717	17,9	1,0883	1,0863	21,2
1,0741	1,0721	18,0	1,0888	1,0868	21,3
1,0746	1,0726	18,1	1,0892	1,0872	21,4
1,0750	1,0730	18,2	1,0897	1,0877	21,5
1,0755	1,0735	18,3	1,0901	1,0881	21,6
1,0759	1,0739	18,4	1,0905	1,0886	21,7
1,0763	1,0743	18,5	1,0910	1,0890	21,8
1,0768	1,0748	18,6	1,0915	1,0895	21,9
1,0772	1,0752	18,7	1,0919	1,0899	22,0
1,0777	1,0757	18,8	1,0924	1,0904	22,1
1,0781	1,0761	18,9	1,0928	1,0908	22,2
1,0785	1,0766	19,0	1,0933	1,0913	22,3
1,0790	1,0770	19,1	1,0937	1,0917	22,4
1,0794	1,0774	19,2	1,0942	1,0922	22,5
1,0799	1,0779	19,3	1,0946	1,0926	22,6
1,0951	1,0931	22,7	1,1006	1,0985	23,9
1,0956	1,0935	22,8	1,1010	1,0990	24,0
1,0960	1,0940	22,9	1,1015	1,0994	24,1
1,0965	1,0944	23,0	1,1020	1,0999	24,2
1,0969	1,0949	23,1	1,1024	1,1003	24,3
1,0974	1,0953	23,2	1,1029	1,1008	24,4
1,0978	1,0958	23,3	1,1033	1,1013	24,5
1,0983	1,0962	23,4	1,1038	1,1017	24,6
1,0987	1,0967	23,5	1,1043	1,1022	24,7
1,0992	1,0971	23,6	1,1047	1,1026	24,8
1,0997	1,0976	23,7	1,1052	1,1031	24,9
1,1001	1,0981	23,8	1,1056	1,1036	25,0

Данные для расчета количества сахара по Макс-Мюллеру

Медь, мг	Инвертный сахар, мг						
10	6,2	62	32,5	114	59,6	166	87,6
11	6,7	63	33,1	115	60,1	167	88,1
12	7,2	64	33,6	116	60,7	168	88,6
13	7,7	65	34,1	117	61,2	169	89,2
14	8,2	66	34,6	118	61,7	170	89,7
15	8,7	67	35,1	119	62,3	171	90,3
16	9,2	68	35,6	120	62,8	172	90,8
17	9,7	69	36,0	121	63,3	173	91,4
18	10,2	70	36,5	122	63,9	174	91,9
19	10,7	71	37,1	123	64,4	175	92,4
20	11,2	72	37,5	124	64,9	176	93,0
21	11,7	73	38,0	125	65,5	177	93,5
22	12,2	74	38,6	126	66,0	178	94,1
23	12,7	75	39,1	127	66,5	179	94,6
24	13,2	76	39,6	128	67,1	180	95,2
25	13,7	77	40,1	129	67,6	181	95,7
26	14,2	78	40,6	130	68,1	182	96,2
27	14,7	79	41,1	131	68,7	183	96,8
28	15,2	80	41,7	132	69,2	184	97,3
29	15,7	81	42,2	133	69,7	185	97,8
30	16,2	82	42,7	134	70,3	186	98,4
31	16,7	83	43,2	135	70,8	187	99,0
32	17,2	84	43,8	136	71,3	188	99,5
33	17,7	85	44,4	137	71,9	189	100,1
34	18,2	86	45,0	138	72,4	190	100,6
35	18,7	87	45,5	139	72,9	191	101,2
36	19,2	88	45,9	140	73,5	192	101,7
37	19,7	89	46,4	141	74,0	193	102,3
38	20,2	90	46,9	142	74,5	194	102,9
39	20,7	91	47,4	143	75,1	195	103,4
40	21,3	92	47,9	144	75,6	196	104,0
41	21,8	93	48,4	145	76,1	197	104,6
42	22,3	94	48,9	146	76,7	198	105,1
43	22,8	95	49,5	147	77,2	199	105,7
44	23,3	96	50,0	148	77,8	200	106,3
45	23,8	97	50,5	149	78,3	201	106,8
46	24,4	98	51,1	150	78,9	202	107,4
47	24,9	99	51,6	151	79,4	203	107,9
48	25,4	100	52,1	152	80,0	204	108,5
49	25,9	101	52,7	153	80,5	205	109,1
50	26,4	102	53,2	154	81,0	206	109,6
51	26,9	103	53,7	155	81,6	207	110,2
52	27,4	104	54,3	156	82,1	208	110,8
53	27,9	105	54,8	157	82,7	209	111,3
54	28,4	106	55,3	158	83,2	210	111,9
55	28,9	107	55,9	159	83,8	211	112,5
56	29,5	108	56,4	160	84,3	212	113,0
57	30,0	109	56,9	161	84,8	213	113,6
58	30,5	110	57,5	162	85,4	214	114,6
59	31,1	111	58,0	163	85,9	215	114,7
60	31,5	112	58,5	164	86,5	216	115,3
61	32,0	113	59,1	165	87,0	217	115,8

Медь, мг	Инвертный сахар, мг						
218	116,4	272	147,2	326	179,2	380	212,4
219	117,0	273	147,8	327	179,8	381	213,0
220	117,5	274	148,4	328	180,4	382	213,6
221	118,1	275	149,0	329	181,0	383	214,3
222	118,7	276	149,5	330	181,6	384	214,9
223	119,2	277	150,1	331	182,2	385	215,5
224	119,8	278	150,7	332	182,8	386	216,1
225	120,4	279	151,3	333	183,5	387	216,8
226	120,9	280	151,9	334	184,1	388	217,4
227	121,5	281	152,5	335	184,7	389	218,0
228	122,1	282	153,1	336	185,4	390	218,7
229	122,6	283	153,7	337	186,0	391	219,3
230	123,2	284	154,3	338	186,6	392	219,9
231	123,6	285	154,9	339	187,2	393	220,5
232	124,3	286	155,5	340	187,8	394	221,2
233	124,9	287	156,1	341	188,4	395	221,8
234	125,5	288	156,7	342	189,0	396	222,4
235	126,0	289	157,2	343	189,6	397	223,1
236	126,6	290	157,6	344	190,2	398	223,7
237	127,2	291	158,4	345	190,8	399	224,3
238	127,8	292	159,0	346	191,4	400	224,9
239	128,3	293	159,6	347	192,0	401	225,7
240	128,9	294	160,2	348	192,6	402	226,4
241	129,5	295	160,8	349	193,2	403	227,1
242	130,0	296	161,4	350	193,8	404	227,8
243	130,6	297	162,0	351	194,4	405	228,6
244	131,2	298	162,6	352	195,0	406	229,3
245	131,8	299	163,2	353	195,6	407	230,0
246	132,3	300	163,8	354	196,2	408	230,7
247	132,9	301	164,4	355	196,8	409	231,4
248	133,5	302	165,0	356	197,4	410	232,1
249	134,1	303	165,6	357	198,0	411	232,8
250	134,6	304	166,2	358	198,6	412	233,5
251	135,2	305	166,8	359	199,2	413	234,3
252	135,8	306	167,3	360	199,8	414	235,0
253	136,3	307	167,9	361	200,4	415	235,7
254	136,9	308	168,5	362	201,1	416	236,4
255	137,5	309	169,1	363	201,7	417	237,1
256	138,1	310	169,7	364	202,3	418	237,8
257	138,6	311	170,3	365	203,0	419	238,5
258	139,2	312	170,9	366	203,6	420	239,2
259	139,8	313	171,5	367	204,2	421	239,9
260	140,4	314	172,1	368	204,8	422	240,6
261	140,9	315	172,7	369	205,5	423	241,3
262	141,5	316	173,3	370	206,1	424	242,0
263	142,1	317	173,9	371	206,7	425	242,7
264	142,7	318	174,5	372	207,3	426	243,4
265	143,2	319	175,1	373	208,0	427	244,1
266	143,8	320	175,6	374	208,6	428	244,9
267	144,4	321	176,2	375	209,2	429	245,6
268	144,9	322	176,8	376	209,9	430	246,3
269	145,5	323	177,4	377	210,5		
270	146,1	324	178,0	378	211,1		
271	146,7	325	178,6	379	211,7		

Данные для расчета количества сахара по Лейну и Эйнону

Количество испытуемого раствора, см ³	Количество инвертного сахара в 100 см ³ раствора, мг	Количество испытуемого раствора, см ³	Количество инвертного сахара в 100 см ³ раствора, мг	Количество испытуемого раствора, см ³	Количество инвертного сахара в 100 см ³ раствора, мг
15,0	336,0	27,0	190,4	39,0	133,0
15,5	326,0	27,5	187,1	39,5	132,5
16,0	316,0	28,0	183,7	40,0	130,2
16,5	307,0	28,5	180,7	40,5	128,7
17,0	298,0	29,0	177,6	41,0	127,1
17,5	290,0	29,5	174,7	41,5	125,7
18,0	282,0	30,0	171,7	42,0	124,2
18,5	274,5	30,5	169,0	42,5	122,8
19,0	267,0	31,0	166,3	43,0	121,5
19,5	260,8	31,5	163,8	43,5	120,0
20,0	257,5	32,0	161,2	44,0	118,7
20,5	248,7	32,5	158,9	44,5	119,5
21,0	242,9	33,0	156,5	45,0	116,2
21,5	237,4	33,5	154,4	45,5	115,0
22,0	231,8	34,0	152,2	46,0	113,7
22,5	227,0	34,5	150,1	46,5	112,6
23,0	222,0	35,0	147,1	47,0	111,4
23,5	217,7	35,5	145,9	47,5	110,3
24,0	213,1	36,0	143,0	48,0	109,2
24,5	208,9	36,5	142,1	48,5	108,4
25,0	204,8	37,0	140,2	49,0	107,2
25,5	201,1	37,5	138,4	49,5	106,2
26,0	197,4	38,0	136,6	50,0	105,4
26,5	193,9	38,5	135,0		

Выбор светофильтра для колориметрических анализов

Окраска исследуемого раствора	Длина волны поглощенного света, нм	Цвет необходимого светофильтра	Длина волны пропускаемого света, нм
Зеленовато-желтая	400	Фиолетовый	430—400
Желтая	425	Синий, фиолетовый	420—450
Оранжевая	450	Синий	430—460
Красная	490	Зеленый	460—500
Пурпурная	510	Зеленый	490—530
Фиолетовая	530	Зелено-желтый	520—550
Красно-синяя	550	Желтый	520—550
Синяя	590	Оранжевый	590
Сине-зеленая	640	Красный	600—650

Атомные массы некоторых химических элементов

Элемент	Символ	Атомная масса	Элемент	Символ	Атомная масса
Азот	N	14,008	Натрий	Na	22,997
Алюминий	Al	29,981	Никель	Ni	58,69
Барий	Ba	137,36	Олово	Sn	118,70
Бериллий	Be	9,02	Палладий	Pa	106,70
Бор	B	10,82	Платина	Pt	195,23
Бром	Br	79,916	Радий	Ra	226,05
Ванадий	Va	50,942	Радон	Rn	222,00
Висмут	Bi	209,00	Ртуть	Hg	200,61
Водород	H	1,008	Рубидий	Rb	85,48
Вольфрам	W	183,92	Свинец	Pb	207,21
Гелий	He	4,603	Селен	Se	78,96
Железо	Fe	55,85	Сера	S	32,06
Золото	Au	197,2	Скандий	Sc	44,96
Йод	I	126,91	Сурьма	Sb	124,76
Кадмий	Cd	112,41	Серебро	Ag	107,88
Калий	K	39,096	Стронций	Sn	87,63
Кальций	Ca	40,08	Теллур	Te	127,61
Кислород	O	16,0	Титан	Ti	47,90
Кобальт	Co	58,94	Уран	U	238,07
Кремний	Si	28,09	Фосфор	P	80,98
Литий	Li	6,94	Фтор	F	19,00
Магний	Mg	24,39	Хлор	Cl	39,457
Марганец	Mn	54,938	Хром	Cr	52,01
Медь	Cu	64,54	Цезий	Cs	132,905
Молибден	Mo	95,94	Цинк	Zn	65,38
Мышьяк	As	74,991	Цирконий	Zr	91,22

Показатели преломления n_D^{20} водных растворов органических жидкостей

Растворенное вещество	Показатель преломления при массовой доле вещества, %				
	10	20	30	40	50
Метиловый спирт	1,3353	1,3381	1,3404	1,3419	1,3424
Этиловый спирт	1,3396	1,3470	1,3535	1,3580	1,3612
Пропиловый спирт	1,3422	1,3515	1,3579	1,3639	1,3691
Изопропиловый спирт	1,3421	1,3512	1,3588	1,3640	1,3684
Этиленгликоль	1,3424	1,3524	1,3625	1,3728	1,3831
Триэтиленгликоль	1,3449	1,3572	1,3705	1,3837	1,3970
Дипропиленгликоль	1,3452	1,3578	1,3709	1,3836	1,3962
Гексиленгликоль	1,3458	1,3589	1,3717	1,3833	1,3937
Монометиловый эфир этиленгликоля	1,3418	1,3507	1,3603	1,3694	1,3775
Моноэтиловый эфир этиленгликоля	1,3432	1,3530	1,3644	1,3742	1,3825
Монобутиловый эфир этиленгликоля	1,3446	1,3551	1,3647	1,3743	1,3829
Монометиловый эфир диэтиленгликоля	1,3436	1,3545	1,3658	1,3770	1,3879
Моноэтиловый эфир диэтиленгликоля	1,3439	1,3553	1,3668	1,3785	1,3892

Растворенное вещество	Показатель преломления при массовой доле вещества, %				
	10	20	30	40	50
Монобутиловый эфир	1,3454	1,3575	1,3689	1,3797	1,3904
диэтиленгликоля					
Глицерин	1,3448	1,3575	1,3707	1,3841	1,3981
Ацетон	1,3403	1,3477	1,3537	1,3584	1,3624
Уксусная кислота	1,3402	1,3473	1,3540	1,3599	1,3655
Моноэтаноламин	1,3452	1,3578	1,3710	1,3857	1,3974
Диэтаноламин	1,3468	1,3610	1,3756	1,3908	1,4062
Триэтаноламин	1,3476	1,3625	1,3781	1,3942	1,4108
Гидразин	1,3487	1,3647	1,3804	1,3963	1,4116

Вспомогательные расчетные таблицы значений функции $\frac{n^2-1}{n^2+1} \cdot 10^4$ для n от 1,200 до 1,999

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части
1,20	1279	1285	1291	1297	1303	1309	1315	1322	1328	1334	
1,21	1340	1346	1352	1358	1364	1370	1376	1382	1388	1394	
1,22	1440	1406	1412	1418	1424	1430	1436	1442	1448	1454	
1,23	1460	1466	1472	1478	1484	1490	1496	1502	1508	1514	
1,24	1520	1526	1532	1537	1543	1549	1555	1561	1567	1573	
1,25	1579	1585	1591	1597	1603	1608	1614	1620	1626	1632	6
1,26	1638	1644	1650	1655	1661	1667	1673	1679	1685	1691	
1,27	1696	1702	1708	1714	1720	1726	1731	1737	1743	1749	
1,28	1755	1760	1766	1772	1778	1784	1789	1795	1801	1807	1
1,29	1912	1818	1824	1830	1835	1841	1847	1853	1858	1864	2
1,30	1870	1876	1881	1887	1893	1898	1904	1910	1916	1921	3
1,31	1927	1933	1938	1944	1950	1955	1961	1967	1972	1978	4
1,32	1984	1989	1995	2001	2006	2012	2018	2023	2029	2034	5
1,33	2040	2046	2051	2057	2063	2068	2074	2078	2085	2090	6
1,34	2096	2102	2107	2113	2118	2124	2130	2135	2141	2146	7
1,35	2152	2157	2163	2168	2174	2179	2185	2190	2196	2202	8
1,36	2207	2212	2218	2224	2229	2234	2240	2245	2251	2256	9
1,37	2262	2267	2273	2278	2284	2289	2295	2300	2306	2311	0,6
1,38	2316	2322	2327	2333	2338	2344	2349	2354	2360	2365	1,2
1,39	2370	2376	2381	2387	2293	2397	2403	2408	2414	2419	1,8
1,40	2424	2430	2435	2440	2446	2451	2456	2462	2467	2472	2,4
1,41	2478	2483	2488	2494	2499	2504	2510	2515	2520	2525	3,0
											3,6
											4,2
											4,8
											5,4
											5
											1
											2
											3
											4
											5
											6
											0,5
											1,0
											1,5
											2,0
											2,5
											3,0

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорцио- нальные части
1,42	2531	2536	2541	2546	2552	2557	2562	2568	2573	2578	7 3,5
1,43	2583	2588	2594	2599	2604	2609	2625	2620	2625	2630	8 4,0
1,44	2636	2641	2646	2651	2656	2662	2667	2672	2677	2682	9 4,5
1,45	2687	2693	2698	2703	2708	2713	2718	2724	2729	2734	4
1,46	2739	2744	2749	2754	2759	2764	2770	2775	2780	2785	1 0,4
1,47	2790	2795	2800	2805	2810	2815	2820	2826	2831	2836	2 0,8
1,48	2841	2846	2851	2856	2861	2866	2871	2876	2881	2886	3 1,2
1,49	2891	2896	2901	2906	2911	2916	2921	2926	2931	2936	4 1,6
1,50	2941	2946	2951	2956	2961	2966	2971	2976	2981	2986	5 2,0
1,51	2991	2996	3001	3006	3011	3016	3020	3025	3030	3035	6 2,4
1,52	3040	3045	3050	3055	3060	3065	3070	3074	3079	3084	7 2,8
1,53	3089	3094	3099	3104	3108	3113	3118	3123	3128	3133	8 3,2
1,54	3138	3142	3147	3152	3157	3162	3166	3171	3176	3181	9 3,6
1,55	3186	3190	3195	3200	3205	3210	3214	3219	3224	3229	
1,56	3134	3238	3243	3248	3252	3257	3262	3267	3272	3276	
1,57	3281	3286	3290	3295	3300	3304	3309	3314	3319	3323	
1,58	3328	3333	3337	3342	3347	3351	3356	3361	3365	3370	
1,59	3375	3379	3384	3389	3393	3398	3403	3407	3412	3416	
1,60	3421	3426	3430	3435	3440	3444	3449	3453	3458	3462	
1,61	3467	3472	3476	3481	3485	3490	3494	3499	3504	3508	
1,62	3513	3517	3522	3526	3531	3535	3540	3544	3549	3553	
1,63	3558	3562	3567	3572	3576	3576	3580	3584	3589	3598	
1,64	3603	3607	3612	3616	3621	3625	3630	3634	3638	3643	5
1,65	3647	3652	3656	3661	3665	3670	3674	3678	3683	3687	
1,66	3692	3696	3700	3705	3709	3714	3718	3722	3727	3731	1 0,5
1,67	3736	3740	3744	3749	3753	3757	3762	3766	3770	3775	2 1,0
1,68	3779	3783	3788	3792	3796	3801	3805	3809	3814	3818	3 1,5
1,69	3822	3826	3831	3835	3839	3844	3848	3852	3856	3861	4 2,0
1,70	3865	3869	3874	3878	3882	3886	3890	3895	3899	3903	5 2,5
1,71	3908	3912	3916	3920	3924	3929	3933	3937	3941	3945	6 3,0
1,72	3950	3954	3958	3962	3966	3971	3975	3979	3983	3987	7 3,5
1,73	3991	3996	4000	4004	4008	4012	4016	4021	4025	4029	8 4,0
1,74	4033	4037	4041	4045	4049	4054	4058	4062	4066	4070	9 4,5
1,75	4074	4078	4082	4086	4090	4094	4099	4103	4107	4111	4
1,76	4115	4119	4123	4127	4131	4135	4139	4143	4147	4151	1 0,4

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорцио- нальные части	
1,77	4155	4159	4163	4157	4171	4175	4179	4183	4187	4191	2	0,8
1,78	4196	4199	4203	4207	4211	4215	4219	4223	4227	4231	3	1,2
1,79	4235	4239	4243	4247	4251	4255	4259	4263	4267	4271	4	1,6
1,80	4275	4279	4283	4287	4290	4294	4298	4302	4306	4310	5	2,0
1,81	4314	4318	4322	4326	4330	4333	4337	4341	4345	4349	6	2,4
1,82	4353	4357	4361	4364	4368	4372	4376	4380	4384	4388	7	2,8
1,83	4391	4395	4399	4403	4407	4410	4414	4418	4422	4426	8	3,2
1,84	4430	4433	4437	4441	4445	4449	4452	4456	4460	4464	9	3,6
1,85	4468	4471	4475	4479	4483	4486	4490	4494	4798	4501	3	
1,86	4505	4509	4513	4516	4520	4524	4527	4531	4535	4539	1	0,3
1,87	4542	4546	4550	4554	4557	4561	4565	4568	4572	4576	2	0,6
1,88	4579	4583	4587	4590	4594	4598	4601	4605	4609	4612	3	0,9
1,89	4616	4620	4623	4627	4631	4634	4638	4641	4645	4649	4	1,2
1,90	4652	4656	4660	4663	4667	4670	4674	4678	4681	4685	5	1,5
1,91	4688	4692	4696	4699	4703	4706	4710	4714	4717	4721	6	1,8
1,92	4724	4728	4731	4735	4738	4742	4746	4749	4753	4756	7	2,1
1,93	4760	4763	4767	4770	4774	4777	4781	4784	4788	4791	8	2,4
1,94	4795	4798	4802	4805	4809	4812	4816	4819	4823	4826	9	2,7
1,95	4830	4833	4837	4840	4844	4847	4851	4854	4857	4861		
1,96	4864	4868	4871	4875	4878	4882	4885	4888	4892	4895		
1,97	4899	4902	4906	4909	4912	4916	4919	4923	4927	4929		
1,98	4933	4936	4940	4943	4946	4950	4953	4956	4960	4963		
1,99	4966	4970	4973	4977	4980	4983	4987	4990	4993	4997		

1. Айвазов Б. В. Основы газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1977. — 182 с.
2. Аминов М. С., Аминова Э. М., Горун Е. Г. Производство консервов. — М.: Агропромиздат, 1987. — 303 с.
3. Арасимович В. В., Балтага С. В., Пономарева Н. Н. Методы анализа пектиновых веществ, гемицеллюлоз и пектолитических ферментов в плодах. — Кишинев: изд. Академии наук МССР, 1970. — 84 с.
4. Артемьев Б. Г., Голубев С. М. Справочное пособие для работников метрологических служб. — изд. стандартов, 1986. — Т. I, II.
5. Бабичева О. И., Иванова Г. И., Немец С. М. Технохимический контроль овощесушильного и пищевого концентратного производства. — М.: Пищевая промышленность, 1967. — 268 с.
6. Бабов Д. М., Надворный Н. Н. Руководство к практическим занятиям по гигиене с техникой санитарно-гигиенических исследований. — М.: Медицина, 1976. — 287 с.
7. Биохимические методы анализа плодов. — Кишинев: изд. Академии наук МССР, 1984. — 113 с.
8. Булатов Н. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. — Л.: Химия, 1986. — 430 с.
9. Ванханен В. Д., Петровский К. С. Гигиена питания. — Киев: Вища школа, 1981. — 262 с.
10. Введение в физико-химические методы анализа/В. А. Дроздов, В. В. Кузнецов, С. Л. Рогаткина. — М.: МХТИ, 1980. — 80 с.
11. Воротицкая С. С., Комаров В. И. Комплексная система управления качеством продукции в пищевой промышленности. — М.: Пищевая промышленность, 1979. — 150 с.
12. Гавриленко В. Ф., Ладыгина М. Е., Хандобина Л. М. Большой практикум по физиологии растений. — М.: Высшая школа, 1975. — 317 с.
13. Гельфанд С. Ю., Дьяконова Э. В., Медведева Т. Н. Основы управления качеством продукции и технохимический контроль консервного производства. — М.: Агропромиздат, 1987. — 206 с.
14. Гельфанд С. Ю., Дьяконова Э. В. Статистические методы контроля качества продукции в консервной и пищевого концентратной промышленности. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. — 158 с.
15. Горонковский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. — Киев: Наукова думка, 1987. — 628 с.
16. Гродзинский А. М., Гродзинский Д. М. Краткий справочник по физиологии растений. — Киев: Наукова думка, 1973. — 302 с.
17. Журавлева Н. К., Алехина А. Т., Отряшенкова Л. М. Исследование и контроль качества мяса и мясопродуктов. — М.: Агропромиздат, 1985. — 294 с.
18. Запрометов М. Н. Основы биохимии фенольных соединений. — М.: Высшая школа, 1974. — 449 с.
19. Колесник А. А., Елизарова Л. Г. Введение в товароведение продовольственных товаров. — М.: Экономика, 1980. — 286 с.

20. Кретович В. Л. Биохимия растений. — М.: Высшая школа, 1986. — 445 с.
21. Купряков Е. М. Стандартизация и качество промышленной продукции. — М.: Высшая школа, 1986. — 287 с.
22. Лабораторный практикум по технологии ферментных препаратов/И. М. Грачева, Ю. П. Грачев и др. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. — 239 с.
23. Максимов М. Т., Оджагов Г. О. Радиоактивные загрязнения и их измерение. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 223 с.
24. Матц С. А. Структура и консистенция пищевых продуктов. — М.: Пищевая промышленность, 1972. — 238 с.
25. Методы биохимического исследования растений/А. И. Ермаков, В. В. Араимович и др. — Л.: Агропромиздат, 1987. — 430 с.
26. Методы определения и микроколичества пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде/Под ред. М. А. Клисенко. — М.: Колос, 1983. — 303 с.
27. Основы стандартизации и управления качеством продукции/Под ред. С. С. Вороненковой. — Минск: Высшая школа, 1985. — 142 с.
28. Парамонова Т. Н. Экспресс-методы оценки качества продовольственных товаров. — М.: Экономика, 1988. — 110 с.
29. Производственно-технический контроль и методы оценки качества мяса и мясopодуKтов. Справочник. — М.: Пищевая промышленность, 1974. — 247 с.
30. Рейли К. Металлические загрязнения пищевых продуктов. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1985. — 182 с.
31. Рекомендации по технологии и контролю производства осветленного виноградного сока. — Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1965. — 53 с.
32. Рыбаков М. Н., Федоров Б. С. Стандартизация и качество фруктов, овощей и картофеля. — М.: изд. стандартов, 1982. — 199 с.
33. Сапожникова Е. В. Пектиновые вещества плодов. — М.: Наука, 1965. — 182 с.
34. Скорикова Ю. Г. Полифенолы плодов и ягод и формирование цвета продуктов. — М.: Пищевая промышленность, 1973. — 219 с.
35. Соловьева Е. И. Лабораторный контроль консервного, овощесушительного и пищеKонцентратного производства. — М.: Пищевая промышленность, 1974. — 278 с.
36. Справочник для работников лабораторий пищеKонцентратного и овощесушительного производства/Под ред. В. Н. Гуляева, Т. Ж. Алимовой. — М.: Агропромиздат, 1986. — 205 с.
37. Танчев С. С. Антоцианы в плодах и овощах. — М.: Пищевая промышленность, 1980.
38. Тильгнер Д. Е. Органолептический анализ пищевых продуктов. — М.: Пищепромиздат, 1962. — 387 с.
39. Товароведение пищевых продуктов. — М.: Экономика, 1975. — 358 с.
40. Унифицирование методов определения активности ферментных препаратов производственного назначения. — Киев, 1967. — 91 с.
41. Управление качеством продукции. Справочник. — М.: изд. стандартов, 1985. — 461 с.
42. Фельдман А. Л. Факторы повышения качества свежих и консервированных плодов и овощей. — М.: Пищевая промышленность, 1979. — 168 с.
43. Флауменбаум Б. Л., Танчев С. С., Гришин М. А. Основы консервирования пищевых продуктов. — М.: Агропромиздат, 1986. — 493 с.
44. Химический состав пищевых продуктов. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. — 326 с.
45. Яровенко В. Л., Калуняц К. А., Голгер Л. И. Производство ферментных препаратов из грибов и бактерий. — М.: Пищевая промышленность, 1970. — 443 с.

- Азот**
 белковый 122
 общий 117
- Аминокислоты** 123, 129
- Аммиак** 130
- Анализ**
 атомно-абсорбционный 44, 194, 195, 197, 203, 205
 атомно-эмиссионный 43
 весовой 31, 95, 98, 100, 145, 196, 209, 211
 вольт-амперометрический 202
 колориметрический 39, 97, 109, 127, 146, 168, 196, 203, 205, 221
 люминесцентный 135
 математико-статистический 253, 272, 279, 283
 нефелометрический 42
 объемный 30, 96, 126, 169, 194, 210, 269
 органолептический 247
 поляриметрический 45, 84
 полярографический 46, 69, 83, 197, 199, 225
 потенциометрический 33, 108, 155, 194
 радиометрический 48, 234
 рефрактометрический 37, 65
 флуорометрический 160
 фотометрический 160, 193, 197, 199, 201, 203, 225, 227, 230, 232, 260, 264
 хроматографический 51, 69, 161, 171, 207, 225, 228, 259
- Антиоксиданты**
 естественные 142
 синтетические 229
- Аппарат Сокслета** 148
- Аттестация**
 лабораторий 15
 продукции 256
- Буферность растворов** 115
- Весы** 32, 270
- Вещества**
 ароматические 251, 256, 257
 красящие 259
 минеральные 191
 редуцирующие 69, 72, 155
 сухие 59, 65, 67, 283
- Витамины**
 В₁ (тиамин, аневрин) 162
 В₂ (рибофлавин) 164
 С (аскорбиновая кислота) 152
 Р (биофлавоноиды) 166
- Выборка** 20, 216, 223, 282
- Вязкость** 31, 33, 265
- Дегустация** 8, 253
- Диоксид серы** 209
- Желометр** 267
- Интерференция** 38
- Интерферометр** 38, 187
- Каротиноиды** 160, 259, 260
- Кислоты**
 бензойная 214
 винная 109, 249
 дегидрацетовая 215
 летучие 60, 104, 133
 органические 102, 111, 249
 сорбиновая 211
- Кислотность**
 активная 107
 общая (титруемая) 102
- Консерванты** 209, 211, 254 (см. также Диоксид серы, сорбиновая кислота, бензойная кислота)
- Консистенция** 252, 265
- Контроль** 5
 входной 19, 24
 выборочный 19
 готовой продукции 27
 приемочный 19
 сплошной 19
- Коэффициент**
 вариации 273
 весомости (значимости) 256
 вязкости 33

- поправочный 76, 79, 90, 116, 158, 159
рефракции 31
Стьюдента 274, 277, 278
- Матурометр** 267
Минерализация (озоление) 117, 193, 208
- Навеска** 20
Нитраты 215
- Образец**
исходный 20
средний 20
Озоление (минерализация) 117, 193, 208
Отчетность лаборатории 5
- Пестициды** 8, 222
Пикнометр 67
Плотность 31, 67
Показатели качества 255
Порог ощущения 248, 251
Посуда лабораторная 10
Препараты ферментные 186
Примеси механические 108
Проба 21, 216, 234, 282
Программирование 285
Пряности 26, 64, 253, 257
- Радонуклиды** 48, 233
Реактивы химические 9
- Свежесть**
мяса 25, 130, 134
рыбы 25, 130
Сероводород 60, 154
Соль поваренная 27, 205, 253
Спирт этиловый 112, 256
Средства измерения 16, 255
- Тара**
металлическая 237
полимерная 244
стеклянная 242
Твердость 266
Тендерометр 267
Техника безопасности 11
Титрование 30
кондуктометрическое 36
косвенное 31
- обратное 31, 206
потенциометрическое 33
прямое 30
Токсичные вещества 192, 196, 200, 201, 223, 284
Триглицериды 137
- Углеводы**
гемицеллюлозы 97
глюкоза 69, 80
клетчатка 69, 90
крахмал 85
лигнин 99
пектиновые вещества 69, 94
редуцирующие 69, 72
сахароза 69, 82
фруктоза 69, 81
- Ферменты**
гидролитические 163, 172
окислительные 175
пектолитические 184
Финнометр 268
- Хлориды** 27, 205
- Цвет** 252, 254, 259, 261
Цветовой график 263
Центрифугирование 269, 270
- Число**
аромата 257, 259
иодное 139
кислотное 140
омыления 138
перекисное 143
эфирное 141
- Электрод селективный** 194, 195, 219
Элементы химические
железо 195
кадмий 200
калий 193
кальций 194
медь 196
мышьяк 204
натрий 194
олово 202
ртуть 205
свинец 201
фосфор 196
цинк 198

Введение	(А. Т. Марх)	3
Глава I.	1. Организация заводской лаборатории (Т. Ф. Зыкина)	5
	1. Основные задачи лаборатории	5
	2. Оборудование лаборатории, реактивы, посуда	7
	3. Техника безопасности при работе в лаборатории и оказание первой помощи	11
	4. Аттестация аналитических лабораторий предприятий	15
Глава II.	5. Проверка, ревизия и экспертиза средств измерения	16
	<i>Вопросы для самоконтроля</i>	18
Глава III.	II. Организация контроля на консервном заводе (Т. Ф. Зыкина)	19
	1. Общие положения	19
	2. Отбор проб	21
	3. Входной контроль	24
	4. Контроль готовой продукции	27
Глава IV.	<i>Вопросы для самоконтроля</i>	29
	III. Методы исследования сырья, полуфабрикатов и готовой продукции (В. Н. Голубев)	30
	1. Объемные методы анализа	30
	2. Физические методы анализа	31
	3. Колориметрические и спектрофотометрические методы анализа	39
	4. Поляриметрический метод анализа	45
	5. Полярографический метод анализа	46
	6. Радиометрический метод анализа	48
	7. Хроматографические методы анализа	51
	<i>Вопросы для самоконтроля</i>	58
Глава V.	IV. Методы определения сухих веществ и влаги (А. Т. Марх)	59
	1. Общая характеристика методов	59
	2. Определение сухих веществ высушиванием	60
	3. Определение влаги дистилляцией	64
	4. Определение растворимых сухих веществ рефрактометром	65
Глава VI.	5. Определение сухих веществ по плотности	67
	<i>Вопросы для самоконтроля</i>	68
	V. Методы определения углеводов (А. Т. Марх)	69
	1. Общая характеристика методов	69
	2. Приготовление водной вытяжки анализируемого продукта	71
	3. Определение редуцирующих сахаров	72
	4. Определение глюкозы иодометрическим методом	80
	5. Определение фруктозы	81
	6. Определение общего количества сахара и сахарозы	82
	7. Определение сахаров полярографическим методом	83
	8. Определение глюкозы поляриметрическим методом	84
	9. Определение крахмала	85
	10. Определение клетчатки (целлюлозы)	90
11. Определение пектиновых веществ	94	
12. Определение гемицеллюлоз	97	
13. Определение лигнина	99	
Глава VII.	<i>Вопросы для самоконтроля</i>	101
	VI. Методы определения кислотности и спирта (Т. Ф. Зыкина)	102
Глава VIII.	1. Определение титруемой (общей) кислотности	102
	2. Определение летучих кислот	104

	3. Определение активной кислотности (рН) . . .	107
	4. Определение винной кислоты и винного камня	109
	5. Идентификация органических кислот	111
	6. Определение этилового спирта	112
	7. Определение буферности растворов	115
	<i>Вопросы для самоконтроля</i>	116
Глава VII.	Методы определения азотсодержащих веществ (А. Т. Марх)	117
	1. Определение общего азота	117
	2. Определение белкового азота	122
	3. Определение белка по Лоури	122
	4. Определение аминокислот	123
	5. Определение аминокислотного состава белка	129
	6. Определение показателей, характеризующих свежесть мяса и рыбы	130
	<i>Вопросы для самоконтроля</i>	136
Глава VIII.	Жиры и методы их определения (В. Н. Голубев)	137
	1. Исследование жиров	137
	2. Определение массовой доли жира	148
	<i>Вопросы для самоконтроля</i>	151
Глава IX.	Методы определения витаминов (Т. Ф. Зыкина)	152
	1. Определение витамина С	152
	2. Определение суммы каротиноидов	160
	3. Определение витамина В ₁ (аневрина, тиамин)	162
	4. Определение витамина В ₂ (рибофлавин)	164
	5. Определение витаминов группы Р (биофлавоноидов)	166
	<i>Вопросы для самоконтроля</i>	171
Глава X.	Методы определения активности ферментов (Т. Ф. Зыкина)	172
	1. Определение активности гидролитических ферментов	172
	2. Определение активности окислительных ферментов . . .	175
	3. Определение активности пектолитических ферментов	184
	4. Определение активности промышленных ферментных препаратов	186
	<i>Вопросы для самоконтроля</i>	190
Глава XI.	Методы определения минеральных веществ, отдельных химических элементов и NaCl (В. Н. Голубев)	191
	1. Определение золы и ее щелочности	191
	2. Определение отдельных химических элементов	192
	3. Определение макроэлементов	193
	4. Определение токсичных элементов	196
	5. Определение хлоридов	205
	<i>Вопросы для самоконтроля</i>	207
Глава XII.	Определение посторонних веществ в пищевых продуктах (В. Н. Голубев)	208
	1. Определение механических примесей	208
	2. Определение консервантов	209
	3. Определение нитратов	215
	4. Определение пестицидов	222
	5. Определение синтетических антиоксидантов	229
	6. Определение радиоактивных веществ	233
	<i>Вопросы для самоконтроля</i>	236
Глава XIII.	Тара и методы ее контроля (Т. Ф. Зыкина)	237
	1. Банки металлические для консервов	237
	2. Банки стеклянные	242
	3. Полимерная тара	244
	4. Уплотняющие материалы	245
	<i>Вопросы для самоконтроля</i>	246

Глава XIV. Органолептический метод оценки качества консервированных продуктов и объективные методы определения их цвета, аромата, консистенции (Т. Ф. Зыкина)	247
1. Органы чувств, принимающие участие в органолептической оценке	247
2. Организация органолептического анализа	253
3. Способ выражения показателей качества продукции	255
4. Методы изучения ароматических веществ	256
5. Исследование цвета продуктов	259
6. Определение консистенции	265
7. Определение массовой доли мякоти	268
8. Определение массовой доли осадка	270
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	271
Глава XV. Математико-статистическое обеспечение контроля качества консервов (Т. Ф. Зыкина, В. Н. Голубев)	272
1. Статистическая оценка результатов анализа	272
2. Статистические методы оценки качества продукции	280
3. Математическое моделирование новых пищевых продуктов	284
<i>Приложения</i>	288
<i>Список рекомендуемой литературы</i>	298
<i>Предметный указатель</i>	300

42321

Марх Александр Тевьевич

Зыкина Таиса Филипповна

Голубев Владимир Николаевич

ТЕХНОХИМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КОНСЕРВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Художественный редактор *В. А. Чуракова*

Технический редактор *В. А. Боброва*

Корректор *Л. А. Котова*

ИБ № 5469

Сдано в набор 28.10.88. Подписано к печати 26.12.88. Т-20008. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага кн.-журн. Гарнитура Литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 19. Усл. кр.-отт. 19. Уч.-изд. л. 20,29. Изд. № 326. Тираж 6000 экз. Заказ № 663. Цена 1 руб.

Ордена Трудового Красного Знамени ВО «Агропромиздат», 107807, ГСП-6, Москва, Б-78, ул. Садовая-Спасская, 18.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.